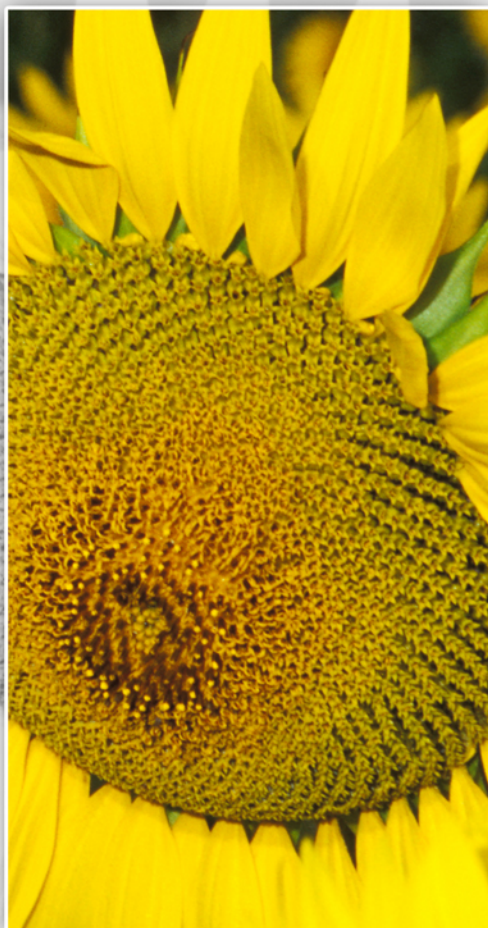




ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

Biocarburanti: prevenzioni del rilascio, comportamento ambientale, bonifica e monitoraggio



MANUALI E LINEE GUIDA



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

Biocarburanti: prevenzioni del rilascio, comportamento ambientale, bonifica e monitoraggio

Informazioni legali

L'istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Manuali e Linee Guida 114/2014
ISBN 978-88-448-0673-6

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Foto di copertina: Franco Iozzoli

Coordinamento editoriale:

Daria Mazzella

ISPRA – Settore Editoria

Ottobre 2014

Autori

Stefano Quadrani (Libero professionista)

Marco Falconi (ISPRA)

Maurizio Guerra (ISPRA)

PRESENTAZIONE

La pubblicazione del manuale *Biocarburanti: prevenzione del rilascio, comportamento ambientale, bonifica e monitoraggio*, nasce dalle esigenze di indagare una delle famiglie dei cosiddetti contaminanti emergenti, i biocarburanti, per i quali non ci sono ancora approcci standardizzati alla caratterizzazione e alla bonifica e le esperienze maturate sono ancora esigue.

Questo manuale è stato redatto al fine di sviluppare ed ottenere un quadro più chiaro delle interazioni che un biocarburante, una volta rilasciato nell'ambiente, ha nelle diverse matrici ambientali (suolo e acque).

A causa delle diverse proprietà dei biocarburanti e della componente di biocarburante in miscele, questi combustibili mostrano infatti differenze note o ragionevolmente attese nel comportamento ambientale rispetto ai combustibili tradizionali.

In Italia l'utilizzo di questi carburanti è, allo stato attuale, in uno stadio ancora embrionale e coerentemente non esiste un'ampia casistica sugli incidenti che hanno coinvolto questo tipo di prodotti.

Ciò nonostante, anche alla luce dei futuri cambiamenti che coinvolgeranno il nostro paese, si ritiene utile cominciare a indirizzare la comunità scientifica e i settori tecnici potenzialmente coinvolti (produzione-commercializzazione dei biocarburanti, operatori del campo ambientale, amministratori ed enti di controllo) a considerare tutte le implicazioni che deriveranno sul fronte ambientale dalla diffusione di questa nuova generazione di prodotti.

A tale scopo sono state quindi analizzate le diverse proprietà chimico fisiche biologiche rispetto ad un carburante tradizionale, il diverso comportamento ambientale nelle varie matrici (destino e trasporto) e le tecnologie più appropriate al fine di ridurre l'inquinamento.

Si sono inoltre evidenziate criticità nelle interazioni possibili che un biocarburante ha rispetto ad un precedente rilascio di un carburante tradizionale (effetto cosolvenza), e si è posta attenzione nel monitorare alcuni parametri, come la produzione di metano, al fine di ridurre i rischi durante l'iter di bonifica ambientale ed ampliare la conoscenza di strumentazioni e materiali compatibili con lo specifica problematica.

In base alle conoscenze acquisite si potranno quindi definire le strategie e le tecniche di campionamento e di conseguenza pianificare gli eventuali interventi di bonifica o di messa in sicurezza ottimizzate in funzione delle caratteristiche dei "bio-contaminanti" e delle matrici coinvolte.

Dr. Claudio Campobasso

Direttore del Dipartimento Difesa del Suolo/*Servizio Geologico d'Italia*

INDICE

1	INTRODUZIONE	14
1.1	Definizione dei termini chiave	14
1.2	Descrizione dei biocarburanti	15
1.2.1	<i>Etanolo e sue miscele</i>	15
1.2.2	<i>Biodiesel e miscele di biodiesel</i>	16
1.2.3	<i>Biocarburanti di prossima generazione</i>	18
1.3	Produzione di biocarburanti attuale e prevista	19
1.3.1	<i>Consumo di biocarburanti attuale e previsto</i>	19
1.4	Tossicità dei biocarburanti	21
2	DESTINO E TRASPORTO DI BIOCARBURANTI NELL'AMBIENTE	22
2.1	Introduzione	22
2.2	Proprietà fisiche e chimiche dei biocarburanti	23
2.3	Biodegradazione	23
2.3.1	<i>Biodegradazione di biocarburanti</i>	23
2.3.2	<i>Effetti secondari derivanti dalla biodegradazione di biocarburanti</i>	23
2.3.2.1	<i>Stimolazione microbica</i>	23
2.3.2.2	<i>Richiesta di ossigeno biochimico</i>	26
2.3.2.3	<i>Produzione di biomasse ed essudati</i>	27
2.3.2.4	<i>Produzione di metano</i>	27
2.4	Interazioni dei biocarburanti con carburanti a base petrolifera	29
2.4.1	<i>Aumento di solubilità degli idrocarburi petroliferi</i>	29
2.4.2	<i>Influenza dei biocarburanti sul trasporto dei preesistenti idrocarburi nel suolo</i>	30
2.4.3	<i>Biodegradazione preferenziale di biocarburanti</i>	30
2.4.4	<i>Mobilizzazione dei metalli</i>	30
2.5	Trasporto fisico	30
2.5.1	<i>Serbatoi fuori terra</i>	31
2.5.2	<i>Condotte di distribuzione e i collettori di sistema</i>	32
2.5.3	<i>Griglie di carico/scarico</i>	33
2.5.4	<i>Vagoni cisterna, automotrici e chiatte</i>	33
2.5.5	<i>Serbatoi sotterranei di stoccaggio</i>	35
2.5.6	<i>Distributori di carburante</i>	36
2.5.7	<i>Sversamenti in superficie e scorrimento superficiale</i>	36
2.5.8	<i>Destino e trasporto nelle acque superficiali</i>	37
2.5.9	<i>Destino e trasporto in zona vadosa</i>	38
2.5.10	<i>Destino e trasporto in zona satura</i>	39
2.6	Riepilogo del capitolo	40
3	CARATTERIZZAZIONE DI UN SITO CON RILASCIO DI BIOCARBURANTE	41
3.1	Caratterizzazione e monitoraggio	41
3.1.1	<i>Metano e precursori</i>	41
3.1.1.1	<i>Il metano nella falda</i>	42
3.1.1.2	<i>Il metano nel soil gas</i>	42
3.1.2	<i>Etanolo e altri alcoli</i>	43
3.1.2.1	<i>Monitoraggio dell'etanolo nella zona vadosa e frangia capillare</i>	44
3.1.2.2	<i>Monitoraggio dell'etanolo nell'acquifero</i>	44
3.1.3	<i>Biodiesel</i>	44
3.1.4	<i>Monitoraggio dell'acqua superficiale</i>	46
3.2	Procedimenti analitici e di campionamento	46
3.2.1	<i>Metano</i>	47
3.2.1.1	<i>Metano nel soil gas</i>	47
3.2.1.2	<i>Metano in falda</i>	47
3.2.2	<i>Acetato</i>	47
3.2.3	<i>DOC e TOC</i>	47
3.2.4	<i>DO, BOD e COD</i>	48
3.2.5	<i>Etanolo</i>	48

3.2.5.1 Etanolo nei suoli.....	48
3.2.5.2 Etanolo nel soil Gas.....	48
3.2.5.3 Etanolo in acqua.....	48
3.3 Modellizzazione di destino e trasporto.....	48
3.4 Conclusioni del capitolo.....	49
4 ANALISI DI RISCHIO E GESTIONE DEL RISCHIO.....	50
4.1 Analisi di rischio sito specifica	50
4.2 Gestione del rischio attraverso l'attenuazione naturale monitorata (mna)	50
4.3 Procedimenti per selezionare tecnologie di bonifica.....	51
4.3.1 Tecnologie di bonifica per la matrice suolo.....	55
4.3.2 Tecnologie di bonifica per falda / acque superficiali.....	56
5 BIBLIOGRAFIA	57

ACRONIMI

ASTM	American Society for Testing and Materials
BOD	Domanda Biochimica di Ossigeno
BTEX	Benzene Toluene Etilbenzene Xilene
BTL	Combustibile da biomassa
DFE	Carburante etanolo denaturato
DMF	Dimetilfurano
DMM	Dimetoximetano
DOC	Carbonio Organico Dissolto
EIA	Energy Information Administration
ETBE	Etil Tert Butil Etere
FAME	Esteri di acidi grassi monoalchilici
ITRC	Interstate Technology & Regulatory Council
K_{ow}	Coefficiente di ripartizione ottanolo – acqua
LC50	Concentrazione letale mediana
LD50	Dose letale mediana
LEL	Limite Esplosivo Inferiore
LNAPL	Light Non Aqueous Phase Liquid
MNA	Attenuazione Naturale Monitorata
MTBE	Metil Tert Butil Etere
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
RFS	Renewable Fuel Standard
SCM	Site Conceptual Model
SVE	Soil Vapor Extraction
TOC	Carbonio Organico Totale
USEPA	United States Environment Protection Agency
VOC	Composti Organici Volatili



PREMESSA

L'esigenza di poter disporre fonti energetiche rinnovabili e con un impatto ambientale più sostenibile, rispetto ai combustibili fossili ha spinto molti paesi a investire verso la ricerca e sviluppo di una nuova categoria di carburanti costituita dai "biocarburanti". Questi sono prodotti a partire *da materie prime rinnovabili derivate da biomasse e usati come carburanti alternativi o come additivi per motori a combustione.*

La tecnologia per la produzione di biocarburanti a partire da piante, ma anche dal recupero di olio da cucina o da grassi animali è relativamente semplice e già disponibile.

E' ragionevole ritenere che i biocarburanti rappresenteranno in un futuro prossimo la gran parte dei carburanti rinnovabili. L'Unione Europea, gli Stati Uniti e alcuni altri stati hanno già fissato e incentivato gli obiettivi per l'uso di combustibili rinnovabili.

In Italia l'utilizzo di questi carburanti è, allo stato attuale, in uno stadio ancora embrionale, e coerentemente non esiste una casistica sugli incidenti che hanno coinvolto questo tipo di prodotti. Ciò nonostante, anche alla luce dei futuri cambiamenti che coinvolgeranno il nostro paese, si ritiene utile cominciare a indirizzare la comunità scientifica e i settori tecnici potenzialmente coinvolti (produzione-commercializzazione dei biocarburanti, operatori del campo ambientale, amministratori ed enti di controllo) a considerare tutte le implicazioni che, deriveranno sul fronte ambientale dalla diffusione di questa nuova generazione di prodotti. Essi, mostrano delle proprietà ambientali generalmente superiori rispetto ai combustibili tradizionali di origine petrolifera, ma al contempo possiedono delle caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche che possono impattare anche in modo significativo sulle modalità di trasporto e sul loro destino nelle matrici ambientali, differenziandoli rispetto agli idrocarburi tradizionali. Di tali differenze se ne deve tenere conto, quando nell'area di interesse bisogna realizzare un modello concettuale "preliminare" del sito che consenta di localizzare la sorgente di contaminazione, le modalità di trasporto e di destino in relazione alle matrici ambientale dei contaminanti e la loro relazione con i possibili recettori. In base al modello concettuale preliminare si dovranno definire le strategie e le tecniche di campionamento e quindi pianificare gli eventuali interventi di bonifica o di messa in sicurezza ottimizzate in funzione delle caratteristiche dei "bio-contaminanti" e delle matrici coinvolte.



SOMMARIO

Ci sono molte definizioni di “biocarburanti”. ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) negli USA li definisce come “*carburanti liquidi e componenti di miscele prodotti da materie prime rinnovabili derivate da biomasse usati come carburanti alternativi o come additivi per motori a combustione*”. I biocarburanti sono spesso miscelati con carburante convenzionale per formare una miscela di biocarburante, come E85 (circa 85% di etanolo, 15% di benzina) e B20 (circa 20% di biodiesel, 80% diesel.)

L’introduzione e l’uso diffuso di qualsiasi nuovo carburante per il trasporto presentano delle incognite inerenti al potenziale impatto sull’ambiente e i biocarburanti non fanno eccezione. A parte le miscele a bassa percentuale di biocarburante (come l’E10, 10% circa di etanolo, 90% di benzina), i biocarburanti differiscono da quelli tradizionali per le loro proprietà fisiche, chimiche e biologiche. A causa delle diverse proprietà dei biocarburanti e della componente di biocarburante in miscele con alta percentuale, questi combustibili mostrano differenze note o ragionevolmente attese nel comportamento ambientale rispetto ai combustibili tradizionali.

Le differenze nelle proprietà del biocarburante e quindi nel comportamento ambientale, possono essere valutate utilizzando un approccio che stima gli impatti potenziali sulla salute umana e sull’ambiente dei contaminanti presenti in un carburante o dei suoi additivi. Questo criterio è valido sia per i biocarburanti ora in commercio sia per quelli di futura produzione e costituisce un approccio risk-based per indirizzare le strategie di caratterizzazione e di monitoraggio.

Il sistema di “downstream” ovvero di distribuzione dei biocarburanti e dei carburanti tradizionali è diverso: solitamente i biocarburanti grezzi (come l’etanolo denaturato e il biodiesel) sono trasportati dagli impianti di produzione principalmente da camion cisterna, vagoni ferroviari e chiatte, mentre il petrolio è trasportato dalle raffinerie ai depositi principalmente attraverso una rete di condotte. Quindi esiste per il biocarburante una probabilità maggiore di sversamento accidentale a causa di incidenti stradali.

Ulteriori scenari di sversamento si presentano per l’utilizzo di materiali non idonei negli strumenti presenti nella catena di rifornimento, come le serbatoi di stoccaggio, manichette, condotte, distributori ecc. Per esempio, la qualità solvente del biocarburante può agire dilavando i sedimenti, le melme, la ruggine e le incrostazioni formatesi in un sistema di cisterne sotterranee utilizzate in precedenza per lo stoccaggio di carburanti tradizionali. Inoltre, le attrezzature per controllare le perdite possono difettare se non sono compatibili con il biocarburante immagazzinato. I metodi per prevenire tali sversamenti comprendono l’utilizzo di materiali compatibili e variazioni nelle pratiche di gestione.

Una volta che è avvenuto il rilascio nell’ambiente, le strategie di risposta a breve termine generalmente si concentrano sul contenimento e il recupero del biocarburante sversato, l’eliminazione di ogni pericolo immediato e per evitare il trasporto verso recettori sensibili come corsi d’acqua, pozzetti stradali e reti fognarie. Se non è contenuto bene, il destino e trasporto del biocarburante dipende molto dalle condizioni del sito, dallo scenario di rilascio e dalla frazione di biocarburante presente. Tuttavia, alcune proprietà base del biocarburante, comprendenti proprietà chimico-fisiche, biodegradazione e interazione con altri potenziali contaminanti – possono fornire informazioni sul loro destino e trasporto, impatti potenziali con l’ambiente e quindi sulla loro mobilità nelle varie situazioni ambientali.

Le proprietà fisiche dei carburanti, come il peso specifico e la viscosità, possono avere un ruolo nel definire l’estensione dell’impatto nel suolo e nelle acque. Le proprietà chimiche possono influenzare in modo rilevante la persistenza dei carburanti volatili nel suolo e nelle acque superficiali. Per esempio, i carburanti con valori alti della costante della legge di Henry tendono a passare facilmente dalla fase acquosa a quella gassosa (gas del suolo, atmosfera). I componenti idrofili del carburante sono dissolti nella fase acquosa e trasportati a una velocità inferiore ma confrontabile a quella del flusso delle acque sotterranee. Al contrario, i componenti idrofobici del carburante (es. benzene) si ripartiscono preferibilmente nei materiali organici con cui hanno maggiore affinità e sono trasportati a velocità molto inferiori a quella dell’acqua.

I tassi di biodegradazione sono influenzati da molti fattori, come la concentrazione dei contaminanti, la complessità della struttura chimica, la presenza di microorganismi e la biodisponibilità. I biocarburanti, come biodiesel, etanolo, butanolo, hanno strutture semplici e sono subito biodegradabili sia in condizioni aerobiche sia anaerobiche (Corseuil e al. 1998; Lovanh, e al. 2002; Feris e al. 2008).

La biodegradazione rapida e diffusa dei biocarburanti nel suolo e nelle acque sotterranee ha implicazioni sugli aspetti geochimici e biologici delle matrici ambientali coinvolte (es. la stimolazione alla crescita di microrganismi, aumento della domanda di ossigeno e produzione di biomassa/essudati, metano o altri prodotti secondari)

Il metano può essere prodotto nei siti con carburanti petroliferi, ma le quantità sono spesso piccole e la quantità che si viene a trovare nel gas del suolo degrada rapidamente. Al contrario, i biocarburanti e loro miscele hanno il potenziale per produrre metano in modo significativo a causa della loro natura biodegradabile, anche se il gas può non essere rilevato per mesi dopo il rilascio. L'accumulo di metano può rappresentare una potenziale situazione di alto rischio in certi scenari e può richiedere misure di mitigazione di emergenza oppure l'utilizzo di controlli tecnici (ITRC 2007a). Il metano può essere considerato come il principale fattore di rischio durante un'indagine per sversamento di biocarburante e richiede un'ulteriore caratterizzazione del sito e un monitoraggio a lungo termine per valutarne la presenza dovuta anche a neo formazione. I modelli concettuali riguardanti un sito con rilascio di biocarburante dovrebbero quindi considerare l'accumulo potenziale di metano e i percorsi di migrazione di questo gas (Jewell e Wilson 2011). Inoltre, si dovrebbe anche prendere in esame una valutazione della potenziale rimobilizzazione di una contaminazione precedente dovuta all'effetto di cosolvenza del biocarburante rilasciato.

La caratterizzazione di un sito in seguito al rilascio di un biocarburante può comprendere il monitoraggio di alcuni parametri come il metano e i suoi precursori, contaminanti specifici e il potenziale consumo di ossigeno disciolto nell'acqua superficiale. Le proprietà fisiche del biocarburante possono richiedere alcuni cambiamenti nel progetto d'indagine del sito, come l'uso di filtri più corti o a maglia metallica per il monitoraggio di falde acquifere e l'uso di materiali compatibili per le attrezzature, campionamenti per parametri ulteriori e l'uso di attrezzature aggiuntive per esaminare il terreno.

Una volta fatta la caratterizzazione, lo sviluppo di una strategia di risposta a lungo termine in seguito ad uno sversamento richiede l'esame di alcuni fattori come il tipo di biocarburante, estensione e ampiezza del rilascio, concentrazioni limite applicabili e il modello concettuale preliminare. Un approccio risk-based per la bonifica può essere seguito da risposte su misura per le specifiche condizioni e rischi del sito, come previsto dalle politiche statali. Queste strategie a lungo termine possono includere le strategie seguenti: attenuazione naturale monitorata (MNA), e/o riduzione della sorgente del contaminante.

Per via della natura biodegradabile della maggior parte dei biocarburanti oggi utilizzati, la MNA può essere una strategia di bonifica appropriata. In alcuni scenari, l'accumulo di metano derivato dalla biodegradazione richiede un'attenzione speciale a causa del potenziale rischio di esplosione. Inoltre a causa del potenziale ritardo con cui può avvenire la produzione del metano, i monitoraggi a lungo termine e/o controlli tecnici dovrebbero essere presi in considerazione come parte della strategia di gestione del sito.

In alcuni casi, è opportuno eseguire la bonifica come parte della strategia di risposta. Esistono soltanto pochi casi studio che riguardano bonifiche per biocarburanti. Negli USA, il team Biofuels dell'ITRC ha condotto un'analisi dettagliata sulle tecnologie di bonifica utilizzate o probabilmente impiegate quando il contaminante principale è il biocarburante o un suo prodotto di degradazione. Queste tecnologie sono state quindi prese in esame valutando la loro capacità di sfruttare le qualità fisiche, chimiche e biologiche del biocarburante per raggiungere gli obiettivi di bonifica. Per progetti di bonifica sito specifici, è stato sviluppato un procedimento di selezione e valutazione tecnica basata su considerazioni per valutare l'efficacia, la matrice e le proprietà fisiche, chimiche e biologiche del contaminante principale.

La risposta ai differenti scenari di rilascio, dalla risposta di emergenza alla gestione a lungo termine, differisce in parte dalle procedure standard utilizzate per i rilasci di idrocarburi. A causa delle diverse proprietà biologiche, fisiche e chimiche dei biocarburanti, le cause del rilascio, il destino e trasporto nell'ambiente varia abbondantemente, con effetti sul piano di caratterizzazione e sulle strategie di risposta a lungo termine. Queste differenze fanno comprendere le diversità tra i biocarburanti e i carburanti petroliferi, offrendo uno schema di lavoro non solo per i biocombustibili attualmente sul mercato ma anche per quelli emergenti.



1 INTRODUZIONE

I problemi ambientali connessi ai rilasci di carburanti convenzionali sono stati oggetto di numerosi studi [ref. Bibl.]. L'introduzione di nuovi carburanti fa sorgere problematiche nella comprensione del loro impatto potenziale con l'ambiente. Per esempio, il MTBE è stato miscelato alla benzina negli USA già nel 1979, utilizzato prima per potenziare gli ottani e poi come un ossigenato. Il volume di MTBE prodotto e miscelato con benzina è aumentato negli anni e gli impatti dei rilasci di miscele benzina-MTBE da serbatoi sotterranei, sversamenti superficiali e altre fonti d'inquinamento hanno provocato effetti non previsti sulle falde acquifere (ITRC 2005).

I biocarburanti sono una categoria relativamente nuova di carburanti per veicoli da trasporto la cui produzione e consumo sono cresciuti recentemente e in previsione continueranno a crescere. Rilasci di biocarburante nell'ambiente sono avvenuti e possono potenzialmente aumentare di frequenza poiché la loro produzione e consumo cresce continuamente. Poiché le loro proprietà fisiche, chimiche e biologiche differiscono da quelle dei carburanti convenzionali, gli scenari di rilascio, gli impatti sull'ambiente e la bonifica si differenziano per alcuni aspetti. Negli USA, preparate sono già state pubblicate linee guida tecniche e normative per affrontare le problematiche relative agli sversamenti di biocarburante [es. ITRC] anche utilizzando un approccio di valutazione multimatrice. Le valutazioni sono utilizzate per valutare gli impatti sulla salute umana e sull'ambiente dei contaminanti presi in esame all'interno di una certa miscela o additivo e per stabilire come loro possano interagire con la flora, fauna e le risorse naturali nelle diverse matrici (aria, acqua, suolo).

1.1 Definizione dei termini chiave

Il termine "biocarburante" si riferisce a combustibili liquidi e a miscele prodotte da biomasse come prodotti di base rinnovabili utilizzati come carburanti alternativi o addizionali per motori a combustione interna. Inoltre, "la miscela di biocarburante" descrive un biocarburante che è stato miscelato con carburante petrolifero.

In USA si sono adottate diverse definizioni di "biocarburante". L'EIA (Energy Information Administration) definisce biocarburante "*i combustibili liquidi e componenti di miscela prodotti da biomasse come prodotti di base, utilizzati principalmente per il trasporto*" (EIA 2010). Altre normative statali definiscono il biocarburante in base alla percentuale nella miscela. Per esempio, in alcuni stati le miscele con il 10% di etanolo (E10) sono definite biocarburanti, in altri le miscele devono avere percentuali maggiori fino a considerare il biodiesel come biocarburante solo con una percentuale del 100% (B100).

I biocarburanti sono considerati un sottoinsieme dei carburanti "rinnovabili". I biocarburanti presi in esame attualmente in uso o che potrebbero essere usati in un futuro prossimo sono alcoli, come etanolo e biobutanolo e biodiesel.

Vi sono biocarburanti che non sono diffusi come carburanti da trasporto, come ad esempio:

- Alcuni alcoli come il propanolo.
- Eteri - eteri alchilici (ETBE) derivati da alcoli prodotti biologicamente.
- Metano – prodotto biologicamente nelle discariche, letamiere ecc.; può essere liquefatto e/o compresso e usato direttamente in motori a combustione interna o lavorato per ottenere altri biocarburanti e additivi.
- Combustibile da biomassa (BTL) – benzina rinnovabile o diesel prodotto attraverso la gassificazione della biomassa a base carbone in bio-oil e/o syngas, seguito dalla conversione del bio-oil o syngas in biocarburante e chimicamente indistinguibile dai carburanti petroliferi.
- Altri carburanti che comprendono il 2,5 dimetil furano (DMF), dimetoximetano (DMM) e una serie di altri bioprodotto che possono essere usati direttamente e/o miscelati con carburanti petroliferi.

I termini che sono utilizzati quando si parla di biocarburanti, sono i seguenti:

- Additivi: *forniscono o migliorano le varie caratteristiche prestazionali dei motori, oppure servono per minimizzare i problemi di gestione e dello stoccaggio del combustibile* (ASTM 2009.)
- Carburanti alternativi: negli USA, EIA definisce carburanti alternativi "*i carburanti non petroliferi che sono affidabili come fonte energetica e che portano benefici all'ambiente*". Il

termine non include alcoli o altre porzioni miscelate di carburanti petroliferi usati come ossigenati, esempio MTBE, ETBE, altri eteri e la porzione di etanolo al 10% in E10.

- Diesel da biomassa: carburante rinnovabile cioè un biodiesel come definito nell'Energy Policy Act del 1992, che secondo USEPA è *un sostituto del diesel prodotto da risorse rinnovabili non petrolifere e che risponde ai requisiti per i carburanti e loro additivi stabiliti da USEPA nella Sez.7545 del Clean Air Act.*
- Biocarburanti cellulósici: *qualsiasi carburante rinnovabile, non necessariamente etanolo, derivato da cellulosa, emicellulosa o lignina, la cui origine deve derivare da biomassa rinnovabile.*
- Benzina convenzionale: *una miscela di composti, chiamati "idrocarburi", raffinati da petrolio greggio, con aggiunta di additivi per migliorarne la stabilità, controllare la formazione di depositi nei motori e modificare altre caratteristiche. Può anche contenere ossigenati come il MTBE e l'etanolo per aumentare gli ottani.*
- Carburante fossile: *un termine generale per idrocarburi che può essere usato per diverse tipologie di carburante: principalmente petrolio, gas naturale e carbon fossile (Batesw e Jackson 1987.)*
- Benzina naturale: *un gas liquido naturale con pressione di vapore intermedia tra gas petrolifero liquefatto e condensato. Questa miscela liquida d'idrocarburi è portata a condizioni di pressione e temperatura standard ed è molto più volatile e instabile della benzina in commercio.*
- Ossigenati: *un composto senza ceneri contenente ossigeno, come alcol o etere, che può essere usato come carburante o additivo di carburante (ASTM 2009).*
- Petrolio (dal greco, "olio di roccia"):- *un naturale idrocarburo liquido complesso che dopo la distillazione e l'eliminazione delle impurità produce una gamma di carburanti combustibili, composti chimici e lubrificanti. E' anche usato come termine generale per tutti gli idrocarburi di origine naturale, sia gassosi, liquidi o solidi (Bates e Jackson 1987).*

1.2 Descrizione dei biocarburanti

Attualmente, i due biocarburanti più ampiamente utilizzati sono l'etanolo/ miscele di etanolo e biodiesel/ miscele di biodiesel. I biocarburanti sono il soggetto di diversi laboratori di ricerca e sviluppo di diverse società. Nuovi biocarburanti possono diventare disponibili in commercio in un prossimo futuro.

1.2.1 Etanolo e sue miscele

L'etanolo (anche definito alcol etilico, o C_2H_5OH) è prodotto dalla fermentazione dello zucchero derivato da varie materie prime mais, canna da zucchero, barbabietola e sorgo (Fig.1.1). In USA, è utilizzato quasi esclusivamente il mais.

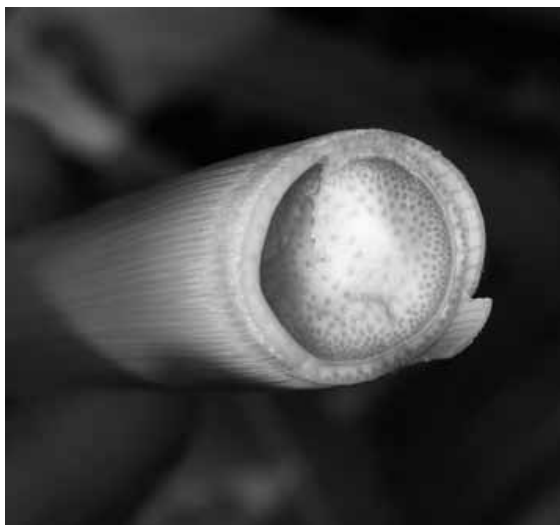
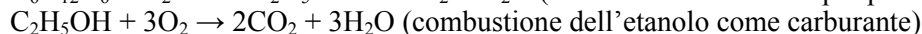
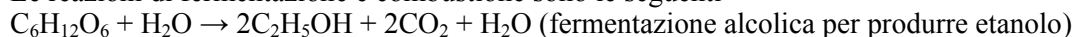


Figura 1.1 – Sezione trasversale di un culmo di sorgo zuccherino¹

¹ Fonte: "Sweethanol – Manuale introduttivo" AUTORE: (C.E.T.A. – Centro di ecologia teorica ed applicata)

Le reazioni di fermentazione e combustione sono le seguenti



Il documento ASTM D4806-11, suggerisce questa terminologia:

- Carburante etanolo: *etanolo con impurità comuni alla produzione come acqua ma non denaturanti.*
- Denaturante: *materiale aggiunto all'etanolo per renderlo non adatto all'uso alimentare.*
- Carburante etanolo denaturato (DFE) conosciuto anche come E95, *etanolo reso non adatto all'uso alimentare con aggiunta di 2%-5% di denaturanti idrocarburi.*

Alcune miscele di etanolo, come E10 ed E85, hanno la lettera "E" numerata che descrive la percentuale approssimativa di etanolo nel volume della miscela. E85 è stata determinata dagli standard ASTM e consiste del 70%/85% DFE e 30%/15% d'idrocarburi per unità di volume. In ogni caso gli standard ASTM sono stati rivisti per facilitare la miscelazione di miscele di etanolo stabilendo un nuovo minore contenuto di etanolo.

PRINCIPALI MISCELE DI ETANOLO		
<i>Carburante</i>	<i>Descrizione</i>	<i>Standard ASTM</i>
<i>E85</i>	<i>Nome commerciale che rappresenta un carburante alternativo che consiste in 70%-85 di DFE per unità di volume</i>	<i>Non ha standard ASTM</i>
<i>Miscela di carburante etanolo per veicoli a motore Flex</i>	<i>Carburante prodotto per veicoli terrestri a motore Flex con motori a scoppio contenenti 51%-83% di etanolo: si può definire "fuel-flex etanolo"</i>	<i>D5798-11</i>
<i>Miscela intermedie di etanolo</i>	<i>Miscela intermedie di DFE e benzina > E10 e < E51</i>	<i>Non ha standard ASTM</i>
<i>E10</i>	<i>Benzina con percentuale maggiore al 10% di DFE per volume</i>	<i>D4814-10 (standard per benzina)</i>

Tabella 1.1 - *Descrizione di miscele di etanolo e standard*

Negli USA, i produttori di etanolo come carburante distribuiscono il loro prodotto solo in forma denaturata a causa delle normative federali; quindi il DFE è un tipico bioetanolo greggio distribuito dal luogo di produzione al luogo di stoccaggio. I denaturanti tipici negli USA comprendono benzina, componenti della benzina e benzina senza piombo.

Nel luogo di stoccaggio, l'etanolo è miscelato con la benzina prima del trasporto verso la destinazione finale (distributori di benzina). In USA le miscele più usate in questo momento sono E10 ed E85. Le miscele E10 sono usate nei motori a combustione interna delle automobili più moderne e veicoli leggeri senza bisogno di modificare il motore o il sistema di alimentazione. In ogni caso, miscele più elevate possono essere utilizzate in speciali veicoli progettati, noti come veicoli a motore Flex. Miscele di bioetanolo possono contenere additivi come inattivatori di metalli, inibitori di corrosione, ossigenati e antiossidanti.

1.3 Biodiesel e miscele di biodiesel

Il biodiesel può essere definito come esteri di acidi grassi monoalchilici (FAME), oli trans esterificati derivati da oli vegetali o grassi animali, miscelati o utilizzati al posto di diesel convenzionali in conformità delle normative ASTM D6751 (ASTM 2011 a). Il termine FAME si riferisce in modo specifico agli esteri metilati. I termini "FAME" e "biodiesel" sono spesso intercambiabili poiché gli

esteri di acidi grassi metilici rappresentano il biodiesel più comune. Gli esteri di acidi grassi etilici sono un altro tipo di biodiesel, ma il FAME è la più comune forma di biodiesel prodotto.

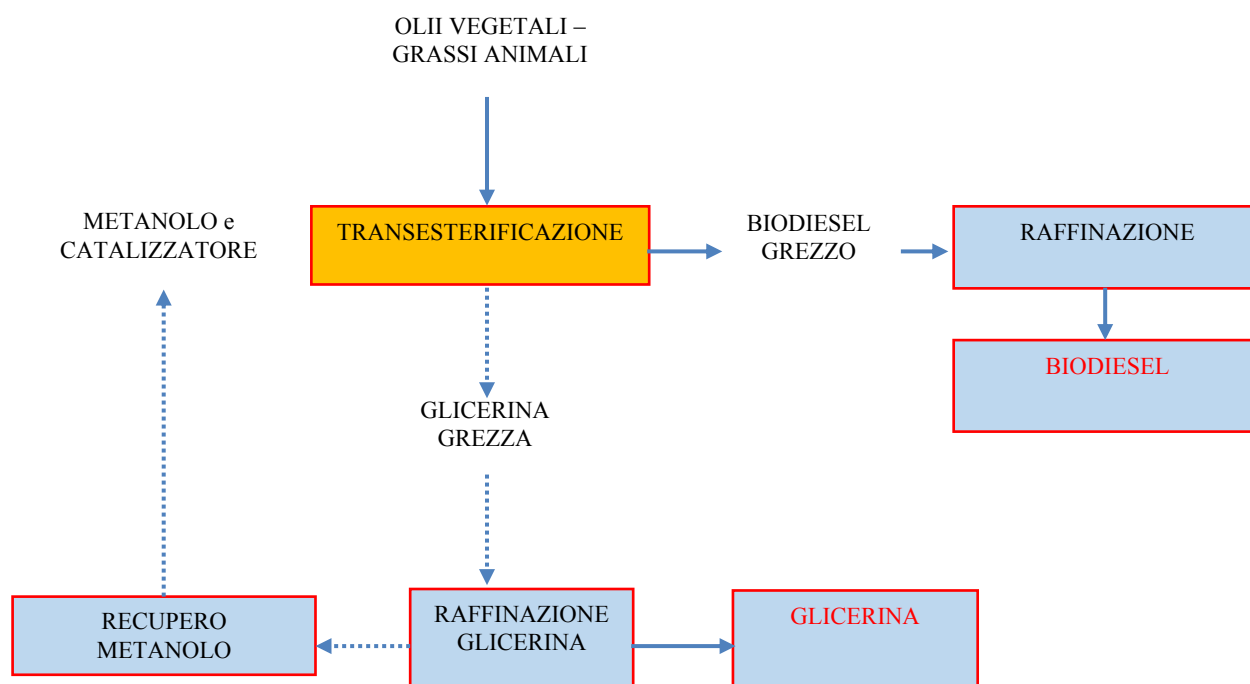


Figura 1.2 – Processo base di trans-esterificazione²

Il biodiesel è simile al diesel di petrolio e si può utilizzare per le stesse applicazioni, ma ha differenti caratteristiche chimiche, di gestione e di combustione. Le materie prime per il biodiesel sono derivate da olii vergini o rifiuti vegetali come soia, girasole, palma e olio di colza. Negli USA l'industria del biodiesel si basa quasi esclusivamente sull'olio di soia come materia prima, mentre altri paesi ne utilizzano altre: in Europa, olio di colza e in Indonesia, olio di palma. Le attuali ricerche sul biodiesel includono la produzione di olii derivati da colture non alimentari.

Il biodiesel e le miscele con biodiesel sono definite dalla lettera "B" numerata che designa la percentuale di biodiesel presente nel volume di una miscela. Il biodiesel può essere miscelato in qualsiasi rapporto con il diesel di petrolio. La seguente Tabella 1.2 offre esempi e standard per biodiesel e sue miscele.

PRINCIPALI MISCELE DI BIODIESEL		
<i>Carburante</i>	<i>Descrizione</i>	<i>ASTM</i>
<i>B100</i>	<i>Miscela di biodiesel greggio; registrato legalmente come un carburante e additivo di carburante con USEPA</i>	<i>D6751-11</i>
<i>>B20 a <B100</i>	<i>Miscela di distillato di petrolio e biodiesel che contiene tra 21% e 99% di biodiesel</i>	<i>Nessun standard adottato</i>
<i>>B5 a B20</i>	<i>Miscela di distillato petrolio e biodiesel che contiene tra 6% e 20% di biodiesel</i>	<i>D7467-10</i>
<i>fino al B5</i>	<i>Miscela fino a 5% di biodiesel sono considerate un componente fungibile di diesel convenzionale</i>	<i>D975 (lo stesso standard del Diesel petrolifero)</i>

Tabella 1.2 - Standard per biodiesel e sue miscele

² Fonte: "Biodiesel Handling and Use Guide" 2009 - National Renewable Energy Laboratory

Il B20 è usato principalmente per parchi macchine, che ricevono crediti d'imposta per l'uso di veicoli a carburante alternativo. Il B20 è anche disponibile per singoli consumatori con veicoli diesel. Il biodiesel richiede una varietà di additivi per affrontare problemi come instabilità ossidativa, contaminazione microbica, maggiore idrofilicità e aumento di emissioni di NOx. Questi additivi (come ad esempio Antiacqua carburante, Miglioratore cetano, Antigelo, Biocida antialghe, Pulitori sistema iniezione) creano un'ampia gamma di variazioni chimiche nella miscela di biodiesel o nel carburante finale.

1.4 Biocarburanti di prossima generazione

Gli attuali biocarburanti liquidi basati sulle coltivazioni di zucchero e amido (per l'etanolo) e coltivazioni di oli vegetali (per biodiesel) sono generalmente definiti biocarburanti di prima generazione. I biocarburanti di prossima generazione, conosciuti anche come biocarburanti avanzati, possono essere rappresentati dalle categorie seguenti:

- Gli attuali biocarburanti (etanolo e biodiesel) prodotti con nuovi metodi.
- Nuove molecole prodotte con metodi esistenti.
- Nuove molecole prodotte con nuovi metodi.

Ricerche fra i biocarburanti avanzati quelli con migliore prospettiva di diventare commercialmente disponibili in un prossimo futuro sono l'etanolo da cellulosa e il butanolo perché la ricerca sta sviluppando mezzi più efficienti per la loro produzione. Un certo numero d'impianti pilota sono già attivi o in fase di progettazione.



Figura 1.3 – Residui vegetali³

La biomassa da cellulosa può comprendere coltivazioni finalizzate alla produzione di biocarburanti (es. *Panicum virgatum*, *Miscanthus*, *Pennisetum* e altre colture con alta produzione di biomassa) o residui vegetali (stocchi di mais, cascami di canna da zucchero, scarti del legno e altro). L'etanolo può essere prodotto da biomassa cellulosa ma richiede una prima fase più complessa di saccarificazione che, attraverso enzimi, converte la lignina, cellulosa e/o emicellulosa in zuccheri. Una volta trasformati, i successivi processi di fermentazione e separazione seguono più da vicino la produzione tradizionale di etanolo derivato dal mais, sebbene si possano ancora trovare diverse impurità. Una volta trasformato in etanolo, le proprietà fisiche, chimiche e biologiche del prodotto finale derivato da

³ Fonte: internet, liberamente ripubblicabile (Licenza:CC0 Public Domain)

biomassa cellulosa sono indistinguibili dall'etanolo prodotto da zucchero o amido e quindi le indicazioni riguardanti l'etanolo si applicano anche per l'etanolo prodotto da cellulosa.

Allo stesso modo, il butanolo è un alcol che può essere prodotto convenzionalmente dalla fermentazione di zuccheri derivati da coltivazioni come il mais e la barbabietola da zucchero e da altre biomasse cellulosiche come falciature e residui vegetali. In ogni caso, soltanto tre dei quattro isomeri del butanolo (1-butanolo, 2-butanolo e isobutanolo) possono essere prodotti dalla fermentazione. Similmente all'etanolo, il biobutanolo può essere miscelato come un carburante ossigenato per uniformarsi alle direttive dell'USEPA Clean Air Act. Le proprietà fisiche, chimiche e biologiche del butanolo sono simili a quelle dell'etanolo; quindi le indicazioni riguardanti l'etanolo si applicano anche al butanolo.

1.5 Produzione di biocarburanti attuale e prevista

Negli Stati Uniti, il primo programma di Renewable Fuel Standard (RFS) è stato definito nel 2005 e prevedeva l'aumento della produzione di carburante rinnovabile da miscelare alla benzina fino a 7,5 miliardi di galloni per il 2012. Questa cifra è stata ulteriormente incrementata nel 2007, da nove miliardi di galloni nel 2008 a trentasei miliardi di galloni nel 2022. Quest'ultimo obiettivo di produzione di carburante rinnovabile può comprendere i quindici miliardi di galloni di biocarburanti tradizionali, mentre la differenza (almeno ventuno miliardi di galloni) deve essere composta da biocarburanti avanzati. Di questi ventuno miliardi di galloni, si richiede che almeno sedici miliardi di galloni sia prodotto da materie prime cellulosiche. Allo stato attuale i biocarburanti avanzati non sono prodotti commercialmente poiché ancora esistono problemi tecnici e logistici da superare.

Oltre agli Stati Uniti, alcuni paesi e l'Unione Europea hanno stabilito obiettivi vincolanti e non, nell'uso dei biocarburanti nel settore trasporti. Per esempio il Brasile ha richiesto l'uso dell'etanolo nella benzina sin dal 1976. Nel 2003, anche la Commissione Europea ha approvato la Direttiva 2003/30/EC, allo scopo di promuovere l'uso dei biocarburanti e di altri combustibili rinnovabili nel settore trasporti e di stabilire obiettivi non vincolanti per i biocarburanti. I crediti d'imposta per i biocarburanti sono comuni in tutto il mondo per promuovere l'uso dei biocombustibili (Kojima, e al. 2007).

1.5.1 Consumo di biocarburanti attuale e previsto

L'etanolo è il biocombustibile più utilizzato negli USA e nel mondo, soprattutto in Brasile, dove i veicoli sono alimentati sia con etanolo idrato sia con combustibile con miscela di etanolo (E20 o E25). Il biodiesel è molto meno usato negli USA ma, nell'Unione Europea, è il biocombustibile maggiormente diffuso (FAO 2008). Si prevede che il consumo di entrambi i combustibili cresca notevolmente nel futuro in tutto il mondo come mostrano le figure 1.4 e 1.5.

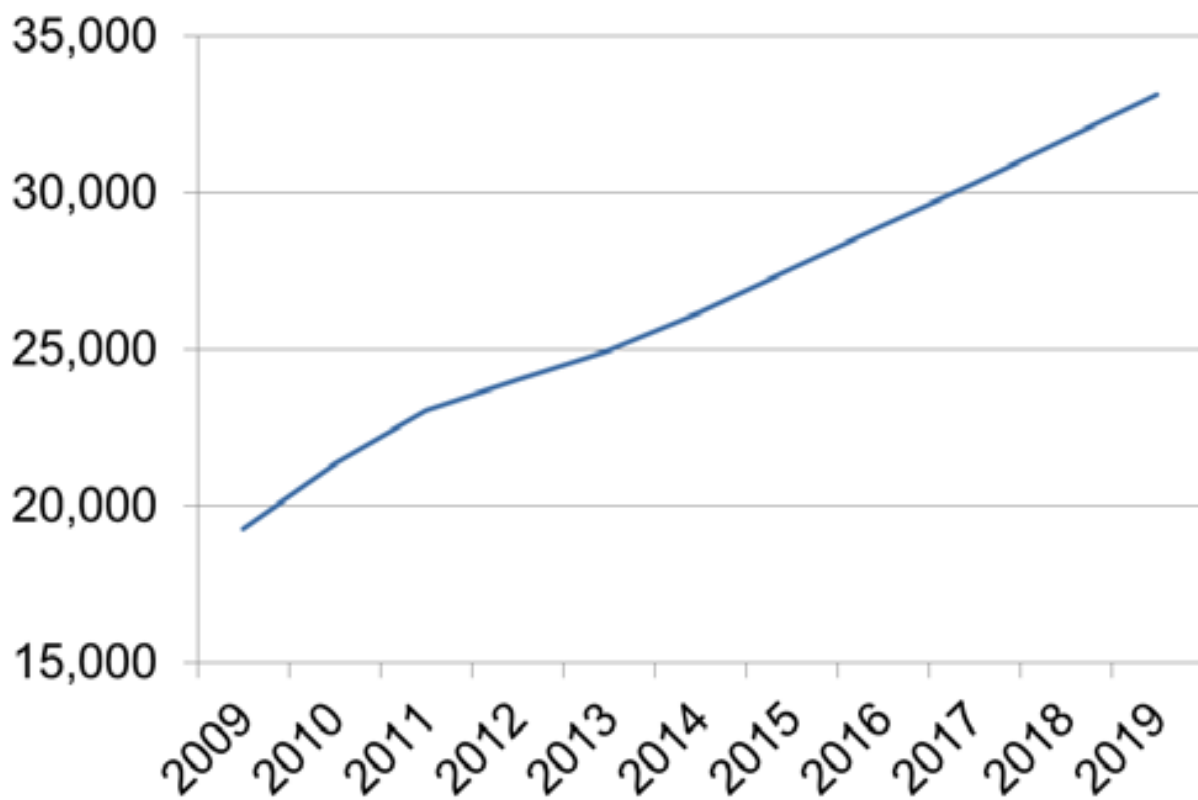


Figura 1.4 - Proiezioni sulla produzione mondiale di etanolo in milioni di galloni, 2009–2020⁴

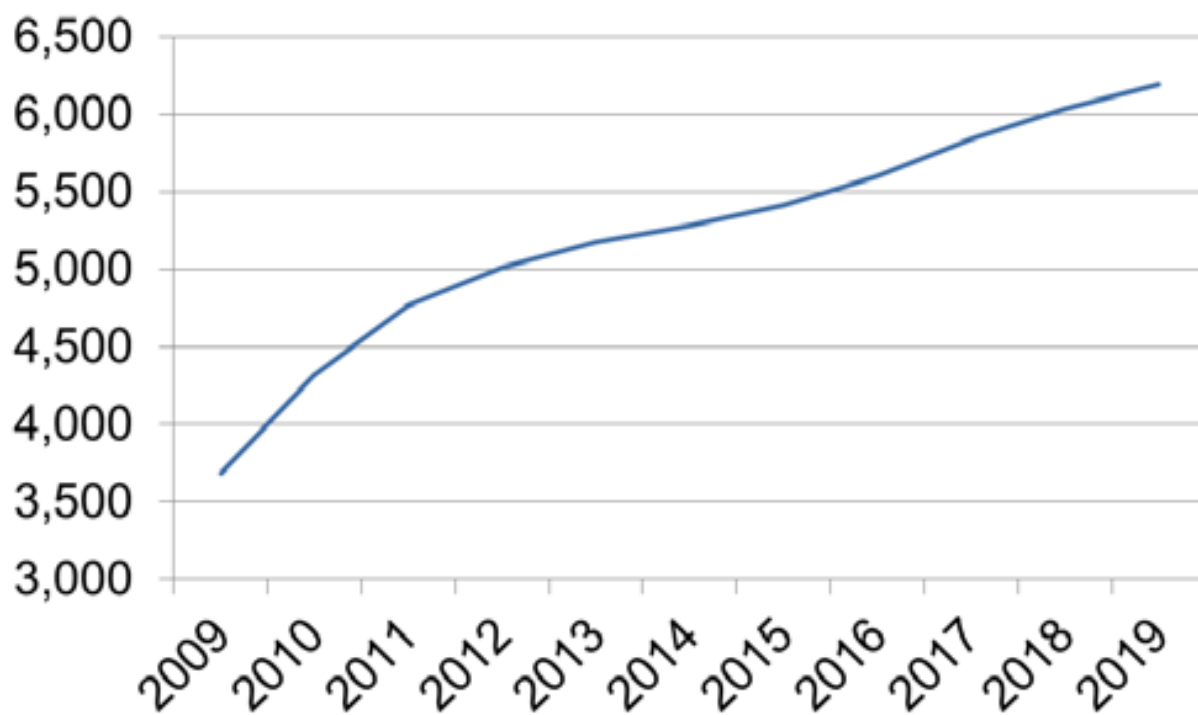


Figura 1.5 - Proiezioni sulla produzione mondiale di biodiesel in milioni di galloni, 2009–2019⁵

⁴ Fonte: FAPRI 2010 (milioni di galloni)

⁵ Fonte: FAPRI 2010 (milioni di galloni.)

1.6 Tossicità dei biocarburanti

Per valutare i rischi per la salute dell'uomo e per l'ambiente, che possono, manifestarsi a seguito di rilasci di biocarburante nell'ambiente, possono essere utilizzati i dati relativi alla tossicità chimica. Le informazioni sulla tossicità che riguardano i due biocombustibili più utilizzati (etanolo e biodiesel) sono disponibili ma quelli che si riferiscono ai biocarburanti di prossima generazione richiedono ulteriori ricerche. Gli additivi di biocarburante possono essere tossici, comunque molti di questi sono brevettati e i dati sulla loro tossicità non sono disponibili al pubblico.

La tossicità dell'etanolo è stata stabilita sulla base dell'esposizione per il suo uso come sostanza chimica industriale (UNEP 2004a). È stato scoperto che l'etanolo è un pericolo per la salute umana per dosi riguardanti il consumo di bevande alcoliche. Nell'ambiente, l'etanolo ha un basso profilo di pericolo grazie alla sua biodegradabilità e volatilità. I dati sulla tossicità in acqua indicano valori letali in novantasei ore con LC50 nell'ordine di 11.000-14.000 mg/L per i pesci e per gli invertebrati sopra i 1.000 mg/L.

I dati sulla tossicità cronica indicano valori di LC50 sopra 100 mg/L negli invertebrati marini e di acqua dolce (UNEP 2004a). I microorganismi mostrano una maggiore resistenza alla tossicità dell'etanolo ed è stata osservata inibizione alla presenza di etanolo ad alte concentrazioni con valori che vanno da 6%-10% (vol/vol) [da 60 g/L a 100 g/L] (Heipieper e al. 1994; Nelson, e al. 2010). Comunque, a livelli di non tossicità, l'etanolo può stimolare una rapida crescita di microorganismi che provocano il deperimento dell'ossigeno disciolto nelle acque superficiali e conducono a potenziali impatti nocivi per gli habitat acquatici.

La tossicità del biodiesel è ancora oggetto di ricerca. Il biodiesel (B100, senza additivi) ha una tossicità sui mammiferi molto bassa con valori LD50 maggiori di 5000 mg/kg quando è somministrata ai ratti per via orale (Peterson e al. 2005). È dimostrato che il biodiesel è meno tossico del diesel per i microorganismi del suolo, è tossico a concentrazioni superiori al 12% in peso paragonato al carburante diesel, il quale mostra proprietà tossiche a concentrazioni più alte del 3% in peso (Lapinskiene, e al. 2006). Recenti indagini sperimentali per il biodiesel condotte in California hanno compreso una serie di test sulla tossicità in acqua fatti su sette tipi di carburanti (Ginn e al. 2010), che sono: biodiesel puro (B100) derivato da due materie prime, miscele B20 da due materie prime, le miscele B20 con un additivo antiossidante e un diesel a basso tenore di zolfo usato come riferimento. Questi test portavano alle seguenti conclusioni:

- I materiali esaminati di biodiesel senza additivo antiossidante (biodiesel puro [B100] e le loro miscele B20) non hanno evidenziato tossicità rilevabile in alcune specie (mysida e cavedani) ma hanno causato tossicità in altre (crescita di alghe, sopravvivenza della pulce d'acqua e/o la riproduzione e lo sviluppo della conchiglia dell'abalone).
- Le miscele di biodiesel hanno mostrato un certo aumento di tossicità nei gruppi di specie esaminate paragonate al diesel a basso tenore di zolfo.
- Le miscele di biodiesel con un additivo antiossidante hanno mostrato un aumento di tossicità per un piccolo gruppo di specie esaminate rispetto a quelle senza additivo

2 DESTINO E TRASPORTO DI BIOCARBURANTI NELL'AMBIENTE

2.1 Introduzione

I biocarburanti, come il biodiesel in B20 o etanolo in E85, hanno proprietà chimiche con differenze rilevanti da quelle dei carburanti petroliferi tradizionali e il comportamento ambientale di questi prodotti è differente in caso di rilascio nell'ambiente. E' importante quindi fare un paragone tra le diverse proprietà e implicazioni nella valutazione del destino e trasporto dei biocarburanti.

E' noto il modello concettuale di un rilascio d'idrocarburi petroliferi nel sottosuolo. La maggior parte migra verticalmente dal punto di sversamento, una parte rimane intrappolata nella zona insatura, mentre alcune componenti si ripartiscono in varie matrici ambientali. Secondo lo scenario del rilascio (volume totale di sversamento, caratteristiche geologiche, ecc.), gli idrocarburi petroliferi possono muoversi verso la falda e propagarsi lateralmente con migrazione verticale, in particolare se è presente LNAPL⁶. Dopo un certo periodo seguente al rilascio, la frazione di LNAPL cessa di diffondersi lateralmente e il plume si stabilizza. Entro i suoi confini, il LNAPL può muoversi e ridistribuirsi con le fluttuazioni del livello freatico (ITRC 2009; Huntley e al. 2002). La Figura 2.1 presenta un modello concettuale che illustra la migrazione del LNAPL e il frazionamento delle componenti dei carburanti di matrice petrolifera nell'ambiente lungo il percorso di migrazione.

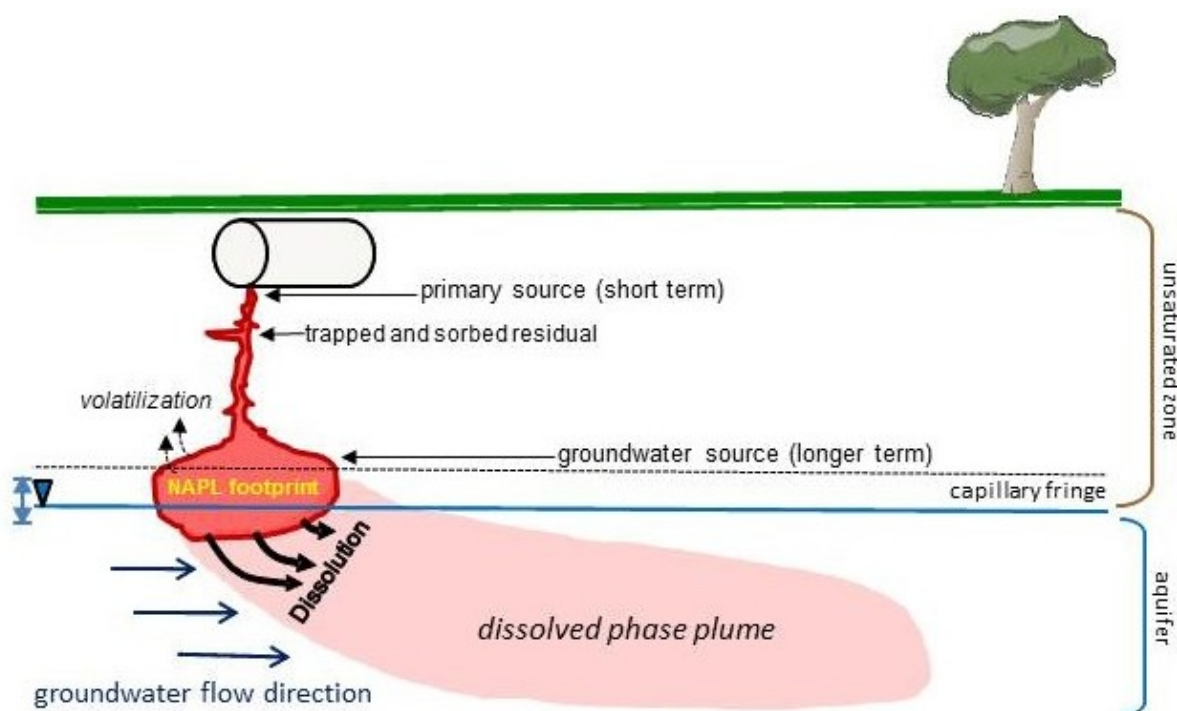


Figura 2.1 - Modello concettuale di un rilascio da serbatoio sotterraneo nel suolo e nell'acquifero⁷

Il destino e il trasporto del biocarburante nell'ambiente dipendono molto dalle condizioni del sito, dal volume e dalla frazione di biocarburante presente nei carburanti sversati.

Tuttavia, alcune proprietà intrinseche dei biocarburanti possono fornire indicazioni sul destino, trasporto e sul loro impatto negativo sull'ambiente. Queste comprendono le proprietà fisico-chimiche, il potenziale di biodegradazione e l'interazione con altri contaminanti.

Le valutazioni sul destino e trasporto del biocarburante forniscono indicazioni sulla mobilità, attenuazione e interazioni chimiche nell'ambiente, ma non contengono una valutazione dei rischi in

⁶ LNAPL: liquido in fase separata leggera non acquosa

⁷ Fonte: "Biofuels: Release Prevention, Environmental Behavior, and Remediation" - I.T.R.C (Interstate Technology & Regulatory Council)

senso stretto. Le valutazioni di rischi potenziali per l'ambiente comportano accertamenti sulla tossicità, percorsi attivi e l'identificazione dei recettori. Nello sviluppo del modello concettuale del sito, le valutazioni sul destino e trasporto sono formulate insieme alle valutazioni di rischio (ASTM 2010a, ITRC 2008b).

2.2 Proprietà fisiche e chimiche dei biocarburanti

Le proprietà fisiche e chimiche delle componenti del biocarburante forniscono indicazioni sulla loro mobilità nei diversi comparti ambientali. La fase di trasferimento dipende dal contatto e frazionamento tra le diverse matrici (aria, acqua, suolo). Le componenti del carburante con alte pressioni di vapore tendono a evaporare rapidamente nell'atmosfera. La pressione di vapore e la costante della Legge di Henry influenzano in modo significativo la persistenza dei carburanti volatili nelle acque sotterranee e superficiali.

I carburanti con alto valore della costante della Legge di Henry tendono a frazionarsi facilmente passando dalla fase acquosa all'atmosfera. Inoltre, le componenti più idrofile del carburante ad alta solubilità acquosa e basso adsorbimento (es. etanolo) si dissolvono nella fase acquosa e sono trasportati con velocità simili a quelle dell'acqua stessa. Al contrario, i componenti idrofobici del carburante (es. benzene) si partiscono preferibilmente sul materiale organico e sono trasportati a una velocità molto minore di quella dell'acqua. Le proprietà fisiche del carburante, come il peso specifico e la viscosità, possono avere un ruolo nel determinare l'entità dell'impatto sul suolo e sulle acque.

La tabella 2.1 elenca alcune proprietà fisiche e chimiche e il potenziale di biodegradazione dei biocarburanti presi in esame paragonate con quelle di benzene e gasolio. Essa riporta anche le possibili implicazioni sul destino e trasporto dei biocarburanti

2.3 Biodegradazione

2.3.1 Biodegradazione di biocarburanti

La capacità di un composto di essere degradato biologicamente dipende da vari fattori quali, ad esempio: la concentrazione, la complessità della struttura chimica, la presenza di accettori di elettroni nell'ambiente, la biodisponibilità. Caratteristiche della struttura chimica che possono influire negativamente sui tassi di degradazione biologica comprendono la ramificazione, il grado di saturazione e l'alta idrofobicità. (Watts 1996). La maggior parte degli idrocarburi presenti nei carburanti tradizionali è caratterizzata da queste proprietà, mentre i biocarburanti, come i FAME⁸, etanolo e butanolo, hanno strutture semplici e sono subito biodegradabili sia in condizioni aerobiche sia anaerobiche. (Corseuil e al. 1998; Lovanh e al. 2002; Feris e al. 2008). (Tabella.2.1). Quindi, concentrazioni diluite di biocarburanti nella falda mostrano pennacchi d'inquinamento più piccoli e di minore longevità rispetto a quelli dei carburanti tradizionali.

2.3.2 Effetti secondari derivanti dalla biodegradazione di biocarburanti

La biodegradazione abbastanza rapida e diffusa dei biocarburanti nel suolo e nell'acquifero provoca cambiamenti agli ambienti biologici e geochimici. Nei successivi paragrafi, sono prese in esame la stimolazione dei microrganismi, la presenza di accettori di elettroni e la produzione di biomassa e metano.

2.3.2.1 Stimolazione microbica

Rispetto agli idrocarburi petroliferi, a parità di concentrazione in acqua, i biocarburanti come etanolo, butanolo e biodiesel si degradano molto più rapidamente attraverso i processi microbici. Alte concentrazioni di etanolo possono inibire la biodegradazione, con livelli inibitori segnalati da studi sul microcosmo, che vanno dal 6% al 10% (vol/vol) (Ingram e al. 1984; Heipieper e al. 1994; Nelson e al. 2010). Una volta che queste concentrazioni di biocarburante si diluiscono fino ad arrivare a livelli

⁸ FAME: Fatty Acid methyl Ester, estere metilico di acidi grassi

inferiori, questi vengono metabolizzati, anche se fattori come la limitazione di nutrienti o di accettori idonei di elettroni e l'inibizione termodinamica, che risultano dalla costruzione di alcuni metaboliti (Corseuil e al. 2011a), possono influenzare l'efficienza e il successivo tasso di decadimento biologico dei biocarburanti. Questi effetti possono causare un ritardo nella produzione di metano in un tempo variabile, da mesi ad anni, dopo lo sversamento.

PROPRIETA' BIOCARBURANTI							
	Densità (g/cm³)	Solubilità acquosa (25°C,mg/L)	Costante secondo la legge di Henry,H (adimensionale)	Log Kow⁹	Pressione di vapore a 25°C (mm Hg)	Potenziale di biodegradazione	Implicazioni
ETANOLO	0.79	Infinita	2.1E-4 a 2.6E-4	-0.16 a -0.31	59	Aerobico: giorni-settimane, Anaerobico: settimane-mesi	Si scompone rapidamente in acqua e si diluisce secondo la disponibilità di acqua. Si biodegrada rapidamente.
BUTANOLO	0.81	7.4E+4 a 8.7E+4	3.7E-4 a 5.0E-4	0.83 a 0.88	0.42 a 11.8	Aerobico: giorni-settimane; Anaerobico: settimane-mesi	Bassa volatilizzazione dalla fase acqua. Si biodegrada rapidamente.
BENZENE	0.88	1.8E+3	0.22	2.13	75	Aerobico: settimane-mesi, Anaerobico: anni	Si scompone rapidamente nella fase vapore dal liquido in fase non acquosa e dalla fase acquosa.
BIODIESEL (FAMES)	0.84 - 0.90	1.2E-3 a 2.1E-2	6.4E-3 a 1.3	6.29 a 8.35	8.63E-6 - 3.74E-4	Aerobico:giorni-settimane, Anaerobico: settimane-mesi	Bassa mobilità nel suolo/sedimento. Bassa volatilizzazione dagli sversamenti superficiali. Biodegradazione rapida.
DIESEL	0.87 - 0.95	5.0	2.4E-3 - 3.0E+2	3.3 - 7.06	2.12 - 26.4	Aerobico: settimane-mesi, Anaerobico:anni	Moderata volatilità dalla fase acquosa. Bassa mobilità nel suolo/sedimento.

Tabella 2.1 - Confronto delle proprietà chimico-fisiche di alcuni componenti di carburanti

⁹ Kow: coefficiente di partizione ottanolo-acqua, che rappresenta il grado entro cui una sostanza organica si dissolve nell'acqua vs un solvente organico

La degradazione microbica dei componenti del biocarburante può risultare in una completa mineralizzazione a metano o anidride carbonica. Questo processo è complesso e coinvolge l'interazione di alcuni gruppi di differenti batteri (Schink 1997) che possono creare metaboliti diversi come gli acidi grassi volatili (VFA) che comprendono acetato, propinato, butirrato e lattato (Madigan e al. 2006). Ad esempio, in Figura 2.2 è rappresentato uno schema che mostra la fermentazione anaerobica dell'etanolo e i possibili prodotti della degradazione. Poiché dipende dalla capacità di tamponamento dell'acquifero, la produzione dei VFA può potenzialmente abbassare il pH. L'attività microbica può essere inibita quando il pH è < 6 (Madigan e al. 2006).

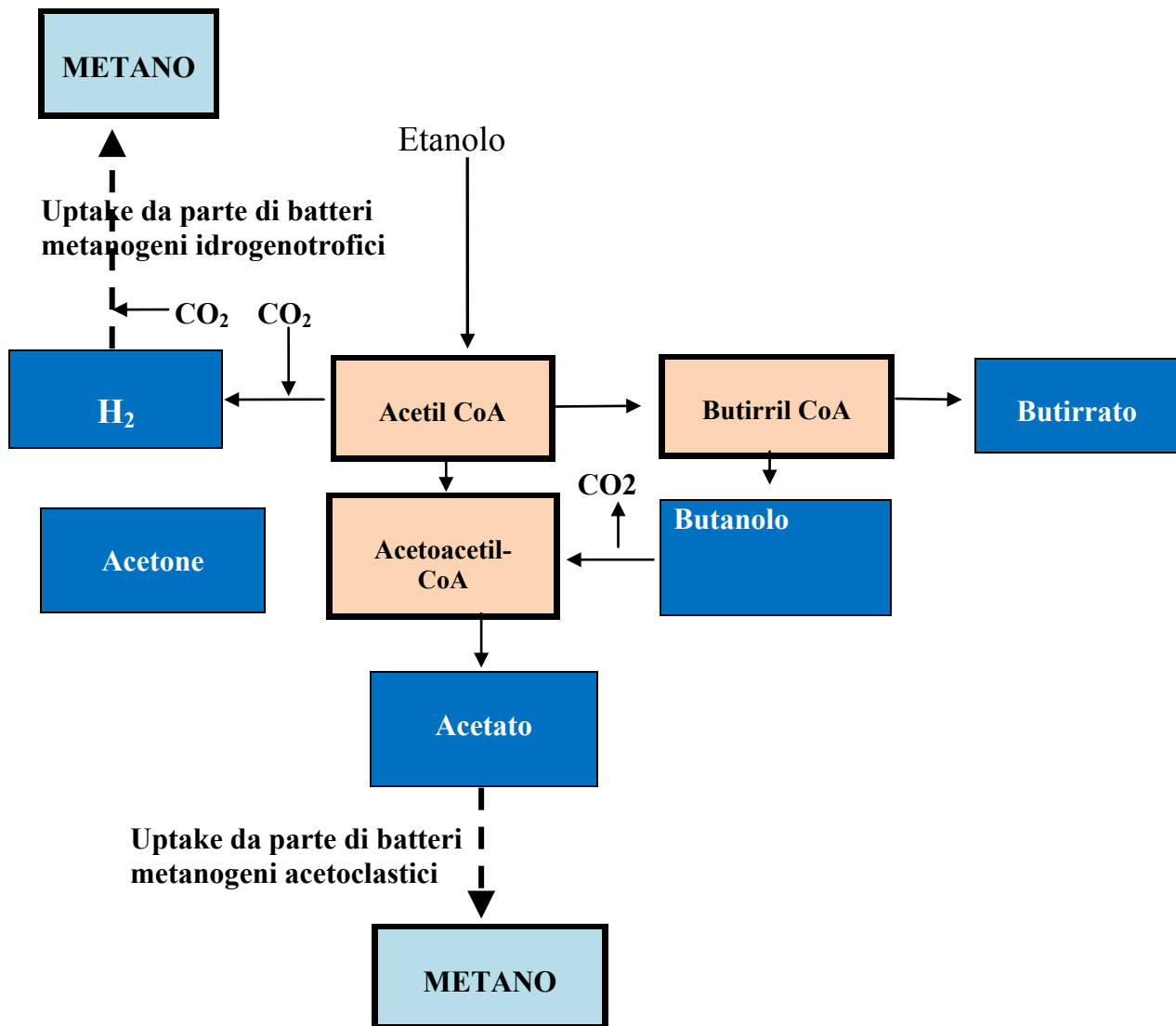


Figura 2.2 - Vie primarie della fermentazione anaerobica dell'etanolo. ¹⁰Le caselle rosa indicano i gradi di reazione dell'enzima mediato. La linea continua e sfumatura blu indicano i prodotti dominanti della fermentazione. Le frecce tratteggiate e il colore celeste rappresentano i processi secondari derivati da altri organismi. Non tutti i passaggi sono riportati nei percorsi metabolici e i metaboliti dominanti possono avere un'ulteriore degradazione attraverso un processo secondario

2.3.2.2 Richiesta di ossigeno biochimico

Il rilascio sul suolo o in acqua di un biocarburante facilmente degradabile causa un rapido consumo di ossigeno. Ciò può essere particolarmente nocivo nelle acque superficiali, dove bassi livelli di ossigeno possono influire sfavorevolmente sulle comunità biologiche. L'impatto sul sistema di un carburante molto biodegradabile dipende molto dalla capacità dell'acqua ricevente di diluire il carico. Negli

¹⁰ Fonte: Madigan e al. 2006

scenari di rilascio dove un biocarburante altamente solubile e biodegradabile raggiunge l'acquifero, la sua rapida biodegradazione formano e sostiene delle condizioni anaerobiche.

In queste condizioni, altri componenti come il nitrato, ferro, solfato e anidride carbonica servono da accettori di elettroni. I metaboliti della biodegradazione del biocarburante possono esercitare la loro domanda di ossigeno, come il metano dalla biodegradazione dell'etanolo. In prossimità delle zone di sorgente, quest'ulteriore richiesta di ossigeno può ridurre i tassi di bio-attenuazione degli idrocarburi petroliferi in ambienti saturi e insaturi, che possono potenzialmente permettere ai vapori idrocarburi di migrare ulteriormente, sia in modo orizzontale che verticale. (Jewel e al. 2011).

2.3.2.3 Produzione di biomasse ed essudati

Dove i biocarburanti sono metabolizzati rapidamente da organismi aerobici e anaerobici, i rilasci di etanolo in un acquifero poco profondo possono produrre limi di colore scuro contenenti essudati microbici vicino alla falda. (Ghose e al. 1985, Constantin e al. 1997, Khan e al. 2003). Questi limi sono stati notati nei carotaggi in seguito a rilasci di DFE (Etanolo denaturato) e possono incapsulare alte concentrazioni di etanolo nei margini capillari, conservandoli per parecchi anni. (Spalding e al. 2011). La presenza di biomassa indica un'alta densità di organismi in crescita nella zona di sorgente, portando probabilmente a un ridotto trasporto di etanolo e prodotti di degradazione nella falda.

2.3.2.4 Produzione di metano

La degradazione biologica dei biocarburanti produce composti come acetato e idrogeno che sono utilizzati da batteri metanogeni per produrre metano in condizioni anaerobiche (Schink 1997). Il metano può essere prodotto in siti petroliferi e presentare rischio di esplosione in caso di sversamenti cospicui in particolari scenari. Tuttavia, per la maggior parte dei siti petroliferi, i tassi di biodegradazione non sono sufficienti per generare vapori di metano in percentuali tali da non essere rapidamente attenuati oltre la zona di sorgente. Per contro, i biocarburanti e le miscele di biocarburanti hanno il potenziale per produrre quantità significativamente maggiori di metano rispetto ai rilasci d'idrocarburi petroliferi, ciò è dovuto alla natura biodegradabile del biocarburante. La degradazione biologica sia del biodiesel sia dell'etanolo nella falda può produrre quantità significative di metano disciolto, come evidenziato in studi di laboratorio e sul campo (Buscheck e al. 2011; Ma e al. 2011; Nelson e al. 2010; Feris e al. 2008; Mackey e al. 2006;).

Come già discusso nel paragrafo 2.2.2.1., il metano può presentarsi dopo mesi e anni dal momento dello sversamento del biocarburante ed è stato osservato nei siti di rilascio di etanolo (Spalding e al. 2011). Inoltre la produzione di metano può continuare per anni dopo la scomparsa apparente della sorgente del biocarburante dalla falda. E' necessario un monitoraggio a lungo termine per valutare la produzione potenziale di metano e la sua persistenza.

Le concentrazioni all'equilibrio di metano nella fase gassosa dei pori del suolo sono strettamente dipendenti dalle temperature medie della falda, in presenza di temperature più' elevate il potenziale di metano presente nel gas del suolo è maggiore (Figura 2.3).

La costante della legge di Henry (H), per un composto volatile, è data dal rapporto fra la pressione di vapore e la concentrazione in acqua. Poiché la pressione di vapore aumenta più' velocemente con la temperatura che con la solubilità, sia la costante H (la pendenza) che i livelli della fase gassosa aumentano in modo sostanziale con aumenti anche minimi della temperatura dell'acqua. Nella Figura 2.3 la dipendenza dalla temperatura è stata calcolata usando il rapporto descritto in Sander (1999).

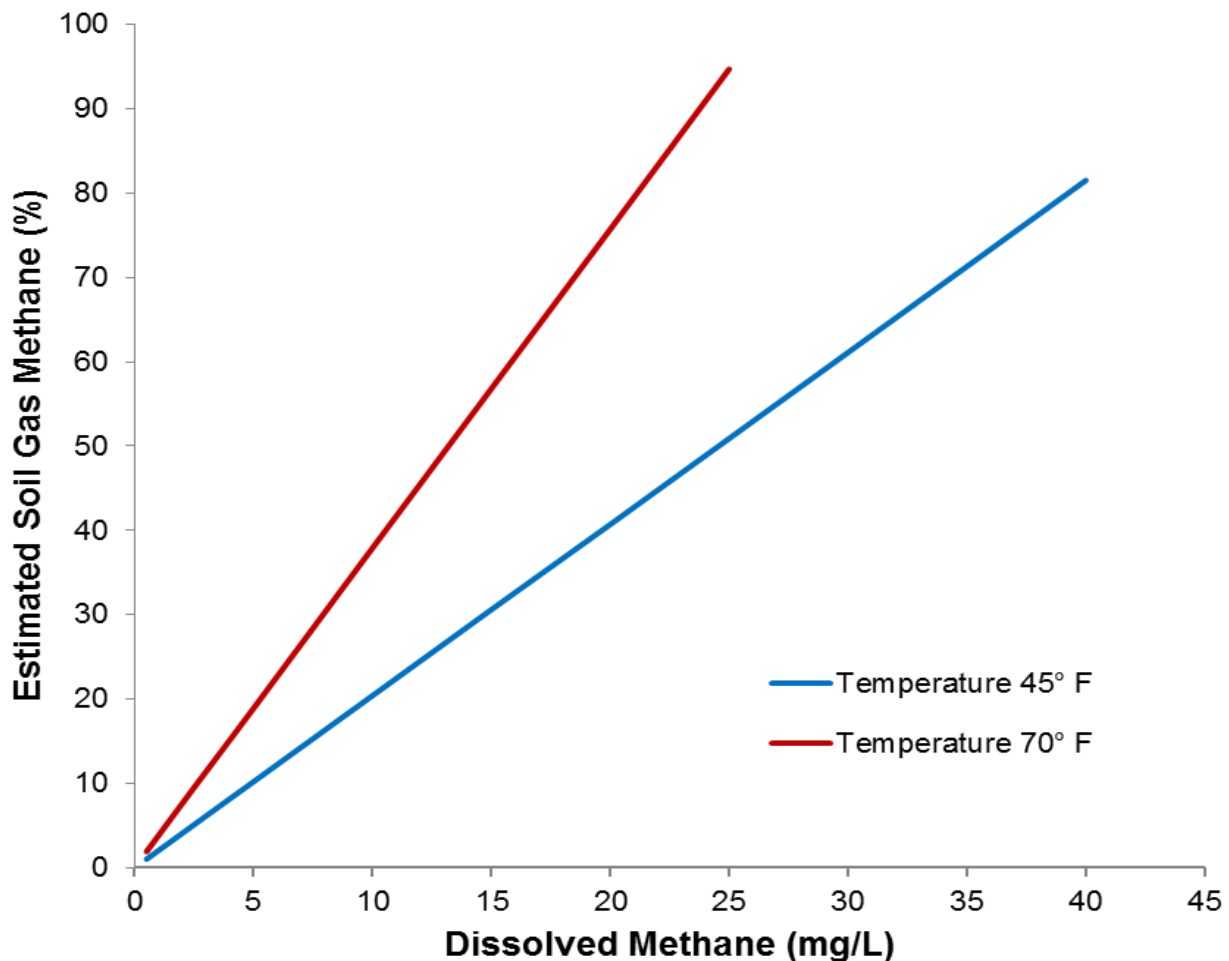


Figura 2.3 - Rapporto del gas metano nel suolo e solubilità del metano in base alla temperatura della falda¹¹

Nella maggior parte dei siti, l'accumulo di metano vicino alla superficie è improbabile poiché il metano è altamente biodegradabile in un suolo normalmente ben ossigenato.

Tuttavia, in zone vadose poco profonde, dove è stato sversato un consistente volume di biocarburante, può accadere che il metano non sia completamente biodegradato nel suolo. La produzione di metano e anidride carbonica da rilasci di biocarburante induce gradienti di pressione che possono, in alcuni scenari, permettere una migrazione avvertiva di metano e altri gas verso potenziali strutture di recettori (Amos e al. 2006). In ambienti dove la diluizione e/o l'ossidazione del metano non possono avvenire (es. falda poco profonda) e sono presenti strutture che permettono l'accumulo del gas, dovrebbero essere presi provvedimenti per valutare le concentrazioni di gas metano nel suolo e attenuarlo, se necessario.

Il limite esplosivo inferiore del metano (LEL) è circa 5% in volume (50000 ppm); Il limite superiore è circa 15% nell'aria (Figura 2.4). Le concentrazioni di metano superiori al 10% rispetto al LEL presentano una situazione potenziale di alto rischio e possono richiedere provvedimenti urgenti di attenuazione.

¹¹ Fonte: Spalding et al. 2011

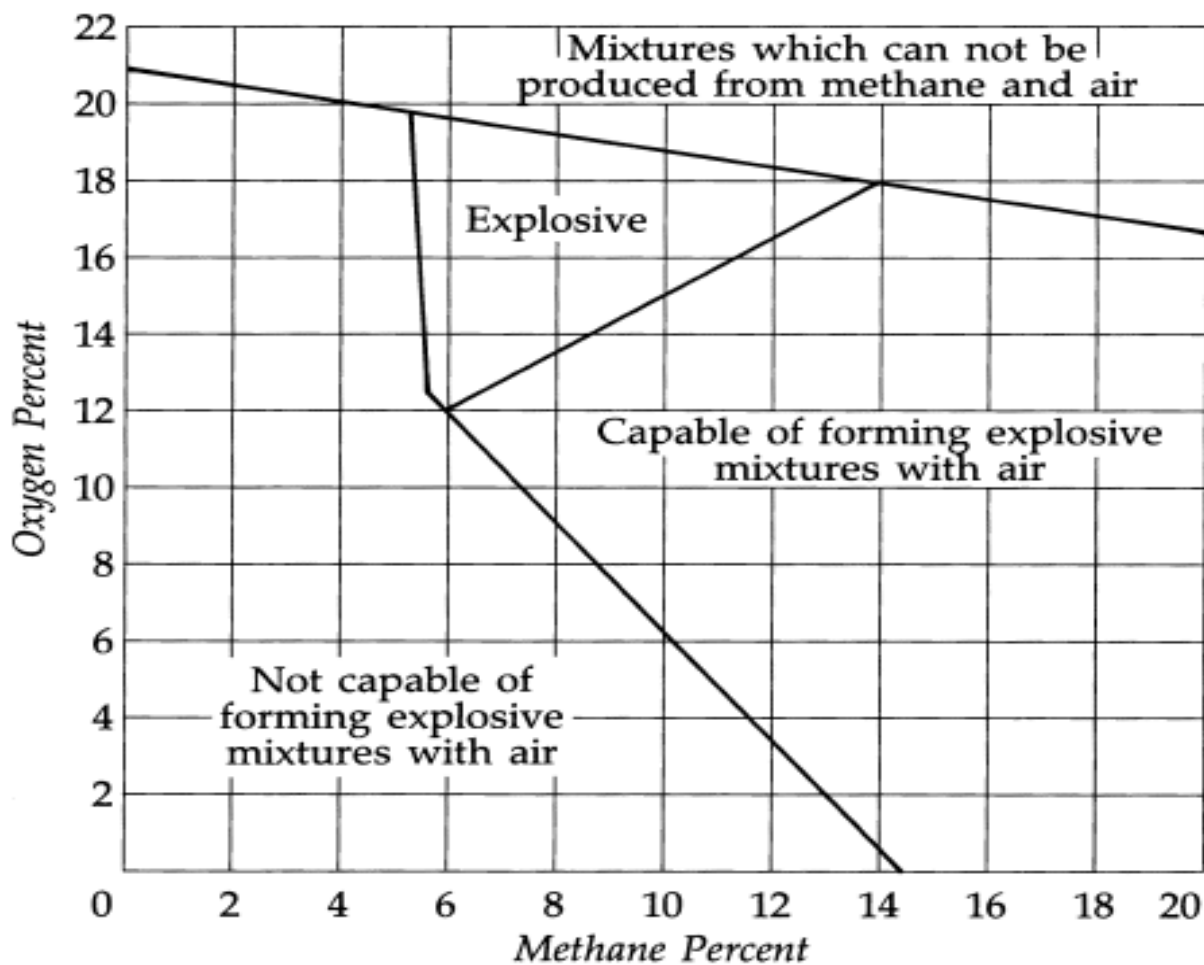


Figura 2.4 - Potenziale esplosivo del metano¹²

2.4 Interazioni dei biocarburanti con carburanti a base petrolifera

Particolare attenzione va posta nella comprensione dei fenomeni legati al miscelamento fra biocarburanti e gli idrocarburi a base petrolifera, in quanto i meccanismi di destino e trasporto dei carburanti possono essere influenzati dalla presenza del biocarburante. Di seguito, si discuterà brevemente l'influenza del biocarburante su altri potenziali contaminanti.

2.4.1 Aumento di solubilità degli idrocarburi petroliferi

Le concentrazioni in acqua di idrocarburi petroliferi sono regolate dalla frazione di idrocarburi presente nel carburante e dalla solubilità individuale degli idrocarburi secondo la legge di Raoult.

Quando alcuni biocarburanti (es. etanolo) sono presenti nell'acqua in concentrazioni abbastanza alte, essi possono agire da cosolventi e accrescere i livelli di solubilità degli idrocarburi petroliferi. Nel caso dell'etanolo, le concentrazioni etanolo-acqua devono essere maggiori del 20% per vedere un aumento significativo nelle concentrazioni acquose degli idrocarburi della benzina, compresi benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX) (Heerman e al. 1998; Rixey e al. 2005). A causa della ritenzione di etanolo e di idrocarburi nella frangia capillare, questi aumenti possono essere temporaneamente osservati all'interno di questa zona ristretta, a seguito di sversamenti di miscela con alta percentuale di etanolo sulla preesistente contaminazione (He e al. 2011). Comunque, il risultato in laboratorio e sul campo ha dimostrato che è improbabile trovare concentrazioni di etanolo nella zona satura superiori a una percentuale minima, anche per rilasci che comportano elevate quantità di etanolo (Spalding e al. 2011). Di conseguenza, gli effetti di cosolvenza tra pennacchi d'inquinamento di idrocarburi non sono previsti nella maggior parte dei siti di rilascio.

¹² Fonte: 30 CFR 57.22003

2.4.2 Influenza dei biocarburanti sul trasporto dei preesistenti idrocarburi nel suolo

Grandi quantità di biocarburanti sono spesso immagazzinati nelle aree industriali come depositi e terminali di alimentazione. In molti casi, questi siti hanno avuto precedenti rilasci di idrocarburi e possono contenere idrocarburi in fase residua (non mobile) al di sotto della superficie. Di conseguenza, i residui preesistenti potrebbero mobilitarsi in seguito ad un rilascio di biocarburante.

A concentrazioni molto alte di biocarburante (30% - 70%, secondo la tipologia), la componente altamente idrosolubile con proprietà solventi (es. etanolo) può sciogliere idrocarburi in fase separata e mobilitare queste componenti una volta dissolte. Per esempio, per miscele di etanolo-acqua-idrocarburi, con etanolo > 70%, la miscela esiste come fase singola con proprietà molto simili all'etanolo puro (Weaver e al. 2009). Quindi, nel caso di un rilascio consistente di etanolo che incontra in un liquido residuale in fase non acquosa (NAPL), gli idrocarburi sono dissolti dall'etanolo e migrano con il carburante greggio fino alla diluizione dell'etanolo a una percentuale inferiore al 70%.

A questo punto gli idrocarburi si separano dalla miscela. E' stato dimostrato che la mobilitazione di idrocarburi preesistenti avviene nella zona vadosa sia verticalmente (McDowell e al. 2003) che lateralmente (Stafford e al. 2009) e le distribuzioni possono essere influenzate dalle oscillazioni del livello freatico della falda (Stafford e al. 2011).

2.4.3 Biodegradazione preferenziale di biocarburanti

La degradazione preferenziale può risultare nelle limitazioni degli accettori di elettroni, che indirettamente causano tassi di degradazione degli idrocarburi più bassi e il potenziale aumento delle lunghezze dei pennacchi degli idrocarburi. In questo settore l'etanolo è stato oggetto di più ricerche rispetto al biodiesel. Le conoscenze attuali su questi biocarburanti sono riassunte di seguito.

Alcuni studi in laboratorio e sul campo hanno mostrato che la presenza di etanolo influisce negativamente sulla degradazione biologica degli idrocarburi aromatici leggeri come benzene, toluene, etilbenzene e xilene (Corseuil e al. 1998; Lovanh e al. 2002; Feris e al. 2008). Le prove di modellazioni dell'acquifero che simulano un continuo rilascio di etanolo nella falda indicano, in rapporto ai rilasci senza etanolo, che la presenza di etanolo aumenta la lunghezza dei pennacchi d'inquinamento di idrocarburi (Molson e al. 2002, Gomez e al. 2010). Altre ricerche sostengono che non esistono allungamenti (Freitas e al. 2010) o accorciamenti di pennacchi di inquinamento dovuti all'aumentata capacità microbica di biodegradazione (Capirò e al. 2008, Corseuil e al. 2011a e Kline e al. 2011) e alle minori frazioni d'idrocarburi petroliferi nel carburante (Gomez e al. 2010). Sebbene l'allungamento dei pennacchi di inquinamento degli idrocarburi possa essere prevedibile, si suppone che l'impatto dell'etanolo sia temporaneo e che la diluizione e l'allungamento dei pennacchi di inquinamento possano avere durata inferiore in confronto ai pennacchi dei carburanti convenzionali, a causa della più bassa concentrazione d'idrocarburi di origine petrolifera nei pennacchi di inquinamento rispetto al carburante miscelato con etanolo.

Recenti ricerche hanno stabilito che, similmente all'etanolo, il biodiesel si biodegrada meglio rispetto agli idrocarburi petroliferi (DeMello e al. 2007, Owsianiak e al. 2009, Mariano e al. 2008). Secondo parte della letteratura corrente, la biodegradazione preferenziale del biodiesel riduce il tasso di biodegradazione degli idrocarburi petroliferi durante l'attenuazione naturale (Corseuil e al. 2011b; Owsianiak e al. 2009; Pasqualino e al. 2006).

2.4.4 Mobilizzazione dei metalli

Quando un rilascio, sia di carburante convenzionale sia di biocarburante, raggiunge l'acquifero, può pennacchio generare un cambiamento delle condizini redox dell'ambiente saturo impattato. Il tasso con cui questo cambiamento occorre, può essere più rapido per uno sversamento di biocarburante poiché i biocarburanti contengono componenti più facilmente degradabili. Il cambiamento verso condizioni riducenti può causare la mobilizzazione localizzata di metalli, come ferro, manganese e arsenico, partendo dal luogo di rilascio dove rimangono condizioni anaerobiche fino a tutto il pennacchio (Brown e al. 2010).

2.5 Trasporto fisico

Di seguito è descritto brevemente il diverso comportamento di alcuni biocarburanti nell'ambiente e il potenziale impatto ambientale in scenari di rilascio diversi. Da notare che le conclusioni presentate si basano su dati limitati.

2.5.1 Serbatoi fuori terra

I serbatoi fuori terra (Fig. 2.5) sono comuni in impianti di produzione e depositi di greggio, meno comuni nelle stazioni di servizio.



Figura 2.5 - Serbatoi fuori terra¹³

Potenziati effetti sull'acquifero sono dovuti alle perdite che possono causare percolazione nella falda. Abbondanti sversamenti di biocarburante sopra un preesistente pennacchio di contaminazione da idrocarburi possono causare episodi di cosolvenza, in particolare in depositi di greggio e terminali di rifornimento, dove pennacchi d'inquinamento da idrocarburi pesanti adesi alla sostanza organica e alle frazioni granulometriche più fini, possono essere presenti immediatamente sotto ai serbatoi fuori terra.

¹³ Fonte: internet, liberamente ripubblicabile (Licenza:CC0 Public Domain)

2.5.2 *Condotte di distribuzione e i collettori di sistema*

Le condotte di distribuzione e i collettori di sistema sono comuni in infrastrutture con serbatoi di stoccaggio superficiali, presenti in impianti di produzione e depositi di greggio e terminali di alimentazione.

Nella maggior parte dei casi risultano solo degli impatti sul suolo. Sono meno probabili gli impatti sull'acquifero visto che queste infrastrutture sono principalmente fuori terra e non hanno sufficiente forza per causare un percolamento significativo del biocarburante in falda.



Figura 2.6 - Condotte di distribuzione¹⁴

¹⁴ Foto fornita dagli autori

2.5.3 Griglie di carico/scarico

Le griglie di carico/scarico sono utilizzate in strutture, dove vengono caricati o scaricati il greggio o biocarburanti miscelati da camion cisterne, automotrici o chiatte. Sono presenti in impianti di produzione e nei terminali di alimentazione dei depositi di greggio.

Le griglie possono essere costruite su blocchi di cemento che contengono un sistema di pozzetti di raccolta per catturare anche la fuoriuscita delle acque piovane e possono essere connesse a un separatore olio-acqua collegato a un sistema di raccolta di acque reflue. In relazione alla durata del deposito e alla quantità di acqua raccolta nel bacino di pompaggio, nei serbatoi, e/o nel separatore olio/acqua, alcune componenti del biocarburante possono in parte dissolversi nella fase acquosa. Piccole quantità di acqua possono arrivare alla fase organica, contaminando così, con acqua, il carburante. Come risultato di continui rilasci, ci può essere la perdita d'integrità del bacino di pompaggio e/o del sistema di separazione olio/acqua, con impatti potenziali da valutare. Il trasferimento su chiatte dal sistema di griglie può contaminare le acque superficiali.

2.5.4 Vagoni cisterna, automotrici e chiatte

I vagoni cisterna, le automotrici e le chiatte sono utilizzati per trasportare biocarburante greggio; i vagoni cisterna sono unicamente utilizzati per la distribuzione di biocarburanti miscelati.



Figura 2.7 - Automotrice¹⁵

Gli incidenti che coinvolgono vagoni cisterna e automotrici possono causare lo sversamento di una parziale quantità del carico. Gli impatti potenziali sul suolo, sedimenti, acqua superficiali e sotterranee dipendono dai volumi rilasciati e dalle specifiche caratteristiche del luogo di sversamento. Gli incidenti che coinvolgono chiatte possono avere conseguenze sulle acque superficiali e sedimenti.

¹⁵ Fonte: internet, liberamente ripubblicabile (Licenza:CC0 Public Domain)



Figura 2.8 - Chiatta cisterna¹⁶

¹⁶ Fonte: internet, liberamente ripubblicabile (Licenza:Public Domain)

2.5.5 Serbatoi sotterranei di stoccaggio

I serbatoi sotterranei di stoccaggio sono comuni nelle stazioni di servizio, ma possono anche essere presenti in impianti di produzione e depositi di greggio/terminali di alimentazione.



Figura 2.9 – Serbatoi sotterranei di stoccaggio¹⁷

L'ambiente immediatamente impattato da una fuoriuscita da un serbatoio sotterraneo è il terreno di riporto che lo circonda. In relazione alla quantità e alla durata dello sversamento, può essere impattato anche il terreno intorno ad esso. Gli effetti sull'acquifero dipendono dalla soggiacenza della falda oltre che dalle caratteristiche granulometriche del sottosuolo. Il suolo può anche essere impattato dalla fuoriuscita da un condotto. La falda può risentire di una fuoriuscita da una tubazione sotterranea e potrebbero presentarsi problemi di cosolvenza se sversamenti sono avvenuti in passato nello stesso sito.

¹⁷ Fonte: internet, liberamente ripubblicabile (Licenza:Public Domain)

2.6 Distributori di carburante



Figura 2.10 – Distributore di carburante¹⁸

Per sversamenti in superficie, la contaminazione del suolo avviene se non è presente una struttura di contenimento sotto il distributore.

2.6.1 Sversamenti in superficie e scorrimento superficiale

Il destino dei rilasci di biocarburante in superficie è in gran parte controllato dalla volatilizzazione del prodotto, dal consumo in caso di incendio, dall'infiltrazione, dal drenaggio superficiale e dalla diluizione per mezzo delle acque superficiali.

La presenza di sorgenti di scintille in prossimità della zona di rilascio dei vapori può essere catastrofica e costituisce il pericolo maggiore per i primi soccorritori che intervengono in siti con sversamento di carburanti a base alcolica. A meno che non si prendano precauzioni, il biocarburante non consumato dal fuoco può essere trasportato nei corsi d'acqua limitrofi a seguito delle operazioni antincendio.

Quando i biocarburanti a bassa densità come l'etanolo e il butanolo sono rilasciati nelle acque superficiali, il loro basso peso specifico determina un iniziale galleggiamento cui segue una rapida diluizione con la parte sottostante e il mescolamento dovuto al moto ondoso e alle correnti. Viceversa gli idrocarburi della benzina tendono a frazionarsi in fase separata (LNAPL). Nelle miscele biocarburanti/ idrocarburi petroliferi, per basse frazioni d'idrocarburi, (es. 2% - 5% nel DFE¹⁹), è improbabile che si osservi il LNAPL a causa della rapida dispersione, propagazione ed evaporazione di quantità relativamente piccole d'idrocarburi. Per frazioni maggiori (es. E50 o E85), è prevista la presenza di LNAPL e/o iridescenza come risultato del mescolamento dell'etanolo con la superficie delle acque, a condizione che la quantità dell'acqua sia superiore a quella che può essere ritenuta nel

¹⁸ Fonte: internet, liberamente ripubblicabile (Licenza:Creative Commons)

¹⁹ Denatured Fuel Ethanol (DFE), conosciuto come E95

carburante. Il butanolo avendo una pressione di vapore di 7 mm Hg, è altamente volatile e pertanto la perdita per volatilizzazione dalla fase LNAPL è significativa. Inoltre, poiché la densità del vapore del butanolo è 2,6, i vapori sono più pesanti dell'aria e possono accumularsi in zone basse. Poiché il punto di esplosione del butanolo nell'aria è 1,4% - 11,2% (rispetto al 5% - 15% per l'etanolo), la volatilizzazione da versamenti superficiali potrebbe causare condizioni favorevoli alla esplosione.

2.6.2 Destino e trasporto nelle acque superficiali

Per acque superficiali s'intendono fiumi, laghi, stagni, lagune, estuari, zone di transizione. Nei vari scenari di rilascio, i biocarburanti possono entrare nelle acque superficiali direttamente o essere trasportati attraverso il deflusso superficiale e i vari rigagnoli. Le caratteristiche specifiche dell'acqua superficiale considerata e le proprietà fisiche, chimiche e biologiche del biocarburante rilasciato, influenzano l'importanza dei meccanismi di destino e trasporto.



Figura 2.11 – Zone umide²⁰

In sistemi di acque stagnanti o a basso rimescolamento, con uno sversamento di alcoli, si possono formare strati temporanei, galleggianti e concentrati che si disperdono all'interno della colonna d'acqua. In queste condizioni la volatilizzazione potrebbe essere un meccanismo importante di attenuazione. In acque a più alta energia o con un'importante azione delle onde, gli alcoli si diluiscono rapidamente e l'attenuazione può avvenire in primo luogo per biodegradazione, il che richiede una significativa domanda di ossigeno nella massa d'acqua. In queste condizioni, i tassi di attenuazione dipendono dall'afflusso di ossigeno atmosferico.

Nelle acque superficiali, il biodiesel dovrebbe comportarsi in modo simile agli idrocarburi petroliferi. Il biodiesel, come gli alcoli, ha una densità inferiore a quella dell'acqua; al contrario degli alcoli, il biodiesel ha un'alta tensione interfacciale e per lo più galleggia sulla superficie dell'acqua (University of California 2008) semplificandone il recupero. D'altro canto, i biocarburanti relativamente insolubili che si trovano come LNAPL, come il biodiesel, possono bioattenuarsi più lentamente.

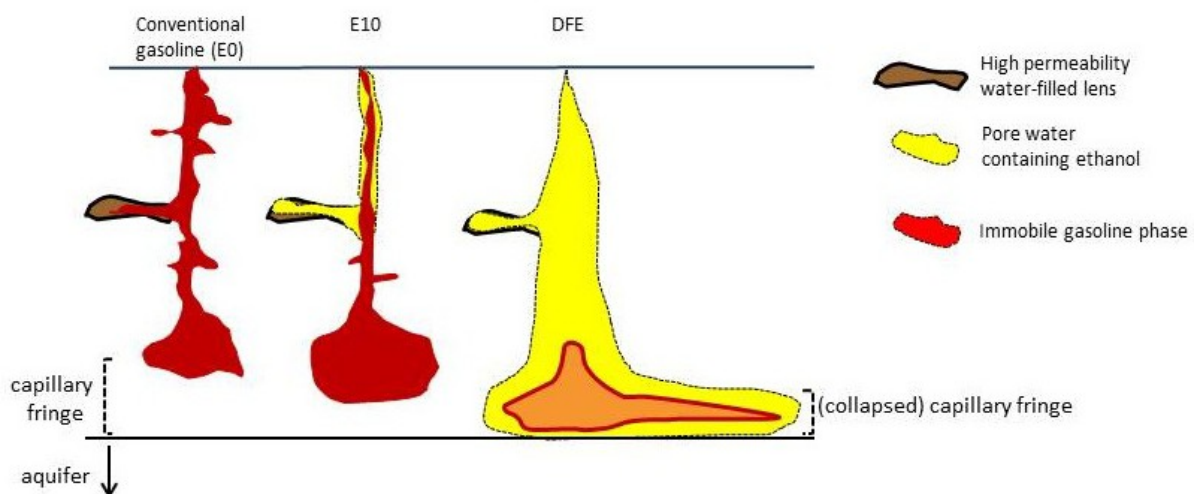
²⁰ Fonte: immagine presa da internet sotto licenza Creative Commons Licence

Il loro rilascio nelle acque superficiali può avere impatti a breve termine in virtù della loro alta idrosolubilità (biocarburanti alcolici) che permette di disperdersi potenzialmente attraverso tutta la colonna d'acqua o che, in caso di biocarburante poco solubile come il biodiesel, possono contaminare rivestendo come un velo, la linea di costa e la vegetazione. In generale, gli alcoli possono interessare maggiori volumi di acqua superficiale rispetto a un equivalente rilascio di idrocarburi petroliferi. L'elevata solubilità degli alcoli e la conseguente scarsa attitudine di ripartirsi fase separata, ne rende più difficile il recupero. Il recupero del LNAPL proveniente da biodiesel dalla superficie dell'acqua può essere condotto con le stesse tecniche di recupero usate per gli idrocarburi petroliferi.

La biodegradazione è un processo rilevante per i biocarburanti in ambienti acquatici. Rispetto alle acque di falda, le acque superficiali hanno una maggiore capacità di abbattere rapidamente le concentrazioni di composti organici dissolti attraverso la biodegradazione e la diluizione. Improvvisi sversamenti di biocarburante possono avere come esito grossi carichi di BOD²¹ nelle acque superficiali, con conseguente aumento del carico batterico. La maggiore attività biologica è dovuta in parte all'esposizione al sole, al vento e all'interfaccia con l'ossigeno atmosferico. Il tasso d'impoverimento della domanda di ossigeno dipende dai tassi di biodegradazione e volatilizzazione. Per esempio, il tempo di dimezzamento dovuto alla volatilizzazione del butanolo in un corso d'acqua (2,4 ore) e in un lago (125 giorni) può causare l'impoverimento della domanda di ossigeno simile o maggiore di quello susseguente a uno sversamento di etanolo. L'impoverimento della domanda di ossigeno può causare morie di pesci, come si è verificato in passato, nel caso di rilasci di DFE.

2.6.3 Destino e trasporto in zona vadosa

La zona vadosa è costituita dal terreno insaturo, compreso tra il piano campagna e il livello freatico e include la frangia capillare ed eventuali falde sospese. I pori del terreno in zone insature contengono sia aria che acqua. Il grado di saturazione dei pori del terreno è di solito basso eccetto che nelle falde sospese e nella frangia capillare. Nella frangia capillare la pressione interstiziale è inferiore a quella atmosferica, mentre al di sotto della superficie piezometrica la pressione interstiziale è legata al gradiente idrostatico. Il trasporto di etanolo nella zona vadosa è stato oggetto di studi recenti; per altri biocarburanti, la maggior parte delle conoscenze si basano invece su limitati esperimenti di laboratorio e previsioni basate sul tipo di terreno preso in esame. Poiché la presenza di etanolo riduce la tensione superficiale nei pori, i suoi tassi di migrazione nella zona vadosa drenaggio possono essere maggiori di quelli dell'acqua. In ogni caso, la maggior parte dell'etanolo dovrebbe essere ritenuto nei suoli a bassa conducibilità, come segnalato nel caso del deragliamento²² di South Hutchinson, Kansas (Spalding e al. 2011). A causa delle differenze di densità, l'etanolo è trattenuto al di sopra della falda dove può essere intrappolato o migrare orizzontalmente in corrispondenza della frangia capillare. Le fluttuazioni del livello freatico favoriscono il mescolamento dell'acquifero con l'etanolo presente nella zona capillare, ma la maggior parte dell'etanolo migra in sincronia con il livello freatico (Stafford e al. 2011). La probabilità che l'etanolo superi la capacità di ritenzione di questa zona insatura e raggiunga l'acquifero, dipende dallo scenario di rilascio.



²¹ Domanda Biochimica di Ossigeno

²² <http://news.google.com/newspapers?nid=1356&dat=20050901&id=iAJQAAAAIABJ&sjid=XAkEAAAAIABJ&pg=6946,23365>

Figura 2.12 – *Comportamento di Gasolio, E10 e DFE nella zona insatura per rilasci di ugual volume. Il rosso più scuro indica un maggiore saturazione dei pori della fase separata; il giallo indica l'estensione dell'etanolo rilevabile prima della diluizione e dell'attenuazione*²³

I meccanismi che controllano l'ingresso del biocarburante nella falda in diverse condizioni sito specifiche non sono stati compresi completamente, comunque, indagini di laboratorio e di campo hanno offerto una visione più approfondita delle principali proprietà che influenzano il suo trasporto verso la falda. Per grandi rilasci di DFE, l'etanolo è stato rilevato in falda subito dopo il rilascio, eccetto che nei casi in cui si sono eseguiti scavi in profondità subito dopo lo sversamento (Roy Spalding, University of Nebraska at Lincoln.).

In caso di acquiferi superficiali, sversamenti importanti di DFE sembrano in grado di creare prevalenze sufficienti capaci di trasportare velocemente 1%-5% dell'etanolo al di sotto del livello della falda (Buscheck e al. 2001; Spalding e al. 2011).

Questi sversamenti hanno un impatto immediato sulla geochimica e sulle reazioni di biodegradazione nella zona sorgente. E' stato anche riportato che l'etanolo è entrato nella falda in periodi molto più lunghi attraverso un trasporto diffuso dalla frangia capillare in seguito a sversamenti episodici, come nel caso dei siti in South Hutchinson, Kansas e Cambria, Minnesota (Spalding e al. 2011).

Il biodiesel può essere assorbito nella materia organica del suolo vadoso. I valori del log K_{ow} ²⁴ per alcuni biodiesel FAME sono maggiori rispetto a quelli del diesel (Tabella 2.1) e indicano che gli effetti sulla falda saranno limitati, eccetto che per grandi sversamenti su un suolo ben drenato con recapito in falda freatica.

La degradazione anaerobica dei biocarburanti può condurre a una produzione rilevante di gas quali il metano e l'anidride carbonica nelle zone bioreattive all'interno della frangia capillare per mezzo della generazione in acquifero o attraverso frazionamento e gorgogliamento nella zona insatura. In entrambi i casi, questi gas si accumulano nel suolo e sono trasportati avvertivamente, in modo rapido, all'interno della zona insatura. Grandi volumi di biogas possono anche strappare dalla falda i composti organici volatili (VOC) e provocare il trasporto avvertivo dei VOC in fase gassosa con conseguente potenziale aumento dei rischi di intrusione di vapore (Toso 2010). Al contrario, i vapori da fonti petrolifere sono trasportati principalmente per diffusione (Buscheck e al. 2001, Reisinger e al. 2001; Amos e al. 2006).

2.6.4 Destino e trasporto in zona satura

La zona satura è definita come il volume di terreno posto al di sotto del livello freatico, dove tutti gli spazi porosi sono riempiti di acqua con pressione uguale o maggiore a quella atmosferica.

L'etanolo nella falda è stato riscontrato e il suo comportamento analizzato, in parecchi siti sperimentali e in alcuni siti soggetti a sversamento di DFE. In questi siti, la concentrazione di etanolo nella falda variava da 220 a 55.000 mg/L (Zhang e al. 2006, McDowell e al. 2003;). I tassi di decadimento dell'etanolo vanno da 2,9 mg/L al giorno (Corseuil e al. 2000) a >500 mg/L al giorno in un acquifero solfato-riducente (Mackey e al. 2006). I valori di decadimento di etanolo più comunemente riportati sono 20-70 mg/L il giorno (McDowell e al. 2003; Zhang e al. 2006).

Un pennacchio di contaminazione di etanolo a gradiente discendente in un acquifero è stato segnalato solo in uno dei siti con sversamento di DFE (Tousignant e al. 2011). Il contesto stratigrafico di questo sito consisteva in materiali grossolani, comprendenti pietrame di linee ferroviarie, ciottoli e ghiaia. Lo sversamento di biocarburante è stato riscontrato direttamente nella trincea dei binari connessi idraulicamente con il pietrame ciottoloso. Il risultato è stato una limitata ritenzione sopra il livello freatico e il mescolamento del carburante con il flusso dell'acquifero che ha sviluppato un pennacchio di inquinamento di etanolo. Per altri scenari di rilascio di DFE, è improbabile che possa essere riscontrato un pennacchio di inquinamento di etanolo a causa degli effetti sulla frangia capillare già descritti. Qualsiasi concentrazione disciolta dovrebbe decrescere rapidamente al di sotto dei limiti di rilevabilità.

I siti esaminati con DFE in cui non si sono sviluppati pennacchi di inquinamento di etanolo sono anche caratterizzati da strati di terreno fine nelle zone vadoso e dalla presenza di un'estesa frangia capillare. In scenari con zone vadoso di terreno più fine dove i biocarburanti possono essere trattenuti nella zona insatura sopra l'acquifero, le concentrazioni nella falda al di sotto della zona di sorgente

²³ Stafford et al. 2011

²⁴ K_{ow} = coefficiente di ripartizione ottanolo - acqua

possono aumentare dopo mesi e anni a causa di lenti rilasci diffusivi verso l'acquifero e/o infiltrazione o eventuali fluttuazioni della falda (Spalding e al. 2011).

Gli scenari più frequenti di sversamento sono piccoli rilasci di carburante con bassa percentuale di biocarburante etanolo (E10). Ciò non dovrebbe produrre un pennacchio d'inquinamento percepibile nella zona sorgente a causa della ritenzione dell'etanolo sopra la falda, della sua rapida biodegradazione e delle basse concentrazioni iniziali. L'etanolo che non raggiunge la zona satura può influenzare temporaneamente il potenziale biodegradante degli idrocarburi coesistenti, come precedentemente discusso, ma questi effetti sembrano essere trascurabili. Quindi, gli sversamenti di E10 dovrebbero comportarsi in modo analogo a quelli di E0 (carburante interamente petrolifero non miscelato con la frazione biologica).

Il butanolo e il biodiesel non sono stati studiati in modo approfondito come l'etanolo; quindi fino a oggi sono stati pubblicati dati limitati circa i loro tassi di decadimento. E' stato mostrato che l'isobutanolo segue una curva apparente di decadimento di primo ordine, con tassi che secondo le condizioni redox possono passare da 0,098-0,22 mg/L al giorno in condizioni di riduzione di nitrati, 0,022 mg/L al giorno in condizione di riduzione di solfati e 0,064 mg/L al giorno in condizioni metanogene (Schaefer e al. 2010). E' stato anche mostrato che il biodiesel segue tassi di decadimento di primo ordine con valori di 0,004-0,05 mg/L il giorno (Lapinskiene e al. 2007; Corseuil e al. 2011 b).

2.7 Riepilogo

Le proprietà differenti del biocarburante rispetto a quelle dei carburanti tradizionali influenzano il loro destino e trasporto nell'ambiente. Le principali considerazioni utili ai fini dello sviluppo del modello concettuale sono così riassumibili :

- dopo il rilascio, i biocarburanti molto solubili si disperdono rapidamente nell'acqua incontrata lungo il loro percorso di migrazione;
- i biocarburanti molto solubili e biodegradabili rilasciati nelle acque superficiali hanno effetti significativi sui livelli di DO quando si disperdono secondo il regime di flusso della massa acquosa.
- l'etanolo tende a rimanere nella frangia capillare, limitando il trasferimento della massa verso la sottostante zona satura e creando diffuse zone di sorgente a più lungo termine.
- un aumento di concentrazione di idrocarburi petroliferi derivato da effetti di cosolvenza di etanolo dovrebbe essere limitato alla frangia capillare e per grandi sversamenti di DFE.
- la biodegradazione dei biocarburanti può generare nella frangia capillare e nella falda superficiale significativi livelli di metano che può essere trasportato per avvezione nella zona insatura.
- la produzione di notevoli volumi di biogas possono strappare i VOC dalla falda freatica superficiale e indurre il trasporto avvevivo, portando a maggiori rischi potenziali di intrusione di vapori.
- i metaboliti derivati dalla biodegradazione di biocarburante possono richiedere una grande domanda di ossigeno che può ridurre i tassi di bioattenuazione degli idrocarburi petroliferi negli ambienti saturi e insaturi. Questo effetto può estendere le lunghezze dei pennacchi d'inquinamento di idrocarburi petroliferi e permettere ai suoi vapori di migrare più lontano.
- il potenziale impatto dell'etanolo su un pennacchio di BTEX in un acquifero dovrebbe essere temporaneo e minimo per sversamenti di miscele a basso contenuto di etanolo (es. E10).
- la longevità del LNAPL generato dalle frazioni di benzina nelle miscele di biocarburante dopo uno sversamento sarà minore di quella dei carburanti tradizionali, a parità di volume di sversamento.

3 CARATTERIZZAZIONE DI UN SITO CON RILASCIO DI BIOCARBURANTE

Come trattato nel capitolo precedente, le differenti proprietà fisiche, chimiche e biologiche dei biocarburanti e il loro destino e trasporto nell'ambiente differiscono da quelle dei carburanti tradizionali a base petrolifera. Tali caratteristiche devono essere considerate ai fini del modello concettuale preliminare e conseguentemente per il piano della caratterizzazione / monitoraggio e le relative tecniche di campionamento ed analisi.

La caratterizzazione di un sito è essenziale per un valido modello concettuale e comprende le valutazioni seguenti:

- scenario di rilascio (volume, localizzazione, tipo di biocarburante, percentuale di biocarburante, ecc.)
- ambienti potenzialmente contaminati e percorsi di migrazione
- potenziali obiettivi e recettori umani ed ecologici.

Per quanto riguarda i rilasci di biocarburante, il modello concettuale dovrebbe anche includere le valutazioni sulla contaminazione precedente che potrebbe essere nuovamente mobilizzata dal rilascio del biocarburante e potenzialmente generare metano facendo migrare il gas lungo percorsi preferenziali. Il modello concettuale preliminare è determinante ai fini della pianificazione delle indagini, della valutazione del rischio e delle eventuali misure di mitigazione (Capitolo 4).

Poiché sono state condotte, fino a oggi, pochissime indagini sul rilascio di biocarburante, attualmente sono a disposizione solo limitate esperienze e linee guida pubblicate a riguardo. Quindi, l'informazione e i pareri per caratterizzare un rilascio di biocarburante presentati in questo capitolo derivano in primo luogo da una valutazione di casi disponibili, test di laboratorio ed esperimenti di rilasci controllati. Comunque, si deve far presente che ogni considerazione basata su esperimenti di laboratorio o di rilasci controllati potrebbe non adattarsi alle specifiche situazioni di campo.

3.1 Caratterizzazione e monitoraggio

I piani di caratterizzazione e i programmi di monitoraggio a seguito di rilasci di biocarburante dovrebbero considerare i seguenti punti:

- dati sito specifici (geologia del sottosuolo, volume di rilascio, ecc.);
- percentuale della componente biocarburante rilasciata (per miscele);
- valutazioni di destino e trasporto specifico del biocarburante;
- potenziali problemi sulla compatibilità di materiali per pozzi e altri dispositivi di prelievo.

Il piano di caratterizzazione per un rilascio di biocarburante può includere il monitoraggio di alcuni parametri indicatori come il metano e i precursori del metano, composti specifici come l'etanolo e il biodiesel e la riduzione di domanda di ossigeno nelle acque superficiali. Alcune osservazioni per il monitoraggio di ogni elemento sono fornite di seguito come guida nello sviluppo dei piani di caratterizzazione.

3.1.1 Metano e precursori

Come precedentemente discusso, l'accumulo di metano dove esistono condizioni d'inflammabilità può presentare rischio di esplosione (Paragrafo 2.2.2.4) In spazi chiusi, concentrazioni di metano superiori al 10% del LEL presentano potenzialmente una situazione di alto rischio (vedere Figura 2.4) e potrebbero richiedere misure di mitigazione di emergenza (come previsto dai regolamenti OSHA, 29 CFR §1910). Quindi, nei rilasci di biocarburante, potrebbe essere necessaria la valutazione iniziale delle condizioni esplosive sulla base di strumenti di monitoraggio dei gas in campo come esplosimetri portatili o misuratori di gas metano.

Il metano può manifestarsi nei siti anche dopo mesi e anni, ciò suggerisce un monitoraggio a lungo termine per individuare i rischi (Buscheck e al. 2011). I dati del monitoraggio dovrebbero essere sufficienti per stabilire una potenziale generazione di metano, persistenza ed effetti sulla stabilità della frazione petrolifera (se presente) nel suolo e nei gas. Potrebbe essere richiesto un addizionale

monitoraggio per l'intrusione di vapori a causa della possibile avvezione di composti organici volatili come metano e da altri biogas prodotti dalla degradazione del biocarburante (Toso 2010).

Il metano può anche essere campionato nel soil gas o in fase disciolta nell'acquifero. A causa della natura dinamica dei sistemi delle acque superficiali, il metano e i precursori del metano non si trovano normalmente nelle acque superficiali. Per rintracciarlo, il metano disciolto nell'acquifero potrebbe essere più affidabile rispetto ai gas del suolo, a causa della potenziale influenza delle fluttuazioni della pressione sul trasporto di gas atmosferico nella zona vadosa (Massmann e al. 1992), Comunque, il monitoraggio dell'acquifero non dovrebbe essere usato da solo per stabilire i rischi alle strutture provocati dall'intrusione di vapori.

I precursori del metano potrebbero anche essere campionati nell'acquifero per valutare il potenziale di produzione del metano. L'acetato, un prodotto di biodegradazione, può migrare e potrebbe produrre metano lontano dalla zona di sorgente. Un metodo alternativo per valutare il potenziale di produzione del metano è di analizzare il carbonio organico disciolto (DOC) o il carbonio organico totale (TOC) nella falda, invece dell'acetato.

3.1.1.1 Il metano nella falda

Data l'elevata mobilità in falda, è possibile trovare metano disciolto in assenza della sorgente di biocarburante (come l'etanolo o biodiesel). Quindi il monitoraggio del metano dovrebbe essere considerato ogni volta che esiste un rischio potenziale, sia che la sorgente sia stata rilevata nell'acquifero che in caso contrario.

Il monitoraggio dell'acquifero per la ricerca del metano può essere condotto per valutare il trend a lungo termine nella produzione del metano e il potenziale relativo alla vapor intrusion. Tuttavia la presenza del metano nella falda non sempre implica un rischio di accumulo di gas nel suolo. In teoria, per la legge di Henry, il metano con meno di 2 mg/L in acqua può produrre 5% di metano nei gas del suolo. Il rischio per i recettori da parte di queste bassissime concentrazioni di metano disciolto è basso; inoltre, la distanza dai recettori e il volume di terreno sovrastante può rapidamente diminuire i livelli di metano nei gas del suolo. Il metano generato nella frangia capillare o in un acquifero superficiale potrebbe essere trasportato ai gas del suolo per gorgogliamento con tassi di produzione molto alti. Con concentrazioni di metano superiori al 25 mg/l nell'acquifero si raggiunge il livello di saturazione, e quindi avviene il gorgogliamento. Il gorgogliamento può avvenire a concentrazioni inferiori in presenza di altri gas come l'anidride carbonica. L'accumulo del metano e dell'anidride carbonica nei gas del suolo può produrre gradienti tali da sostenere un trasporto avvertivo molto più efficace rispetto ad un sito caratterizzato da rilascio di benzina o gasolio (Toso 2009).

Il metano nell'acquifero è generalmente caratterizzato utilizzando pozzi convenzionali di monitoraggio come avviene per indagare uno sversamento d'idrocarburi petroliferi. Si dovrebbe interpretare con cautela il rischio da metano sulla base delle concentrazioni nell'acquifero poiché la lunghezza delle finestrate può avere un effetto sulle concentrazioni rilevate. Un intervallo di finestrate ampio potrebbe non dare risultati attendibili come quelle più strette a causa dell'effetto della diluizione.

3.1.1.2 Il metano nel soil gas

In linea generale, monitorare il gas nel suolo alla ricerca del metano è necessario soltanto per valutare il potenziale rischio per i recettori presenti. Se i rischi associati all'inalazione di vapori o il rischio esplosione non sono presenti in un sito, monitorare il metano nel suolo potrebbe non essere necessario anche quando le concentrazioni nell'acquifero sono alte.

La fase iniziale della caratterizzazione di un sito in un'indagine su un biocarburante potrebbe utilizzare l'introduzione di sonde o pozzi temporanei per monitorare il gas nel suolo. In ogni caso, sono raccomandati punti di monitoraggio del gas, permanenti per una valutazione a lungo termine a causa del potenziale ritardo nella generazione di metano e i potenziali effetti atmosferici sui campioni del gas. Pozzi a infissione diretta con il penetrometro statico possono essere utilizzati dove opportuno e permessi dall'agenzia di controllo per monitoraggi a lungo termine (ITRC 2006b).



Figura 3.1 – *Analisi con soil gas*²⁵

La posizione e il numero dei punti di monitoraggio necessari per un'adeguata caratterizzazione del metano nel suolo dipendono da una serie di fattori, quali:

- estensione dell'acquifero e contaminazione del suolo
- profondità dell'acquifero
- geologia del sito
- limitazioni di accesso
- posizione e distanza dai potenziali recettori come edifici, servizi pubblici

Se sono presenti eventuali recettori, almeno un punto di monitoraggio dovrebbe essere collocato all'interno dell'area di sversamento per monitorare in continuo il potenziale accumulo di metano nel gas del suolo. La posizione e la costruzione dei punti di monitoraggio del metano sono molto simili a quelli di una specifica indagine sui vapori del suolo (ITRC 2007b). Il monitoraggio del metano può anche essere effettuato utilizzando i pozzi di monitoraggio già esistenti che hanno una parte della finestratura nella zona vadosa (Jewell e al. 2011).

3.1.2 Etanolo e altri alcoli

L'etanolo può essere monitorato nella zona vadosa, nella frangia capillare o nell'acquifero. L'acqua superficiale può anche essere monitorata per la presenza di etanolo, sebbene il calo di concentrazione dell'ossigeno sia spesso l'obiettivo primario nel monitoraggio delle acque superficiali (Paragrafo 3.1.4). Poiché gli alcoli sono miscelabili all'infinito nell'acqua, è improbabile che l'etanolo sia rilevato nel sedimento; quindi, non è raccomandabile prelevare campioni nel sedimento. Analoghe considerazioni valgono per altri alcoli quali il butanolo

²⁵ Fonte: toxics.usgs.gov

3.1.2.1 Monitoraggio dell'etanolo nella zona vadosa e in frangia capillare

Nella zona vadosa, l'etanolo può trovarsi sia nel gas del suolo sia nell'acqua interstiziale. Il gas del suolo nella zona vadosa può essere quantificato con altri VOC. A causa del comportamento dell'etanolo nel sottosuolo, la delimitazione della zona di sorgente richiede il monitoraggio della frangia capillare per testare l'etanolo, anche se questo non è fatto di norma poiché l'etanolo può anche essere monitorato con appropriati pozzi di monitoraggio. In ogni caso, i livelli di etanolo rilevati nell'acquifero possono essere decisamente inferiori rispetto a quelli che si riscontrano nella frangia capillare. E' necessario prestare attenzione nell'interpretare i dati di monitoraggio dei pozzi riguardo al potenziale rischio d'intrusione di vapori metaniferi e di altri VOC, poiché l'assenza di etanolo nell'acquifero non è un indicatore assoluto della sua assenza nella frangia capillare. Il monitoraggio del metano, nei siti a rischio d'intrusione di vapori, dovrebbe essere eseguito senza dare importanza alle concentrazioni di etanolo nella falda. Se necessario, il monitoraggio della frangia capillare può essere effettuato usando lisimetri e/o carotaggi in continuo (Freitas e al. n.d., Spalding e al. 2011).

3.1.2.2 Monitoraggio dell'etanolo nell'acquifero

Nella maggior parte dei casi la distribuzione dell'etanolo può essere sufficientemente delimitata utilizzando pozzi di monitoraggio a finestratura più corta per catturare il drenaggio e/o la percolazione dell'etanolo dalla frangia capillare. A causa della ritenzione dell'etanolo nella zona vadosa, le concentrazioni di etanolo più alte nella falda si trovano proprio all'interfaccia con la falda. Le fluttuazioni della falda dettano la lunghezza necessaria della finestratura, che in generale sono comprese tra 30 a 150 centimetri di lunghezza. I campioni prelevati da pozzi con finestre più ampie potrebbero non essere così rappresentativi delle condizioni come quelli prelevati dai pozzi con finestratura più ridotta a causa dell'effetto di diluizione.

A causa della ritenzione dell'etanolo al di sopra del livello di falda e la sua rapida degradazione nell'acquifero, l'etanolo non si trova comunemente oltre la zona di sorgente di origine, anche per grandi sversamenti (> 90.000 litri) di DFE (Spalding e al. 2011). Comunque, i prodotti di biodegradazione dell'etanolo, inclusi il metano e precursori del metano, potrebbero essere trovati lungo il percorso principale di deflusso dell'acquifero.

3.1.3 Biodiesel

Allo stato attuale sono stati condotti pochi esperimenti di laboratorio e/o indagini sugli sversamenti di biodiesel e di miscele di biodiesel, quindi le informazioni disponibili sul destino e il trasporto nell'ambiente sono piuttosto limitate..

Gli esteri metilici nel biodiesel sono altamente biodegradabili e se il carburante è miscelato con l'etanolo, i pennacchi di inquinamento nell'acquifero possono raggiungere maggiori lunghezze a causa della degradazione preferenziale e produrre significative quantità di metano (J.T. Wilson 2010). Benché la longevità caratteristica della produzione del metano nella degradazione di biodiesel sia ancora poco compresa, la generazione del metano potrebbe, come l'etanolo, essere un importante fattore di pericolo in un rilascio di biodiesel (Adair e al.2010).

Sebbene anche il componente biodiesel delle miscele (come B20) possa essere esaminato attentamente, è probabile che sia la frazione d'idrocarburi petroliferi a guidare le caratteristiche generali del campionamento. Il B100 è relativamente insolubile e, come le miscele di biodiesel, ha una densità minore dell'acqua e quindi forma un LNAPL nell'acquifero. Attualmente non è ancora ben compresa l'interazione di un LNAPL di biodiesel e l'acquifero. Sebbene il LNAPL di biodiesel abbia viscosità maggiore dell'ULSD²⁶, questo dovrebbe agire come il diesel convenzionale (Ginn e al. 2010). A causa di questa viscosità maggiore, la progettazione del piano di monitoraggio di un acquifero per biodiesel dovrebbe comprendere materiali che facilitino l'entrata di LNAPL a più alta viscosità nei pozzi di monitoraggio. Per esempio, l'uso di finestre a cavo intrecciato, invece della tradizionale finestratura, offre un'area più vasta per il LNAPL a viscosità più alta, facilitando l'entrata del LNAPL all'interno del pozzo.

Può essere problematico monitorare il rilascio di B100 o della componente FAME di una miscela di biodiesel poiché in questo momento non esistono modelli di procedure per analizzare né il biodiesel né il FAME nel suolo o in falda. Inoltre, i FAME sono rapidamente idrolizzati in acidi grassi sia nel suolo sia nell'acquifero e quindi non sono rilevabili come tali. Poiché il vettore di rischio per una miscela di

26 ultralow-sulfur diesel

biodiesel è probabilmente la frazione petrolifera (BTEX e Naftalene), di solito questi parametri possono essere usati per tracciare l'estensione dello sversamento nel suolo o falda. Per uno sversamento di B100 i parametri analitici generali TOC/DOC e la domanda chimica di ossigeno (COD) possono essere utilizzati per quantificare la frazione disciolta del biodiesel nella falda. Il TOC può anche essere utilizzato per quantificare la quantità di FAME nel suolo. Questi metodi surrogati possono essere utili per valutare il rischio potenziale di produzione del metano. Gli acidi grassi a catena corta (acetato, butirato) sono stati trovati nella falda in un rilascio di B100 ma non hanno mostrato tracce attendibili di un pennacchio organico di contaminazione disciolta in un caso di studio in Minnesota.



Figura 3.2 – *Tar specific Green Optical Screening tool*²⁷

Una nuova tecnologia per valutare gli sversamenti di biodiesel è il Tar-specific Green Optical screening Tool (Fig. 3.2), o Tar-Gost*, sviluppato dalle Dakota Technologies. Questo strumento a lettura diretta a fluorescenza ultravioletta è stato valido per delineare il B100 in fase libera nel suolo sotto la superficie.

²⁷ Fonte: dakotatechnologies.com

3.1.4 Monitoraggio dell'acqua superficiale

L'esaurimento dell'ossigeno è il primo problema che si verifica all'occorrenza di sversamenti di biocarburante solubile in acqua superficiale. La potenzialità di esaurimento di DO è concreta soprattutto per l'etanolo che è completamente miscelabile con l'acqua. I livelli di DO possono essere misurati direttamente sul campo. In alternativa, BOD e COD possono essere analizzati per valutare il carico potenziale di consumo di ossigeno.

DOC e/o TOC possono essere anche utilizzati per determinare il carico organico totale e quindi il potenziale di esaurimento dell'ossigeno a seguito di un rilascio in acque superficiali.

Attualmente i parametri dei biocarburanti e dei carburanti tradizionali possono essere campionati utilizzando un campione di acqua superficiale per valutare il potenziale di esaurimento di DO, che dipende dagli obiettivi del campionamento e dalla composizione del carburante.

Dovrebbero essere seguiti metodi standard per raccogliere dati sulla qualità dell'acqua. In generale, per proteggere la maggior parte della vita acquatica sono necessari livelli di DO superiori al 5 mg/L. I livelli di DO e COD specifici per il mantenimento di pesci e altre forme di vita acquatica dipendono dalla temperatura e da altre valutazioni.

3.2 Procedimenti analitici e di campionamento

Il campionamento e l'analisi del componente biocarburante, come l'etanolo e il biodiesel e i potenziali prodotti di degradazione, come il metano e i precursori del metano, dipendono dagli obiettivi dell'indagine e dal potenziale rischio per i recettori. Per le miscele di biocarburante, la componente petrolifera dovrebbe essere investigata come previsto da linee guida in essere.

Questo paragrafo descrive i procedimenti nell'analisi e campionamento in laboratorio e sul campo, specifici per il biocarburante o per il componente di biocarburante delle miscele, basati sul piano di monitoraggio specifico di sito. La tabella 3.1 costituenti riporta gli analiti di riferimento e i relativi metodi analitici.

METODI DI CAMPO E DI LABORATORIO		
ANALITI	COMPARTO AMBIENTALE	METODI ANALITICI
METODI DI CAMPO		
<i>Metano</i>	<i>Gas suolo</i>	<i>Misuratore di gas di scarica a infrarossi</i>
<i>Metano (LEL)</i>	<i>Gas suolo</i>	<i>Esplosimetro</i>
<i>Etanolo/butanolo</i>	<i>Gas suolo</i>	<i>Fotoionizzatore</i>
<i>DO</i>	<i>Acqua superficiale</i>	<i>Misure di campo, kit o titration</i>
<i>BOD</i>	<i>Acqua superficiale</i>	<i>Misure di campo o kit</i>
METODI DI LABORATORIO		
<i>Metano</i>	<i>Gas suolo</i>	<i>USEPA 3C, ASTM D 1946</i>
<i>Metano disciolto</i>	<i>Acquifero</i>	<i>RSK 175</i>
<i>Acetato</i>	<i>Acquifero</i>	<i>Cromatografia ionica</i>
<i>DOC, TOC</i>	<i>Acqua superficiale, suolo, acquifero</i>	<i>Standard Method 5310C, ASTM D513-6, USEPA 415.3</i>
<i>BOD, COD</i>	<i>Acqua superficiale</i>	<i>Metodi USEPA 405.1(BOD), 410.1 #DR/3000 Procedure Code 0.9 (COD), o similari</i>
<i>Etanolo/butanolo</i>	<i>Suolo</i>	<i>USEPA 8260B with a heated purge trap unit</i>

<i>Etanolo/butanolo</i>	<i>Gas suolo</i>	<i>Metodo USEPA TO-15</i>
<i>Etanolo/butanolo</i>	<i>Acquifero</i>	<i>USEPA 8260B with heated purge trap (recommended), USEPA 8260, USEPA 8015c, USEPA 8261A</i>

Tabella 3.1 - *Procedimenti analitici in laboratorio e sul campo per i biocarburanti analizzati*

3.2.1 Metano

3.2.1.1 Metano nel soil gas

Il metano nel gas del suolo può essere rilevato sia con misuratori di campo portatili sia con metodi di laboratorio, seguendo tecniche attive di campionamento di gas nel suolo. Queste tecniche prevedono il prelievo del gas dalla zona vadosa e il suo inserimento in un contenitore adatto per le analisi, come un canister o campionatori in Tedlar. Il documento guida ITRC “Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline” (ITRC 2007b) contiene una descrizione di diverse tecniche.

I campioni di gas del suolo possono essere sottoposti ad analisi di laboratorio per la ricerca del metano e altri gas (ossigeno e anidride carbonica) usando il metodo Metodo USEPA 3C oppure ASTM D1946 (ASTM 2006a). Questi metodi richiedono un canister Summa o un equivalente per raccogliere i campioni. Lo spurgo dei punti di monitoraggio di gas del suolo può essere fatto utilizzando un misuratore di campo di gas metano. Questo procedimento può essere vantaggioso poiché i dati sono raccolti in tempo reale.

Per misurazioni di routine del metano e altri gas (ossigeno, anidride carbonica), invece del campionamento e analisi in laboratorio, possono essere utilizzati misuratori portatili di gas di discarica, se può essere dimostrata una buona correlazione tra le misurazioni sul campo e in laboratorio (MPCA 2010).

Quando si utilizza un misuratore di biogas, bisogna fare attenzione di evitare interferenze con i VOC d'idrocarburi petroliferi. Un filtro a carboni attivi può essere utilizzato per rimuovere i VOC in modo che il misuratore registri solo il metano (Jewell e al. 2011). Il metano può essere misurato anche indirettamente con un esplosimetro, sebbene l'uso di un esplosimetro per quantificare il metano sia limitato poiché questo tipo di apparecchio potrebbe non essere in grado di leggere il metano in eccesso al LEL (circa 5% o 50.000 ppm). Inoltre in assenza di ossigeno gli esplosimetri non registrano il potenziale esplosivo. Quindi gli esplosimetri sono raccomandati per valutare soltanto le condizioni di esplosività al momento della lettura, non i livelli di metano o il potenziale esplosivo.

3.2.1.2 Metano in falda

Bisogna fare attenzione a evitare la perdita di metano a causa della volatilizzazione. I campioni dovrebbero essere raccolti con attenzione per evitare l'agitazione che porta alla formazione di bolle d'aria dentro la bottiglia, che può abbassare considerevolmente i risultati. I metodi di campionamento dovrebbero essere ben documentati in modo da valutare la qualità dei risultati in caso occorrono discrepanze. Il metano disciolto è quantificato nell'acquifero utilizzando tecniche di analisi dello spazio di testa (RSK 175), che sono comunemente usate nelle indagini relative alle discariche (Missaoui e al.2009).

3.2.2 Acetato

Per misurare l'acetato totale disciolto può essere utilizzato sia il gas cromatografo sia la cromatografia a scambio ionico. I limiti di rilevabilità dell'acetato potrebbero variare tra i due metodi e dovrebbero essere valutati per assicurarsi che siano idonei per gli obiettivi analitici relativi al sito.

3.2.3 DOC e TOC

Metodi analitici standard sono raccomandati per l'analisi di DOC e TOC (Standard Method 5310C, ASTM D513-6, USEPA 415.3). I misuratori di campo possono essere validi e applicabili a rilasci di biocarburante.

3.2.4 DO, BOD e COD

Il DO nelle acque superficiali potrebbe essere controllato direttamente sul campo usando un misuratore di campo o un kit o con la titolazione. Per misurare la domanda di ossigeno, è preferibile l'analisi COD piuttosto del BOD per valutare le condizioni DO al momento, poiché il COD può essere quantificato attraverso misuratori di campo portatili. Il BOD può essere applicato per regolamenti legali, ma il tempo necessario per l'analisi (minimo cinque giorni) non consente una valutazione corretta delle condizioni in tempo reale. Per le analisi di BOD e COD sono disponibili metodi standard di laboratorio. .

3.2.5 Etanolo

3.2.5.1 Etanolo nei suoli

Le metodologie per campionamento del suolo sono simili a quelle usate per le convenzionali indagini relative a sversamenti d'idrocarburi petroliferi. Le analisi possono utilizzare il metodo USEPA 8260B. I limiti di rilevabilità sono basati su uno dei metodi di preparazione di laboratorio descritti nel metodo USEPA 5035.

3.2.5.2 Etanolo nei soil gas

I campioni di gas raccolti nella zona vadosa, possono essere raccolti utilizzando tecniche attive di campionamento (ITRC 2007b). Le tecniche passive di campionamento non sono raccomandate poiché i materiali assorbenti usati non sono adatti per il metano e fissi altre fasi gassose. Nei campioni di gas nel suolo, l'etanolo può essere quantificato usando il metodo USEPA TO-15.

3.2.5.3 Etanolo in acqua

Le metodologie di campionamento dell'etanolo dovrebbero seguire le stesse procedure degli idrocarburi petroliferi. I campionatori passivi dovrebbero essere verificati con il produttore per valutare il loro utilizzo con l'etanolo (ITRC 2006a).

Esistono parecchie tecniche di analisi di laboratorio per analizzare l'etanolo nell'acqua, ma in generale, si raccomanda il metodo USEPA 8260B con heated purge trap. Senza l'impiego dell'heated purge trap, i limiti di rilevabilità del metodo sono nella scala di 100 µg/L, che è di solito sufficiente per gli obiettivi analitici del sito. Con l'heated purge trap, il limite di rilevabilità del metodo per l'etanolo può abbassarsi a 5 µg/l utilizzando una miscela di calibrazione di etanolo e acqua contro una miscela di calibrazione standard di metanolo. Altri metodi che hanno limiti di rilevabilità maggiori, come i metodi USEPA 8015C e 8261A, possono essere utilizzati per determinare la quantità di etanolo nell'acquifero.

3.2.6 Modellizzazione di destino e trasporto

I dati raccolti, come parte del piano di caratterizzazione/monitoraggio del sito, possono essere utilizzati per elaborare modelli di destino e trasporto al fine di prevedere il comportamento nell'ambiente e prendere decisioni di conseguenza.. Generalmente, questi modelli utilizzano parametri d'input standard che caratterizzano i siti interessati, come la conducibilità idraulica, il gradiente idraulico, la porosità con le proprietà fisiche, chimiche e biologiche dei contaminanti, come la solubilità, la capacità di partizione, la biodegradabilità, ecc. (paragrafi 2.2 e 2.3). Inoltre, questi modelli possono essere da uno a tre dimensioni e possono andare da semplici modelli di screening a complesse soluzioni numeriche.

Nella maggior parte dei casi, questi modelli considerano non solo il destino e trasporto della frazione di biocarburante ma anche gli effetti che il biocarburante ha sui costituenti della miscela petrolifera. Per esempio, il modello FOOTPRINT²⁸ (USEPA 2008) prende in esame, in modo specifico, gli effetti che l'etanolo può avere sull'area di un pennacchio d'inquinamento da BTEX, quando è rilasciato come biocarburante. Un ipotetico caso peggiore prevede una data concentrazione di etanolo in falda

²⁸ <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/footprint.html>

vicino alla zona di sorgente e un pennacchio di etanolo in biodegradazione che esce dalla sorgente. Il modello utilizza un'equazione di Domenico modificata per approssimare l'equazione di trasporto avveztivo-dispersivo del soluto con un decadimento del primo ordine. Similmente, il GSIM (General Substrate Interaction Module) è una "aggiunta" ai modelli generici RT3D²⁹ (Reactive Transport in Three Dimensions) e al MODFLOW³⁰ (Modular Three Dimensional Finite Difference Groundwater Flow) (Gomez e al. 2008). Specificatamente, RT3D e MODFLOW possono essere usati per modellare i processi di attenuazione naturale (es. dispersione, diluizione, adsorbimento, ecc.) di componenti dei biocarburanti e/o d'idrocarburi petroliferi utilizzando le proprietà fisiche e chimiche sia degli ambienti sia dei costituenti. Il vantaggio del RT3D è nel fatto che i meccanismi reattivi dell'attenuazione naturale, come la biodegradazione, sono basati su input definiti dall'utente. Quindi il GSIM può essere aggiunto per incorporare la degradazione, la presenza di accettori di elettroni, cambiamenti microbiologici e tossicità nella parte "reattiva" delle simulazioni. Questo particolare approccio modellistico è stato fatto per esaminare gli effetti di concentrazioni di miscele differenti di etanolo, metanolo, 1-propanolo, 1-butanolo e isobutanolo sulle caratteristiche dei pennacchi di benzene (Gomez e al. 2010).

3.3 Conclusioni del capitolo

In generale, la caratterizzazione di un sito e la valutazione di rischio per biocarburanti e miscele di biocarburanti seguono le stesse procedure standard per un rilascio di idrocarburi petroliferi fatte salve alcune differenze legate alle proprietà fisiche, chimiche e biologiche. I principali aspetti da tenere in considerazione sono:

- il metano nel gas del suolo può essere un vettore di rischio in uno sversamento di biocarburante e può richiedere un monitoraggio a lungo termine per stimare il rischio metano a causa del potenziale rilascio ritardato di gas.
- Le proprietà fisiche dei biocarburanti possono richiedere alcuni cambiamenti al piano di caratterizzazione del sito, come l'uso di finestre più corte o finestre a filo attorcigliato per il monitoraggio dell'acquifero.
- Probabile necessità di campionamento per ulteriori parametri.
- richiesta eventuale necessità di utilizzare strumentazione aggiuntiva per una valutazione in campo.
- Le indagini in sito e le tecniche di analisi per i biocarburanti a parte l'etanolo e biodiesel dovrebbero basarsi sulle proprietà fisiche, chimiche e biologiche del biocarburante. Per esempio, il comportamento del butanolo è simile a quello dell'etanolo, quindi le tecniche di analisi e di indagine sul sito, per associazione, potrebbero essere le stesse.
- Un ulteriore monitoraggio per l'intrusione di vapore può essere richiesto a causa del possibile strappaggio dei VOC dalla falda e l'avvezione di questi vapori causata dalla presenza di metano e di altri gas biogenici prodotti dalla degradazione del biocarburante. Il metano può anche esigere una grande domanda di ossigeno che può ridurre i tassi di bio-attenuazione e permettere ai VOC di migrare ulteriormente.

La ricerca sugli sversamenti di biocarburante continua a evolversi e con essa si sviluppa una migliore comprensione di modelli di destino e trasporto, delle tecniche di caratterizzazione ed analisi. Inoltre ulteriori tecnologie per la caratterizzazione, come la geofisica, l'analisi isotopica e la environmental molecular diagnostics, possono conoscere offrire ulteriori strumenti per approfondire il comportamento del biocarburante.

²⁹ <http://bioprocess.pnnl.gov/>

³⁰ <http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/modflow.html>

4 ANALISI DI RISCHIO E GESTIONE DEL RISCHIO

A seguito del superamento di valori di screening si condurrà un'analisi di rischio sul sito finalizzata a orientare il processo decisionale. In base all'esito dell'analisi, e qualora risultasse un rischio non tollerabile, si potrà valutare se

- il rischio può essere gestito attraverso MNA e/o attraverso il monitoraggio;
- è necessaria una bonifica attiva per la riduzione della sorgente d'inquinamento e quindi individuare le tecnologie di bonifica più idonee.

4.1 Analisi di rischio sito specifica

L'analisi di rischio sito specifica può essere condotta se si supera un limite di legge oppure un valore del Livello 1. Se la produzione del metano è un problema, dovrebbe essere valutata anche la componente fisica del rischio, che solitamente non è compresa nell'analisi di rischio convenzionale. Le concentrazioni dei contaminanti sono comparate ai livelli di screening nel Livello 2 per determinare se i singoli contaminanti o l'accumulo di diversi contaminanti possano rappresentare un rischio potenziale. Una valutazione di Livello 3, basata su modelli più complessi che utilizzano dati sito specifici, possono essere necessari nel caso in cui non sia possibile la bonifica alle concentrazioni obiettivo di bonifica derivate dall'applicazione del Livello 2. Le valutazioni includono:

- Valutazione della tossicità.
- Analisi dell'esposizione dei recettori potenziali alla contaminazione o della migrazione dal sito di rilascio.
- Analisi dei dati di caratterizzazione del sito.

I percorsi di esposizione del biocarburante non differiscono significativamente da quelli dei carburanti petroliferi. Il processo di costruzione e aggiornamento del modello concettuale può essere utilizzato per identificare i potenziali recettori e valutare le concentrazioni di contaminante e quindi determinare la potenziale esposizione, compresa la potenziale produzione dei prodotti derivati dalla biodegradazione del biocarburante (es. metano).

Un'adeguata caratterizzazione del sito è fondamentale per valutare l'esposizione. L'identificazione dei recettori dovrebbe essere fatta contemporaneamente alle attività di caratterizzazione di un sito.

4.2 Gestione del rischio attraverso l'Attenuazione Naturale Monitorata (MNA)

La MNA può essere un'alternativa appropriata a una bonifica attiva e sfrutta la capacità dei biocarburanti di dissolversi rapidamente e biodegradarsi, con alcune limitazioni come esposto nella seguente tabella 4.1.

MONITORED NATURAL ATTENUATION

Benefici	Limiti
<p><i>Il biocarburante si dissolve e biodegrada rapidamente senza aggiunta di alcun additivo</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Alte concentrazioni di alcuni costituenti di biocarburante disciolto (es. etanolo) possono risultare tossici per i microorganismi</i> • <i>Biodegradazione ritardata dei contaminanti più recalcitranti attraverso la degradazione preferenziale del biocarburante (può ritardare la chiusura del sito)</i> • <i>Non è adatta per mitigare i rischi fisici immediati</i> • <i>Alto potenziale di produzione di metano</i> • <i>Non si adatta al LNAPL, sebbene i processi microbici possano intensificare il dissolvimento nella falda acquifera</i> • <i>La superficie dell'acqua può diventare anossica, impattando sugli organismi acquatici e sui loro habitat</i>

Tabella 4.1 - Benefici e limiti della MNA nella bonifica dei biocarburanti

4.3 Procedimenti per selezionare tecnologie di bonifica

L'identificazione di tecnologie di bonifica si è limitata a un'iniziale valutazione della supposta capacità di bonificare un biocarburante o un suo componente in relazione alle proprietà fisiche, chimiche o biologiche del biocarburante stesso.

Le tecnologie di bonifica in situ ed ex situ sono state ulteriormente classificate in fisiche, chimiche o biologiche e secondo la matrice interessata (definito come suolo/sedimento e acque superficiali/sotterranee). Le tecnologie selezionate sono state valutate in base ai vantaggi previsti e ai limiti propri del biocarburante (tabelle 4.2 e 4.3). I vantaggi e i limiti sono stati valutati secondo vari scenari di rilascio, sia per LNAPL di biocarburanti (es. butanolo o biodiesel) sia per la potenziale produzione del metano.

TECNICHE DI BONIFICA SUOLO/SEDIMENTI			
	TECNOLOGIE	BENEFICI	LIMITAZIONI
Trattamenti In Situ	Biologici		
	<i>Biodegradazione arricchita Bioventing-suolo</i>	<i>Può risolversi nella rapida eliminazione di costituenti disciolti e può migliorare nella dissoluzione e la successiva biodegradazione del NAPL residuo. Favorisce l'ossidazione del metano. Inibisce con probabilità la formazione di condizioni anaerobiche e la produzione di metano.</i>	<i>Non tratta direttamente il LNAPL. Alte concentrazioni di alcuni costituenti disciolti del biocarburante (es. etanolo) possono essere tossiche ai microorganismi.</i>
	Chimici		
	<i>Ossidazione chimica Suolo e sedimenti</i>	<i>Rapida distruzione di tutti i costituenti</i>	<i>Non tratta direttamente il LNAPL; alto potenziale di rebound</i>
	<i>Utilizzo di tensioattivi/flushing cosolvente</i>	<i>Rimozione di LNAPL in breve tempo</i>	<i>Richiede condizioni controllate o altra tecnica di bonifica per impedire la propagazione del pennacchio</i>
	Fisici		

	<i>SVE</i> <i>Suolo</i>	<i>Rapida rimozione di composti volatilizzabili altamente volatili. Promuove la biodegradazione aerobica dei biocarburanti e l'ossidazione del metano (se presente).</i>	<i>Non è efficace se i costituenti hanno una bassa pressione di vapore e/o biodegradabilità. Solitamente è richiesto il trattamento dei vapori estratti.</i>
	Contenimento Capping di suolo o sedimento	Rimozione dei rischi per la salute umana e/o rischi per l'ambiente. Può prevenire il percolamento in falda (da suolo) o un ulteriore contatto con gli organismi bentonici (sedimento)	Non distrugge direttamente i costituenti del biocarburante. Può richiedere una periodica sostituzione; possibile mitigazione del metano
Trattamenti Ex Situ	Biologico		
	Biopile	Distruzione / rimozione dei costituenti del biocarburante tramite biodegradazione e volatilizzazione	Richiede una movimentazione intensiva della matrice
	Chimico		
	Soil washing	Rapida rimozione di tutti i costituenti	Richiede lo smaltimento del fluido di lavaggio
	Fisico		
	Termico (desorbimento e incenerimento)	Completa distruzione dei costituenti; breve lasso di tempo necessario	Può richiedere drenaggio del suolo / sedimento
Discarica	Immediata rimozione / eliminazione dei costituenti	Richiede trasporto e gestione. costi elevati	

Tabella 4.2 - Tecnologie di bonifica per suolo /sedimenti

TECNICHE DI BONIFICA FALDA/ACQUE SUPERFICIALI

	TECNOLOGIE	BENEFICI	LIMITAZIONI
Trattamenti In Situ	Biologico		
	Biodegradazione aerobica stimolata Aerazione (acqua superficiale); biosparging, diffusione di ossigeno (falda)	La biodegradazione aerobica favorisce la rapida eliminazione dei costituenti disciolti del biocarburante. Inibisce la probabile formazione di condizioni anaerobiche e produzione di metano, può aumentare la dissoluzione e la conseguente biodegradazione del LNAPL residuo.	Le alte concentrazioni di alcune componenti disciolte del biocarburante (es. etanolo) possono essere tossiche per i microorganismi selezionati. Non tratta direttamente il LNAPL
	Biodegradazione anaerobica stimolata Aggiunta di accettori di elettroni (falda)	La biodegradazione anaerobica favorisce la rapida eliminazione dei costituenti disciolti del biocarburante, può inibire la formazione di metano e può aumentare la dissoluzione e la conseguente biodegradazione del LNAPL residuo.	Non interviene sui rischi immediati. Non tratta direttamente il LNAPL mobilizzato. C'è il rischio di produzione del metano (dipende dal tipo di aggiunta di accettori di elettroni). Alte concentrazioni di alcuni costituenti disciolti del biocarburante (etanolo) possono essere tossici per i microorganismi selezionati.
	Chimico		
	Ossidazione chimica Falda	Rapida distruzione del biocarburante, inibizione della produzione di metano, può indirettamente trattare il LNAPL residuo (secondo le cinetiche di ossidazione).	Non tratta direttamente il LNAPL mobilizzato. Alta probabilità di rebound (se è presente il LNAPL).
	Arricchimento con surfatante/ flushing di cosolvente Surfatante/dispersante (acqua superficiale e falda); aggiunta di cosolvente (falda)	Rimozione del LNAPL in breve tempo (falda). Dispersione/Frazionamento del LNAPL per facilitare e permettere i processi di biodegradazione (acqua superficiale).	Richiede condizioni controllate. Non tratta direttamente il pennacchio di contaminazione disciolto (possono essere necessarie alcune rimozioni mirate tramite controllo idraulico). Può prodursi metano se persistono sacche di biocarburanti disciolti dopo la conclusione della bonifica (falda). Rischio di condizioni anaerobiche, che avrebbero effetti negativi sulle specie acquatiche e sugli habitat (acque superficiali)

Fisico		
<i>Air sparging Acque superficiali e falda</i>	<i>Rapida rimozione di composti rapidamente biodegradabili. Favorisce la biodegradazione aerobica, inibisce la formazione di condizioni anaerobiche e la produzione di metano.</i>	<i>Non efficace per i costituenti poco volatilizzabili o a bassa biodegradabilità. Può essere richiesto un trattamento per i vapori sotto gli edifici e/o per evitarne la migrazione off site.</i>
<i>Contenimento fisico o idraulico Acque superficiali e falda</i>	<i>Controllo del LNAPL mobilizzato e della sorgente (acqua superficiale e falda). Prevenzione dell'espansione dei pennacchi di contaminazione (falda).</i>	<i>Gestione/ trattamento del fluido estratto. Probabile produzione di metano nell'acquifero. Formazione di condizioni anaerobiche e produzione di metano durante il contenimento idraulico (falda) Aumento del rischio di condizioni anaerobiche che avrebbero effetti negativi sulle specie acquatiche e sugli habitat (acque superficiali).</i>
<i>Sorbenti / skimmers Acque superficiali</i>	<i>Rimozione del LNAPL</i>	<i>Non tratta il pennacchio di contaminazione disciolto. Si limita alla rimozione del LNAPL. Probabile produzione di metano nella porzione disciolta se non è trattata usando un'altra tecnologia di bonifica.</i>
<i>Estrazione multifase Falda</i>	<i>Rimozione fisica delle frazioni volatili del residuo di LNAPL. Rimozione dei costituenti del biocarburante disciolti. Favorisce la biodegradazione aerobica. Probabile inibizione della produzione di metano.</i>	<i>Gestione / trattamento dei liquidi e dei gas estratti. Richiede l'estrazione di un eccessivo volume di acque per trattare il pennacchio disciolto.</i>
<i>Trattamento termico Resistenza elettrica / riscaldamento per conduttore termico, per vapore immesso (falda); pirolisi (acqua di superficie)</i>	<i>Richiede poco tempo. Stimola il recupero del LNAPL e/o la distruzione dei costituenti del biocarburante disciolto (falda). Completa distruzione del NAPL (acque superficiali).</i>	<i>Richiede condizioni controllate. Gestione / trattamento ex situ dei fluidi estratti (falda).</i>
		<i>Rischi associati con la combustione. Richiede precauzioni di sicurezza. Non tratta costituenti in fase disciolta. Non previene la formazione di condizioni anaerobiche (acque superficiali).</i>

Trattamenti Ex Situ	Biologico		
	<i>Bioreattore</i>	<i>Biodegradazione dei costituenti. Nessuna emissione di sostanze pericolose.</i>	<i>Gestione del materiale solido. Biofouling. Sostituzione della matrice.</i>
	<i>Constructed wetlands</i>	<i>Rimozione dei costituenti del biocarburante tramite diversi meccanismi come la biodegradazione, la fitolisi e la volatilizzazione (diretta e indiretta tramite plant uptake)</i>	<i>Potenziale formazione di metano.</i>
	Chimico		
	<i>Ossidazione avanzata</i>	<i>Rapida distruzione di tutti i costituenti</i>	<i>Richiede alta energia. La presenza di LNAPL, di metalli e la torbidità influenzano la performance.</i>
	Fisico		
	<i>Air stripping</i>	<i>Rimozione rapida dei componenti immediatamente volatilizzabili.</i>	<i>Non efficace per costituenti poco volatilizzabili. Può richiedere trattamento dei vapori.</i>
	<i>Scarico in fognatura o presso impianto di trattamento acque</i>	<i>Rimozione di tutti i costituenti del biocarburante.</i>	<i>Costi per fognature. Autorizzazioni.</i>

Tabella 4.3 - Tecnologie selezionate di bonifica per impatti sulla falda e sulle acque superficiali

La scelta della tecnologia dipende in larga parte dall'esame dei dati sito specifici per valutare le tecnologie presentate nelle tabelle. Inoltre, il potenziale rilascio di petrolio (rilasciato come componente minore della miscela di biocarburante) o il rilascio di biocarburante in un'area precedentemente oggetto di rilascio di petrolio può richiedere la valutazione della stessa tecnologia per bonificare entrambi i componenti. Se sono prese in considerazione le tecniche di bonifica biologica, può esserci un ritardo nella biodegradazione della frazione petrolifera e quindi, dovrebbe essere valutato anche il tempo previsto per la restituzione del sito agli usi legittimi.

Per valutare la tecnologia da usare, preliminarmente bisogna esaminare due punti: l'identificazione delle caratteristiche del sito oggetto delle opere di bonifica, che possono coinvolgere più di una matrice e le proprietà del contaminante o dei contaminanti su cui s'intende intervenire. Le Tabelle sopra esposte presentano limiti e vantaggi rilevanti di ogni tecnologia. Alcune sono più applicabili a una matrice piuttosto che in un'altra e possono essere applicate soltanto a contaminanti con determinate proprietà.

L'applicazione delle tecnologie comunemente utilizzate per rilasci di petrolio possono aver successo in considerazione delle proprietà fisiche, chimiche e biologiche del carburante o di un suo componente. Poiché il potenziale di biodegradazione dei biocarburanti è maggiore di quello del petrolio, la bonifica dei biocarburanti può concentrarsi sull'adattabilità delle strategie già esistenti per le bonifiche degli idrocarburi per agire sulla componente petrolifera che esiste anche nel biocarburante più degradabile, oppure, prevenire o eliminare il rischio da produzione di metano che risulta dalla biodegradazione di biocarburante.

4.3.1 Tecnologie di bonifica per la matrice suolo

Quando la zona presa in esame, è il suolo o il sedimento e il contaminante è un biocarburante, le tecnologie che utilizzano la biodegradazione aerobica, come il bioventing, sono probabilmente efficaci nell'accelerazione della biodegradazione e nel prevenire o ridurre al minimo la produzione di metano. Allo stesso modo, il trattamento ex situ di un suolo o sedimento interessato dal biocarburante attraverso processi biologici ha buone possibilità di successo.

Le tecnologie che si basano sulle proprietà fisiche e chimiche hanno dei limiti quando devono intervenire nella bonifica del biocarburante. Per esempio, lo SVE può essere utilizzato per estrarre l'etanolo puro nella zona vadosa (pressione di vapore sufficientemente alta), ma non può rimuovere fisicamente l'etanolo in fase acquosa presente all'interno dei pori perché l'etanolo in fase acquosa non si ripartisce immediatamente dalla fase acquosa alla fase vapore (bassa costante della legge di Henry). Lo SVE potrebbe comunque, aumentare la degradazione aerobica dell'etanolo in fase acquosa, utilizzando anche una componente biologica per l'intera bonifica nella zona vadosa. Lo SVE potrebbe anche essere utilizzato per rimuovere direttamente il metano dalla zona vadosa e ridurre al minimo la produzione favorendo condizioni aerobiche nel suolo.

Similmente al diesel da petrolio, le proprietà fisiche e chimiche del biodiesel limitano l'efficacia delle tecnologie che puntano sulla volatilizzazione e sono utilizzate principalmente per bonificare i contaminanti con numero di atomi di carbonio del range della benzina. La possibilità di rimozione fisica del biodiesel in fase separata è inferiore rispetto a quella del petrolio a causa della sua bassa volatilità e più alta viscosità e può essere eseguita soltanto attraverso l'utilizzo di un surfattante o cosolvente.

4.3.2 Tecnologie di bonifica per falda / acque superficiali

Come per la bonifica del suolo e del sedimento, le tecnologie che utilizzano una strategia biologica possono essere efficaci per la bonifica dell'acquifero. La stimolazione della biodegradazione aerobica e anaerobica attraverso immissione di aria, ossigeno e altri recettori di elettroni può aumentare significativamente i tassi di degradazione e ridurre al minimo o prevenire la produzione del metano.

La rimozione fisica dei biocarburanti alcolici (es. l'etanolo e il butanolo) in falda è poco pratica, poiché gli alcoli hanno per loro natura basse costanti della legge di Henry e quindi non si suddividono subito dalla fase acquosa a quella vapore. L'air sparging può non essere una tecnologia efficace per bonificare una falda in termini di rimozione fisica, ma può essere una tecnologia efficace per arricchire la biodegradazione aerobica. Questo è un punto importante se il contaminante preso in considerazione è derivato dal petrolio ma è presente con l'etanolo. I limiti della rimozione fisica degli alcoli possono essere importanti per il trattamento ex situ di una falda contaminata. I trattamenti con carbone attivo e air stripper possono non essere efficaci.

Il biodiesel è relativamente insolubile e non crea di solito grandi pennacchi di contaminazione in fase acquosa, ma può persistere come LNAPL al di sotto della superficie. E' possibile il recupero utilizzando i metodi standard del recupero del petrolio in fase separata, ma i FAME a base di soia sono più viscosi e il successo del recupero può essere migliorato con l'aumento termico della temperatura. Poiché i FAME sono immediatamente biodegradabili, il recupero attivo dalla zona di origine del LNAPL può essere un'alternativa accettabile.

5 BIBLIOGRAFIA

- Adair, C. J., and J. T. Wilson. 2010. "Anaerobic Biodegradation of Biofuels (Ethanol and Biodiesel) and Proposed Biofuels (n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol)," presented at the 7th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 20–26, Monterey, Calif.
- Amos, R. T., and K. U. Mayer. 2006. "Investigating Ebullition in a Sand Column Using Dissolved Gas Analysis and Reactive Transport Modeling," *Environmental Science and Technology* 40(17): 5361–67.
- American Petroleum Institute [API] website, (www.api.org).
- ASTM. 2006a. Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography. ASTM D1946-90(2006).
- ASTM. 2009. Standard Practice for Qualification and Approval of New Aviation Turbine Fuels and Fuel Additives. ASTM D4054-09.
- ASTM. 2010a. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. ATSM E1739-95(2010)e1.
- ASTM 2011a. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. D6751-11.
- Bates, R. L., and J. A. Jackson, eds. 1987. *Glossary of Geology*, 3rd ed. Alexandria, Va.: American Geological Institute.
- Brown, R. A., K. E. Patterson, M. D. Zimmerman, and G. T. Ririe. 2010. "Attenuation of Natural Occurring Arsenic at Petroleum Hydrocarbon-Impacted Sites," presented at the 7th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 20–26, Monterey, Calif.
- Buscheck, T. E., K. T. O'Reilly, G. Koschal, and G. O'Regan. 2001. "Ethanol in Groundwater at a Pacific Northwest Terminal," pp. 55–66 in *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference*, National Ground Water Association/API, Nov. 14–16, Houston.
- Buscheck, T., R. Kohlhatar, K. North, B. Hunter, R. Arevena, and J. Wilson. 2011. "Groundwater at a Pacific Northwest Terminal: 12 Years after an Ethanol Release," in *Proceedings of the International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies*, June 27–30, Reno, Nev.
- Cápiro, N. L., M. L. B. Da Silva, B. P. Stafford, W. G. Rixey, and P. J. J. Alvarez. 2008. "Microbial Community Response to a Release of Neat Ethanol onto Residual Hydrocarbons in a Pilot-Scale Aquifer Tank," *Environmental Microbiology* 10(9): 2236–44.
- Clean Air Act, title II - Emission Standards for Moving Sources; Part A - Motor Vehicle Emission and Fuel Standards; Section 211 US Code 7545 – Regulation of fuels.
- Constantin, H., and M. Fick. 1997. "Influence of C-Sources on the Denitrification Rate of a High-Nitrate Concentrated Industrial Wastewater," *Water Research* 31(3): 583–89.
- Corseuil, H. X., M. Fernandes, M. doRosario, and P. N. Seabra. 2000. "Results of a Natural Attenuation Field Experiment for an Ethanol-Blended Gasoline Spill," in *Proceedings, NGWA/API Conference and Exposition on Petroleum and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation*, Nov. 15–17, Anaheim, Calif. Dublin, Ohio: Groundwater Publishing Co.

-
- Corseuil, H. X., C. S. Hunt, R. C. Ferreira Dos Santos, and P. J. J. Alvarez. 1998. "The Influence of the Gasoline Oxygenate Ethanol on Aerobic and Anaerobic BTX Biodegradation," *Water Resources Research* 32(7): 2065–72.
- Corseuil, H. X., A. L. Monier, M. Fernandes, M. R. Schneider, C. C. Nunes, M. doRosario, and P. J. J. Alvarez. 2011a. "BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation," *Environmental Science and Technology* 45(8): 3422–29, DOI 10.1021/es104055q.
- Corseuil, H. X., A. L. Monier, A. P. N. Gomes, H. S. Chiaranda, M. doRosario, and P. J. J. Alvarez. 2011b. "Biodegradation of Soybean and Castor Oil Biodiesel: Implications on the Natural Attenuation of Monoaromatic Hydrocarbons in Groundwater," *Ground Water Monitoring and Remediation*. 31(3): 111–18.
- DeMello, J. A., C. A. Carmichael, E. E. Peacock, R. K. Nelson, J. S. Arey, and C. M. Reddy. 2007. "Biodegradation and Environmental Behavior of Biodiesel Mixtures in the Sea: An Initial Study," *Marine Pollution Bulletin* 54(7): 894–904.
- EIA (Energy Information Administration). 2007. "Biofuels in the U.S. Transportation Sector.
- EIA. 2010. "International Petroleum Monthly." December
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2008. *The State of Food and Agriculture, Part 1: Biofuels: Prospects, Risks and Opportunities*. Rome: United Nations.
- Feris, K., D. Mackay, N. de Sieyes, I. Chakraborty, M. Einarson, K. Hristova, and K. Scow. 2008. "Effect of Ethanol on Microbial Community Structure and Function during Natural Attenuation of Benzene, Toluene, and o-Xylene, in a Sulfate-Reducing Aquifer," *Environmental Science and Technology* 42(7): 2289–94.
- Freitas, J., and J. Barker. n.d. "Oxygenated Gasoline Release in the Unsaturated Zone, Part I: Source Zone Behavior," submitted to *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Freitas, J., M. Mocanu, J. L. Zoby, J. Molson, and J. Barker. 2010. "Migration and Fate of Ethanol-Enhanced Gasoline in Groundwater: A Modeling Analysis of a Field Experiment," *Journal of Contaminant Hydrogeology* 119: 25–43.
- Ghose, T. K., and A. Bhadra. 1985. "Acetic Acid," pp. 701–29 in *Comprehensive Biotechnology*, vol. 3, M. Moo-Young, ed. London: Pergamon Press.
- Ginn, T. R., T. Hatch, J. Miller, K. M. Scow, A. Eppe, M. B. Johnson, L. Rastagarzadeh, T. Schetrit, T. Barkouki, and V. Nino. 2010. *Multimedia Risk Assessment Tier II Completion Report: Biodiesel (Draft)*.
- Gomez, D. E., P. C. de Blanc, W. G. Rixey, P. B. Bedient, and P. J. J. Alvarez. 2008. "Modeling Benzene Plume Elongation Mechanisms Exerted by Ethanol Using RT3D with a General Substrate Interaction Module," *Water Resources Research* 44: W05405.
- Gomez, D. E., and P. J. J. Alvarez. 2010. "Comparing the Effects of Various Fuel Alcohols on the Natural Attenuation of Benzene Plumes Using a General Substrate Interaction Model," *Journal of Contaminant Hydrology* 113: 66–76.
- He, X., B. P. Stafford, and W. G. Rixey. 2011. "Ethanol-Enhanced Dissolution of a Residually Trapped Synthetic Gasoline Source," *Ground Water Monitoring and Remediation* 31(3): 61–68, DOI 10.1111/j.1745-6592.2011.01340.x.
- Heermann, S. E., and S. E. Powers. 1998. "Modeling the Partitioning of BTEX in Water-Reformulated Gasoline Systems Containing Ethanol," *Journal of Contaminant Hydrology* 34: 316–41.

-
- Heipieper, H. J., and J. A. deBont. 1994. "Adaptation of *Pseudomonas putida* S12 to Ethanol and Toluene at the Level of Fatty Acid Composition of Membranes," *Applied Environmental Microbiology* 60(12): 4440–44.
- Huntley, D., and G. D. Beckett. 2002. "Persistence of LNAPL Sources: Relationship Between Risk Reduction and LNAPL Recovery," *Journal of Contaminant Hydrology* 59: 3–26.
- Ingram, L. O., and T. M. Buttke. 1984. "Effects of Alcohols on Microorganisms," *Advances in Microbial Physiology* 25: 253–301.
- ITRC. 2005. Overview of Groundwater Remediation Technologies for MTBE and TBA. MTBE-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, MTBE and Other Fuel Oxygenates Team.
- ITRC. 2006a. Technology Overview of Passive Sampler Technologies. DSP-4. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Diffusion Sampler Team.
- ITRC. 2006b. The Use of Direct-Push Well Technology for Long-Term Environmental Monitoring in Groundwater Investigations. SCM-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council; Sampling, Characterization and Monitoring Team.
- ITRC. 2007a. Improving Environmental Site Remediation Through Performance-Based Environmental Management. RPO-7. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Remediation Process Optimization Team.
- ITRC. 2007b. Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline. VI-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Vapor Intrusion Team.
- ITRC. 2008b. Use of Risk Assessment in Management of Contaminated Sites. RISK-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Risk Assessment Resources
- ITRC. 2009. Evaluating Natural Source Zone Depletion at Sites with LNAPL. LNAPL-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, LNAPLs Team.
- Jewell, K. P., and J. T. Wilson. 2011. "A New Screening Method for Methane in Soil Gas Using Existing Groundwater Monitoring Wells," *Ground Water Monitoring and Remediation* 31(3): 82–94.
- Khan, I. A., and R. F. Spalding. 2003. "Development of a Procedure for Sustainable In Situ Aquifer Denitrification," *Remediation* 13(2): 53–69.
- Kline, K., J. Clark, L. Rastegarzadeh, Y. M. Nelson and D. Mackay. 2011. "Importance of Exposure History When Using Single Well Push-Pull Tests to Quantify In Situ Ethanol Biodegradation Rates," *Groundwater Monitoring and Remediation* 31(3): 103–10.
- Kojima M., D. Mitchell, and W. Ward. 2007. Considering Trade Policies for Liquid Biofuels. Washington, D.C.: Energy Sector Management Assistance Program.
- Lapinskienė, A., and P. Martinkus. 2007. "Research on Anaerobic Biodegradation of Fats, Biodiesel Fuel and Diesel Fuel in Soil Medium," *Environmental Research, Engineering and Management* 1(39): 30–37.
- Lapinskiene, A., P. Martinkus, and V. Rebzdaite. 2006. "Eco-Toxicological Studies of Diesel and Biodiesel Fuels in Aerated Soil," *Environmental Pollution* 142: 432–37.
- Lovanh, N., C. S. Hunt, and P. J. J. Alvarez. 2002. "Effects of Ethanol on BTEX Biodegradation Kinetics: Aerobic Continuous Culture Experiments," *Water Research* 36(15): 3739–46
- Ma, J., Z. Xiu, A. Monier, I. Mamonkina, Y. Zhang, Y. He, B. P. Stafford, W. Rixey, and J. J.

-
- Alvarez. 2011. "Aesthetic Groundwater Quality Impacts from a Continuous Pilot-Scale Release of an Ethanol Blend," *Groundwater Monitoring and Remediation* 31(3): 47–54.
- Mackay, D. M., N. R. de Sieyes, M. D. Einarson, K. P. Feris, A. A. Pappas, I. A. Wood, L. Jacobson, L. G. Justice, M. N. Noske, K. M. Scow, and J. T. Wilson. 2006. "Impact of Ethanol on the Natural Attenuation of Benzene, Toluene, and o-Xylene in a Normally Sulfate-Reducing Aquifer," *Environmental Science and Technology* 40(19): 6123–30.
- Madigan, M. T., and J. M. Martinko. 2006. *Brock Biology of Microorganisms*, 11th ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson/Prentice Hall.
- Mariano, A. P., R. C. Tomasella, L. M. de Oliveira, J. Contiero, and D. de Angelis. 2008. "Biodegradability of Diesel and Biodiesel Blends," *African Journal of Biotechnology* 7(9): 1323–28.
- Massmann, J., and D. F. Farrier. 1992. "Effects of Atmospheric Pressures on Gas Transport in the Vadose Zone," *Water Resources Research*, 28(3): 777–91.
- McDowell, C. J., T. Buscheck, and S. E. Powers. 2003. "Behavior of Gasoline Pools Following a Denatured Ethanol Spill," *Ground Water* 41(6): 746–57.
- Missaoui, I., L. Sayedi, B. Jamoussi, and B. Ben Hassine. 2009. "Response Surface Optimization for Determination of Volatile Organic Compounds in Water Samples by Headspace–Gas Chromatography–Mass Spectrometry Method," *Journal of Chromatographic Science*, 47: 257–62.
- Molson J. W., J. F. Barker, E. O. Frind, and M. Schirmer. 2002. "Modeling the Impact of Ethanol on the Persistence of Benzene in Gasoline-Contaminated Groundwater," *Water Resources Research* 38(1): 4-1–4-12.
- MPCA (Minnesota Pollution Control Agency). 2010. *Investigation Requirements for Ethanol-Blended Fuel Releases*. Guidance Document 4-21.
- Nelson, D. K., T. M. LaPara, and P. J. Novak. 2010. "Effects of Ethanol-Based Fuel Contamination: Microbial Community Changes, Production of Regulated Compounds, and Methane Generation," *Environmental Science and Technology* 44(12): 4525–30.
- Owsianiak, M., L. Chrzanowski, A. Szulc, J. Staniewski, A. Olszanowski, A. K. Olejnik-Schmidt, and H. J. Heipieper. 2009. "Biodegradation of Diesel/Biodiesel Blends by a Consortium of Hydrocarbon Degraders: Effect of the Type of Blend and the Addition of Biosurfactants," *Bioresource Technology* 100(3): 1497–1500.
- Pasqualino, J. C., D. Montane, and J. Salvado. 2006. "Synergic Effects of Biodiesel in the Biodegradability of Fossil-Derived Fuels," *Biomass and Bioenergy* 30(10): 874–79.
- Peterson, C., and G. Moller. 2005. "Biodegradability, Biological and Chemical Oxygen Demand, and Toxicity of Biodiesel Fuels," pp. 145–60 in *The Biodiesel Handbook*, G. Knothe, J. Van Gerpen, and J. Krahl, eds. Champaign, Ill.: The American Oil Chemists' Society.
- Reisinger, H. J., J. B. Raming, and A. J. Hayes. 2001. "Methanol Behavior in the Subsurface at a Coastal Plain Release Site," in *Proceedings, Bioremediation of MTBE, Alcohols, and Ethers Conference*, Monterey, Calif. Columbus, Ohio: Battelle Press.
- Rixey, W. G., X. He, and B. P. Stafford. 2005. *The Impact of Gasohol and Fuel-Grade Ethanol on BTX and Other Hydrocarbons in Groundwater: Effect on Concentrations near a Source*. American Petroleum Institute Technical Publication No. 23.

-
- Sander, R. 1999. "Modeling Atmospheric Chemistry: Interactions Between Gas-Phase Species and Liquid Cloud/Aerosol Particles," *Surveys in Geophysics* 20(1): 1–31.
- Schaefer, C. E., X. Yang, O. Pelz, D. Tsao, S. H. Streger, and R. Steffan. 2010. "Anaerobic Biodegradation of Iso-Butanol and Ethanol and Their Relative Effects on BTEX Biodegradation in Aquifer Materials," *Chemosphere* 81(9): 1111–17, DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.09.002.
- Schink, B. 1997. "Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation," *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61(2): 262–80.
- Spalding, R. F., M. A. Toso, M. E. Exner, G. Hattan, T. M. Higgins, A. C. Sekely, and S. D. Jensen. 2011. "Long-Term Groundwater Monitoring Results at Large, Sudden Denatured Ethanol Releases," *Ground Water Monitoring and Remediation* 31(3): 69–81, DOI 10.1111/j.1745-6592.2011.01336.x.
- Stafford, B. P., N. L. Cápiro, P. J. Alvarez, and W. G. Rixey. 2009. "Pore Water Characteristics Following a Release of Neat Ethanol onto a Preexisting NAPL," *Ground Water Monitoring and Remediation* 29(3): 93–104.
- Stafford, B. P., and W. G. Rixey. 2011. "Distribution of Fuel Grade Ethanol near a Dynamic Water Table," *Ground Water Monitoring and Remediation* 31(3): 55–60.
- Tchobanoglous, G., and E. D. Schroeder. 1985. *Water Quality: Characteristics, Modeling, Modification*. Upper Saddle River, N.J.: Pearson/Prentice Hall.
- Toso, M. A. 2010. "Investigation of a Large-Scale Subsurface Biodiesel Release Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds," in *Proceedings of the 7th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, May 24, Monterey, Calif.
- Tousignant, L. P., E. Evrard, and I. Campin. 2011. "In Situ Bioremediation after an E95 Spill: A Case Study," in *Proceedings, International Conference on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies*, June 27–30, Reno, Nev.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2004a. *Screening Information Datasets (SIDS) for Ethanol*. CAS No. 64-17-5.
- USEPA. 1998b. *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water*. EPA/600/R-98/128.
- USEPA. 1999a. *Achieving Clean Air and Clean Water: The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline*. EPA/420/R-99/021.
- USEPA. 2008. *FOOTPRINT—A Screening Model for Estimating the Area of a Plume Produced from Gasoline Containing Ethanol*, ver. 1.0. EPA/600/R-08/058. Ada, Okla.: Center for Subsurface Modeling and Support Ground Water and Ecosystem Restoration Division.
- Watts, R. J. 1996. *Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors*. New York: Wiley.
- Weaver, J. W., S. A. Skaggs, D. L. Spidle, and G. C. Stone. 2009. *Composition and Behavior of Fuel Grade Ethanol*. EPA/600/R-09/037.
- Wilson, J. T. 2010. "Footprint: A New Tool to Predict the Potential Impact of Biofuels on BTEX Plumes," *LUSTline Bulletin* 66: 14–17.
- Zhang, Y., I. A. Khan, and R. F. Spalding. 2006. "Transport and Degradation of Ethanol in Groundwater," *Journal of Contaminant Hydrology* 82(3–4): 183–94.

