

Ferro zerovalente nanoscopico per la bonifica di acquiferi contaminati - Zerovalent iron for the remediation of contaminated aquifers

Original

Ferro zerovalente nanoscopico per la bonifica di acquiferi contaminati - Zerovalent iron for the remediation of contaminated aquifers / Gallo, Andrea; Bianco, Carlo; Tosco, TIZIANA ANNA ELISABETTA; Sethi, Rajandrea. - In: GEAM. GEOINGEGNERIA AMBIENTALE E MINERARIA. - ISSN 1121-9041. - 155:GEAM N.155/2018(2018), pp. 5-16.

Availability:

This version is available at: 11583/2784370 since: 2020-01-29T11:35:13Z

Publisher:

Patron Editore S.r.l.

Published

DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

Ferro zerovalente nanoscopico per la bonifica di acquiferi contaminati

Andrea Gallo*
Carlo Bianco*
Tiziana Tosco*
Rajandrea Sethi*

* DIATI, Politecnico di Torino

La nanoremediation è una tecnologia di bonifica degli acquiferi basata sull'iniezione nel sottosuolo di nanomateriali reattivi per la degradazione in situ dei contaminanti. Essa rappresenta ad oggi una valida e promettente alternativa a tecniche di bonifica tradizionali e consolidate, quali Pump&Treat, Ossidazione Chimica In-Situ (ISCO), air sparging e la realizzazione di barriere reattive permeabili. Le nanoparticelle (ad esempio ferro zero-valente nanometrico) presentano un'elevata reattività, in virtù delle loro ridotte dimensioni, e possono essere utilizzate per generare zone reattive per il trattamento di una vasta gamma di composti in prossimità della sorgente della contaminazione. Sebbene estremamente efficace e promettente in applicazioni di laboratorio, l'applicabilità delle nanoremediation alla scala di campo è ancora vincolata alla risoluzione di alcune problematiche tecniche e tecnologiche, relative principalmente alla stabilità colloidale e all'iniettabilità delle sospensioni colloidali (legate al raggio di influenza e all'omogeneità della distribuzione) ed al costo del materiale reattivo. In questo studio si presentano i principali progressi degli ultimi anni, volti prevalentemente al trasferimento della tecnologia dalla scala di laboratorio alla scala di campo, con particolare riferimento allo sviluppo di nuovi materiali, all'ottimizzazione della stabilizzazione ed iniettabilità delle nanoparticelle nel sottosuolo e ad alcuni modelli numerici sviluppati come supporto alla progettazione di interventi di bonifica. In ultimo si presentano i risultati di alcuni interventi a scala di campo, effettuati nel corso di tre progetti Europei (AQUAREHAB, NANOREM e REGROUND), per dare una misura del livello tecnologico ad oggi raggiunto.

Parole chiave: ferro zerovalente, bonifica di acquiferi contaminati, nanomateriali, nanoremediation, nZVI.

Zerovalent iron for the remediation of contaminated aquifers. Nanoremediation technologies are based on the injection of reactive nanomaterials into the subsurface to promote in situ degradation of the pollutants. At present, it appears as a valid and very promising alternative to traditional and already established remediation technologies, such as Pump&Treat, In-Situ Chemical Oxidation (ISCO), air sparging and permeable reactive barriers. Due to their small size, nanoparticles (e.g. nanoscale zerovalent iron) presents a high reactivity and can be exploited to generate a reactive zone to treat a wide variety of contaminants close to their source. However, notwithstanding their high efficacy and good performances in laboratory tests, the field-scale application of nanoremediation techniques is still bound to overcoming some technical problems as the limited efficient delivery of these materials into the aquifer (in terms of radius of influence and homogeneity) due to poor injectability, the stability of colloidal suspensions and the relatively high cost of the reactive material. In this study the main advances achieved in the last years aimed to the scale-up of nanoremediation technology are presented. This study focusses on new materials, stabilization and injection of nanoparticles and some mathematical models used as support for the design of a large-scale remediation. Lastly, some of the results of real-scale nanoremediation developed in three European Projects (AQUAREHAB, NANOREM and REGROUND) will be presented to provide a picture of the technological level reached.

Keywords: Zero-valent iron, groundwater treatment, soil remediation, nanoremediation, nanomaterials, nZVI.

1. Ferro zerovalente per la bonifica ambientale: una visione di insieme

I nanomateriali, grazie alle loro dimensioni estremamente ridotte, presentano spesso delle proprietà peculiari che li rendono

una valida alternativa a materiali e soluzioni tecnologiche più convenzionali. Il rapido sviluppo delle nanotecnologie ha dunque offerto negli ultimi anni un'ampia gamma di opportunità, prima inaccessibili, in diversi campi scientifici e tecnici, dall'elettronica alla medi-

cina, dall'energia all'ambiente. In particolare, in campo ambientale sono state messe a punto metodologie di messa in sicurezza di siti contaminati che devono la loro efficacia e competitività rispetto alle tecniche tradizionali, nello specifico sistemi Pump&Treat (P&T), air sparging, ossidazione chimica in situ (ISCO) e barriere reattive permeabili (PRB), proprio all'utilizzo di nanomateriali.

I sistemi Pump&Treat prevedono l'installazione di un sistema comprensivo di pozzi e pompe per estrarre l'acqua contaminata, trattarla chimicamente in reattori posti in superficie e scaricarla una volta abbattuto l'inquinamento. Tale trattamento permette quindi solo il contenimento del plume della contaminazione e non il trattamento della sorgente. Poiché nella maggior parte dei casi questa è persistente, l'intervento P&T richiede tempi lunghi (dell'ordine della decina di anni o più), durante tale periodo l'impianto porta impatti notevoli in ambito visivo, di occupazione del suolo (unitamente ad alterazione del regime piezometrico), di consumo energetico e spreco di risorsa idrica. Oltre a ciò, l'efficienza del sistema è fortemente dipendente dalla tipologia di contaminante, risultando meno efficiente per composti presenti in fase segregata (NAPL) e più in generale per tutti i composti caratterizzati da un marcato adsorbimento (Truex, Johnson *et al.*, 2017).

Il trattamento air sparging si basa sul trasferimento di massa tra due fasi diverse, attraverso l'i-

iniezione di aria in pressione all'interno della zona satura si verifica l'espulsione dell'acqua dai pori, che viene sostituita dalle bolle d'aria. Quando ciò accade si ottiene la volatilizzazione dei composti organici volatili (VOCs) presenti nell'acquifero e il concomitante rilascio di ossigeno nell'acqua. Le bolle d'aria, sature di inquinante, risalgono in superficie per aspirazione (mediante una campana a vuoto o pozzo di sfiato) rimuovendo il contaminante dall'acquifero e l'ossigeno rilasciato stimola la biodegradazione aerobica che coopera alla messa in sicurezza del sito (Bass, Hastings *et al.*, 2000). Rispetto ad un sistema P&T non si ha la necessità di un pompaggio attivo dell'acqua di falda, ma l'efficienza dipende fortemente dalla porosità del terreno e dalla distribuzione del contaminante. In particolare, una buona efficienza si raggiunge se il contaminante è omogeneamente distribuito, la porosità è interconnessa in modo da favorire il contatto aria/acqua e non sono presenti stratificazioni geologiche o fratture (che creano canali preferenziali) (Benner, Mohtar *et al.*, 2002). Modifiche della tecnica prevedono l'uso di aria riscaldata e/o deumidificata o la modifica delle proprietà fisico-chimiche del terreno tramite l'iniezione di surfattanti e polimeri per modulare la tensione superficiale aria-acqua (Kim, Ahn *et al.*, 2016). Il metodo presenta una buona efficienza, ma allo stesso tempo la forte dipendenza dalle caratteristiche del sito e la limitazione dell'applicabilità a contaminanti volatili lo rendono poco versatile.

Il trattamento di ossidazione chimica in situ prevede l'iniezione in falda di reagenti contenenti composti fortemente ossidanti, quali perossido di idrogeno (H_2O_2), reattivo di Fenton ($H_2O_2 + Fe^{II}$), permanganato (MnO_4^-), persolfato ($S_2O_8^{2-}$) e Ozo-

no (O_3). L'ossidante deve essere scelto in base a diversi fattori i) potenziale di ossidoriduzione, misura relativa della capacità ossidativa ii) meccanismo di ossidazione, specifico della tipologia di contaminante iii) limiti tecnologici legati alle caratteristiche di sito (Tsai, Kao *et al.*, 2008). Tale iniezione può avvenire attraverso pozzi e/o piezometri scavati o attraverso sistemi ad infissione diretta (*direct push*). Data l'elevata reattività degli ossidanti usati l'intervento è particolarmente energico, ma per la medesima ragione l'ossidante esaurisce la sua reattività poco dopo l'iniezione (Tsai, Kao *et al.*, 2008).

La tecnica delle PRB si basa invece sull'utilizzo di materiali reattivi permeabili che vengono introdotti all'interno di scavi praticati in falda, al di sotto della tavola d'acqua, in modo da intercettare il contaminante che si muove per effetto del gradiente naturale. La configurazione della barriera è determinata da i) caratteristiche dell'acquifero (idrogeologia, geochimica) ii) distribuzione del contaminante iii) orografia del sito in fase di trattamento (Di Molfetta e Sethi, 2005). Attualmente la fase di progettazione di una bonifica tramite PRB è efficacemente supportata da modelli matematici, mentre dal punto di vista tecnologico la sua messa in opera utilizza tecniche mediate dal campo geotecnico. Inoltre, terminata l'installazione, questo tipo di intervento non comporta occupazione della superficie del sito (a differenza del P&T) avvenendo la reazione direttamente in falda (Di Molfetta e Sethi, 2005). Nonostante i vantaggi di tale sistemi, la loro applicazione è fortemente limitata dalla morfologia del territorio e dalla profondità della contaminazione (Sethi, Freyria *et al.*, 2007).

Nell'ambito della bonifica degli acquiferi contaminati, la *nanoremediation* si è gradualmente

imposta tra le tecniche per la generazione di zone reattive come una tecnologia competitiva e all'avanguardia, destinata a competere con alternative tradizionali ma spesso poco efficaci. Il termine *nanoremediation* è stato recentemente introdotto per indicare l'iniezione nel sottosuolo di sospensioni acquose di micro- e nanoparticelle reattive, finalizzate a indurre la degradazione, trasformazione e/o immobilizzazione in situ degli inquinanti. I nanomateriali di maggior interesse nell'ambito della bonifica dei siti contaminati sono sicuramente quelli a base di ferro zerovalente (Zero Valent Iron – ZVI).

Il ferro zerovalente in forma granulare è stato per anni applicato con successo per l'installazione di PRB (Di Molfetta e Sethi, 2005) in virtù della sua comprovata efficienza nella rimozione di numerosi inquinanti organici (principalmente idrocarburi clorurati) ed inorganici (soprattutto metalli pesanti) (Elliott e Zhang, 2001; Chang, Shu *et al.*, 2005; Cox e Durant, 2005). Sebbene le PRB risultino molto efficaci nel trattamento della frazione disciolta (*plume*) di numerosi inquinanti, esse non sono adatte ad un trattamento diretto della sorgente inquinante. Inoltre, nei casi in cui la contaminazione da trattare si trovi a profondità elevate, superiori a 20-30 m, le PRB possono risultare una soluzione di non sempre facile implementazione, soprattutto a causa delle difficoltà tecniche legate allo scavo della trincea in cui il materiale reattivo viene collocato e del costo della loro messa in opera (Di Molfetta e Sethi, 2005; Di Molfetta e Sethi, 2012). L'impiego di materiali reattivi di granulometria inferiore, in particolare microscopici e nanoscopici, ha permesso di ottenere la flessibilità, l'efficacia e la convenienza economica sulle *nanoremediation* che mancano alle PRB e di

conseguenza spesso ne limitano l'applicazione su larga scala (Tosco, Petrangeli Papini *et al.*, 2014).

Sebbene l'introduzione della *nanoremediation* nel panorama della bonifica in situ di acquiferi contaminati sia relativamente recente, dal 2000 ad oggi si contano oltre 100 applicazioni su scala pilota e di campo ed il numero degli interventi è destinato ad aumentare nel tempo (Comba, Di Molfetta *et al.*, 2011; Mueller, Braun *et al.*, 2012). Il monitoraggio dei siti trattati ha fatto emergere i punti di forza della *nanoremediation*, portando ad un rapido ampliamento e consolidamento del mercato di settore, che ha visto la nascita di nuove aziende leader nella produzione di nano e micro-materiali a base ferrosa (es. NANOIRON s.r.o., SclDre GmbH, UVR-FIA GmbH, ecc.) ed una conseguente riduzione dei costi del materiale reattivo (Mueller, Braun *et al.*, 2012; Gens, Roos *et al.*, 2016). Negli ultimi anni, tre progetti di ricerca finanziati dall'Unione Europea, AQUAREHAB (2009-2013, 19 partner), NANOREM (2013-2017, 29 partner) e REGROUND (2015-2018, 8 partner) hanno contribuito allo sviluppo della *nanoremediation* ed al suo trasferimento dal laboratorio alla scala di campo (CORDIS, 2008; Gens, Roos *et al.*, 2016). Il gruppo di ricerca di Ingegneria degli Acquiferi del Politecnico di Torino ha contribuito a tali progetti con l'esecuzione test di laboratorio, la progettazione ed esecuzione di test pilota in campo e lo sviluppo di protocolli e strumenti modellistici a supporto della progettazione degli interventi di bonifica.

In questo lavoro verranno presentati i principali progressi compiuti nell'ultimo decennio nel campo delle *nanoremediation*, parte dei quali frutto dell'esperienza maturata nei progetti europei citati, con particolare attenzione alla gamma di nuovi nanomateria-

li a base ZVI ad oggi presenti sul mercato e alle differenti tecniche di iniezione adottabili. Verranno brevemente presentate delle linee guida per la progettazione di interventi di *nanoremediation* su scala reale, con riferimento all'uso di modelli numerici per il dimensionamento degli interventi. Infine saranno brevemente riassunti i principali risultati di alcune esperienze di bonifica a scala di campo.

2. Nanoparticelle per la bonifica

Il grande interesse suscitato dalla *nanoremediation* in ambito scientifico e tecnico ha portato allo sviluppo di un numero sempre crescente di nanomateriali a base ZVI, all'ottimizzazione dei loro processi produttivi e alla conseguente progressiva riduzione dei loro costi di produzione (Liu,

Majetich *et al.*, 2005; Saleh, Sirk *et al.*, 2007). Date le ottime prestazioni riscontrate, lo studio si è più recentemente esteso all'uso di altri metalli, tra cui alluminio e magnesio, sebbene essi siano ancora limitati ad applicazioni di laboratorio (Sweeney, Harries *et al.*, 2016).

Le particelle di ZVI nanometriche (nZVI, dimensione 10-100 nm) e micrometriche (mZVI, dimensione 100 nm-100 µm) (fig. 1-a) sono comunemente utilizzate per la degradazione di numerosi contaminanti organici recalcitranti, quali ad esempio solventi clorurati, PAH, PCB e pesticidi e per la riduzione/imobilizzazione di metalli pesanti (NANOREM, 2016). La ridotta dimensione di nZVI e mZVI rispetto al ferro millimetrico comunemente utilizzato nelle PRB conferisce loro un'elevatissima superficie specifica, che le rende estremamente reattive nei confronti sia

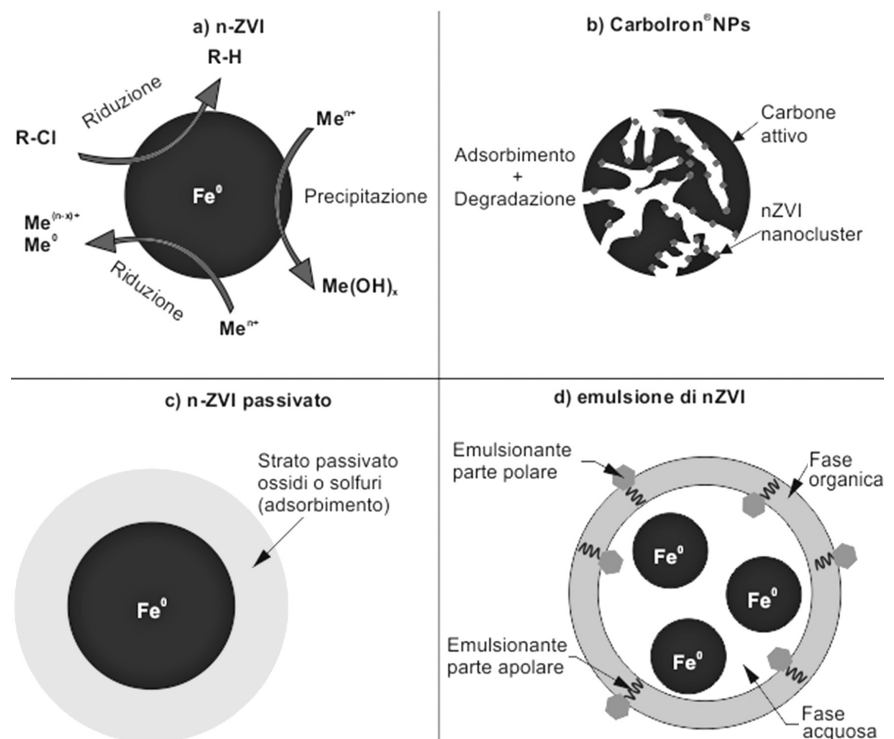


Fig. 1. Esempi di particelle a base nZVI per la bonifica di acquiferi contaminati e meccanismi di rimozione dei contaminanti, adattata da Bianco (2017).

Examples of formulations of ZVI nanoparticles for the remediation of polluted sites, and mechanisms for the contaminant removal, adapted from Bianco (2017).

dei contaminanti sia dell'ossigeno atmosferico. Oltre agli evidenti vantaggi che tale elevata reattività comporta per la degradazione dei contaminanti, le principali conseguenze indesiderate sono una ridotta longevità del materiale una volta iniettato in falda, a causa dell'elevato consumo in reazioni indesiderate, e le spiccate caratteristiche piroforiche dell'nZVI quando non disperso in acqua. Al fine di migliorare la sicurezza del nanomateriale nelle fasi di spedizione, stoccaggio ed utilizzo e di preservarne la reattività, le particelle sono di norma commercializzate in forma di dispersione acquosa. Inoltre, in fase di sintesi possono essere ricoperte da uno strato superficiale di ossidi o solfuri di ferro (fig. 1-c). Questo strato superficiale può contribuire all'aumento della selettività del materiale nei confronti di determinate classi di contaminanti e conferire al ferro zerovalente una capacità adsorbente nei confronti dei metalli pesanti (Jegadeesan, Mondal *et al.*, 2005; Su, Adeleye *et al.*, 2015). L'e-ZVI (emulsified zero-valent iron) rappresenta un altro particolare esempio di modifica superficiale del nZVI, in

cui il metallo viene incorporato in una emulsione di oli vegetali e tensioattivi (fig. 1-d). La presenza dell'olio conferisce alle nanoparticelle una maggiore affinità con i composti organici e, quindi, una spiccata capacità di targeting nei confronti di un'eventuale fase residua di contaminanti non miscibili con l'acqua (NAPL) (Quinn, Geiger *et al.*, 2005; Berge e Ramsburg, 2009). Negli ultimi anni è stata infine rivolta un'attenzione particolare allo sviluppo di materiali compositi a base nZVI, al fine di migliorarne le prestazioni in termini di reattività, iniettabilità, longevità e tipologia di contaminanti trattabili. Tra questi, uno dei più promettenti è sicuramente il Carbo-Iron® (fig. 1-b), nel quale le particelle di nZVI sono inglobate in una matrice carboniosa di dimensione micrometrica che favorisce la mobilità in falda e amplia lo spettro d'azione del materiale, accoppiando le proprietà adsorbenti del carbone attivo alla reattività del ferro (Mackenzie, Bleyl *et al.*, 2016).

Altri nanomateriali di particolare interesse ambientale includono le nanoparticelle di goetite (Tirafferri, Saldarriaga Hernandez *et al.*,

2017), utilizzate per l'assorbimento di metalli pesanti, di ferridrite (Bosch, Heister *et al.*, 2010), per la stimolazione dell'attività batterica ai fini della biodegradazione di composti organici (in particolare BTEX), di altri metalli zerovalenti, quali ad esempio alluminio e magnesio. In Tabella 1 è proposta una lista dei principali nanomateriali di sviluppo più recente, a base ZVI e non, con i rispettivi campi di applicazione, meccanismi di rimozione e livello di maturità della tecnologia (Sweeney, Harries *et al.*, 2016).

3. Tecniche di iniezione

Uno dei maggiori vantaggi derivanti dall'uso di sospensioni di ferro nanoscopico rispetto alla realizzazione di PRB contenenti ferro millimetrico consiste nella possibilità di iniettare il materiale reattivo direttamente all'interno del sistema acquifero, in prossimità della sorgente contaminante, anche ad elevate profondità. Le particelle a base ZVI presentano tuttavia una scarsa stabilità colloidale, se disperse direttamente

Tab. 1. Micro- e nanoparticelle innovative utilizzate per la bonifica ambientale. Modificato da Sweeney, Harries *et al.* (2016). *Innovative Micro- and nanoparticles applied in groundwater remediation technologies. Modified from Sweeney, Harries et al. (2016).*

Nome commerciale	Tipologia	Processo di rimozione	Contaminanti trattabili	Stato di sviluppo
Carbo-Iron®	ZVI e carbone attivo	Adsorbimento Riduzione	Idrocarburi alogenati	Testato in campo Commercializzato
NANOFER 25S	Sospensione acquosa di nZVI	Riduzione	Idrocarburi alogenati Metalli pesanti	Testato in campo Commercializzato
NANOFER STAR	nZVI stabile all'aria	Riduzione	Idrocarburi alogenati Metalli pesanti	Testato in campo Commercializzato
Nano-Goetite	Ossidi di ferro stabilizzati da acidi umici	Adsorbimento Bio-ossidazione	Metalli pesanti Composti organici biodegradabili	Testato in campo Commercializzato
Bionanomagnetite palladizzata	Prodotta da nanopolveri di minerali di Fe(III), dopata con Pd	Riduzione Adsorbimento	Metalli pesanti	Laboratorio Pre-market
NanoFerAl	Materiale composito di ferro e alluminio	Riduzione	Idrocarburi alogenati	Laboratorio
Mg/Al	Nanoparticelle di metallo zerovalente	Riduzione	Idrocarburi alogenati	Laboratorio
e-ZVI (emulsified ZVI)	Emulsione di nanoparticelle di ferro zerovalente	Riduzione	Contaminanti non acquosi (NAPL)	Testato in campo Commercializzato

in acqua, a causa dell'elevato peso specifico e dalle forti interazioni magnetiche che si generano tra le particelle di nZVI (Dalla Vecchia, Coisson *et al.*, 2009). La conseguenza è una rapida aggregazione e successiva sedimentazione delle particelle, che ne limita o ne impedisce del tutto l'iniettabilità e la mobilità nel sottosuolo. Per ovviare a questo problema è stata proposta con successo la stabilizzazione colloidale delle sospensioni di micro e nanoparticelle mediante biopolimeri naturali (quali carbossi-metil cellulosa, guar gum, xanthan gum, ecc.), i quali, a seconda del dosaggio utilizzato, agiscono modificando le proprietà superficiali delle particelle (limitandone di conseguenza l'aggregazione) e la viscosità del fluido disperdente (limitando quindi la sedimentazione) (Tirafferri, Chen *et al.*, 2008; Comba e Sethi, 2009; Dalla Vecchia, Luna *et al.*, 2009). In particolare, se dosati ad elevate concentrazioni (dell'ordine di alcuni g/l), tali composti conferiscono alla sospensione di particelle un comportamento non Newtoniano di tipo shear thinning: questo garantisce da un lato un'elevata viscosità in condizioni statiche, ostacolando aggregazione e sedimentazione delle particelle e rendendo quindi la sospensione stabile per lunghi periodi, e dall'altro una viscosità prossima a quella dell'acqua in condizioni dinamiche, limitando le pressioni di iniezione e di conseguenza la creazione di vie di migrazione preferenziali (Sethi, Freyria *et al.*, 2007; Comba e Sethi, 2009; Tosco e Sethi, 2010; Xue e Sethi, 2012; AQUAREHAB, 2013; Tosco, Gastone *et al.*, 2015). Oltre che ai fini della stabilizzazione, i polimeri impiegati, se facilmente biodegradabili, una volta iniettati in falda stimolano l'attività batterica dei ceppi anaerobi naturalmente presenti nel sottosuolo, promuovendo quindi in parallelo

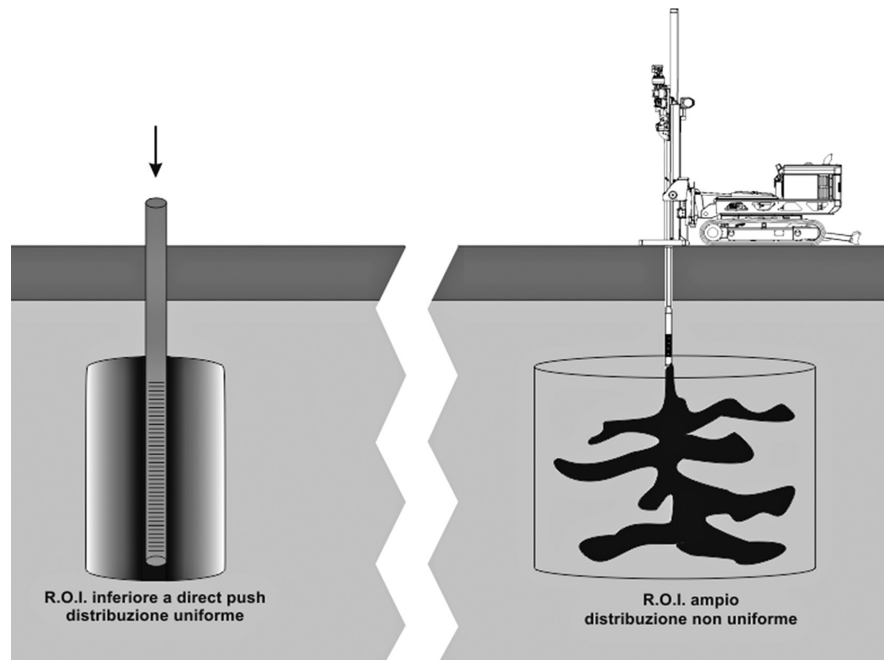


Fig. 2. Schema delle tecniche di iniezione per permeazione (sinistra) e direct push (destra). Modificato da AQUAREHAB (2013).

Scheme for a direct push (left) and a permeation (right) injection. Modified from AQUAREHAB (2013).

i processi di biodegradazione degli stessi contaminanti target. Ciò garantisce il protrarsi dell'efficacia della bonifica anche in seguito al completo esaurimento della capacità riducente del ferro, combinando gli effetti della *nanoremediation* per via abiotica (su tempi brevi) e della *bioremediation* (su medio-lungo periodo) (Kirschling, Gregory *et al.*, 2010; Kirschling, Golas *et al.*, 2011).

Prima che venissero individuati polimeri (o miscele di essi) in grado di stabilizzare efficacemente le particelle e che presentassero un marcato comportamento non newtoniano, per l'iniezione di sospensioni acquose di nZVI in falda si prediligevano generalmente tecniche di *direct push* rispetto alle tecniche di iniezione convenzionali in pozzi o piezometri in quanto queste ultime risultavano più problematiche da un punto di vista tecnico. Le tecniche *direct push* (fig. 2) utilizzano una punta d'iniezione, infissa nel sottosuolo tramite un martello oleodinamico, che garantisce una grande

flessibilità di utilizzo ed un buon controllo sulla profondità di iniezione. Il flusso viene generato da una pompa a pistone in grado di raggiungere pressioni superiori al centinaio di bar. Ne consegue che il raggio di influenza (R.O.I.) dell'iniezione è solitamente molto elevato, ma la distribuzione del materiale reattivo risulta eterogenea. Negli ultimi anni, grazie alle tecniche di stabilizzazione sopracitate, sono stati ottenuti buoni risultati in termini di efficienza dell'iniezione e distribuzione delle particelle nel sottosuolo anche attraverso iniezione in bassa pressione, con packer, in pozzi o piezometri (fig. 2). I raggi d'influenza raggiunti con un'iniezione per permeazione sono generalmente inferiori a quelli ottenuti con *direct push*, ma si evita la formazione di vie di migrazione preferenziali e pertanto la distribuzione finale delle particelle intorno al punto d'iniezione risulta piuttosto omogenea, il che consente di massimizzare il contatto con il contaminante.

Tab. 2. Vantaggi e svantaggi principali delle tecniche di iniezione direct push e per permeazione. Modificato da AQUAREHAB (2013).
Main advantages and downsides of direct push and permeation injection. Modified from AQUAREHAB (2013).

Tecnica	Vantaggi	Svantaggi
Direct push	Possibilità di iniettare volumi elevati Possibilità di iniettare particelle a dimensione elevata Possibilità di iniettare soluzioni viscosse La fratturazione incrementa la permeabilità	Rischio di riaffioramento della sospensione iniettata (<i>rebound</i>) Fratturazione porta a distribuzione eterogenea e non controllabile di ZVI
Permeazione	Distribuzione uniforme e controllabile delle particelle Nessuna formazione di fratture o zone preferenziali di migrazione Controllo del volume di acquifero interessato dall'iniezione	Iniezione lenta Richiesti alti volumi di iniezione Limitato raggio di influenza Adatto solo a particelle di piccole dimensioni Adatto solo a soluzioni poco viscosse

Le principali differenze tra le due tecniche ed un prospetto dei relativi vantaggi e svantaggi sono riportati in Tabella 2. Un fattore determinante nella scelta della tecnica è in particolare la tipologia del mezzo poroso (AQUAREHAB, 2013): l'iniezione a permeazione è difatti incompatibile con acquiferi poco permeabili, soprattutto se associati all'iniezione di particelle con dimensioni elevate, che potrebbero favorire un'intensa deposizione delle particelle nei pressi del punto di iniezione ed il conseguente intasamento del mezzo poroso (Bennett, He *et al.*, 2010; Tosco, Bosch *et al.*, 2012). Al contrario, l'iniezione per permeazione risulta molto efficace in presenza di acquiferi con permeabilità sufficientemente elevate, poiché garantisce ampi raggi di influenza ed una distribuzione omogenea delle particelle (AQUAREHAB, 2013).

4. Progettazione di un intervento in campo

Come per altre tecniche di bonifica in situ (US-EPA, 2006), il successo di una *nanoremediation* dipende da una progettazione efficace, dettagliata e mirata all'ottimizzazione dei parametri operativi coinvolti. Al fine di supportare i professionisti del settore

e favorire la diffusione della tecnologia, nell'ambito dei progetti Europei AQUAREHAB e NANOREM sono state formulate delle linee guida per la corretta progettazione di una *nanoremediation* (AQUAREHAB, 2013), i cui step principali sono riassunti in Tabella 3. In breve, le fasi di una buona progettazione comprendono la caratterizzazione del sito da bonificare e la conseguente individuazione della tecnica di iniezione più opportuna (secondo le indicazioni fornite nel paragrafo precedente); la realizzazione di test in laboratorio finalizzati alla scelta del tipo di particella più idonea, all'eventuale tecnica di stabilizzazione più idonea (prove di sedimentazione) e alla valutazione della sua reattività nei confronti dei contaminanti target (prove di degradazione); l'esecuzione di test di trasporto in laboratorio (prove in colonna) su materiale poroso prelevato in situ, per la caratterizzazione delle proprietà sito-specifiche di mobilità in falda della sospensione di particelle prescelta; l'applicazione di modelli numerici per l'interpretazione dei risultati dei test di laboratorio e, sulla base di questi, per la progettazione delle iniezioni in campo; la realizzazione di uno o più test pilota per la valutazione del raggio di influenza dell'iniezione e delle prestazioni in termini di rimozione dei contaminanti, non-

ché per la validazione e l'eventuale ricalibrazione dei modelli numerici; l'interpretazione dei risultati e realizzazione dell'intervento completo (AQUAREHAB, 2013; Braun, Klaas *et al.*, 2017). Il lettore può fare riferimento a Braun, Klaas *et al.* (2017) per una discussione approfondita delle singole fasi.

Nell'ambito dei progetti Europei AQUAREHAB e NANOREM sono stati sviluppati dei modelli numerici per la simulazione del trasporto di nanoparticelle in mezzi porosi saturi, a scala sia di laboratorio (MNMs) sia di campo (MNM3D). In particolare, questi software possono essere utilizzati per il supporto delle diverse fasi di progettazione, al fine di stimare il raggio di influenza dell'iniezione ed altri importanti parametri operativi (numero dei pozzi necessari, portata d'iniezione da utilizzare, concentrazione della sospensione di particelle e del polimero stabilizzante, ecc.), prevedere la distribuzione finale delle particelle dopo l'iniezione, testare ipotesi e scenari alternativi. MNMs può essere scaricato gratuitamente dal sito del gruppo di ricerca di Ingegneria degli Acquiferi del Politecnico di Torino (<http://areeweb.polito.it/ricerca/groundwater/software/MNMs.php>). MNM3D (<http://areeweb.polito.it/ricerca/groundwater/software/MNM3D>).

Tab. 3. Fasi per una corretta progettazione di un intervento in campo di nanoremediation.
 Process applied for the design of a field application of nZVI.

Step	Approccio	Informazioni raccolte
1 Caratterizzazione del sito	Prove idrogeologiche in campo Campionamento e analisi in laboratorio	Informazioni sulla contaminazione (composizione, concentrazione, geometria del plume) Informazioni sul sistema acquifero (permeabilità, eterogeneità, stratificazione, velocità di flusso) Informazioni idrogeochimica (pH, Eh, TOC, ...)
2 Scelta dell'iniezione	In base a porosità e conducibilità idraulica	Metodo più adatto di iniezione
3 Test di applicabilità	Prove di laboratorio (test di trasporto, test di reattività)	Tipologia più adatta di particelle in base all'efficacia nella degradazione dei contaminanti target e alla stabilità colloidale Eventuale necessità di stabilizzanti Cinetiche di degradazione Dose minima richiesta
4 Progettazione e dimensionamento	Modellazione numerica (sui dati di step 1 e 3)	Parametri di iniezione (volumi, concentrazioni, pressioni...) per massimizzare ROI e evitare <i>daylightening</i>
5 Test pilota e relativo monitoraggio	Prova in campo su scala ridotta	Verifica dell'efficienza dell'iniezione Verifica della distribuzione delle particelle Verifica della efficacia dell'iniezione
6 Intervento	Iniezione in campo sull'intero sito	Distribuzione delle particelle (ROI, omogeneità) Rimozione contaminante
7 Monitoraggio post-iniezione	Metodi di analisi in situ	Verifica della distribuzione delle particelle Verifica della rimozione di contaminante (per eventuali re-iniezioni)

php) è un codice numerico alle differenze finite (Bianco, Tosco *et al.*, 2016) sviluppato per la simulazione dell'iniezione e trasporto di particelle in condizioni di campo. MNM3D rappresenta un'estensione dei software della famiglia MODFLOW (McDonald e Harbaugh, 2003) e consente il dimensionamento di interventi di bonifica in scala reale, con particolare riferimento alla progettazione della fase di iniezione, in condizioni idrogeologiche e geochemiche complesse in acquiferi eterogenei. Con MNM3D è inoltre possibile prevedere il destino finale post-iniezione delle particelle in condizioni di flusso naturale della falda.

Il monitoraggio della distribuzione delle particelle di nZVI al termine dell'iniezione e della concentrazione dei contaminanti nelle fasi immediatamente successive rappresenta uno step fondamentale nella verifica del raggiungimento degli obiettivi

di bonifica. Il monitoraggio della distribuzione del ferro iniettato può essere eseguito attraverso metodi convenzionali, quali analisi di campioni prelevati tramite carotaggi e piezometri, o con metodi innovativi la cui affidabilità è stata testata nei progetti AQUAREHAB e NANOREM. Questi ultimi si basano su array di sensori montati su supporti rigidi infissi (per *direct push*) nel sottosuolo per una misura in tempo reale di suscettività magnetica (direttamente legata alla concentrazione di ferro in prossimità del sensore), conducibilità elettrica, temperatura, potenziale redox e produzione di H₂ (Velimirovic, Tosco *et al.*, 2014; Flores Orozco, Velimirovic *et al.*, 2015; NANOREM, 2015). Tutti questi parametri sono informativi della presenza di particelle nell'acquifero, dell'effettiva degradazione dei contaminanti target e del graduale esaurimento della capacità riducente del ferro. Questi sistemi garantiscono un moni-

toraggio continuo con una buona risoluzione spaziale sia verticale (più array sullo stesso supporto) che orizzontale (posizionando più supporti su tutto il sito).

5. Applicazioni in campo

Nel corso del progetto AQUAREHAB sono state svolte due iniezioni pilota di mZVI stabilizzate con soluzioni shear thinning di guar gum. Le iniezioni sono state effettuate in Belgio in due siti contaminati da idrocarburi alifatici alogenati, una tramite iniezione *direct push* e una tramite iniezione per permeazione in pozzo (fig. 3).

L'iniezione mediante *direct push* (Geoprobe) ha interessato un acquifero sabbioso mediamente permeabile (conducibilità idraulica $1 \cdot 10^{-4}$ m/s). In laboratorio, tramite test di sedimentazione, si è ottimizzata la preparazione della sospensione, definendo la



Fig. 4. A sinistra: iniezione di nZVI tramite direct push; a destra: iniezione di nZVI tramite permeazione, (1) contenitore per la preparazione delle sospensioni, (2) unità di dispersione e ricircolo, (3) contenitore per lo stoccaggio delle sospensioni, (4) pompa d'iniezione, (5) pozzo d'iniezione, (A) misuratore di portata, (B) misuratore di suscettività magnetica, (C) misuratore di pressione.

Left: direct push injection of nZVI with a geoprobe; right: permeation injection of nZVI, (1) suspension preparation, (2) dosage unit, (3) storage tank, (4) injection pump, (5) injection well, (A) flow-meter, (B) magnetic susceptivimeter, (C) pressure gauge.

concentrazione di guar gum da utilizzare in campo; i risultati della caratterizzazione idro-geologica del sito trasporto hanno invece consentito di ottimizzare i parametri di iniezione (in particolare la portata). Per il trattamento del sito è stato utilizzato ferro micrometrico prodotto da Höganäs AB (Svezia) avente un diametro medio di 56 μm . Date le elevate dimensioni delle particelle, e la tendenza a formare geli con lo stabilizzante, mediante l'utilizzo di un sistema *direct push* sono stati iniettati a 100 kg di mZVI ad una concentrazione di 75 g/l stabilizzati con guar gum (6 g/l), per un volume totale di 1.5 m³ di sospensione, suddivisa in cinque aliquote iniettate a diverse profondità, comprese tra 8.5 e 10.5 m da piano campagna. L'utilizzo di array di sensori multilivello, installati in situ prima dell'iniezione, ha permesso di determinare il raggio d'influenza ottenuto, pari a circa 2.5 m. La distribuzione di mZVI nel sottosuolo è stata monitorata inoltre con misure di tomografia elettrica (Velimirovic, Tosco *et al.*, 2014). La distribuzione dell'inquinante nel sito è stata invece monitorata tramite prelevamento di campioni di acqua a distanze diverse dal punto di iniezione e, per

ognuno di questi punti, a profondità diverse. Tale monitoraggio ha evidenziato una notevole efficienza di degradazione dei contaminanti già dopo pochi giorni dall'iniezione. Le concentrazioni iniziali di 1,1,1-tricloroetano nella zona profonda dell'acquifero superavano i 20 mg/L, dopo un solo giorno ad 1 m dal punto di iniezione si è registrato un valore di rimozione del 75%. Ad una prima fase di rapida degradazione per via abiotica, attribuibile alla riduzione chimica operata da mZVI, è seguita una fase di più lenta biodegradazione, stimolata dalla degradazione batterica della guar gum (Velimirovic, Uyttebroek *et al.*, 2012).

La seconda iniezione pilota è stata effettuata in un acquifero avente una conducibilità idraulica medio-bassa ($1.8 \cdot 10^{-5}$ m/s). Sono stati iniettati 5 m³ di una sospensione di mZVI (diametro 1.42 μm ; Carbonyl Iron Powder HQ, BASF, Germania) a 10 g/l, per un totale di 50 kg di ferro, stabilizzati tramite aggiunta di guar gum (2 g/l). L'iniezione è stata svolta in un pozzo appositamente progettato, fenestrato in corrispondenza dell'area maggiormente contaminata. Prima del test è stata effettuata una prova di iniezione

a gradini di portata, che ha permesso di identificare la pressione critica di fratturazione (valore soglia di pressione da non superare per garantire che l'iniezione avvenga per sola permeazione). Al termine del test la distribuzione del mZVI è stata determinata tramite carotaggi a diverse distanze radiali dal punto di iniezione, evidenziando il raggiungimento di un R.O.I. di circa 1.7 m, valore piuttosto elevato per questa tipologia di iniezione di sospensioni di nZVI. Tramite il campionamento di acqua di falda è stato possibile osservare che i contaminanti principali (tetracloroetene, 3.5 mg/L; tricloroetene 0.7 mg/L) hanno subito una rimozione compresa tra il 94-100%. Dall'analisi dei sottoprodotti di degradazione emerge inoltre come, esaurita l'attività del ferro, si instauri una biodegradazione che contribuisce ulteriormente alla messa in sicurezza del sito (Luna, Gastone *et al.*, 2013).

La Tabella 4 sintetizza schematicamente le principali informazioni relative alle iniezioni di nanoparticelle, ed i relativi risultati, svolte nel contesto del progetto NANOREM, con particelle a base ZVI e non (Bitsch, Matz *et al.*, 2017; Cohen e Weisbrod, 2017; Laszlo e Szabo, 2017; Led-

Tab. 4. Interventi di bonifica su scala reale realizzati all'interno del progetto NANOREM (Gens, Roos et al., 2016).
Field-scale injection undertaken in the NANOREM project (Gens, Roos et al., 2016).

Sito	Repubblica Ceca	Repubblica Ceca	Svizzera	Ungheria	Israele	Spagna
Tipo di contaminazione	Plume	Fase residua Plume	Fase stagnante Plume	Plume	Fase e plume nelle fratture	Terreno di riempimento
Contaminante principale	Idrocarburi clorurati	BTEX	Idrocarburi clorurati	PCE, TCE, DCE	TCE, cis-DCE, toluene	As, Pb, Zn, Cu, Ba, Cd
Acquifero	Poroso, non confinato	Poroso, non confinato	Poroso, non confinato	Poroso, non confinato	Fratturato	Poroso, non confinato
Conducibilità idraulica [m/s]	$10^{-6} : 10^{-4}$	$10^{-6} : 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5} : 8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8} : 5 \cdot 10^{-3}$	n/a	$10^{-5} : 2 \cdot 10^{-4}$
Particelle	NANOFER 25S NANOFER STAR	Nano-Goetite	FerMEG12	Carbo-Iron®	Carbo-Iron®	NANOFER STAR
Massa iniettata [kg]	200-300	300	500	176,8	5	250
Sistema di iniezione	<i>Direct push</i>	<i>Direct push</i>	Iniezione in pozzo	<i>Direct push</i>	Iniezione in pozzo	Iniezione in pozzo
Efficacia dell'intervento	85% 95%	Efficace	50-98%	60-70%	Elevata mobilità	Incoraggiante (migliorabile)

rer, Stejskal *et al.*, 2017; Oteagi e Cagigal, 2017; Stejskal, Lederer *et al.*, 2017). Le applicazioni in campo sono state svolte utilizzando diverse tecniche di iniezione e tipologie di particelle, in presenza di vari contaminati ed in acquiferi aventi proprietà idrodinamiche differenti, al fine di indagare la fattibilità e la flessibilità della *nanoremediation* al variare delle condizioni operative. Sono stati ottenuti dei risultati molto promettenti in tutti i casi studiati, in termini sia di mobilità delle particelle sia di rimozione dei contaminanti target, dimostrando che allo stato attuale la *nanoremediation* rappresenta una tecnologia efficace e potenzialmente competitiva. A titolo di esempio, si riporta che il costo totale sostenuto per la bonifica tramite *nanoremediation* del sito contaminato in Svizzera (contaminazione da idrocarburi clorurati) è stato pari a circa 300 € per kg di composti clorurati trattati, a fronte dei 50-500 €/kg stimati per un trattamento con Pump&Treat. Nonostante le cifre appaiano confrontabili, il vantaggio di un trattamento con nZVI è evidente se si considera che il completamento di

una bonifica con *nanoremediation* richiede da qualche mese a qualche anno, rispetto ai decenni tipici di un trattamento Pump&Treat (NANOREM, 2016).

6. Conclusioni

Il ferro zerovalente nanoscopico ha da subito mostrato ottime capacità di rimozione su diverse tipologie di inquinanti, nonché la capacità di superare le limitazioni geometriche caratteristiche delle barriere reattive permeabili.

I progressi compiuti negli ultimi anni, soprattutto legati allo sviluppo di nuove formulazioni di stabilizzanti dalle proprietà reologiche non newtoniane, hanno ridotto la complessità tecnologica del dosaggio in campo delle nanoparticelle a base ZVI sia con metodi *direct push* sia per permeazione, garantendo dei buoni raggi d'influenza. Parallelamente sono state sviluppate nuove tipologie di particelle con caratteristiche innovative in termini di reattività e selettività, mobilità in falda, source targeting e spettro di con-

taminanti trattabili. Questo forte sviluppo ha anche contribuito ad una riduzione dei prezzi del materiale reattivo: il prezzo attuale dello ZVI nanometrico in contesto europeo varia tra 25-325 €/Kg di Fe(0) a seconda della tipologia di particelle, rendendo la *nanoremediation* una soluzione competitiva e conveniente rispetto a tecnologie convenzionali (PRBs, P&T, ecc.). I materiali a scala micrometrica presentano invece costi nettamente inferiori variabili tra 2-15 €/Kg, ma con le annesse riduzioni di prestazioni trattate nei paragrafi precedenti.

La disponibilità di modelli numerici capaci di simulare l'iniezione ed il trasporto in falda delle particelle, su scala sia di laboratorio sia di campo, garantisce un supporto importante nella progettazione di interventi di *nanoremediation* per siti reali. In tal modo è possibile, con una relativamente limitata attività sperimentale, determinare non solo la tecnica d'iniezione e la tipologia di particelle più adatte al sito contaminato, ma anche ottimizzare tutti i parametri dell'iniezione (pressione, concentrazione particelle e

stabilizzante, numero e posizione dei punti d'iniezione) in modo da massimizzarne l'efficacia.

Le tecniche di *nanoremediation* basate su ferro zero-valente sono dunque, allo stato attuale, approcci di efficacia comprovata ed economicamente vantaggiosi rispetto ai sistemi tradizionali di trattamento. In un prossimo futuro è prevedibile una loro diffusione come tecniche di bonifica ambientale su larga scala, che contribuirà ad un ulteriore miglioramento tecnico e ad una riduzione dei costi di realizzazione degli interventi.

Bibliografia

- AQUAREHAB, 2013. *Injectable reducing iron particles – Generic guideline*, AQUAREHAB Deliverables.
- Bass, D.H., Hastings, N.A., Brown, R.A., 2000. *Performance of air sparging systems: a review of case studies*, Journal of Hazardous Materials. Vol. 72(2). pp. 101-119.
- Benner, M.L., Mohtar, R.H., Lee, L.S., 2002. *Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations*, Journal of Hazardous Materials. Vol. 95(3). pp. 305-329.
- Bennett, P., He, F., Zhao, D., Aiken, B., Feldman L., 2010. *In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer*. Journal of Contaminant Hydrology. Vol. 116(1). pp. 35-46.
- Berge, N.D., Ramsburg, C.A., 2009. *Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles*. Environmental Science & Technology. Vol. 43(13). pp. 5060-5066.
- Bianco, C., 2017. *Modeling of the injection and long term fate of nanoparticles in groundwater systems*. Doctoral Thesis, Politecnico di Torino.
- Bianco, C., Tosco T., Sethi, R., 2016. *A 3-dimensional micro- and nanoparticle transport and filtration model (MNM3D) applied to the migration of carbon-based nanomaterials in porous media*. Journal of Contaminant Hydrology. Vol. 193. pp. 10-20.
- Bitsch, R., Matz, P., Kvapil, P., Klaas, N., 2017. *NanoRem Pilot Site – Solvay, Switzerland: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated solvents*. NANOREM Bulletin 9.
- Bosch, J., Heister, K., Hofmann, T., Meckenstock, R.U., 2010. *Nanosized Iron Oxide Colloids Strongly Enhance Microbial Iron Reduction*. Applied and Environmental Microbiology. Vol. 76(1). pp. 184-189.
- Braun, J., Klaas, N., Kvapil, P., Batka, V.M., Hofmann, T., Tosco, T., Bianco, C., Sethi, R., Van Gaans, P., Oughton, D., Georgi, A., Mackenzie K., Nathaniel, J., 2017. *Generalised Guideline for Application of Nanoremediation*. NANOREM Bulletin 3.
- Chang, M.C., Shu, H.Y., Hsieh, W.P., Wang, M.C., 2005. *Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil*. Journal of the Air & Waste Management Association. Vol. 55(8). pp. 1200-1207.
- Cohen, M., Weisbrod, N., 2017. *NanoRem Pilot Site – Neot Hovav, Israel: Transport of Iron Nanoparticles in Fractured Chalk*. NANOREM Bulletin 11.
- Comba, S., Di Molfetta, A., Sethi, R., 2011. *A Comparison Between Field Applications of Nano-, Micro-, and Millimetric Zero-Valent Iron for the Remediation of Contaminated Aquifers*. Water, Air, & Soil Pollution. Vol. 215(1). pp. 595-607.
- Comba, S., Sethi, R., 2009. *Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum*. Water Research. Vol. 43(15). pp. 3717-3726.
- CORDIS, Commissione Europea, 2008. *Development of rehabilitation technologies and approaches for multipressured degraded waters and the integration of their impact on river basin management*. FP7-Environment, 226565. http://cordis.europa.eu/project/rcn/91254_en.html, ultimo accesso 12/12/2017.
- Cox, E., Durant, N., 2005. *Nanoscale iron: an emerging technology for in situ treatment of halogenated organics and heavy metals in groundwater*. unpublished work.
- Dalla Vecchia, E., Coisson, M., Appino, C., Vinai, F., Sethi, R., 2009. *Magnetic Characterization and Interaction Modeling of Zerovalent Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Aquifers*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 9(5). pp. 3210-3218.
- Dalla Vecchia, E., Luna, M., Sethi, R., 2009. *Transport in Porous Media of Highly Concentrated Iron Micro- and Nanoparticles in the Presence of Xanthan Gum*. Environmental Science & Technology. Vol. 43(23). pp. 8942-8947.
- Di Molfetta, A., Sethi R., 2005. *Clamshell excavation of a permeable reactive barrier*. Environmental Geology. Vol. 50(1). pp. 361-369.
- Di Molfetta, A., Sethi, R., 2012. *Ingegneria degli acquiferi*. Springer, Milano.
- Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2001. *Field assessment of nanoscale biometallic particles for groundwater treatment*. Environmental Science & Technology. Vol. 35(24). pp. 4922-4926.
- Flores Orozco, A., Velimirovic, M., Tosco, T., Kemna, A., Sapion, H., Klaas, N., Sethi, R., Bastiaens L., 2015. *Monitoring the Injection of Microscale Zerovalent Iron Particles for Groundwater Remediation by Means of Complex Electrical Conductivity Imaging*. Environmental Science & Technology. Vol. 49(9). pp. 5593-5600.
- Gens, A., Roos, J., Koschitzky, H., Joner, E., Coutris, C., Bardos, P., Braun, J., Van Gaans, P., Oughton, D., Nathaniel, P., Limasset, E., 2016. *Nanotechnology for Contaminated Land Remediation – Possibilities and Future Trends Resulting from the NanoRem Project*. NANOREM Bulletin 1.
- Jegadeesan, G., Mondal, K., Lalvani, S.B., 2005. *Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles*. Environmental Progress. Vol. 24(3). pp. 289-296.
- Kim, H., Ahn D., Annable, M.D., 2016. *Enhanced removal of VOCs from*

- aquifers during air sparging using thickeners and surfactants: Bench-scale experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 184(Supplement C). pp. 25-34.
- Kirschling, T.L., Golas, P.L., Unrine, J.M., Matyjaszewski, K., Gregory, K.B., Lowry, G.V., Tilton, R.D., 2011. *Microbial bioavailability of covalently bound polymer coatings on model engineered nanomaterials*. *Environmental Science & Technology*. Vol. 45(12). pp. 5253-5259.
- Kirschling, T.L., Gregory, K.B., Minkley, E.G. Jr, Lowry, G.V., Tilton, R.D., 2010. *Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials*. *Environmental Science & Technology*. Vol. 44(9). pp. 3474-3480.
- Laszlo, T., Szabo, M., 2017. *NanoRem Pilot Site – Balassagyarmat, Hungary: In Situ Groundwater Remediation Using Carbo-Iron® Nanoparticles*. *NANOREM Bulletin* 10.
- Lederer, T., Stejskal, V., Kvapil, P., Meckenstock, R., Krok, B., 2017. *NanoRem Pilot Site – Spolchemie II, Czech Republic: Remediation of BTEX compounds using Nano-Goethite*. *NANOREM Bulletin* 8.
- Liu, Y.Q., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., Lowry G.V., 2005. *TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties*. *Environmental Science & Technology*. Vol. 39(5). pp. 1338-1345.
- Luna, M., Gastone, F., Tosco, T., Sethi, R., Velimirovic, M., Bastiaens, L., Gemoets, J., Muyshond, R., Sapion, H., Klaas, N., 2013. *Low pressure injection of guar gum stabilized microscale zero-valent iron particles: a pilot study*. *Water Technology and Management Symposium*, 20-21 November 2013, Leuven, VITO, pp. 78-83
- Mackenzie, K., Bleyl, S., Kopinke, F.-D., Doose, H., Bruns J., 2016. *Carbo-Iron as improvement of the nanoiron technology: From laboratory design to the field test*. *Science of The Total Environment*. Vol. 563-564. pp. 641-648.
- McDonald, M.G., Harbaugh, A.W., 2003. *The history of MODFLOW*. *Groundwater*. Vol. 41(2). pp. 280-283.
- Mueller, N.C., Braun, J., Bruns, J., ernik, M., Rissing, P., Rickerby, D., Nowack, B., 2012. *Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe*. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 19(2). pp. 550-558.
- NANOREM, 2015. *Feasibility and Applicability of Monitoring Methods*. *NANOREM Deliverable* 6.
- NANOREM, 2016. *Final Exploitation Strategy, Risk Benefit Analysis and Standardisation Status*. *NANOREM Deliverable* 9.2.
- Oteagi, N., Cagigal, E., 2017. *NanoRem Pilot Site – Nitrastur, Spain: Remediation of Arsenic in Groundwater Using Nanoscale Zero-valent Iron*. *NANOREM Bulletin* 12.
- Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W.S., Gavaskar, A., Holdsworth, T., 2005. *Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron*. *Environmental Science & Technology*. Vol. 39(5). pp. 1309-1318.
- Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2007. *Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media*. *Environmental Engineering Science*. Vol. 24(1). pp. 45-57.
- Sethi, R., Freyria, F.S., Comba, S., Di Molfetta, A., 2007. *Ferro nanoscopico per la bonifica di acquiferi contaminati*. *Geingegneria Ambientale e Mineraria*. Vol. 3. pp. 39-46.
- Stejskal, V., Lederer, T., Kvapil, P., Slunsky, J., Skácelová, P., 2017. *NanoRem Pilot Site – Spolchemie I, Czech Republic: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated hydrocarbons*. *NANOREM Bulletin* 7.
- Su, Y., Adeleye, A.S., Keller, A.A., Huang, Y., Dai, C., Zhou, X., Zhang, Y., 2015. *Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal*. *Water Research*. Vol. 74. pp. 47-57.
- Sweeney, R., Harries, N., Koschitzky, H.P., Roos, J., Gens, A., 2016. *A Guide to Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Sites*. *NanoRem Bulletin* 4.
- Tirafferri, A., Chen, K.L., Sethi, R., Elimelech, M., 2008. *Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum*. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 324(1). pp. 71-79.
- Tirafferri, A., Saldarriaga Hernandez, L.A., Bianco, C., Tosco, T., Sethi, R., 2017. *Colloidal behavior of goethite nanoparticles modified with humic acid and implications for aquifer reclamation*. *Journal of Nanoparticle Research*. Vol. 19(3). pp. 107.
- Tosco, T., Bosch, J., Meckenstock, R.U., Sethi, R., 2012. *Transport of Ferrihydrite Nanoparticles in Saturated Porous Media: Role of Ionic Strength and Flow Rate*. *Environmental Science & Technology*. Vol. 46(7). pp. 4008-4015.
- Tosco, T., Gastone, F., Luna, M., Sethi, R., 2015. *Micro e nanoparticelle di ferro per la bonifica di acquiferi contaminati: dal laboratorio all'applicazione in campo*. *Ingegneria dell'Ambiente*. Vol. 2(2).
- Tosco, T., Petrangeli Papini, M., Cruz Viggì, C., Sethi, R., 2014. *Nanoscale iron particles for groundwater remediation: a review*. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 77. pp. 10-21.
- Tosco, T., Sethi, R., 2010. *Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: A modeling approach*. *Environmental Science & Technology*. Vol. 44(23). pp. 9062-9068.
- Truex, M., Johnson, C., Macbeth, T., Becker, D., Lynch, K., Giandrone, D., Frantz, A., Lee, H., 2017. *Performance Assessment of Pump-and-Treat Systems*. *Groundwater Monitoring & Remediation*. Vol. 37(3). pp. 28-44.
- Tsai, T.T., Kao, C.M., Yeh, T.Y., Lee, M.S., 2008. *Chemical Oxidation of Chlorinated Solvents in Contaminated Groundwater: Review*. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. Vol. 12(2). pp. 116-126.
- US-EPA, 2006. *In Situ Treatment Techno-*

- logies for Contaminated Soil*. ENGINEERING FORUM ISSUE PAPER.
- Velimirovic, M., Tosco, T., Uyttebroek, M., Luna, M., Gastone, F., De Boer, C., Klaas, N., Sapion, H., Eisenmann, H., Larsson, P.-O., Braun, J., Sethi, R., Bastiaens, L., 2014. Field assessment of guar gum stabilized microscale zerovalent iron particles for in-situ remediation of 1,1,1-trichloroethane. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vol. 164. pp. 88-99.
- Velimirovic, M., Uyttebroek, M., Bastiaens, L., De Boer, C., Klaas, N., Braun, J., Tosco, T., Luna, M., Gastone, F., Sethi, R., Sapion, H., Eisenmann, H., Larsson, P.-O., 2012. *Pilot Scale Injection of Guar Gum Stabilized Micro-sized Zero-valent iron via Hydro-fracturing*. 1st European Symposium on Remediation Technologies and their Integration in Water Management, 25-26 September 2012, Barcelona, VITO, AQUAREHAB, pp. 113-119
- Xue, D., Sethi, R., 2012. *Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles*. *Journal of Nanoparticle Research*. Vol. 14(11). pp. 1239-1253.

Ringraziamenti

Parte dei risultati presentati in questo lavoro sono stati ottenuti all'interno dei progetti cofinanziati dall'Unione Europea AQUAREHAB (FP7 – grant agreement n. 226565) e NANOREM (FP7 – grant agreement n. 309517).