

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN  
CHIMICA

Ciclo XXVI

**Settore Concorsuale di afferenza:03/A1**

**Settore Scientifico disciplinare:CHIM/12**

Valutazione della mobilità di contaminanti inorganici  
tramite test di cessione  
su matrici ambientali contaminate

**Presentata da: Claudio Corticelli**

**Coordinatore Dottorato**

**Relatore**

**Prof. Aldo Roda**

**Prof. Ivano Vassura**

**Esame finale anno 2013/2014**

# Sommario

<b>RIASSUNTO .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>1 METODOLOGIA CARATTERIZZAZIONE E SCOPO.....</b>	<b>5</b>
<b>2 INTRODUZIONE .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Caratterizzazione materiali rifiuti bonifiche.....</b>	<b>7</b>
2.1.1 Materiale dragato .....	8
2.1.2 Grandi quantitativi di materiale.....	9
<b>2.2 Aspetti normativi .....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Normativa comunitaria .....	12
2.2.2 Normativa nazionale .....	12
2.2.3 Riferimenti tecnici e linee guida .....	14
<b>2.3 Gestione dei sedimenti dragati.....</b>	<b>17</b>
2.3.1 Soil Washing (S.W.) .....	19
<b>2.4 Ripascimento di arenili .....</b>	<b>21</b>
<b>2.5 Mobilità degli inquinanti nei suoli e nei sedimenti .....</b>	<b>22</b>
2.5.1 Leaching test come strumento per valutare la mobilità degli inquinanti .....	22
2.5.2 Mobilità degli inquinanti.....	23
2.5.3 Meccanismi di controllo del rilascio.....	26
2.5.4 Invecchiamento sedimenti[22][23][24] .....	32
<b>2.6 Test di cessione .....</b>	<b>33</b>
2.6.1 Classificazione dei test di cessione.....	34
2.6.2 Specifica tecnica UNI CEN/TS 14997 .....	35
<b>3 SPERIMENTAZIONE SOIL WASHING .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1 Campionamento.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2 Caratterizzazione dei sedimenti tal quali .....</b>	<b>45</b>
3.2.1 Umidità .....	45
3.2.2 Residuo secco (Dr) .....	46
3.2.3 Solidi volatili (SV).....	46

## 1 Sommario

---

3.2.4	Preparazione digeriti .....	46
<b>3.3</b>	<b>Esecuzione test di cessione .....</b>	<b>47</b>
3.3.1	Valutazione dipendenza del pH sul rilascio dei contaminanti attraverso l'applicazione del test di lisciviazione UNI CEN/TS 14997 .....	47
3.3.2	Test di cessione su colonna a flusso ascendente applicando la metodica UNI CEN/TS 14405 ..	49
<b>3.4</b>	<b>Risultati e discussione Soil washing.....</b>	<b>51</b>
3.4.1	Efficienza Soil Washing .....	52
3.4.2	Test di lisciviazione.....	56
3.4.3	Test pH stat .....	58
3.4.4	Curve di rilascio dei metalli in funzione del pH.....	60
3.4.5	Comportamento metalli anfoteri Cr, Zn, Pb .....	60
3.4.6	Comportamento del Ferro .....	66
3.4.7	Comportamento Ni .....	67
3.4.8	Comportamento Cu e Cd .....	68
3.4.9	Comportamento dell'Arsenico.....	73
3.4.10	Concentrazioni limite per una sicura gestione ambientale.....	75
3.4.11	Test di cessione in colonna a flusso ascendente .....	77
3.4.12	pH conducibilità e osservazioni.....	77
3.4.13	Curve di rilascio per gli ioni .....	79
3.4.14	Curve di rilascio per i metalli .....	84
<b>3.5</b>	<b>Conclusioni.....</b>	<b>91</b>
<b>4</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE SABBIE.....</b>	<b>93</b>
<b>4.1</b>	<b>Campioni.....</b>	<b>93</b>
<b>4.2</b>	<b>Caratterizzazione fisica.....</b>	<b>94</b>
4.2.1	Distribuzione granulometrica .....	94
4.2.2	Analisi morfologica.....	94
<b>4.3</b>	<b>Caratterizzazione chimica .....</b>	<b>96</b>
4.3.1	Analisi degli elementi principali .....	96
<b>4.4</b>	<b>Discussione dati .....</b>	<b>97</b>
4.4.1	Analisi granulometrica .....	97
4.4.2	Analisi chimica delle componenti principali .....	101
4.4.3	Analisi morfologica.....	104

---

<b>4.5</b>	<b>Risultati analisi .....</b>	<b>111</b>
<b>5</b>	<b>SVILUPPO APPARECCHIATURA PER TEST DI CESSIONE .....</b>	<b>113</b>
<b>5.1</b>	<b>Test di cessione a flusso ascendente in colonna 14405 .....</b>	<b>113</b>
<b>5.2</b>	<b>Automatizzazione test di cessione a pH controllato.....</b>	<b>114</b>
<b>5.3</b>	<b>Test di cessione a pH controllato.....</b>	<b>115</b>
5.3.1	Hardware .....	115
5.3.2	Software.....	118
5.3.3	Output dati.....	127
5.3.4	Elaborazione Dati .....	129
<b>5.4</b>	<b>Relazioni tra le previsioni di laboratorio ed effettivi dati in campo .....</b>	<b>133</b>
<b>6</b>	<b>SPERIMENTAZIONE INVECCHIAMENTO FANGHI .....</b>	<b>135</b>
<b>6.1</b>	<b>Caratterizzazione di base .....</b>	<b>135</b>
<b>6.2</b>	<b>Test di cessione sul tal quale .....</b>	<b>137</b>
6.2.1	Test di cessione a percolazione.....	137
6.2.2	Test a pH controllato.....	140
6.2.3	Test di cessione in colonna del sedimento invecchiato .....	142
6.2.4	Confronto rilasci metalli colonna .....	144
<b>7</b>	<b>PROCEDURE ANALITICHE .....</b>	<b>149</b>
<b>7.1</b>	<b>Assorbimento atomico .....</b>	<b>149</b>
7.1.1	Limiti di quantificazione in assorbimento atomico .....	152
<b>7.2</b>	<b>Analisi degli ioni solubili mediante cromatografia ionica.....</b>	<b>153</b>
7.2.1	Cromatografia cationica.....	153
7.2.2	Cromatografia anionica.....	154
<b>7.3</b>	<b>TOC.....</b>	<b>156</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>159</b>
<b>9</b>	<b>ALLEGATI.....</b>	<b>165</b>
<b>9.1</b>	<b>Presentazione tesi .....</b>	<b>165</b>



# Riassunto

---

La caratterizzazione di sedimenti contaminati è un problema complesso, in questo lavoro ci si è occupati di individuare una metodologia di caratterizzazione che tenesse conto sia delle caratteristiche della contaminazione, con analisi volte a determinare il contenuto totale di contaminanti, sia della mobilità degli inquinanti stessi.

Una adeguata strategia di caratterizzazione può essere applicata per la valutazione di trattamenti di bonifica, a questo scopo si è valutato il trattamento di soil washing, andando ad indagare le caratteristiche dei sedimenti dragati e del materiale in uscita dal processo, sabbie e frazione fine, andando inoltre a confrontare le caratteristiche della sabbia in uscita con quelle delle sabbie comunemente usate per diverse applicazioni. Si è ritenuto necessario indagare la compatibilità dal punto di vista chimico, granulometrico e morfologico.

Per indagare la mobilità si è scelto di applicare i test di cessione definiti sia a livello internazionale che italiano (UNI) e quindi si sono sviluppate le tecnologie necessarie alla effettuazione di test di cessione in modo efficace, automatizzando la gestione del test a pHstat UNI CEN 14997. Questo si è reso necessario a causa della difficoltà di gestire il test manualmente, per via delle tempistiche difficilmente attuabili da parte di un operatore.

Le condizioni redox influenzano la mobilità degli inquinanti, in particolare l'invecchiamento all'aria di sedimenti anossici provoca variazioni sensibili nello stato d'ossidazione di alcune componenti, incrementandone la mobilità, si tratta quindi di un aspetto da considerare quando si individuano le adeguate condizioni di stoccaggio-smaltimento, si è eseguita a questo scopo una campagna sperimentale.



# Abstract

---

The characterization of contaminated sediments is a daedalean problem , in this paper the focus is to identify a method of characterization that takes into account both the characteristics of the contamination, with analysis to determine the total content of contaminants, and the mobility of the pollutants themselves.

An adequate characterization strategy can be applied for the evaluation of managing options, and treatments of reclamation, for this purpose , it is assessed the treatment of soil washing, taking account of the characteristics of the sediment and dredged material in the process output, sands and fine fraction, and also to comparing the characteristics of the sand in output with those of sands commonly used for different applications. It was considered necessary to investigate the compatibility from the chemical point of view, particle size and morphology.

Different leaching test have been applied to investigate the mobility, they are defined in the international and Italian norms (UNI) and therefore have developed the technologies necessary to carry out tests of the sale effectively, automating the management of test pHStat CEN 14997. That has been helpful due to the type of test, which is difficult to handle in manual way.

The redox conditions affect the mobility of pollutants , in particular the aging of anoxic sediments in air causes substantial changes in the oxidation state of some components , increasing mobility , it is therefore an aspect to be considered when identifying the appropriate conditions storage - disposal. With that goal a series of experiments have been carried out.



# 1 Metodologia caratterizzazione e scopo

---

Quando si ha a che fare con matrici ambientali contaminate è fondamentale individuare una metodologia di caratterizzazione che possa dare informazioni corrette di un sistema così complesso, individuando le criticità che possono emergere in seguito alla movimentazione, alla gestione, allo stoccaggio e al riutilizzo di questi materiali.

Scopo di questa ricerca è stata proprio quella di individuare una serie di protocolli analitici che permettano di identificare al meglio le caratteristiche chimico fisiche di fanghi da dragaggio al fine di un loro riutilizzo e/o smaltimento.

Questa ricerca, nata dalla collaborazione con la società DIEMME Filtration che nel 2011 avvia un progetto di realizzazione di impianti di soil washing. Nell'ambito progetto Life Sedi.port.sil, "Progetto di recupero di SEDimenti derivanti dal dragaggio PORTuale e produzione di SILicio" in cui l'azienda ha preso parte, emerse la necessità di investigare meglio il comportamento dei contaminanti e gli effetti su di essi e sulla matrice del trattamento di solilwashing.

Il progetto di ricerca basato sull'impianto industriale ha avuto dopo il primo anno di attività un brusco cambiamento a seguito di modifiche nell'assetto aziendale, che ha portato alla inoperatività dell'impianto di soilwashing. A seguito di tali cambiamenti il progetto, inizialmente focalizzato su una problematica specifica è stato indirizzato sulla tematica più ampia della messa a punto delle metodologie di caratterizzazione di materiali contaminati.

Schematicamente quindi questo lavoro di tesi può essere suddiviso in tre parti:

Tramite l'utilizzo dell'impianto di soilwashing della DIEMME filtration è stata fatta valutazione della mobilità degli inquinanti inorganici (metalli pesanti), sia sul materiale tal quale sia sui residui ottenuti dopo trattamento di separazione meccanica delle sabbie da silt e argilla. sulla frazione sabbiosa (Capitolo 3). inoltre ci si è occupati di andare a valutare i possibili scenari di riutilizzo, in base alla compatibilità (chimica, granulometrica, morfologica) con le sabbie presenti in commercio per le diverse applicazioni, si è indagata quindi la possibile destinazione di riuso della frazione sabbiosa (Capitolo 4).

La caratterizzazione chimico fisica oltre a identificare la concentrazione contaminanti presenti, è importante che valuti la mobilità degli inquinanti, e si individuano i parametri che la influenzano, tramite i test di cessione, che sono gli strumenti adeguati a studiare le modalità di rilascio. L'effettuazione dei test di cessione necessita di apparecchiature dedicate, parte della attività è stata dedicata allo sviluppo di apparecchiature automatizzate per l'effettuazione di test di cessione, a colonna e a pH controllato (Capitolo 5).

Infine ci si è occupati di andare a determinare gli effetti dell'invecchiamento all'aria dei sedimenti, e come questo vada ad influenzare la mobilità. Si è effettuata appositamente in laboratorio una simulazione di invecchiamento Questa sperimentazione ha inoltre permesso di verificare il funzionamento delle apparecchiature realizzate (Capitolo 6).

## 2 Introduzione

---

### 2.1 Caratterizzazione materiali rifiuti bonifiche

Quanto maggiori sono i quantitativi di rifiuto, o materiale contaminato, con cui si ha a che fare, tanto più è opportuno spendere energie nella caratterizzazione dello stesso, in primo luogo per definire la magnitudo della contaminazione con cui si ha a che fare, quindi per definire le caratteristiche della matrice, e quindi individuare le eventuali opzioni di riutilizzo, o di ricollocazione funzionale, infine valutare trattamenti in grado ad esempio di separare una frazione di materiale inerte, concentrando la contaminazione in una frazione più contenuta, oppure stabilizzare la contaminazione in modo che si leghi più fortemente alla matrice, in modo da inertizzare il materiale, o piuttosto che la mobilizzino, consentendone il "lavaggio".

Quando si ha a che fare con materiale contaminato in comparti ambientali, ovvero quando si ha del materiale naturale o inerte contenente piccole percentuali, o mg/Kg, di contaminazione da parte di sostanze nocive, è molto importante individuare, oltre ai livelli di contaminazione, quindi la quantità di contaminanti presenti, la mobilità degli stessi,

la possibilità, o il rischio, che, una volta che il materiale viene gestito, ricollocandolo, questi migrino dalla matrice contaminata ai comparti ambientali circostanti.

La mobilità degli inquinanti è l'aspetto in cui ci si è concentrati principalmente in questo lavoro, senza perdere tuttavia di vista gli altri. quello che ci si è proposto è creare una metodologia di caratterizzazione applicabile a diverse tipologie di rifiuto, basata su diversi step successivi, e che comprenda diversi scenari di intervento.

La caratterizzazione deve partire dall'analisi chimico fisica del materiale, per individuare quali sono i macrocomponenti, costituenti la matrice, e i contaminanti presenti, per avere un quadro delle potenziali problematiche nei diversi scenari successivi di gestione/recupero.

Successivamente è però necessario, in particolare in caso di contaminazioni consistenti, o caratteristiche chimico fisiche differenti da quelle degli ambienti naturali, andare a valutare le possibili interazioni e gli effetti che il materiale/rifiuto ha con l'ambiente in

uno scenario di stoccaggio/riutilizzo. Per fare questo è necessario andare a valutare la mobilità e disponibilità dei contaminanti in relazione alle diverse condizioni cui potrebbe essere sottoposto una volta che viene smaltito o riutilizzato e quindi collocato in ambienti diversi rispetto a quello di origine, con condizioni diverse in grado di influenzare la mobilità dei contaminanti. È quindi di primaria importanza riuscire a valutare quali sono le condizioni che vanno ad aumentare la mobilità, e quindi potrebbero essere utili in trattamenti nei quali si vuole rimuovere la contaminazione dal materiale, e quali invece stabilizzano gli inquinanti nel materiale, riducendone la mobilità, e quindi interessanti, se corrispondono a quelle di stoccaggio/smaltimento, perché di fatto riducono le potenziali criticità.

Per quanto riguarda la caratterizzazione iniziale è opportuna la caratterizzazione chimico-fisica di base, con uno screening su un vasto spettro di contaminanti potenzialmente presenti è sicuramente la scelta più indicata, in modo da individuare le potenziali criticità del materiale in questione, e le caratteristiche peculiari della matrice. Accanto a questa, in base alle caratteristiche del materiale, per esempio in caso di ampia percentuale sabbiosa, è possibile identificare una destinazione di riuso, e quindi andare ad verificare la compatibilità della sabbia che si ha a disposizione, con quella normalmente utilizzata, dal punto di vista delle caratteristiche chimiche, granulometriche, e morfologiche.

### **2.1.1 Materiale dragato**

In questo lavoro di tesi si era partiti con focalizzazione stringente su materiali di risulta da operazioni di dragaggio, in quanto questo si lavorava in collaborazione con Diemme Filtration e il progetto Life+ SEDI.PORT.SIL, e quindi la metodologia di caratterizzazione è stata focalizzata su questo tipo di materiali, ed in seguito si è estesa anche ad altri settori.

Il dragaggio di sedimenti marini viene effettuato sia per esigenze tecnico commerciali, quali la necessità di garantire fondali sufficientemente profondi per la portualità, sia da necessità bonifica, qualora questa sia da effettuare ex-situ, in modo da allontanare sedimenti potenzialmente tossici per l'ecosistema marino o fluviale [1].

I volumi coinvolti in questo tipo di attività sono considerevoli, si stima che i sedimenti sottoposti ad attività di dragaggio in ambito italiano ammontino ad almeno una decina di milioni di m<sup>3</sup>/anno [2], per quanto attiene all'insieme dei maggiori porti italiani, e quindi è fondamentale una loro gestione sostenibile.

Per queste ragioni, unitamente agli elevati costi economici ed ambientali di questo tipo di operazioni, rendono di primaria importanza, quando possibile, il recupero del materiale dragato al fine del riutilizzo, sia per ridurre i quantitativi, e quindi i costi, destinati a smaltimento, sia per valorizzare il materiale che presenta caratteristiche idonee ad un efficace reimpiego come materia prima secondaria.

### **2.1.2 Grandi quantitativi di materiale**

Il dragaggio-bonifica del porto canale di Ravenna è diventato negli ultimi anni un problema stringente per garantire la fruibilità del porto a navi di elevato pescaggio. Tale intervento però comporta la movimentazione di un enorme volume di sedimenti da gestire.

La gestione di tali volumi di fango rimane un punto cruciale del progetto di dragaggio. A tale proposito nel 2009 il progetto di dragaggio del porto di Ravenna viene inserito come punto focale del progetto LIFE SEDI.PORT.SIL (Recovery of dredged SEDiments of the PORT of Ravenna and SILicon extraction) [3], progetto che si prefigge di sviluppare delle linee guida per il riutilizzo dei sedimenti dragati, secondo il carico di contaminanti presenti.

Il progetto è suddiviso in più parti, affidate a diversi enti e aziende, che si interfacciano al piano normativo vigente. In tale progetto come indicato nel Manuale dei Sedimenti Marini redatto dall'ISPRA, sono stati identificati alcuni punti focali:

- caratterizzazione dell'area d'intervento a partire da dati storici esistenti (divisione del porto in aree semi-omogenee per contaminazione e profilo stratigrafico);
- campionamento dei sedimenti;
- caratterizzazione dei sedimenti tal quali;

- ipotesi sulla destinazione più opportuna per i sedimenti dragati (smaltimento, rinascimento, recupero) in funzione del quadro normativo, degli obiettivi prefissati e dei risultati ottenuti;
- valutazione di metodologie adeguate al trattamento di eventuali sedimenti non conformi per renderli idonei all'uso prefissato.

Il compito di valutare la possibilità di impiego della tecnologia soil washing è stato affidato alla DIEMME Filtration, la quale ha sviluppato un impianto pilota proprio per effettuare prove sul materiale dragato dal porto Ravennate.

### **2.2 Aspetti normativi**

Uno dei problemi relativo alle attività di smaltimento e/o recupero di sedimenti contaminati riguarda gli aspetti normativi che regolano questo campo. La normativa vigente è frammentaria e, a seconda del contesto di riferimento, fornisce diverse indicazioni dei limiti che i contaminanti non devono superare. Lo sfioramento di parte dei parametri indicati nelle norme potrà indurre l'amministratore ad applicare forme di risanamento, allo scopo bonificare il rifiuto rendendolo idoneo allo specifico tipo di riuso.

L'ambito di normative cui ci si deve riferire riguardo alla gestione dei materiali da dragaggio è complesso, poiché tocca una sfera di attività posta ai confini tra gli ambiti trattati dalle politiche in materia di risorse idriche, di difesa del suolo e di smaltimento dei rifiuti. Diventa quindi essenziale indagare gli aspetti legislativi correlati ad ogni specifica fase della gestione del sedimento.

Qui di seguito sono riportati i principali ambiti legislativi correlati alle fasi di gestione del sedimento, ogni elemento specificato fa capo ad una specifica norma tecnica, decreto e/o limite da tenere presente:

- Ambiente marino e costiero
- Rifiuti (movimentazione, stoccaggio, smaltimento e recupero)
- Bonifiche siti contaminati
- Porti

- Impianti di trattamento
- Interventi di ripascimento e di ripristino ambientale
- Refluimento e stabilizzazione in casse di colmata
- Norme tecniche collegate alla qualità dei materiali edilizi da riuso
- Valutazioni ambientali
- Gestione integrata zone costiere

Gli aspetti normativi di interesse sono stati individuati tenendo presenti i diversi livelli di legislazione, questi sono stati realizzati sulla base di alcuni principi ispiratori estrapolati dalle varie conferenze internazionali susseguitesi nel corso degli anni.

Durante l'ultimo 40ennio sono state affrontate tali tematiche più volte: nel 1972 la Convenzione di Oslo fu la prima ad interessarsi del problema dei sedimenti marini, fino a quella più recente del 2008 di Madrid (protocollo sulla gestione integrata delle zone costiere) [4].

Questi congressi internazionali affermano tre principi fondamentali:

- *il principio precauzionale: possono essere scaricate in mare solo determinate sostanze con un percorso specifico scaturito dalla caratterizzazione dei sedimenti, dall'ipotesi di impatto e dal successivo monitoraggio;*
- *il principio secondo cui chi inquina paga: si attribuisce al soggetto che introduce sostanze inquinanti nell'ambiente, la responsabilità di sostenere i costi per le misure di riduzione dell'inquinamento prodotto;*
- *il principio di gestione integrata delle zone costiere: ogni intervento in questa fascia di territorio deve essere contestualizzato nell'ambito di una gestione integrata, che contempli tutti gli aspetti socio-economici, oltre che prettamente ambientali;*

I livelli legislativi esaminati qui mostrati verranno illustrati sinteticamente nei paragrafi seguenti:

- Normativa comunitaria
- Normativa nazionale

- Riferimenti tecnici-linee guida

### **2.2.1 Normativa comunitaria**

In Europa i problemi legati alla gestione ed eventuale riutilizzo dei sedimenti dragati sono stati diversamente trattati dai diversi paesi europei ma l'emissione di due direttive nel 2000 e nel 2008 ha cercato di muovere gli stati verso un comune quadro normativo nazionale:

- DIR 2000/60/CE [5]quadro per l'azione comunitaria in materia di acque;
- DIR 2008/56/CE [6]quadro per l'azione comunitaria in materia nel campo della politica dell'ambiente marino;

alla luce di tali normative sono stati identificati degli obiettivi ambientali a scadenza, delle strategie per combattere l'inquinamento idrico, definizione di standard ambientali per tipo di sistema acquatico, comprese le acque superficiali costiere.

Nella normativa del 2008 è stata prevista un'estensione alla qualità del fondale marino e ai sedimenti ad esso associato.

### **2.2.2 Normativa nazionale**

Le normative in uso in ambito nazionale sono molteplici e come definito precedentemente verranno discriminate le une dalle altre in funzione della destinazione prevista.

La prima norma di interesse è collegata alla possibilità di definire il livello di inquinamento del materiale tal quale, nella fattispecie il decreto 471/99 [7] permette di differenziare un sito critico necessitario di bonifica, da uno a livello di inquinamento inferiore, i quali sedimenti possono essere direttamente riutilizzati secondo opportuni criteri. Tale decreto permette di definire criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, individua inoltre nell'allegato 1 due alternative di classificazione in funzione delle concentrazioni limite accettabili per suolo e sottosuolo (uso civile/residenziale ed uso commerciale/industriale).

Se i sedimenti, previa analisi specifica, possiedono un livello di contaminazione inferiore ad i limiti previsti per i siti contaminati, essi potranno prevedere destini diversi, ogni possibile scenario comunque avrà le sue rispettive norme e concentrazioni limite.

Il primo scenario proposto fa riferimento allo scarico in mare o come riutilizzo del sedimento come materiale da riempimento per zone marino costiere (es. ripascimento di spiagge, creazione di berne sommerse etc.); la norma fa riferimento al **D.M. ambiente del 24/01/ 97**.

Per l'utilizzo del sedimento dragato diverso dai ripascimenti si può fare riferimento al **DM 5.02.98** [8] derivato dalla legge quadro sui rifiuti n.22/97 (legge Ronchi) [9]; secondo tale normativa il materiale può essere riutilizzato previa soddisfazione di criteri derivanti da specifici test di cessione: criteri collegati a limiti di rilascio per alcune specie chimiche di interesse ambientale, quali per es. i metalli pesanti.

Un altro ipotetico scenario, disincentivato fortemente a livello comunitario in quanto poco affine ad un concetto di gestione sostenibile ed integrata del sedimento, è la possibilità di interrare tale materiale in discarica secondo l'**art.35 del decreto 152/99** [10], facente riferimento anche allo stoccaggio in discarica di materiale dragato, aggiornato progressivamente fino al decreto del 27/10/2010.

Alcune delle norme sopra riferite sono state nel tempo adeguate ed altre sono confluite nel **D.lgs. Norme Ambientali 152-2006** [11] a cui ora è necessario fare riferimento.

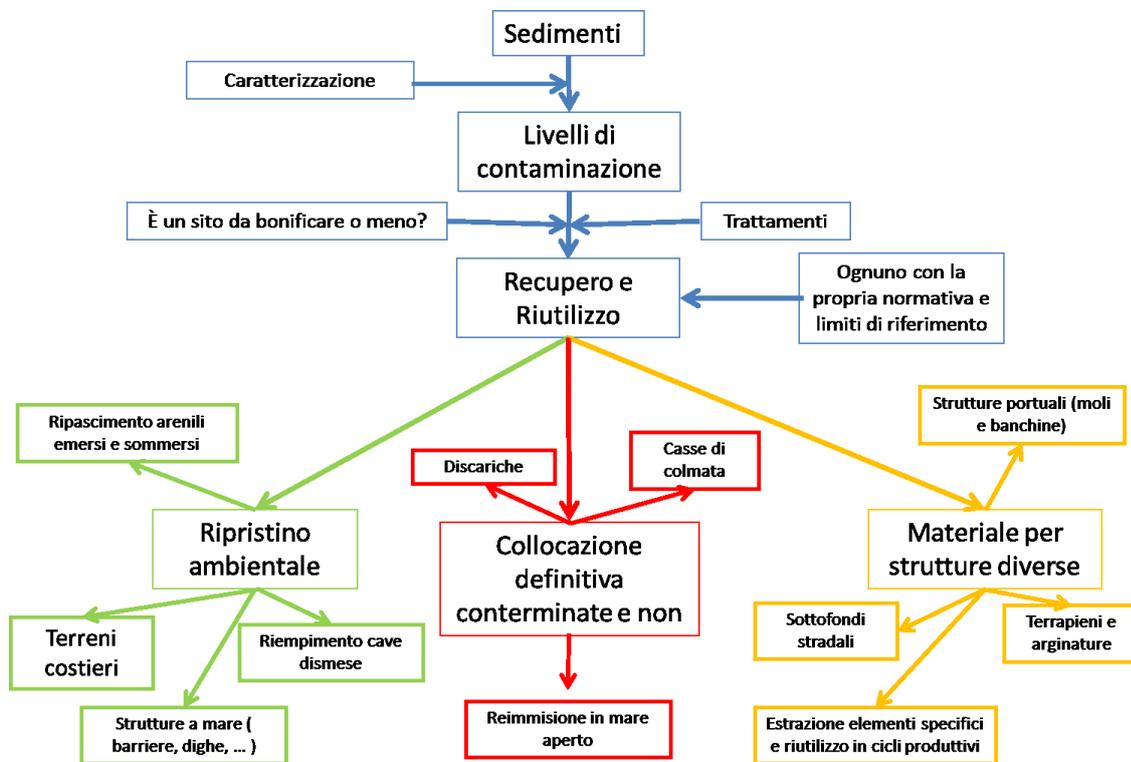
Infine il DM 367/03 [12] individua per la prima volta standard di qualità per le sostanze pericolose negli ambienti marini.

I sedimenti dragati dai porti e dalle zone costiere possono essere riutilizzati in modo vantaggioso per il ripristino ambientale come ripascimento delle spiagge, difesa dall'erosione, creazione di habitat, recupero di suolo e materiale edilizio per sviluppo commerciale, industriale e residenziale.

Fanghi e sedimenti contaminati, che non rispettano i limiti di sicurezza e purezza ai fini del riciclo, possono essere conferiti come rifiuti in discariche per rifiuti solidi.

In alcuni casi è possibile sottoporre i sedimenti a trattamento per riportare le concentrazioni delle diverse sostanze entro i limiti previsti dalla normativa, evitando così l'interramento.

Nella Figura 1 vengono riassunte alcune ipotesi di gestione che le normative ci consentono di accostare allo smaltimento di sedimenti dragati.



**Figura 1** ipotetici scenari di gestione, smaltimento e riutilizzo dei sedimenti dragati

### 2.2.3 Riferimenti tecnici e linee guida

La Tabella 1 sottostante allegata al D.M. 6 novembre 2003, n.367 [12] regola gli standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, fornisce dunque i limiti di concentrazione dei diversi inquinanti per rispettare gli standard di qualità dei sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri (limitatamente ai parametri collegati ai metalli pesanti).

**Tabella 1 standard qualità nell'ambiente acquatico estratto tabella1 del D.M. 367/2003 [12]**

Tabella 1.1. del D.M. 367/2003	
Elemento	mg/Kg S.S.
Arsenico	12
Cadmio	0,3
Mercurio	0,3
Cromo	50
Nichel	30
Piombo	30

• Nella Tabella 2 dell'allegato 5 alla parte quarta del D.lgs. 152-2006 [13] viene indicata la concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti.

Nella tabella sottostante sono riportati i limiti di concentrazione relativi ai composti inorganici.

Se le concentrazioni di metalli sul sedimento tal quale rientrano nei limiti fissati in Tabella 2, il sedimento potrebbe essere riutilizzabile nelle tipologie di siti indicati dalle due colonne (A e B).

• Il Decreto del 5 febbraio 1998 [8] consente di smaltire un materiale come materia prima secondaria (MPS) se esso rispetta i limiti di legge prefissati per la classe appropriata. L'allegato 1.12.2 stabilisce i test e le ipotesi di attività di recupero da realizzare in caso di trattamento di fanghi da dragaggio (per bacini di acqua dolce e salmastra). Non esistendo una specifica norma nell'allegato facente riferimento a fanghi da dragaggio provenienti da bacini di acqua marina si farà riferimento ai limiti prefissati per bacini di acqua dolce, la classe più affine tra quelle presenti nel decreto ministeriale.

**Tabella 2 conc. soglia di contaminazione D.Lgs 152-2006**

D.Lgs 152-2006 tab. 1 allegato 5		
conc. Soglia di contaminazione		
Parametri	verde pubblico	uso industriale
<b>METALLI</b>	mg/kgss	mg/kgss
Alluminio	-	-
Arsenico	20	50
Cadmio	2	15
Cromo totale	150	800
Cromo VI	2	15
Ferro	-	-
Manganese	-	-
Mercurio	1	5
Nichel	120	500
Piombo	100	1000
Rame	120	600
Stagno	1	350
Vanadio	90	250
Zinco	150	1500
<b>ANIONICI</b>	mg/kgss	mg/kgss
Fluoruri	100	2000
Cianuri	1	100

**Tabella 3 allegato 3 del DM 05/02/98 recante i limiti di concentrazione degli eluati ottenuti dal test normato UNI EN 12457 al fine del recupero di fanghi da dragaggio come MPS**

	Unità di misura	Concentrazione Limite
parametro		(L/S=10 l/kg)
Nitrati	mg/L	50
Fluoruri	mg/L	1,5
Solfati	mg/L	250
Cloruri	mg/L	100
Rame	mg/L	0,05
Zinco	mg/L	3
Nichel	µg/L	10
Arsenico	µg/L	50
Cadmio	µg/L	5
Cromo	µg/L	50
Piombo	µg/L	50
Mercurio	µg/L	1
pH		5,5 < > 12,

• Secondo la giurisprudenza della Corte di Cassazione i sedimenti una volta dragati sono assimilabili a rifiuti, in questo caso per il loro riutilizzo è necessario applicare i disposti dell'ultimo decreto aggiornato in materia, DM 27 settembre 2010 [14].

Esso determina i criteri di ammissibilità aggiornati dei rifiuti in discarica, valutando le concentrazioni degli eluati ottenuti secondo la normativa UNI 10802 [15] (Tabella 4).

**Tabella 4 limiti concentrazione degli inquinanti nell'eluato secondo le norme UNI 10802 [15]**

Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica: D.M. 27/10/2010			
	Rifiuti inerti	Rifiuti non pericolosi	Rifiuti pericolosi
parametro	(L/S=10 l/kg) mg/l	(L/S=10 l/kg) mg/l	(L/S=10 l/kg) mg/l
As	0,05	0,2	2,5
Ba	2	10	30
Cd	0,004	0,1	0,5
Cr tot	0,05	1	7
Cu	0,2	5	10
Hg	0,001	0,02	0,2
Mo	0,05	1	3
Ni	0,04	1	4
Pb	0,05	1	5
Sb	0,006	0,07	0,5
Se	0,01	0,05	0,7
Zn	0,4	5	20
Cloruri	80	2500	2500
Fluoruri	1	15	50
Solfati	10	5000	5000

### 2.3 Gestione dei sedimenti dragati

Nel 2006 è stato redatto ad opera dell'APAT e dell'ICRAM (attualmente accorpato in ISPRA: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) il Manuale per la Movimentazione dei Sedimenti Marini, con il patrocinio del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, con l'intento di fornire indicazioni concernenti il trattamento e le possibilità di gestione dei sedimenti marini di diversa natura e provenienza. Le indicazioni sintetizzano le azioni da intraprendere per una gestione

ecosostenibile della materia relativa alla movimentazione di materiale sedimentario in ambito marino-costiero.

Il risultato finale di un corretto campionamento e di un'attenta fase di analisi del sedimento è la sua appropriata classificazione qualitativa. A tal fine, mettendo a confronto i valori chimico-fisici ed ecotossicologici relativi alla caratterizzazione effettuata con valori di riferimento, sarà possibile individuare le opzioni di gestione più compatibili con le specifiche qualitative del materiale caratterizzato.

La Tabella 5 riportata le classi di qualità per il sedimento caratterizzato e le relative opzioni di gestione e di destinazione più idonee secondo il manuale.

**Tabella 5 Classi di qualità del materiale caratterizzato e opzioni di gestione compatibili**

[1]

Classe	Opzioni di gestione
<b>A1</b>	Sabbie (pelite < 10%) da utilizzare o ricollocare secondo la seguente priorità: 1. Ripascimento di arenili (previa verifica compatibilità con il sito di destinazione); 2. Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino costiero comprese le deposizioni finalizzate al ripristino della spiaggia sommersa; 3. Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; 4. Riutilizzi a terra (secondo la normativa vigente); 5. Deposizione in bacini di contenimento (es. vasche di colmata); 6. Immersione in mare.
<b>A2</b>	Materiale da utilizzare o ricollocare secondo la seguente priorità: 1. Ricostruzione di strutture naturali in ambito marino costiero compresa la deposizione finalizzata al ripristino della spiaggia sommersa (solo nel caso di prevalente composizione sabbiosa). 2. Riempimenti di banchine e terrapieni in ambito portuale; 3. Riutilizzi a terra (secondo la normativa vigente); 4. Deposizione in bacini di contenimento (es. vasche di colmata); 5. Immersione in mare.
<b>B1</b>	Materiale da utilizzare o ricollocare secondo la seguente priorità: 1. Riutilizzi a terra (secondo la normativa vigente); 2. Deposizione in bacini di contenimento che assicurino il trattenimento di tutte le frazioni granulometriche del sedimento (incluso il riempimento di banchine).
<b>B2</b>	Materiale da utilizzare o ricollocare secondo la seguente priorità: 1. Riutilizzi a terra (secondo la normativa vigente); 2. Deposizione all'interno di bacini di contenimento con impermeabilizzazione laterale e del fondo. 3. Smaltimento presso discarica a terra.
<b>C1</b>	Materiale da sottoporre a procedure di particolare cautela ambientale secondo la seguente priorità: 1. Rimozione in sicurezza e avvio di specifiche attività di trattamento e/o particolari interventi che limitino l'eventuale diffusione della contaminazione; 2. Rimozione in sicurezza e deposizione in bacini di contenimento con impermeabilizzazione laterale e del fondo. 3. Rimozione in sicurezza e smaltimento presso discarica a terra
<b>C2</b>	Materiale da sottoporre a procedure di particolare cautela ambientale la cui rimozione e gestione devono essere valutate caso per caso.

In funzione delle classi individuate si passa alla gestione differenziata del sedimento, con lo scopo di trattare il materiale in modo integrato prevedendo scenari adatti e differenti in funzione dei criteri selezionati.

Gli alti standard di qualità ambientali prefissati, possono indurre il gestore ad operare azioni di bonifica e risanamento allo scopo di abbassare i valori tossici del rifiuto consentendo così un riutilizzo più efficace o uno smaltimento più economico.

Attualmente esistono un numero considerevole di operazioni di bonifica applicate a sedimenti da dragaggio, in questa sede verrà trattata sinteticamente la tecnica utilizzata in questo progetto: il Soil Washing.

### **2.3.1 Soil Washing (S.W.)**

Il Soil Washing è un trattamento di bonifica ex situ per terreni contaminati basato su meccanismi fisici e/o chimici che consentono di separare le frazioni che compongono il suolo. In particolar modo attua una separazione granulometrica a cui può essere affiancato un lavaggio con solventi specifici per rimuovere le diverse classi di contaminanti.

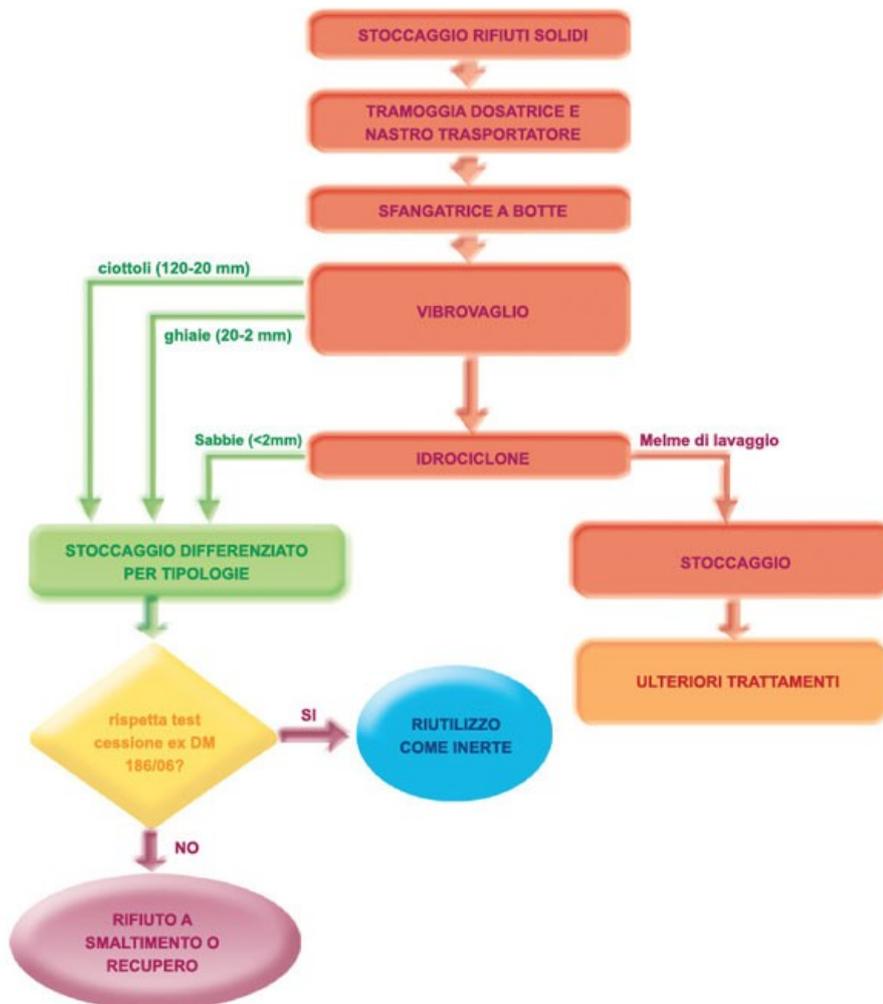
Il SW sfrutta la tendenza delle sostanze inquinanti a ripartirsi maggiormente nella frazione fine. Rispetto la matrice sabbiosa, che è costituita principalmente da silice e carbonati, la frazione limo-argillosa è caratterizzata, oltre che da una superficie specifica più elevata, da minerali argillosi, ossidi e idrossidi di Fe e Al e materiale organico, tutte specie chimiche molto attive nei processi di scambio ionico e complessazione. Inoltre la frazione fine presenta una più elevata area superficiale, e quindi maggiormente interessata nei fenomeni di adsorbimento superficiale, sia della sostanza organica (che lega i contaminanti) che direttamente dei contaminanti stessi.

Il processo avviene tramite la miscelazione del fango con un quantitativo di acqua sufficiente ad aumentarle la fluidità, e permettere l'efficace mescolamento in una sfangatrice a botte, Le due frazioni vengono quindi separate per azione di un idrociclone seguito da un vaglio, ottenendo così 3 differenti frazioni in uscita:

- frazione fina arricchita di inquinanti ( $d < 80$  micron);
- frazione grossolana ;

- liquido di lavaggio (acqua con aggiunta di eventuali altri agenti chimici che favoriscano la mobilità degli inquinanti);

Lo schema per un sistema di SW è rappresentato in Figura 2.



**Figura 2 Schema a blocchi del processo di soil washing (S.W.) [16]**

Per il tipo di materiali considerati, si è visto che le frazioni granulometriche in gioco consistono prevalentemente di frazione fini e sabbie, con una scarsa presenza di materiale grossolano, prevalentemente costituito da conchiglie e corpi estranei.

Ai fini del riutilizzo si ritiene che la frazione più interessante è quella costituita dalle sabbie, sia per il maggiore interesse commerciale che si può avere per questo materiale, che ha molteplici destinazioni d'uso, sia in ambito edile che di ripristino-salvaguardia ambientale, sia perché è la frazione che riceve i benefici del trattamento di soil washing,

uscendo dal processo con una concentrazione di inquinanti anche sensibilmente minore rispetto a quella del materiale di partenza.

Una destinazione d'uso che, se sono rispettate le caratteristiche di compatibilità necessarie, risulta essere particolarmente allettante, data l'affinità fra gli ambienti di provenienza del materiale, e quelli di destinazione, è costituita dal ripascimento di arenili, destinazione per la quale non si hanno i problemi dovuti alla presenza elevata di componenti saline legate all'ambiente marino di provenienza.

#### **2.4 Ripascimento di arenili**

Fra le opzioni di riuso della frazione sabbiosa dei sedimenti dragati vi è il ripascimento degli arenili che subiscono l'azione erosiva del mare.

In geomorfologia il complesso dei fenomeni di trasporto e di deposito, che avvengono essenzialmente tramite i corsi d'acqua, e determinano l'accrescimento del volume di un tratto di spiaggia, è definito come ripascimento.

Il *ripascimento artificiale* è un tipo di intervento a difesa dei litorali in erosione che consiste nell'immettere sulla spiaggia ingenti quantitativi di sedimenti, allo scopo di ricostruirne la parte erosa.

I principali vantaggi del ripascimento artificiale sono la quasi completa assenza di opere di difesa, che, oltre a creare problemi ambientali ed estetici, interferiscono con la dinamica del litorale; l'ampliamento in tempi brevissimi della spiaggia; e infine la possibilità di interrompere il progetto in qualsiasi momento, nel caso si rivelasse inefficace.

Tra gli svantaggi vanno invece annoverati la necessità di ripetere periodicamente l'intervento, che non può essere considerato definitivo e unico; il costo abbastanza elevato; la necessità di disporre di un sedimento da riversare che abbia specifiche caratteristiche granulometriche e sedimentologiche, simili a quelle della spiaggia in erosione, e la sua non sempre facile reperibilità. [17]

L'utilizzo di materiale di dragaggio è vincolato alla tipologia dell'area di intervento, alle caratteristiche chimiche del materiale, alle modalità di sversamento e alle caratteristiche dell'area di destinazione. Tali impatti possono riguardare l'ambiente

fisico (alterazione del livello di torbidità), le caratteristiche chimiche della colonna d'acqua (aumento del contenuto di sostanza organica e dei contaminanti organici e inorganici) e le caratteristiche biologiche (possibili alterazioni a livello di specie e a livello di comunità bentoniche) dell'area. E' fondamentale, quindi, formulare ipotesi di impatto e valutare caso per caso se le alterazioni previste sono accettabili dal punto di vista ambientale, sociale, ed economico, e, in caso contrario, è necessario introdurre specifiche misure di mitigazione. [18]

### **2.5 Mobilità degli inquinanti nei suoli e nei sedimenti**

#### **2.5.1 Leaching test come strumento per valutare la mobilità degli inquinanti**

Prevedere la mobilità degli inquinanti in matrici complesse è un argomento di notevole interesse al fine di capire come varia il rilascio di questi elementi in scenari ambientali reali, fornendo quindi informazioni utili per :

- la realizzazione di un'analisi di rischio;
- sviluppare criteri di accettazione e di accettabilità di impatto ambientale allo scopo di definire meglio ipotesi di gestione;
- valutare come i trattamenti applicati ad una matrice possano cambiare le caratteristiche chimico-fisiche del materiale e con esse la mobilità;
- valutare l'efficienza di processi di inertizzazione o come l'uso di agenti chimici e additivi possa influire sul rilascio delle varie specie.

Tali studi sono effettuati mediante appositi test di cessione opportunamente realizzati al fine di valutare l'influenza di diversi parametri nel rilascio dei contaminanti, poiché l'enorme variabilità ambientale e la molteplicità dei fattori che interagiscono non permettono uno studio generalizzato del singolo elemento che possa essere efficace per tutti i diversi casi studio. È facilmente riscontrabile come parametri fisici intrinseci al materiale, uniti a parametri chimici possano influenzare i meccanismi che regolano la mobilità degli inquinanti.

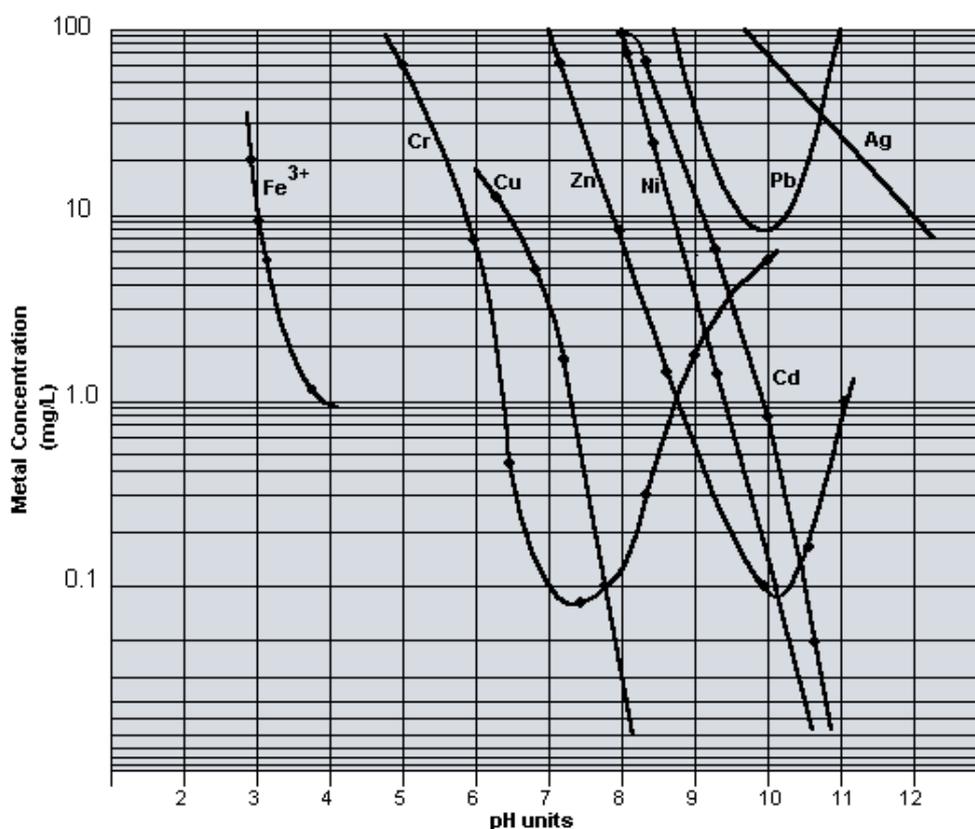
È facile intuire come un approccio puramente teorico e generico al problema possa essere inefficace nel rispondere dettagliatamente alle molteplici variabilità, di qui la necessità di applicare una metodica sperimentale basata su precisi test di cessione [19]].

### 2.5.2 Mobilità degli inquinanti

Nella Figura 3 vengono riportati i valori di concentrazione per alcuni metalli in soluzione in funzione del pH.

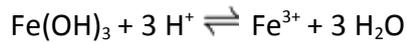
Il grafico rappresenta la condizione ideale, caratterizzata dalla presenza di un unico metallo in una soluzione pura (esente da altri agenti competitivi, anioni, specie complessanti, ecc.).

Le matrici ambientali più complesse, possono quindi discostarsi notevolmente da queste assunzioni, per questo motivo diventa opportuno indagare sperimentalmente il campione reale.



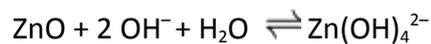
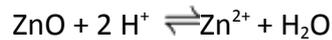
**Figura 3** Curve di solubilità ideali di alcuni metalli pesanti [20]

Tutti gli idrossidi si sciolgono più o meno facilmente per trattamento con acidi.



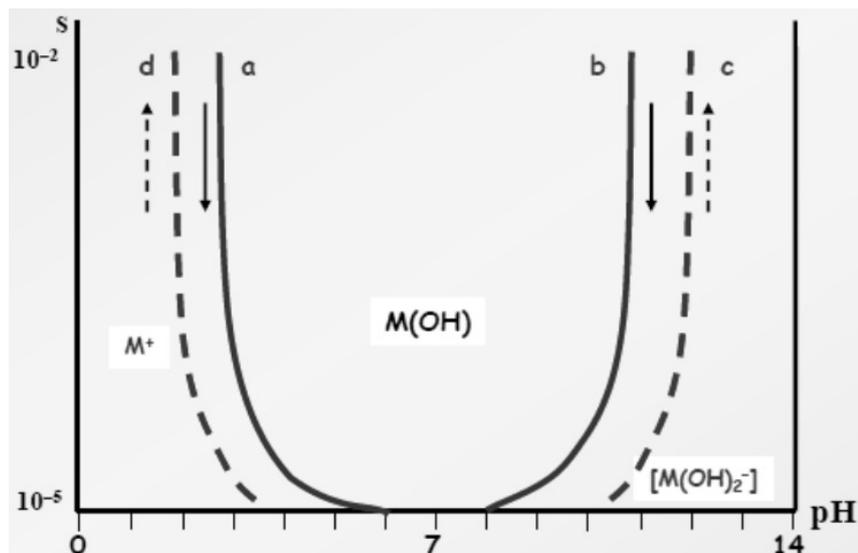
Solo alcuni di essi invece aumentano la loro solubilità a pH basici. Tali idrossidi metallici sono anfoteri e questo provoca l'esistenza di un valore minimo di solubilità ad un dato pH, in un intervallo generalmente compreso tra 7 e 11, per poi incrementare il suo valore sia al diminuire che all'aumentare del pH della soluzione, generando nella curva un classico profilo a "V".

La maggiore solubilizzazione degli idrossidi di metalli quali ad esempio Al, Cr, Zn, Pb, in un eccesso di basi, avviene a causa della formazione dei corrispondenti idrossometallati. Questi idrossidi si comporteranno dipendentemente dal pH sia da basi che da acidi.



Più in generale possiamo affermare che: i) cationi che non subiscono idrolisi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ecc.) non danno idrossidi anfoteri; ii) cationi che possono subire idrolisi ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , ecc.) formano idrossidi anfoteri;

La Figura 4 mostra un generico andamento atteso della curva di solubilità per un metallo anfotero.



**Figura 4** Curva generalizzata ideale per un metallo anfotero

Partendo da una soluzione acida contenente il catione metallico e aumentando il pH: **a** = precipitazione dell'idrossido **c** = ridissoluzione dell'idrossido; Partendo da una soluzione basica contenente l'idrossometallato e diminuendo il pH: **b** = precipitazione dell'idrossido **d** = ridissoluzione dell'idrossido.

Un'indagine più mirata alla caratterizzazione, gestione e smaltimento di un certo materiale necessita un approccio analitico al problema.

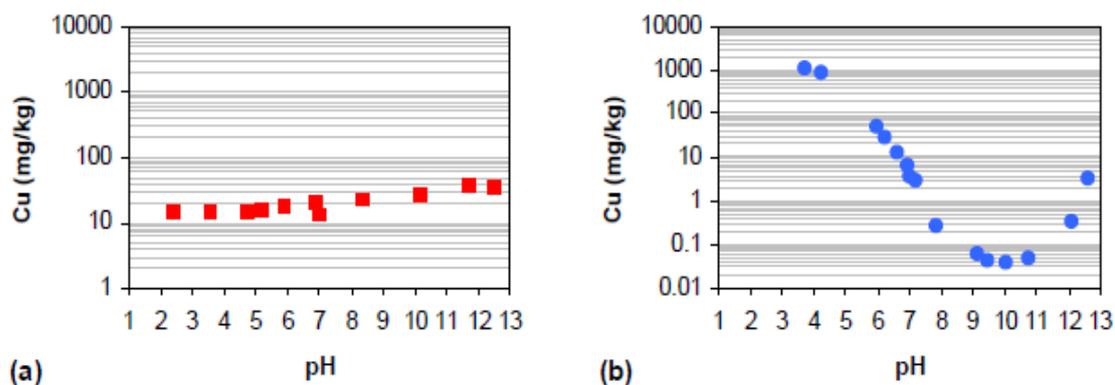
La matrice in esame dovrà essere accuratamente campionata, trattata e analizzata mediante test di rilascio che mettano in evidenza la mobilità specifica degli elementi di interesse che sarà influenzata dalle caratteristiche intrinseche del materiale.

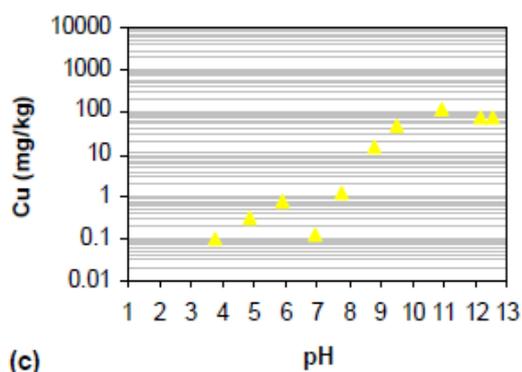
La Figura 5 mostra curve di solubilità sperimentali ottenute nelle medesime condizioni sperimentali ma partendo da matrici ambientali diverse.

Il metallo in esame è il rame e le matrici in cui è contenuto sono: FORSU (frazione organica di rifiuti solidi urbani), scorie da incenerimento e fanghi da depurazione.

Si nota come l'influenza del pH alla lisciviazione del rame sia estremamente differente da una matrice rispetto all'altra. Tali variazioni possono essere imputate alla diversità intrinseche del materiale; ad esempio in questo caso notiamo come la lisciviazione per il FORSU (campione ricco di sostanza organica) sia molto alta e piuttosto uniforme, il fattore predominante in questo caso sembra essere la complessazione con la sostanza organica disciolta, cosa che produce complessi organo-metallici solubili.

La lisciviazione delle scorie da incenerimento invece sembra correlabile alla mobilità di ossidi e idrossidi del metallo e della loro dissoluzione a pH acidi che variano la loro solubilità sotto influenza del pH [21].





**Figura 5** curve di solubilità sperimentali per il Cu ottenute su tre distinte matrici a: FORSU; b: scorie; c: fanghi di depurazione; [21]

### 2.5.3 Meccanismi di controllo del rilascio

I principali meccanismi di controllo del rilascio possono essere distinti in:

- **Rilascio potenziale:** rappresenta la frazione disponibile alla lisciviazione;
- **Solubilità:** può essere regolata da fattori che influenzano la lisciviazione (pH, potenziale redox, anfoterismo);

Trasferimento di massa, come ad esempio:

- la diffusione dei contaminanti dalla matrice solida al liquido;
- la dissoluzione di superficie;

Presenza delle specie chimiche nel solido e in soluzione.

La velocità di rilascio di un costituente è molto spesso controllata dalla sua solubilità. L'indice di saturazione di un minerale indica la misura della tendenza del minerale a precipitare quando la soluzione con cui il minerale è in contatto è satura dello stesso. La solubilità di molti cationi di metalli pesanti è fortemente influenzata dal pH e della temperatura; inoltre la solubilità di determinate specie può essere incrementata in presenza di significative concentrazioni di agenti complessati come i cloruri, o diminuita dalla presenza di specie come i solfati o i solfuri.

In Figura 6 sono riportati tre importanti meccanismi di rilascio evidenziabili con test di cessione su materiali granulari a diverso rapporto lisciviante/solido (L/S), in particolare:

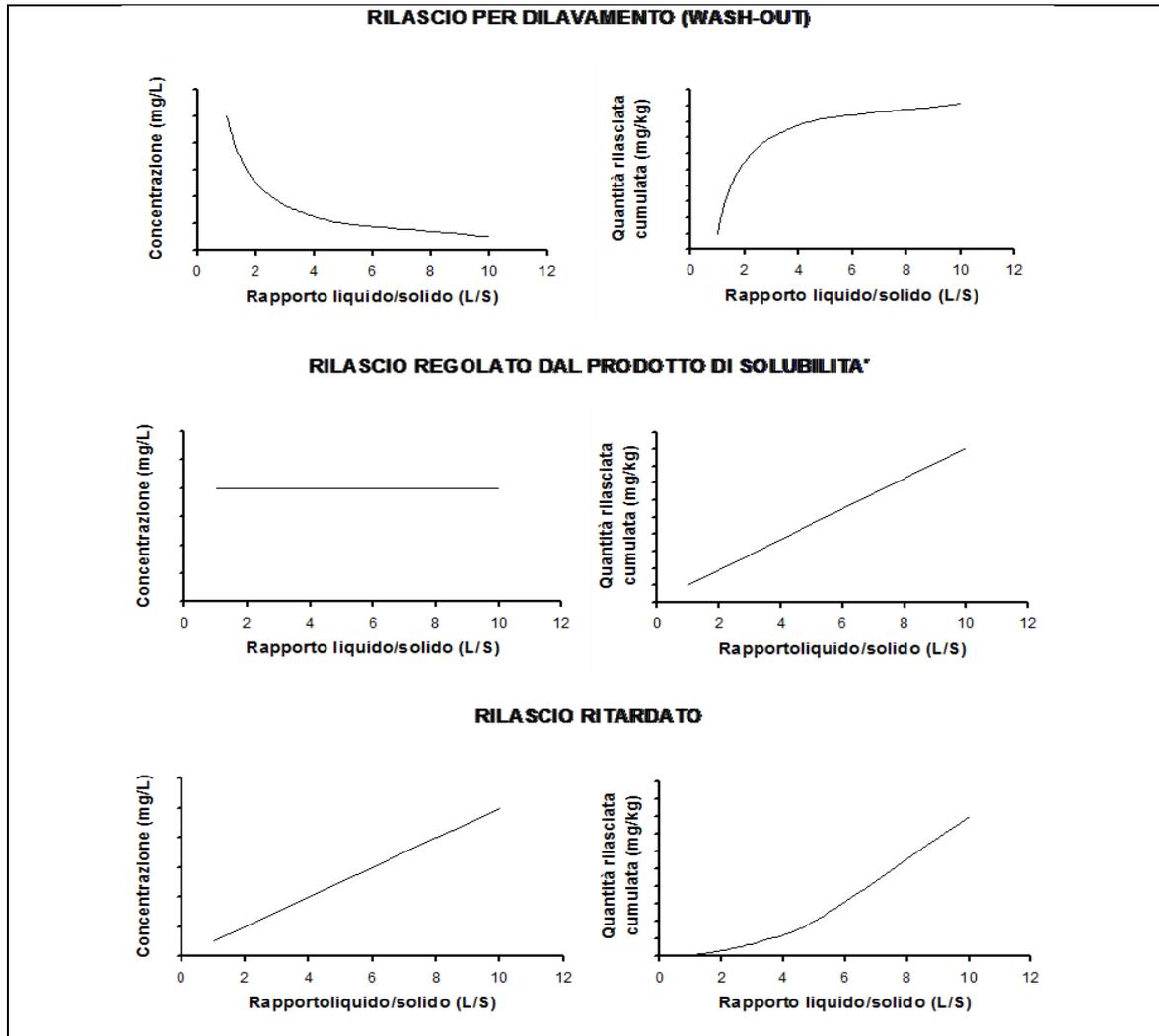
- dilavamento (presenza di sali solubili);

- dissoluzione progressiva (sali poco solubili);
- rilascio ritardato.

Nel caso di presenza di sali solubili si osserva una dissoluzione rapida di questi che, all'aumentare del rapporto L/S, risulta in un eluato a concentrazione decrescente con andamento iperbolico. La massa totale rilasciata per unità di peso di rifiuto cresce invece nel tempo tendendo asintoticamente ad un valore limite.

Se siamo in presenza di composti con basso prodotto di solubilità, la solubilizzazione avverrà nella stessa misura, producendo la medesima concentrazione di equilibrio, indipendentemente dal rapporto L/S utilizzato. La massa rilasciata per unità di peso di suolo cresce invece nel tempo in maniera lineare.

In presenza di composti che tendono ad alterarsi nel tempo a seguito, per esempio, di reazioni di idrolisi o di decomposizione, il rilascio può avvenire proporzionalmente all'avanzamento delle reazioni stesse, producendo un eluato in cui la concentrazione d'inquinante cresce nel tempo in maniera generalmente lineare. La massa rilasciata per unità di peso di rifiuto cresce invece nel tempo in maniera più accentuata.



**Figura 6 esempi grafici di meccanismi di rilascio in funzione del rapporto L/S (metodologie e significato dei test di cessione)**

Tra i molti fattori chimico fisici che influenzano il rilascio dei contaminanti da una matrice solida, i più rappresentativi sono riportati in Tabella 6:

**Tabella 6 fattori principali d'influenza del rilascio di contaminanti**

Fattori fisici	Fattori chimici e biologici
Dimensione delle particelle	pH
Tempo di contatto	Potenziale di ossidoriduzione
Omogeneità	Complessazione
Rapporto L/S	Precipitazione
Porosità	Contenuto di carbonio organico
Temperatura	Quantità di ossigeno
Tipo di flusso	Solubilità
Formazione di colloid	CSC
	Composizione agente lisciviante

### 2.5.3.1 pH

Il pH è uno dei parametri più interessanti su cui agire per modificare la mobilità degli inquinanti, in quanto ne influenza notevolmente la solubilità.

Il pH dipende dalle caratteristiche del materiale e dalla natura della specie eluente, esso è un parametro molto importante in quanto può variare nel corso dell'utilizzo o smaltimento del materiale stesso.

Le fonti di variazioni possono essere causate da molteplici fattori, come: dissoluzione di CO<sub>2</sub> atmosferica, produzione di CO<sub>2</sub> come risultato di reazioni chimiche o attività biologica, sversamenti esterni (p.e. piogge acide, attività antropiche, ecc.).

L'effetto del pH influenza diversamente ogni elemento e specie presente, ad esempio lo Zn sperimentalmente genera incrementi di solubilità pH-dipendenti più accentuati a valori acidi che non altri metalli nelle stesse condizioni come ad esempio Cr o Fe [19].

### 2.5.3.2 Dimensioni particelle

La dimensione delle particelle del solido esaminato determina la superficie esposta alla soluzione lisciviante, la quale influenza in molti casi il rilascio del contaminante del contaminante nella soluzione.

In molti test (p.e. quello a pH costante) è essenziale il raggiungimento delle condizioni di equilibrio; il tempo necessario al raggiungimento di tal equilibrio sarà strettamente collegato alla superficie specifica delle particelle.

### ***2.5.3.3 Complessazione***

La formazione di complessi si ha quando molecole chiamate ligandi o agenti complessanti, sono legate attraverso legami covalenti a ioni, di solito metallici. In generale, una larga parte dei metalli è complessata con sostanze organiche rispetto alla quota presente sotto forma di ioni metallici liberi; i ligandi sono tipicamente molecole organiche; un comune esempio di complessazione è dato dai complessi acidi organici/metallici.

### ***2.5.3.4 Rapporto liquido/solido L/S***

Il rapporto liquido/solido è definito come la quantità di soluzione lisciviante messa in contatto con la quantità di materiale testato. Nei batch test il rapporto L/S varia solitamente tra 2 e 20 (10 nel nostro caso); in generale la concentrazione degli analiti diminuisce con la crescita di L/S poiché c'è una maggiore diluizione del materiale nella soluzione lisciviante.

### ***2.5.3.5 Tempo di contatto***

Il tempo in cui la soluzione lisciviante è in contatto con il solido può influenzare la quantità di contaminante lisciviato, a meno che non si siano raggiunte condizioni di equilibrio. Nei test di estrazione in batch il tempo di contatto coincide con la durata del test va infatti ricordato che i test in batch si basano sull'assunzione che si sia raggiunto l'equilibrio cinetico o l'equilibrio locale.

Nei test dinamici invece quest'assunzione non va fatta poiché non è obiettivo del test valutare il rilascio nelle condizioni di equilibrio.

### **2.5.3.6 Capacità di scambio cationico (CSC)**

La mobilità degli ioni metallici è regolata anche dalla capacità di scambio cationico, che è una misura delle cariche negative presenti sui costituenti del terreno; ed è quindi un indice anche della capacità di adsorbire e trattenere cationi metallici da parte del suolo. Contribuiscono principalmente alla capacità di scambio cationico sia la sostanza organica che i minerali argillosi.

### **2.5.3.7 Condizioni ossidoriducenti del materiale**

Il materiale si comporta come agente ossidante o riducente nei confronti di alcune specie chimiche, influenzando lo stato di ossidazione delle specie presenti e con esse la mobilità dell'elemento stesso.

Il potenziale redox del terreno si rileva per via potenziometrica e pertanto si esprime in Volt, tuttavia nella letteratura si fa ricorso anche ad una scala numerica che usa i gradi rH.

Ad esempio il cromo è presente nelle forme  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$ ; Il cromo trivalente ha una più bassa solubilità in acqua e perciò è meno mobile, mentre il cromo esavalente è più solubile, risultando inoltre molto più tossico; in condizioni ossidanti quindi il cromo trivalente è trasformato in cromo esavalente risultando più tossico e mobile.

Anche l'arsenico esiste in due forme ossidate  $\text{As}^{+3}$  e  $\text{As}^{+5}$ ; L' $\text{As}^{+3}$  è più mobile e più tossico dell' $\text{As}^{+5}$  e viene rilasciato più velocemente in condizioni riducenti.

Nel caso invece di condizioni più riducenti, soprattutto i metalli pesanti possono venire sostanzialmente immobilizzati per precipitazione come sali insolubili, esempio come solfuri.

### **2.5.3.8 Attività biologica**

Anche l'attività biologica può avere un ruolo interessante sul rilascio degli inquinanti, soprattutto nel lungo periodo, in quanto: modifica la composizione delle sostanze organiche presenti nel sedimento, liberando  $\text{CO}_2$  che può favorire l'eventuale abbassamento del pH.

Le reazioni biologiche sono generalmente indesiderabili nei test di lisciviazione, a causa della difficoltà di controllarne l'attività; a tale scopo si dovrebbero usare degli agenti inibitori che prevengano o impediscano la crescita dei microrganismi [19].

### **2.5.3.9 Temperatura**

La temperatura influenza sia le cinetiche chimiche, sia l'attività biologica. Ad esempio la solubilità dei metalli può aumentare anche del 10% con il passaggio da 20 a 30° C mentre la velocità delle reazioni biologiche può raddoppiare per un incremento di 10°C [19].

### **2.5.4 Invecchiamento sedimenti [22] [23] [24]**

Uno dei processi a cui più facilmente vanno incontro i sedimenti, una volta dragati, e stoccati a terra, in attesa di successivi trattamenti, o ricollocazione, è l'invecchiamento all'aria, questo consiste in un progressivo essiccamento del materiale, dovuto alla progressiva sostituzione da parte dell'aria dell'acqua presente.

Questo provoca il verificarsi di condizioni abbastanza diverse da quelle in cui il materiale si trovava. Tipicamente nei fondali di porti e canali dei nostri mari si hanno condizioni anossiche riducenti, con la formazione di caratteristica di solfuri, e la stabilizzazione in forma ridotta della maggior parte delle specie presenti.

Viceversa lo stoccaggio a terra, all'aria provoca diversi fenomeni, fra cui l'abbattimento delle concentrazioni delle specie volatili, e delle specie organiche più facilmente degradabili-ossidabili.

Inoltre si verifica una progressiva ossidazione anche delle specie inorganiche, tipicamente da solfuri a solfati, questo, come indicato da studi di letteratura provoca modifiche sostanziali nel modo in cui i contaminanti sono legati alla matrice, con effetti non trascurabili nel rilascio di contaminanti.

È importante tenere conto di questi aspetti quando si valuta l'efficacia dei trattamenti cui può essere sottoposto il materiale, perché tipicamente si può notare un incremento nei rilasci dovuto prevalentemente al cambiamento del potenziale redox nel materiale piuttosto che al trattamento vero e proprio, ai suoi effetti secondari quindi.

## 2.6 Test di cessione

I test di lisciviazione come accennato precedentemente sono stati sviluppati per valutare la capacità dei contaminanti di trasferirsi dal materiale/rifiuto al liquido di lisciviazione. I test di lisciviazione come accennato pocanzi sono stati sviluppati per valutare la capacità dei contaminanti di trasferirsi dal materiale/rifiuto al liquido di lisciviazione che può attraversare, ad esempio, il corpo discarica o un sottomanto stradale piuttosto che un argine artificiale, ecc.

Ogni procedura dei test di lisciviazione è mirata a simulare i processi liscivianti dei materiali in discarica o altri scenari di gestione/utilizzo e valutare il rischio potenziale per gli uomini e per l'ambiente.

Tali test sono stati sviluppati e standardizzati prendendo in considerazione due aspetti fondamentali della lisciviazione: il rilascio in funzione del tempo (dominante soprattutto in regimi di percolazione) e il rilascio in funzione dei parametri chimico fisici.

Gli obiettivi dei test di lisciviazione sono molteplici, possono ad esempio essere utilizzati per:

- classificare il rifiuto come pericoloso o non pericoloso in base alla normativa vigente;
- valutare la lisciviazione potenziale dei contaminanti del rifiuto sotto specifiche condizioni ambientali;
- fornire un risultato che sia rappresentativo del lisciviato prodotto dal rifiuto in campo;
- simulare le specifiche condizioni liscivianti per valutare la lisciviazione potenziale;
- misurare la validità di trattamenti di gestione e bonifica sul rifiuto;
- identificare un opportuno scenario di gestione o conferimento in discarica del rifiuto;
- determinare la ripartizione e i parametri cinetici per proporre modelli di trasporto del contaminante.

### 2.6.1 Classificazione dei test di cessione

Da un punto di vista tecnico i test possono essere classificati secondo due modalità di svolgimento:

- in **condizioni di equilibrio** (batch test come quelli a pH controllato);
- in **condizioni dinamiche** (per esempio dipendenti dal tempo, come i test in colonna per materiali granulari).

Il batch test tipicamente utilizza una miscela di rifiuto, di granulometria opportuna eventualmente dopo riduzione meccanica, e di soluzione di estrazione poste in agitazione per un certo tempo, in genere dell'ordine di ore o giorni. Tali test si differenziano tra loro principalmente per la soluzione lisciviante, il rapporto liquido solido (L/S) ed il numero e la durata delle estrazioni.

Nel test in colonna, a volte utilizzato per simulare la lisciviazione dai rifiuti, il materiale viene introdotto in una colonna e viene aggiunta in modo continuo la soluzione lisciviante per produrre percolato; questo test dinamico può essere molto rappresentativo delle condizioni in campo simulando la percolazione della pioggia.

Controllare le condizioni dell'esperienza non è facile. Alcuni problemi operativi, quali la canalizzazione e l'occlusione della colonna, possono portare a risultati non riproducibili.

Un confronto tra i batch test e i test in colonna è riportato in Tabella 7.

**Tabella 7 confronto tra 2 principali test di cessione**

Parametri	Batch Test	Test in colonna
Durata del test	Tempi corti (ore o giorni) es. 48 h	Tempi lunghi (giorni o mesi) es. 28 giorni
Operazioni	Facilità operative	Difficoltà operative (canalizzazioni per una non uniforme compattazione del rifiuto, occlusioni della colonna)
Costi	Relativamente bassi	Relativamente alti
Rapporto L/S	Relativamente alto per stimare la massima quantità di contaminanti lisciviata es. $\geq 10$	Relativamente bassi es. da 0,1 a 10

Controllo pH	Controllo con opportuni agenti chimici (acidi e basi)	Dato dalle caratteristiche intrinseche della matrice ambientale
--------------	---	---

I test effettuati sperimentalmente sui sedimenti campionati fanno riferimento a due distinte metodiche standardizzate:

- **UNI CEN/TS 14997:** Influenza del pH sulla lisciviazione con controllo continuo del pH;
- **UNI CEN/TS 14405:** lisciviazione su colonna con flusso ascendente;

## 2.6.2 Specifica tecnica UNI CEN/TS 14997

La specifica tecnica fornisce un metodo per la determinazione dell'influenza del pH sulla lisciviabilità di costituenti inorganici da rifiuti granulari. La condizione di equilibrio definita nel metodo è garantita da continue correzioni del pH mediante titolante acido o basico in modo da raggiungere i valori di pH desiderati. Questo metodo produce eluati che sono successivamente caratterizzati sia fisicamente che chimicamente. Il metodo è utilizzato per la determinazione di uno specifico parametro e la sua applicazione da sola non è sufficiente per accertare il comportamento dettagliato alla lisciviazione di un rifiuto in specifiche condizioni<sup>1</sup>.

### 2.6.2.1 Termini e definizioni:

- *Residuo secco di campione (Wdr):* Frazione di massa rimanente dopo un processo di essiccaamento a 105°C.
- *Eluato:* Soluzione ottenuta dalla lisciviazione.
- *Condizione di equilibrio:* Condizione ottenuta quando il consumo di acido o di base durante le ultime 4 ore di test è il 2% del consumo totale di titolante dell'intero test.
- *Campione di laboratorio:* Campione o sottocampione inviato o ricevuto dal laboratorio.

---

<sup>1</sup>(Specifica tecnica UNI CEN/TS 14997:2007)

- *Rapporto Liquido/Solido (L/S)*: Rapporto tra l'ammontare di liquido (L) e l'ammontare di solido (S) nel test, solitamente viene espresso in *L/Kg di materiale secco*.
- *Lisciviante*: Liquido da miscelare con la porzione da testare durante il test di lisciviazione.
- *Sospensione*: Miscela di lisciviante e porzione da testare, in cui il solido risulta sospeso nel liquido.
- *Porzione da testare*: Quantità o volume del campione preso per l'analisi, usualmente di volume o peso noto.
- *Campione da testare*: Campione preparato dal campione di laboratorio, da cui vengono prelevate le porzioni da sottoporre al test o alle analisi.

### 2.6.2.2 Simboli e abbreviazioni:

- **ANC**: Capacità di neutralizzazione acida (Acid Neutralization Capacity).
- **BNC**: Capacità di neutralizzazione basica (Basic Neutralization Capacity).
- **DOC**: Carbonio organico disciolto.
- **L/S**: Rapporto liquido solido.
- **Md**: Massa secca della porzione da testare.
- **md**: Massa dopo essiccazione.
- **Mw**: Massa umida della porzione da testare.
- **mr**: Massa prima dell'essiccamento.
- **t0**: Tempo all'inizio del test di lisciviazione.
- **VA/B**: Volume di acido o base utilizzato nel lisciviante.
- **Vdemin**: Volume di acqua demineralizzata usata nel lisciviante.
- **Wdr**: Residuo secco del campione.

I diversi test da effettuare vengono eseguiti con un *rapporto L/S* prefissato e un pH aggiustato e controllato ad un valore prescelto. Le prove da eseguire sono almeno 8 a diversi valori di pH, il campo di pH da coprire è minimo da pH 4 a pH 12. L'ammontare di acido o base necessario per effettuare il test può essere ricavato tramite una titolazione preliminare, da dati sperimentali disponibili, oppure da una divisione arbitraria del

consumo massimo predeterminato di acido o base. Il test verrà effettuato con un tempo di contatto fisso, al termine del quale verrà assunta la condizione di equilibrio per tutte le specie coinvolte nella lisciviazione. La condizione di equilibrio, come definito nella norma, verrà verificata alla fine del test di cessione.

I risultati sono espressi in mg/L di costituente per ogni valore di pH. Per ogni valore di pH finale la quantità di acido aggiunta è espressa in *mmol di H<sup>+</sup>/Kg di materiale secco* e la quantità di base aggiunta è espressa in *mmol di OH<sup>-</sup>/Kg di materiale secco*.

Le capacità *ANC* e *BNC* del rifiuto vengono determinate e definite dall'ammontare di acido o base richiesto per raggiungere un determinato valore di pH, definito dall'utente. Può essere derivato o graficamente o numericamente dalle curve di pH in funzione dell'ammontare di acido o base aggiunto.

### **2.6.2.3 Reagenti:**

- Acqua distillata con conducibilità minore di 0,1 mS/m.
- Acido nitrico con concentrazioni che vanno da 0,1 M a 5 M.
- Idrossido di sodio con concentrazioni che vanno da 0,1 M a 5 M.

### **2.6.2.4 Dispositivi di laboratorio:**

- Bilancia analitica (accuratezza di almeno 0,1 g).
- Contenitore con coperchio.
- Agitatore.
- Filtro a membrana con pori di grandezza di 0,45 µm.
- pH-metro con accuratezza di ±0,05 unità di pH.
- Campione di almeno 15 g di massa secca per porzione da testare.
- Setaccio con griglia minore di 1 mm nominale.
- Dispositivo per il controllo continuo del pH, con una precisione di 0,2 unità di pH, che opera con l'aggiunta di acido o base.
- Pompa da vuoto per la filtrazione.

*Il campione di laboratorio* deve avere almeno una massa equivalente di 1 Kg di massa secca. Il campione da testare dovrebbe essere costituito da almeno il 95% di materiale

con granulometria minore di 1 mm. Se la granulometria è maggiore oppure non corrisponde con quella richiesta, è possibile setacciare le particelle, più grandi di 1 mm, per poi sminuzzarle. Tutti i materiali non sminuzzabili devono essere separati, pesati e registrati. Il materiale sminuzzato e quello non sminuzzato di granulometria minore di 1 mm devono essere mescolati per la preparazione del campione da testare. Se è necessario setacciare o sminuzzare un campione umido è possibile seccarlo prima, stando attenti a non superare la temperatura di 40 °C nella fase di disidratazione.

Se il campione di laboratorio rispetta già la granulometria richiesta non può essere ulteriormente essiccato, per questo motivo bisogna determinare a parte il residuo secco, in stufa ad una temperatura di  $105 \pm 5$  °C. Il residuo secco è espresso in percentuale di massa e calcolato tramite l'Equazione 1:

$$W_{dr} = 100 \times \frac{m_d}{m_r}$$

Equazione 1: Percentuale di residuo secco.

Dove:

$W_{dr}$  è il residuo secco del campione espresso in percentuale;

$m_d$  è la massa dopo l'essiccamento espressa in grammi;

$m_r$  è la massa prima dell'essiccamento espressa in grammi.

La preparazione delle porzioni da testare deve consentire la rappresentatività del campione originale, e deve avere massa nota, scelta tra  $M_d = 15$  g, 30 g oppure 60 g (con tolleranza di  $\pm 10\%$ ). Il calcolo della massa secca della porzione da testare è possibile tramite l'Equazione 2:

$$M_w = \frac{M_d}{W_{dr}} \times 100$$

Equazione 2: Massa secca della porzione da testare.

Dove:

$M_w$  è la massa totale espressa in grammi;

$M_d$  è la massa secca espressa in grammi.

Il tempo di contatto è diviso in 2 periodi, il periodo *A di equilibrizzazione* e il periodo *B di verifica*. Durante il periodo A, che dura 44 ore, il test tende al raggiungimento di una

situazione di equilibrio, tramite il continuo aggiustamento del pH. Durante il periodo B, della durata di 4 ore, si continua ad aggiustare il pH, però si presuppone che l'equilibrio sia stato già raggiunto. La durata totale del test è di 48 ore. L'ammontare di acido o base aggiunto durante questi due periodi va registrato, e in particolare si considera il rapporto fra l'ammontare totale di titolante aggiunto per ciascun periodo. Anche il pH viene registrato.

Il test deve coprire il *campo di pH* che va dal valore 4 a 12, con almeno 8 prove a pH diverso, oltre ad una prova al pH naturale del campione. Le prove devono avere valori di pH che non differiscono più di 1,5 unità tra loro, per esempio la prova n. 4 differisce dalla prova n. 5 di 1,5 unità (

*Tabella 8*).

**Tabella 8: Prove da eseguire**

PROVA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	4	5	6	7	8	9	10	11	12	naturale

Per la *preparazione del lisciviante* è necessario identificare il consumo di acido A (mol  $H^+$ /kg massa secca) o base B (mol  $OH^-$ /kg massa secca).

Il *Volume di liquido V totale* è la somma del volume di liquido presente nel campione e l'ammontare di lisciviante  $V_L$ . Il calcolo del volume V viene effettuato in modo da stabilire un rapporto  $L/S = (10 \pm 0,2)$  L/Kg per la dimensione effettiva della porzione di prova  $M_w$ , incluso il volume di acido o base (*Equazione 3*):

$$V = 10 \times M_d$$

Equazione 3: Volume totale di liquido del test.

Dove:

V è il volume totale di liquido del test espresso in millilitri;

$M_d$  è la massa secca della porzione da testare espressa in grammi.

Occorre poi calcolare la *quantità di lisciviante*  $V_L$  da aggiungere alla sostanza da analizzare e compensare con il contenuto di umidità presente nella porzione da testare, secondo l'Equazione 4:

$$V_L = \left( \frac{100}{W_{dr}} - 1 \right) \times M_d \quad \text{Equazione 4: Volume di lisciviante da aggiungere al campione.}$$

Dove:

$V_L$  è il volume di lisciviante da aggiungere in millilitri;

$V$  è il volume totale di liquido del test espresso in millilitri;

$W_{dr}$  è il residuo secco del rifiuto espresso in percentuale di peso totale;

$M_d$  è la massa secca della porzione da testare espressa in grammi.

Il *volume di acido o base* aggiunto non deve eccedere il volume corrispondente a  $M_d$  1 ( $V_{L/S1}$ ). Questo volume viene calcolato secondo l'Equazione 5:

$$\text{Equazione 5.} \quad V_{L/S1} = 1 \times M_d$$

Dove:

$V_{L/S1}$  è il volume di liquido corrispondente al rapporto L/S 1 nel test espresso in millilitri;

$M_d$  è la massa secca della porzione da testare espressa in grammi.

Si calcola la *minima concentrazione* di acido  $C_A$  o base  $C_B$  da usare, con le equazioni 6 e 7:

$$C_A = \frac{A \times M_d}{V_A}$$

$$C_B = \frac{B \times M_d}{V_B}$$

Equazione 6.

Equazione 7.

Dove:

$V_A$  è il volume di acido necessario, espresso in millilitri;

$V_B$  è il volume di base necessario, espresso in millilitri;

$A$  è il consumo di acido per il pH (mol  $H^+$ /Kg di materiale secca);

$B$  è il consumo di base per il pH (mol  $OH^-$ /Kg di materiale secca);

$C_A$  è la concentrazione minima dell'acido, espressa in moli/Litro;

$C_B$  è la concentrazione minima della base, espressa in moli/Litro.

Una volta eseguiti i calcoli sulla concentrazione, si sceglie una concentrazione di acido  $c_A$  o base  $c_B$  maggiore di quella minima richiesta.

Si calcola il volume di acqua demineralizzata  $V_{demin}$  da aggiungere inizialmente alla porzione da testare con le equazioni 8 e 9:

$$V_{demin} = \frac{L}{c_A} - \frac{4 \times M_d}{c_A} \qquad V_{demin} = \frac{L}{c_B} - \frac{3 \times M_d}{c_B}$$

Equazione 8.

Equazione 9.

Dove:

$V_{demin}$  è il volume di acqua demineralizzata usata, espressa in millilitri;

A è il consumo di acido per il pH (mol  $H^+$ /Kg di matrice secca);

B è il consumo di base per il pH (mol  $OH^-$ /Kg di matrice secca);

$c_A$  è la concentrazione scelta di acido, espressa in moli/Litro;

$c_B$  è la concentrazione scelta di base, espressa in moli/Litro;

$M_d$  è la massa secca della porzione da testare espressa in grammi.

Si prepara quindi il dispositivo di controllo del pH con la soluzione acida o basica scelta. Il test va condotto alla temperatura di  $(20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$ , usando il contenitore adeguato scelto in base al campione da testare. Si pone la porzione da testare nel contenitore, si aggiunge l'acqua demineralizzata, si immerge l'elettrodo per il pH e si avvia l'agitazione. Occorre attendere un tempo di equilibratura pari a  $15 \pm 5$  minuti prima dell'inizio della prova. Il pH dopo le prime quattro ore di test deve essere controllato e mantenuto al valore prefissato entro una soglia di  $\pm 0,2$  unità di pH, fino alla fine del test, altrimenti occorre abortire il test e ripeterlo utilizzando un acido o una base a concentrazione diversa. L'ammontare di acido o base utilizzato durante la prova deve essere registrato. Il rapporto L/S a fine prova non deve discostarsi dal valore  $L/S = 10 \pm 10\% \text{ L/Kg}$ , se questo dovesse accadere il test è da rigettare e la prova può essere ripetuta con una concentrazione diversa di acido o base. La condizione di raggiungimento dell'equilibrio al termine del test è data dall'ammontare di titolante aggiunto nelle fasi A e B del test; se la quantità di titolante aggiunto nella fase B è maggiore del 2% della quantità di titolante totale aggiunto, va annotato questo dato in quanto l'equilibrio non è stato raggiunto.

## 2 Introduzione

---

A fine test si separa il lisciviato dal solido mediante una filtrazione su filtro a membrana con pori di 0,45  $\mu\text{m}$ , a seguito di un periodo di circa 15 min di sedimentazione.

L'eluato verrà successivamente analizzato per la determinazione delle componenti liscivate.

## 3 Sperimentazione Soil washing

---

### 3.1 Campionamento

Il campionamento dei fanghi da dragaggio è stato eseguito nell'ambito del progetto LIFE 2009: recovery of dredged SEDIments of the PORT of Ravenna and SILicon extraction [25] in cui DIEMME Filtration è coinvolto.

Il campionamento ha interessato l'intera lunghezza del porto canale ed è stato eseguito sulla base della valutazione storica e di una preventiva caratterizzazione dei sedimenti effettuata sull'area in esame (ricostruzione stratigrafica, classificazione granulometrica e definizione del livello di contaminazione).

Sono stati effettuati lungo tutto il porto canale diversi carotaggi, dalle successive analisi sulla base della concentrazione di inquinanti, si è potuta dividere l'area portuale in tre grandi zone in base ai livelli di contaminazione:

- ZONA ROSSA - valori di contaminazione eccedenti la colonna B dei limiti descritti nel D.Lgs. 152/2006 (uso industriale)
- ZONA GIALLA - valori di contaminazione compresi tra le colonne A e B dei limiti descritti nel D.Lgs. 152/2006
- ZONA VERDE - valori di contaminazione inferiori a quelli segnalati nella colonna A, relativa ai limiti descritti nel D.Lgs. 152/2006 (verde pubblico)-



In Figura 8 sono mostrati i punti di prelievo dei campioni utilizzati per la caratterizzazione e le relative classi di contaminazione, è evidente come le zone più contaminate (area rossa) siano quelle localizzate nella zona più interna del porto, tendenzialmente più soggetta a contaminazione da attività antropica.



**Figura 8: individuazione aree idonee al campionamento [25]**

All'interno di queste aree di contaminazione, sono stati successivamente prelevati rispettivamente 12 campioni mediante benna meccanica (Figura 9) per ogni classe di contaminazione, questi campioni sono stati raccolti in appositi sacconi di PVC da circa 1 m<sup>3</sup> di volume.

A loro volta, questi 12 campioni sono stati uniti e raggruppati in 3 sottogruppi, così da avere un numero di campioni processabili inferiore.

A fine campionamento si sono ottenuti 9 campioni compositi, 3 per ogni classe di contaminazione.



**Figura 9: sistema di riempimento dei bag con il materiale campionato**

**Tabella 9: tabella riassuntiva del campionamento**

Cumuli prelevati				Campioni processati			Classe di raggruppamento
R1	R2	R3	R4	R 1-4	R5-8	R 9-12	CLASSE CONTAMINAZIONE <b>R</b>
R5	R6	R7	R8				
R9	R10	R11	R12				
G1	G2	G3	G4	G 1-4	G 5-8	G 9-12	CLASSE CONTAMINAZIONE <b>G</b>
G5	G6	G7	G8				
G9	G10	G11	G12				
V1	V2	V3	V4	V 1-4	V 5-8	V 9-12	CLASSE CONTAMINAZIONE <b>V</b>
V5	V6	V7	V8				
V9	V10	V11	V12				

Il materiale quindi è stato utilizzato per il trattamento mediante un impianto pilota di Soil Washing presso la DIEMME Filtration sita a Lugo (RA).

Questi sedimenti sono stati caratterizzati da un laboratorio privato sia a monte che a valle del trattamento. Tali caratterizzazioni comprendono analisi chimico-fisiche, microbiologiche, ecotossicologiche e mineralogiche.

Circa 10 Kg di ogni campione composito prima e dopo soil washing è stato conservato al fine di realizzare studi di mobilità degli inquinanti. In questo studio sono stati utilizzati, per il loro diverso carico di contaminanti i campioni V 5-8, G 5-8 e R5-8. Al fine dello studio sono stati selezionati 3 campioni che comprendono tutte e tre le classi di contaminazione: V 5-8, G 5-8 e R 5-8.

## 3.2 Caratterizzazione dei sedimenti tal quali

### 3.2.1 Umidità

L'umidità è stata calcolata come perdita di peso percentuale a 105°C, seguendo la procedura tecnica descritta nella metodica UNI EN 14346.

Un'aliquota di solido compresa tra 15 e 20 g è stata pesata in appositi crogioli e trattata termicamente in stufa alla temperatura di 105 °C per circa 24 ore.

Dopo raffreddamento in essiccatore i crogioli sono stati pesati fino al raggiungimento del peso costante.

L'umidità totale del campione, espressa in percentuale, si calcola mediante la seguente:

$$U = 100 * (P_{in} - P_{out}) / P_{in}$$

Dove:

U = umidità totale (%);

P<sub>out</sub> = peso del campione dopo essiccamento in stufa (g);

P<sub>in</sub> = peso del campione umido (g);

#### 3.2.2 Residuo secco (Dr)

Il residuo secco viene determinato come complemento a 100 dell'umidità totale, quindi espresso in percentuale e calcolato secondo la seguente formula:

$$Dr = 100 - U$$

#### 3.2.3 Solidi volatili (SV)

La percentuale di solidi volatili è stata calcolata per differenza gravimetrica dopo trattamento in muffola a 650°C per 24 ore, il campione veniva precedentemente portato a peso costante in stufa a 105 °C allo scopo di eliminare l'umidità e ottenere i valori sulla massa secca.

$$\text{Percentuale SV} = [(P_{in} - P_{out}) / P_{in}] * 100$$

Dove:

P<sub>out</sub> = peso del campione dopo trattamento in muffola (g);

P<sub>in</sub> = peso del campione dopo essiccamento in stufa (g);

#### 3.2.4 Preparazione digeriti

Per analizzare i metalli presenti nel sedimento è stata effettuata una digestione acida del campione e successiva analisi in spettrometria atomica.

Per favorire la mineralizzazione i campioni di fango sono stati macinati, dopo essiccazione a 105 °C, in un mulino a martelli sino ad una granulometria siltoso-argillosa. Nel vessel in teflon del mineralizzatore (Microwave reaction system Multiwave 3000") sono addizionati ad un'aliquota esatta di fango (circa 0.4 g) 5 ml di HNO<sub>3</sub> ultrapuro (65% v/v) e 1 ml di HCl ultrapuro (30% v/v). Quindi si chiude ermeticamente e si avvia la

digestione acida a circa 200° C ed a una pressione di 10 bar secondo la programmata di potenza riportata in Tabella 10.

**Tabella 10 programma ciclo di mineralizzazione**

Fasi	Durata (minuti)	Potenza (kW)
1	10	300
2	15	400
3	10	500

Una volta ultimato il programma di digestione, dopo raffreddamento, si procede al recupero dei campioni mineralizzati, aggiungendo ai vessel aperti alcuni ml di H<sub>2</sub>O deionizzata, utili a trasferire tutto il contenuto dei vessel nei matracci, e portando infine la soluzione a volume in matracci tarati da 50 mL.

Tali digeriti sono stati analizzati, previa opportune diluizioni, mediante spettroscopia in assorbimento atomico secondo le specifiche metodologiche riportate nell'allegato analisi elementari.

### **3.3 Esecuzione test di cessione**

#### **3.3.1 Valutazione dipendenza del pH sul rilascio dei contaminanti attraverso l'applicazione del test di lisciviazione UNI CEN/TS 14997**

La specifica tecnica fornisce un metodo di prova per la determinazione dell'influenza del pH sulla lisciviabilità di costituenti inorganici da materiali quali sedimenti marini.

Sono stati ripetuti complessivamente 6 test per ogni campione, modificando di volta in volta il valore di pH.

Ogni campione è stato processato a pH compresi tra 2 e 12 così da monitorare le variazioni implicate alle diverse condizioni acide e basiche nel sedimento.

I pH indagati sono il pH 2, 4, 6, 8, 10, 12;

Allo scopo di raggiungere e mantenere tali pH sono state impiegate aliquote diverse di acido e base opportune; Il test ha una durata complessiva di 48 ore nelle quali si misura mediante sonda il pH e si realizzano le opportune aggiunte allo scopo di ripristinare il valore di set point desiderato.

#### ***Apparecchiature e reagenti***

- Contenitore con tappo a vite di PP da 500 ml
- Sistema di agitazione magnetica con ancoretta magnetica
- pHmetro e conduttimetro
- sistema di filtrazione sotto vuoto con filtro da 0,45  $\mu\text{m}$
- NaOH 1M e 5 M
- HNO<sub>3</sub> 1M e 5 M

#### ***Procedura***

La procedura utilizzata è indicata nella metodica ufficiale sopra citata.

Il fango in questione è stato prelevato e pesato all'interno di una bottiglia in PP da 500 ml, per una massa totale compresa tra i 15 e i 25 g di massa secca.

Viene quindi addizionata un aliquota di acqua ultrapura tale da avere un contenuto di liquido pari a 9 volte il contenuto in massa del fango secco.

La massa ottenuta viene messa in agitazione mediante ancoretta magnetica e dopo 15 minuti si misura il pH naturale della sospensione.

Durante le successive 48 ore di trattamento sono state aggiunte aliquote diverse di acido e base allo scopo di stabilizzare il pH a valori desiderati.

Le aggiunte vengono realizzate periodicamente, successivamente al monitoraggio del pH che a causa dell'elevata forza tamponante del fango non si stabilizza dopo la prima aggiunta.

Le misurazioni di pH vengono effettuate ad agitazione bloccata dopo aver lasciato parzialmente sedimentare la soluzione per circa 5 min.

Notiamo come le sospensioni risultino diversamente sedimentabili: quelle prossime al pH naturale (circa pH 8) risultano maggiormente sedimentabili, quelle a pH acido sedimentano ma con maggiore lentezza, invece le sospensioni a pH 12 risultano difficilmente sedimentabili e la sospensione surnatante rimane più torbida.

Il monitoraggio del test deve essere tale da non permettere lo scostamento del valore desiderato di oltre 0,3 unità di pH; la cosa risulta piuttosto complicata con questa procedura poiché il test è manuale e ha tempi tecnici diversi rispetto ad un sistema automatico, ad esempio in questo caso esistono delle pause notturne in cui la soluzione non può essere monitorata, l'inconveniente potrebbe essere minimizzato solo con un

sistema automatizzato. Inoltre le aliquote di acido/base aggiunte non devono essere tali da superare il rapporto L/S limite di 10.

Allo scadere delle 48 ore la soluzione viene filtrata con filtri in cellulosa con diametro dei pori di 0,45  $\mu\text{m}$ , quindi vengono rilevati conducibilità e pH, e mantenuta un'aliquota per la valutazione del residuo fisso a 180° C.

La soluzione ottenuta viene infine conservata in frigo per le analisi successive, acidificandola con un aliquota pari circa allo 0,2 % di  $\text{HNO}_3$  concentrato utrapuro.

### **3.3.2 Test di cessione su colonna a flusso ascendente applicando la metodica UNI CEN/TS 14405**

La specifica tecnica è applicabile per determinare il comportamento alla lisciviazione dei composti inorganici di rifiuti granulari e di sedimenti.

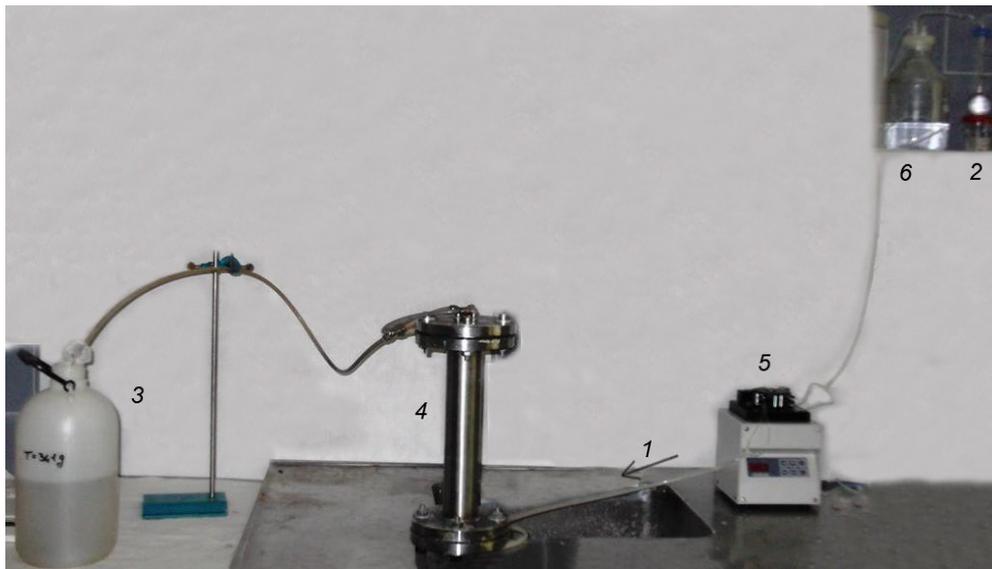
I sedimenti vengono inseriti in un apposita colonna chiusa capace di resistere a piccole sovrappressioni, essi vengono sottoposti a percolazione lenta, continua e duratura con acqua, secondo lo specifico rapporto L/S desiderato (10 nel nostro caso).

I sedimenti sono sottoposti a lisciviazione in condizioni idraulicamente dinamiche. Il metodo è una prova di lisciviazione con colonna per uso singolo e i risultati della prova definiscono la distinzione tra i diversi meccanismi di rilascio, per esempio lavaggio e rilascio sotto l'influenza dell'interazione con la matrice, quando si avvicina l'equilibrio locale tra campione e lisciviante.

#### ***Apparecchiature e reagenti***

La struttura dell'impianto è visibile in Figura 10, e consiste delle seguenti componenti:

- colonna rispettante le specifiche fornite dalla metodica;
- pompa volumetrica, tubi, e relativi raccordi;
- contenitori in PP per raccogliere le diverse frazioni;
- conduttimetro e pHmetro;
- bilancia;
- membrana filtrante da 0,45  $\mu\text{m}$  da porre alle due estremità della colonna in ingresso e in uscita dal flusso;
- trappola per  $\text{CO}_2$  per il serbatoio dell'eluente.



**Figura 10: Apparecchiatura per test di cessione: 1 direzione del flusso, 2 trappola per CO<sub>2</sub>, 3 raccolta eluato, 4 colonna riempita di campione, 5 pompa, 6 agente lisciviante; Schema realizzato secondo le specifiche UNI**

#### **Procedura**

La colonna in uso è costituita in acciaio con specifiche in linea con la metodica sopraccitata: l'altezza risulta pari a 33 cm, mentre il diametro interno è di 6 cm.

Per una colonna standard da 5 cm di diametro e altezza di 30 cm la velocità lineare del flusso ascendente deve essere di circa 15 cm giorno, mentre la quantità di liquido totale deve essere tale da permettere un rapporto L/S pari a 10.

A scopo comparativo si è scelto di inserire una precisa quantità di massa secca uguale per tutti i campioni.

Dopo essere stata riempita di fango, la colonna viene riempita, facendo percolare la minima quantità di eluente necessaria a riempire gli spazi vuoti in colonna.

Si lascia la colonna piena, senza flusso di eluente, per un tempo minimo di 48 ore allo scopo di raggiungere l'equilibrio fra le diverse fasi, quindi si fa partire l'eluizione.

Il flusso uscente viene raccolto in appositi contenitori, in modo da suddividere l'eluato in più frazioni, come descritto nella Tabella 11.

Per ogni frazione viene prelevata una piccola aliquota da conservare per le analisi in cromatografia ionica, della restante parte invece vengono misurati i valori di pH e conducibilità, e quindi acidificata la soluzione allo 0,2% con  $\text{HNO}_3$ .

Per ogni frazione di eluato sono state successivamente effettuate analisi per determinare contenuto di ioni e di metalli.

**Tabella 11: prospetto per la raccolta delle frazioni di eluato**

Numero frazione	Volume frazione [l] (= rapporto L/S $\times$ sostanza secca) <sup>1)</sup>	Rapporto L/S cumulativo (espresso in sostanza secca l/kg)
1	$(0,1 \pm 0,02) \times m_0$	$0,1 \pm 0,02$
2	$(0,1 \pm 0,02) \times m_0$	$0,2 \pm 0,04$
3	$(0,3 \pm 0,05) \times m_0$	$0,5 \pm 0,08$
4	$(0,5 \pm 0,1) \times m_0$	$1,0 \pm 0,15$
5	$(1,0 \pm 0,2) \times m_0$	$2,0 \pm 0,3$
6	$(3,0 \pm 0,2) \times m_0$	$5,0 \pm 0,4$
7	$(5,0 \pm 0,2) \times m_0$	$10,0 \pm 0,1$

1) In caso di elevati carichi di sale (conduttività  $>7\ 500\ \text{mS/m}$ ), la densità dell'eluato nelle prime frazioni è notevolmente maggiore di 1 g/ml. In tal caso, deve essere misurato il volume di queste frazioni di eluato e utilizzato per i calcoli al posto della massa.

### 3.4 Risultati e discussione Soil washing

In Tabella 12 è riportato l'elenco dei campioni con le rispettive sigle identificative dei sedimenti su cui è stata realizzata la sperimentazione. Tali campioni differiscono principalmente per il carico di contaminanti.

**Tabella 12: Legenda applicata ai campioni trattati, i sedimenti interessati alla nostra sperimentazione sono: V, G, R, FR, FG**

Sedimento dragato derivante dall'area portuale a bassa contaminazione denominata "VERDE"	V
Sedimento dragato derivante dall'area portuale a media contaminazione denominata "GIALLA"	G
Sedimento dragato derivante dall'area portuale a più alta contaminazione denominata "ROSSA"	R
Campioni ottenuti previo trattamento Soil washing, facenti parte della frazione fine (Fango o Pannello) arricchita di inquinanti	FV FG FR
Campioni ottenuti previo trattamento Soil washing, facenti parte della	SV

frazione più grossolana (Sabbie) con $d > 75 \mu\text{m}$	SG SR
---	----------

### 3.4.1 Efficienza Soil Washing

Il processo di soil washing comporta principalmente la separazione granulometrica della frazione sabbiosa da quella più fine di limo e argille. In quest'ultima frazione si concentrano maggiormente i contaminanti, per cui in uscita dal processo di SW si dovrebbe ottenere una sabbia decontaminata e un fango fine ricco di contaminanti.

La Tabella 13 riporta i valori assoluti e quelli percentuali degli analiti determinati nei campioni in input e output al processo di soil washing.

Le percentuali ottenute sono ponderate alla ripartizione in massa del sedimento in ingresso nelle due frazioni a granulometria diversa (sabbia e fango).

Le analisi necessarie per calcolare le ripartizioni elementari di interesse sono state realizzate da un laboratorio privato a partire da campioni, seppur prelevati nelle medesime aree, diversi rispetto a quelli utilizzati nei successivi test di mobilità.

Notiamo come fatta eccezione per l'arsenico nel campione FR (frazione fine di R), tutti i parametri per i metalli risultano sotto i limiti di legge per il recupero del materiale (D.Lgs. 152-2006).

Le analisi chimiche ed ecotossicologiche mostrano il basso stato di contaminazione delle sabbie in uscita dal trattamento che potrebbero facilmente essere riutilizzate come materiale di recupero. Le analisi granulometriche e geochimiche delineano la compatibilità fisica delle sabbie ai fini dell'inserimento nelle apposite classi di gestione definite dall'ICRAM.

**Tabella 13 ripartizione percentuale degli elementi dopo trattamento SW tra le due frazioni in uscita: frazione grossolana (sabbia) e frazione fine (limo); a) V; b) G; c) R;**

Parametri	D.Lgs 152-2006		fango V	sabbia V		pannello V	
	verde pubblico	uso industriale	V1-4	SV 1-4	Ripartizione	FV 1-4	Ripartizione
rapporto % in massa	mg/kg ss	mg/kg s	100%	31,00 %	%	69,00%	%

### 3 Sperimentazione Soil washing

			mg/k gss	mg/k gss	0,3	mg/kgss	0,7
Alluminio	-	-	6862	9227	41,7	5799,5	58,3
Arsenico	20	50	9	10	36,6	7,9	63,4
Cadmio	2	15	0,1	0,2	45,7	0,1	54,3
Cromo totale	150	800	24	31	40,2	20,8	59,8
Ferro	-	-	10430	13190	39,2	9190,0	60,8
Manganese	-	-	297	388	40,4	256,5	59,6
Mercurio	1	5	0,4	0,3	23,0	0,4	77,0
Nichel	120	500	23	30	39,2	20,5	60,8
Piombo	100	1000	7	10	40,3	6,4	59,7
Rame	120	600	14	18	41,0	11,6	59,0
Vanadio	90	250	13	16	39,0	11,2	61,0
Zinco	150	1500	38	47	39,1	33,2	60,9
Idrocarburi C10-C40	50	750	69	23	10,4	135	135,7

a)

Parametri		D.Lgs 152-2006	fango talqual e G	sabbia G	pannello G		
	verde pubbli co	uso industriale	G1-4	SG 1-4	Ripartizio ne	FG 1-4	Ripartizio ne
rapporto % in massa	mg/kg ss	mg/kgss	100%	24,70 %	%	73,50 %	%
			mg/kg ss	mg/kg ss	0,2	mg/kg ss	0,7
Alluminio	-	-	9032	5569	15,2	10167,9	82,7
Arsenico	20	50	10	10	24,6	9,8	73,6
Cadmio	2	15	0,2	0,1	23,5	0,2	74,6
Cromo totale	150	800	32	22	17,4	34,9	80,6
Ferro	-	-	13920	8644	15,3	15650,6	82,6
Manganes e	-	-	363	238	16,2	403,7	81,8
Mercurio	1	5	<0,1	<0,1		<0,1	
Nichel	120	500	28	19	16,7	31,5	81,3
Piombo	100	1000	9	6	15,4	10,1	82,6
Rame	120	600	23	14	14,7	26,5	83,3
Vanadio	90	250	16	10,8	16,8	17,5	81,2
Zinco	150	1500	51	36	17,3	56,5	80,7

### 3 Sperimentazione Soil washing

Idrocarburi C10-C40	50	750	206	27	3,2	244	87,1
---------------------	----	-----	-----	----	-----	-----	------

**b)**

Parametri	D.Lgs 152-2006		fango talquale R	sabbia R		pannello R	
	verde pubblico	uso industriale	R1-4	SR 1-4	Ripartizione	FR 1-4	Ripartizione
rapporto % in massa	mg/kgss	mg/kgss	100%	53,20%	%	46,80%	%
			mg/kgss	mg/kgss	0,5	mg/kgss	0,5
Alluminio	-	-	6475	3136	25,8	10270,6	74,2
Arsenico	20	50	18	15	41,8	23,0	58,2
Cadmio	2	15	0,2	0,2	42,7	0,3	57,3
Cromo totale	150	800	29	16	28,9	44,7	71,1
Ferro	-	-	11020	5550	26,8	17238,0	73,2
Manganese	-	-	271	157	30,8	401,0	69,2
Mercurio	1	5	0,2	0,2	54,5	0,2	45,5
Nichel	120	500	28	17	31,1	41,9	68,9
Piombo	100	1000	18	11	31,2	27,0	68,8
Rame	120	600	25	13	26,7	39,4	73,3
Vanadio	90	250	13	7	27,1	20,0	72,9
Zinco	150	1500	39	23	30,9	58,2	69,1
Idrocarburi C10-C40	50	750	1461	20	0,7	2246	71,9

**c)**

Le Figura 11 a, b e c rappresentano graficamente il bilancio di materia per singolo elemento, considerando pari al 100% la quantità di elemento in ingresso con il sedimento, le barre evidenziano come questo si ridistribuisce durante il processo.

Il primo dato interessante è la percentuale di ripartizione tra sabbia e frazione fine, considerando che la parte più incline al riuso è la sabbia, tanto maggiore risulta questa frazione, tanto migliore ed economicamente vantaggiosa potrebbe essere la gestione del sedimento.

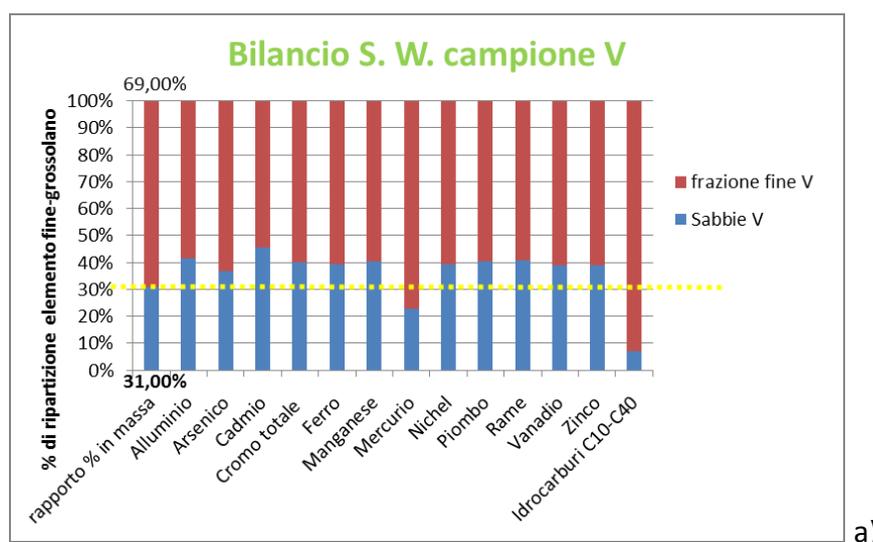
La percentuale di sabbia (evidenziata da una linea tratteggiata gialla) è maggiore nel sedimento R, di poco superiore al 50%, mentre cala V (31%) e soprattutto in G (25%).

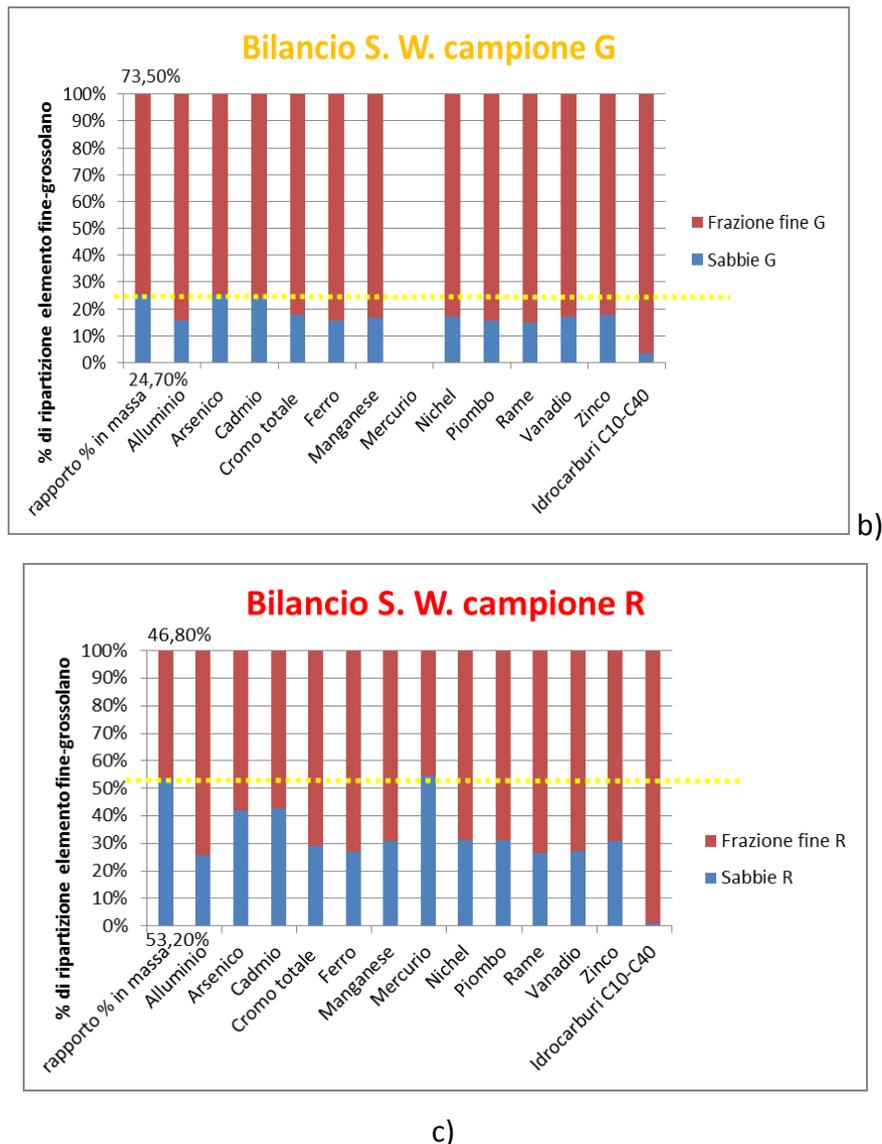
Lo scostamento della barra rispetto alla linea tratteggiata dell'istogramma riferito alle sabbie indica la capacità del processo di spostare l'inquinante dalle sabbie verso sedimenti fini, che costituiranno il pannello.

Tanto più le barre blu di ripartizione delle sabbie si avvicinano a zero, quindi si allontanano dalla barra tratteggiata, tanto maggiore risulta l'efficienza del processo di separazione per singolo elemento: notiamo come la tendenza degli elementi a ripartirsi nei fanghi fini sia scarsa per il sedimento V, dove per molti metalli si nota un arricchimento di metalli nelle sabbie anziché un allontanamento.

I risultati migliorano per il sedimento G e soprattutto per il sedimento R, dove i metalli maggiormente allontanati dalle sabbie sembrano essere Al, Fe, Cr e Cu con migrazioni di elemento di oltre il 20%.

Osservando i grafici e le tabelle proposte notiamo come il SW sembri molto più incline al trattamento degli inquinanti organici, come per la frazione di idrocarburi C10 - 40, per i quali la migrazione nei fini è vistosa e dimostrata in tutti e tre i campioni; nel trattamento dei metalli invece l'efficienza cala e risulta poco omogenea, con un incremento generalizzato delle prestazioni per sedimenti con un livello di contaminazione medio-alto (efficienza di trasferimento metalli maggiore rispettivamente in R, quindi in G e in ultimo in V).





**Figura 11: rappresentazione del bilancio post SW per i tre campioni: in rosso la % di ripartizione dell'elemento nella frazione fine in blu la percentuale di ripartizione dell'elemento nella sabbia; a) campione V b) campione G c) campione R**

### 3.4.2 Test di lisciviazione

I campioni utilizzati per valutare mediante i test di lisciviazione la mobilità degli analiti selezionati sono derivanti dalla stessa area di campionamento (verde, giallo, rossa), ma facenti parte di big bags differenti (campioni cumulativi originati dai prelievi 5-8). Per cui data l'elevata variabilità ambientale legata a campioni di questo genere, si è resa

necessaria una nuova analisi elementare sui sedimenti pre e post trattamento S.W. allo scopo di avere valori rappresentativi dei campioni usati.

Lo studio di lisciviazione si è focalizzato sui seguenti elementi: As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Cu e Zn.

Il mercurio inizialmente inserito tra i metalli da analizzare, date le basse concentrazioni rilevate, inferiori al LdQ, non è stato inserito nella discussione.

La Tabella 14 presenta nelle prime tre righe i dati di umidità (essenziali per normalizzare i valori dei contaminanti su massa di solido secco), i valori di pH associabili al pH naturale della sospensione e i valori di solidi volatili (SV). Quindi sono riportate le quantità di inquinante su Kg di solido secco, ottenute mediante tecnica spettroscopica in assorbimento atomico, previa digestione acida dei campioni.

**Tabella 14: Quantità di contaminanti, valori di U%, di pH naturale e %S.V., riscontrate nei digeriti V, G, R, FG e FR ;\*\* a causa di problematiche sperimentali si sono utilizzati i dati forniti dal laboratorio privato.**

METALLI		V	G	R	FG	FR		
Umidità %		30,7	38,1	28,7	24,6	21,7	D.Lgs 152-2006	
pH naturale (L/S =10)		8,8	9	9	9,6	9,1	verde pubblico	uso industriale
% SV		12	12	12	12,9	12,7	mg/kgss	mg/kgss
**Arsenico	mg/kgss	8,61	9,73	18,5	9,75	27,1	20	50
Cadmio	mg/kgss	0,112	0,142	0,166	0,145	0,237	2	15
Cromo	mg/kgss	90,6	102	116	159	156	150	800
Ferro	g/kgss	26,9	30	30	34,5	34,8	-	-
Nichel	mg/kgss	54,4	64,5	71,2	83,2	96	120	500
Piombo	mg/kgss	16,9	19,8	42,3	24,3	58,4	100	1000
Rame	mg/kgss	38,9	43,1	41,1	47	73,8	120	600
Zinco	mg/kgss	80,8	96,3	106	132	127	150	1500

I test pH stat a cui si fa riferimento in questo capitolo sono quelli relativi alla metodica UNI CEN/TS 14997, descritta nel paragrafo 3.3.1.

I valori di umidità siano abbastanza disomogenei nei tre sedimenti, con valori prossimi al 30% nel caso di V e R, mentre con una quantità di acqua interstiziale maggiore nel caso del sedimento G. I pannelli invece grazie alla filtropressatura con cui sono stati

trattati, che allontana parte dell'acqua interstiziale, presentano umidità inferiori e più omogenee.

I valori di pH basici delle sospensioni indicano la propensione del materiale a mostrare un notevole effetto tamponante, soprattutto nei confronti dell'acidificazione.

Le percentuali di solidi volatili (tra cui per una parte rientrano i POM) risultano analoghe per i sedimenti e con valori di poco superiori per pannelli.

#### **3.4.3 Test pH stat**

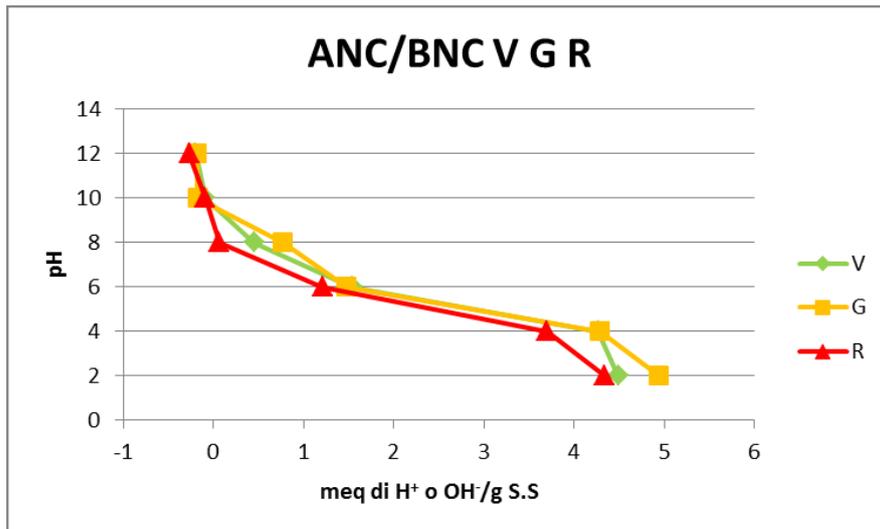
Questo test permette di valutare il rilascio di contaminanti a diverse condizioni di pH a cui il sedimento può essere portato.

Si realizza acidificando o basificando il sedimento in sospensione acquosa a pH che variano da 2 a 12 (ad intervalli di 2 unità di pH) per 48 ore e poi si analizzano gli eluati per valutare il contenuto di contaminanti rilasciati.

Durante il test il primo parametro che si determina sono gli equivalenti di acido o di base necessari al sedimento per raggiungere i valori di pH prefissati.

L'ANC consente di valutare la tendenza di un materiale ad ostacolare le variazioni rispetto al suo naturale valore di pH a seguito del cambiamento delle condizioni ambientali; l'ANC permette dunque di prevedere il comportamento del materiale testato, a causa ad esempio dei processi di acidificazione provocati dalla degradazione della materia organica, dell'ossidazione dei solfati, della capacità tampone delle acque naturali, delle piogge acide e dell'anidride carbonica atmosferica [26].

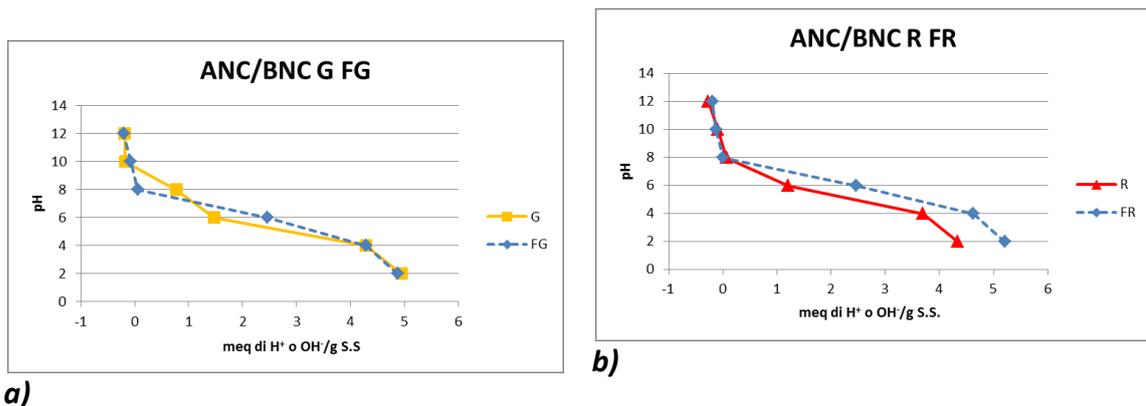
La capacità di neutralizzazione acida/basica (ACN/BCN) riscontrata è rappresentata in Figura 12 e Figura 13. Da questi dati è possibile una stima delle capacità tamponanti apparenti, o veloci. Si usa questa terminologia poiché con le modalità di questo test non si è determinata la capacità tamponante totale, in quanto anche al termine delle 48 ore la sospensione tende a riportare il pH in direzione di quello naturale.



**Figura 12: ANC/BNC confronto V, G, R**

Si può notare come i tre sedimenti risultino analoghi. Il massimo effetto tampone viene esplicitato tra pH 8 e pH 4. Differenze seppur minime si evidenziano per il sedimento G che possiede una maggior capacità di neutralizzazione acida (> meq di H<sup>+</sup> a pH acidi estremi).

I sedimenti analizzati possiedono elevate capacità tamponanti imputabili alle elevate quantità di carbonati riscontrate: tra il 22% del campione G (quello che riscontra una maggiore capacità tamponante) e il 19% del campione R.



**Figura 13: ANC/BNC confronti tra materiale pre e post trattamento Soil washing: a) G vs FG; b) R vs FR.**

Per quanto concerne invece le differenze tra materiali pre e post trattamento di SW notiamo trend simili per i due materiali: i fanghi necessitano di una quantità di acido superiore rispetto ai sedimenti talquali per raggiungere i valori set point di pH prescelti. Il valori di BNC non presentano sensibili variazioni.

La separazione dei sedimenti nelle due frazioni a granulometria diversa può provocare una ridistribuzione delle varie componenti mineralogiche, che non sono equamente distribuite in tutto lo spettro granulometrico, ad esempio i carbonati tendenzialmente sono maggiormente presenti nelle sabbie, poiché derivanti in grossa parte dalla degradazione di fauna acquatica (es conchiglie) e quindi caratterizzati da granulometria maggiore rispetto ai limi.

La diminuzione dei carbonati nella frazione fine poteva far ipotizzare una diminuzione del potere tamponante, cosa tuttavia non riscontrata sperimentalmente.

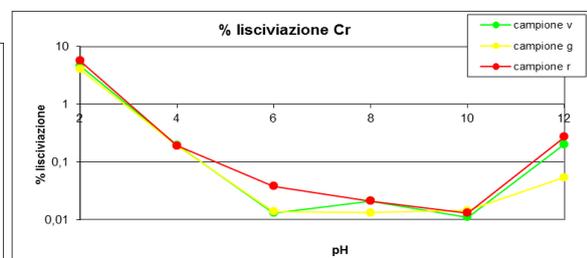
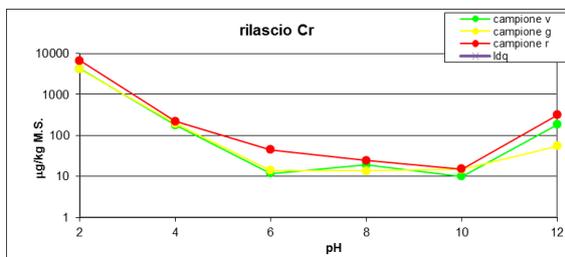
#### 3.4.4 Curve di rilascio dei metalli in funzione del pH

In questo paragrafo vengono riportate le curve di rilascio a pH variabile, che rappresentano la concentrazione dei metalli analizzati negli eluati di test di lisciviazione a pH costante, espresse come:

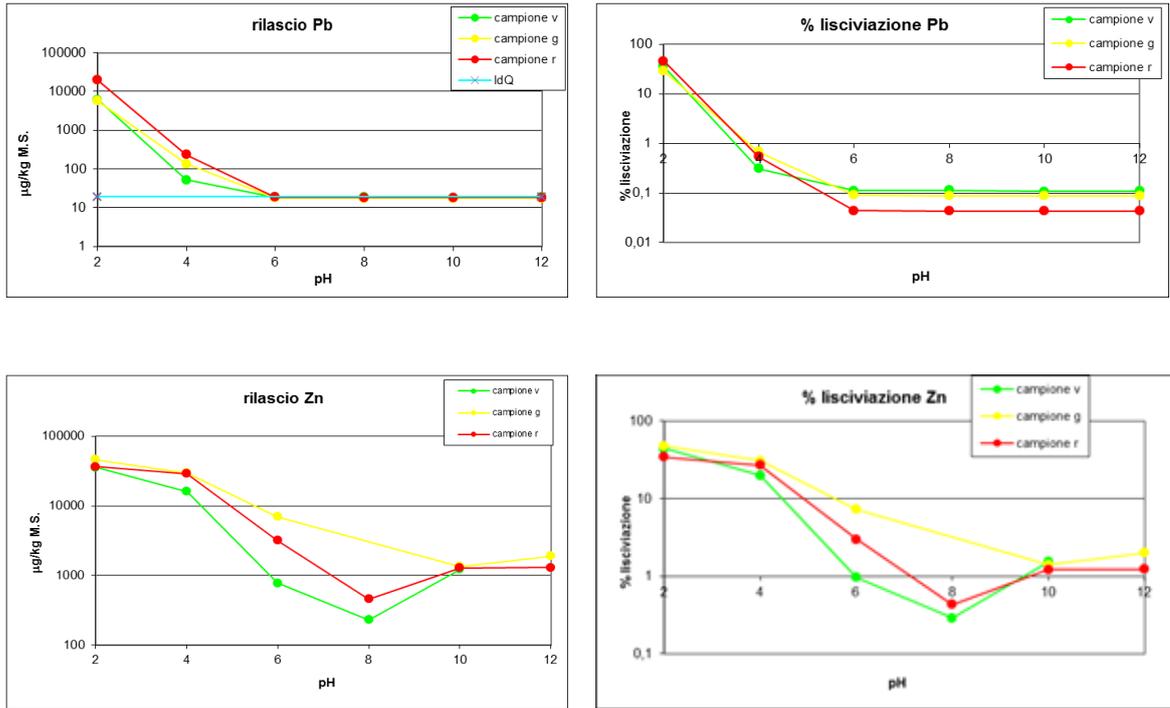
- quantità elemento su unità di peso di sostanza secca, in funzione del pH;
- percentuali di lisciviazione rispetto alla quantità riscontrabile nei digeriti;

le curve sono state realizzate analizzando i tre sedimenti dragati V,G e R e le rispettive frazioni fini FG e FR.

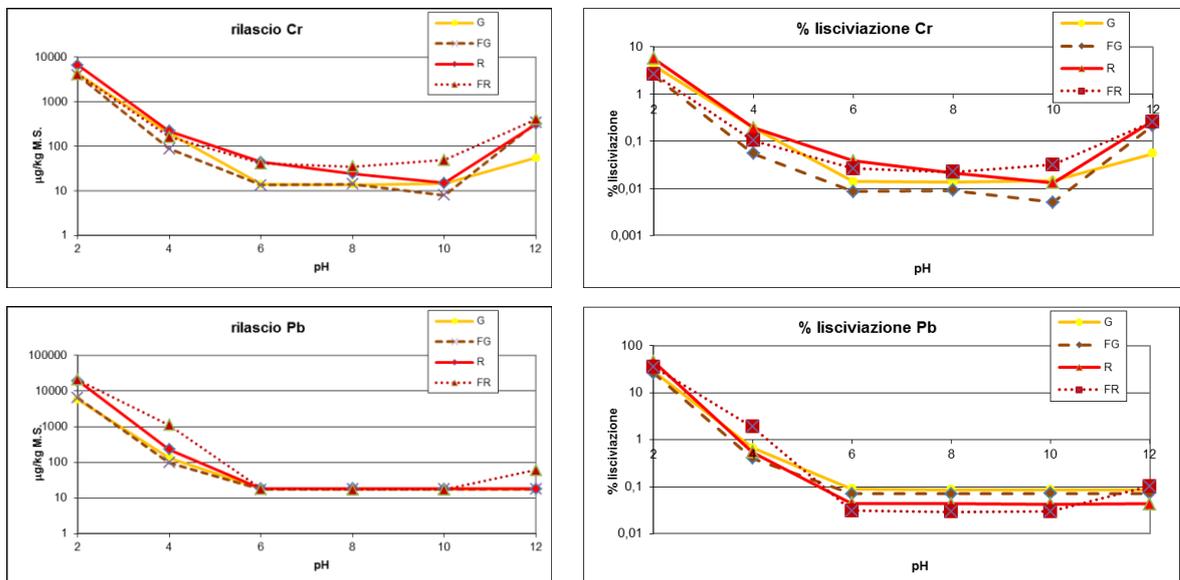
#### 3.4.5 Comportamento metalli anfoteri Cr, Zn, Pb



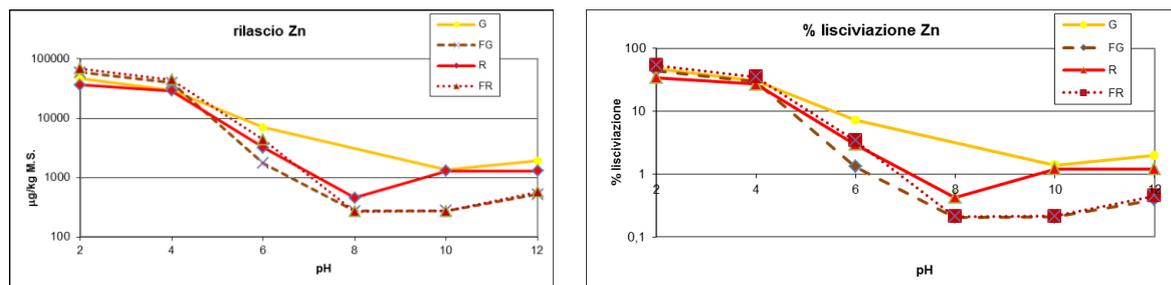
### 3 Sperimentazione Soil washing



**Figura 14: Curve di solubilità per diversi elementi: Cr, Pb, Fe, Zn; Valori espressi come µg di elemento/Kg di solido secco (nella colonna di sinistra) e come % di lisciviato rispetto alla concentrazione massima nei digeriti (nella colonna di destra).**



### 3 Sperimentazione Soil washing



**Figura 15: Curve di solubilità per Cr, Zn, Pb, confronto tra il materiale talquale e trattato mediante Soil Washing (sedimento vs limo): Valori espressi come µg di elemento/Kg di solido secco (nella colonna di sinistra) e come % di lisciviato rispetto alla concentrazione massima riscontrata nei digeriti (nella colonna di destra).**

I metalli con comportamento anfotero analizzati sono zinco, cromo e piombo.

Per lo Zn si ha un minimo di rilascio prossimo al pH 8, mentre per il Cromo il minimo si trova spostato di qualche decimo di pH verso condizioni più basiche.

La valutazione del minimo per il Cr risulta comunque più complessa in quanto inficiata da basse concentrazioni di analista negli eluati, prossime al limite di quantificazione strumentale, tali da non consentire per alcuni campioni la lettura dei valori negli eluati a pH prossimi a quello neutro, si può comunque affermare che si ha in ogni percentuali di lisciviazione ridottissime per quanto riguarda il range di pH 4-10 (percentuali di lisciviazione inferiori allo 0,2% rispetto al totale).

Anche per il Pb non è possibile determinare un minimo esatto della curva, in quanto valori di concentrazione compresi tra 6 e 10/12 risultano sotto il limite di quantificazione.

L'andamento del piombo non sembra mostrare l'aumento di rilascio a pH basici tipici per i metalli anfoteri, fatta esclusione per il campione FR (più ricco di Pb rispetto agli altri) dove è possibile apprezzare un innalzamento del rilascio per pH 12.

Alcune differenziazioni tra i tre elementi sono comunque piuttosto visibili:

- lo zinco è l'elemento più dipendente dalla variazione del pH, con percentuali di lisciviazione che diminuiscono dal 45-30% del pH estremamente acido (pH 2); ad un minimo valutabile con una percentuale inferiore allo 0,5%.

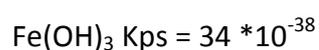
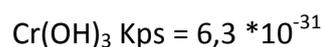
Il valore di pH alcalino più estremo invece presenta un innalzamento di solubilità valutabile tra lo 0,5 e il 2%.

- Il piombo presenta percentuali di lisciviazione elevate per valori estremamente acidi, comprese tra il 30% (G) e il 45% (V), valori di poco inferiori per la frazione fine. La solubilità a pH basico invece risulta ridottissima e l'aumento poco evidente, con percentuali di lisciviazione massima mai superiori allo 0,1%, unica eccezione l'FG con valore di poco superiore.
- Il Cromo infine è tra i tre metalli quello che meno risente della variazione del pH, infatti le curve mostrano una lisciviazione massima mai superiore al 5% rispetto al totale (per pH 2) e una mobilità scarsa (seppur poco più apprezzabile del Pb) per condizioni estreme di basicità; il pH 12 mostra una lisciviazione massima di poco inferiore allo 0,3%.

La solubilità degli elementi anfoteri può essere facilmente associata alla solubilità di ossido/idrossido dei corrispettivi minerali. Uno studio americano [27] ha dimostrato che la lisciviazione di Al, Cr, Zn e con essi anche del Fe è direttamente controllata dalla dissoluzione-precipitazione di ossidi, idrossidi e minerali; Altri hanno riscontrato per elementi anfoteri per pH prossimi alla neutralità, una buona relazione tra la lisciviazione e la solubilità di ossidi e idrossidi del medesimo elemento [28].

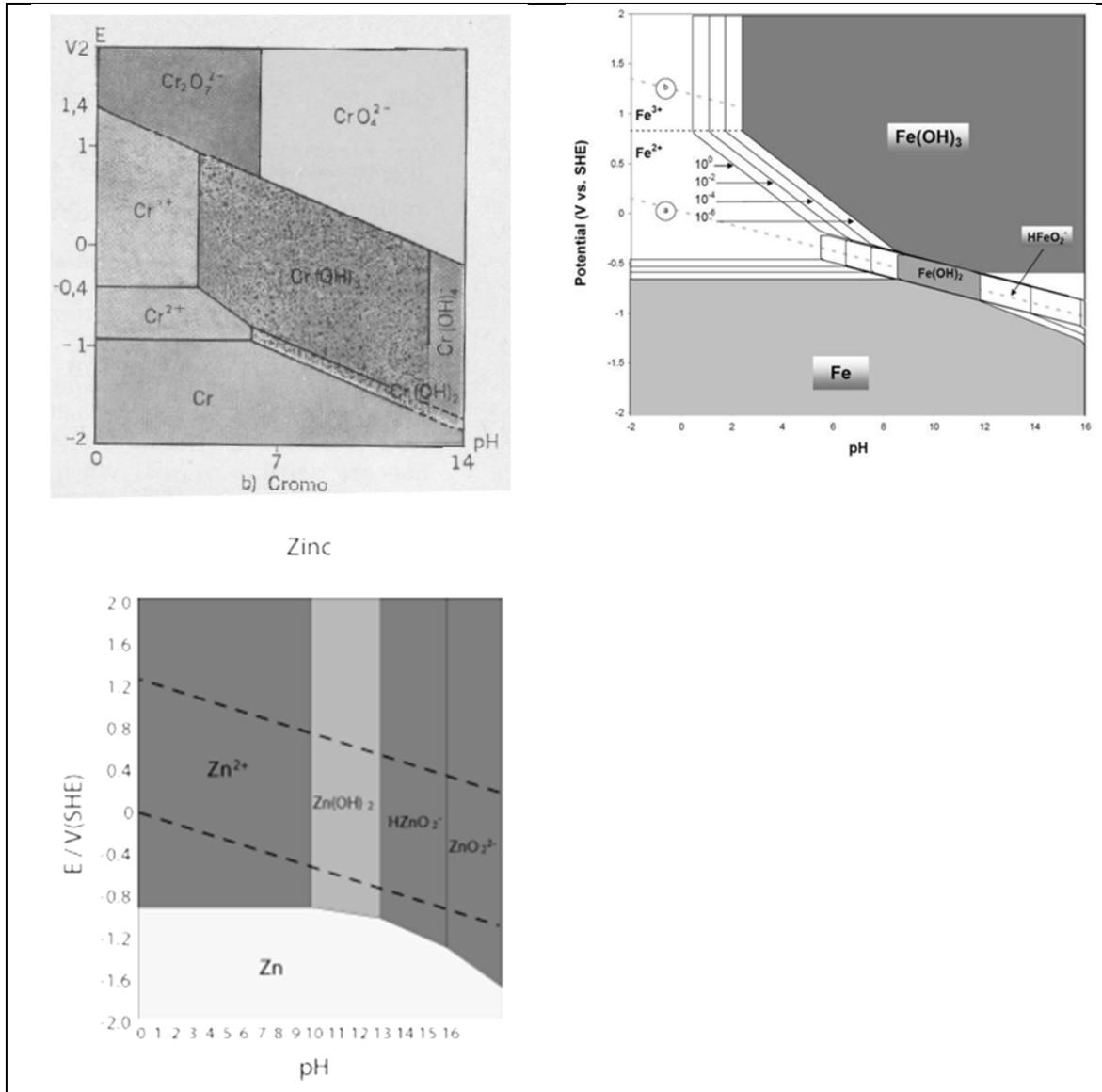
Se è assumibile quanto descritto in letteratura, diventa interessante indagare le Kps degli idrossidi presenti in soluzione, per far ciò saranno individuati gli stati di ossidazione presenti in soluzione nei pH analizzati mediante i diagrammi di Pourbaix [29] per soluzioni acquose (Figura 16).

Dai grafici si individuano le specie dominanti presenti a pH prossimi alla neutralità, considerando le condizioni acquose mediamente ossidanti, (in quanto il test è eseguito sotto agitazione in presenza di aria):



### 3 Sperimentazione Soil washing

A parità di pH la solubilità del metallo sarà influenzata fortemente dalla Kps dell'idrossido associato, ciò potrebbe spiegare una lisciviazione percentuale a pH neutri maggiore per lo Zn, piuttosto che per Cr e Fe.

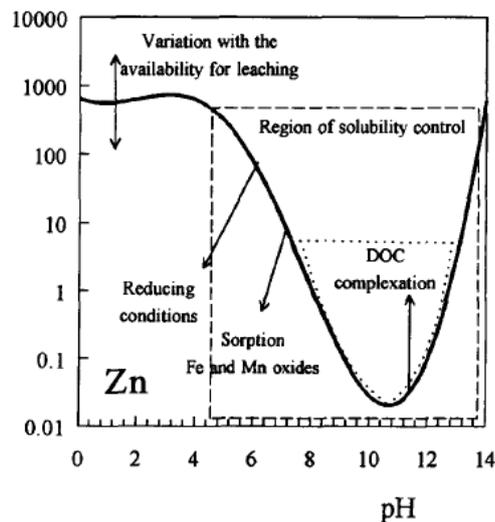


**Figura 16: Diagrammi di Pourbaix [29] per Cr, Fe, Zn : potenziale vs pH in soluzione acquose**

Per pH superiori non è sufficiente tenere in considerazione la Kps, ma sarebbe necessario valutare tutte le costanti di equilibrio per tutte le specie potenzialmente presenti (idrossidi, idrossimetallati, sali più o meno solubili).

Contribuiscono, inoltre, gli effetti di complessazione che, in caso di sostanza organica disciolta, a pH basici diventano più marcati; ad esempio lo zinco forma complessi con

numerosi leganti sia inorganici che organici, carichi o neutri. Con gli ioni cloruro ad esempio, si possono formare in soluzione acquosa complessi anionici più solubili rispetto ai rispettivi idrossidi, ma come confermato dalla letteratura [30] buona affinità è riscontrata anche con il carbonio organico disciolto (Figura 17)



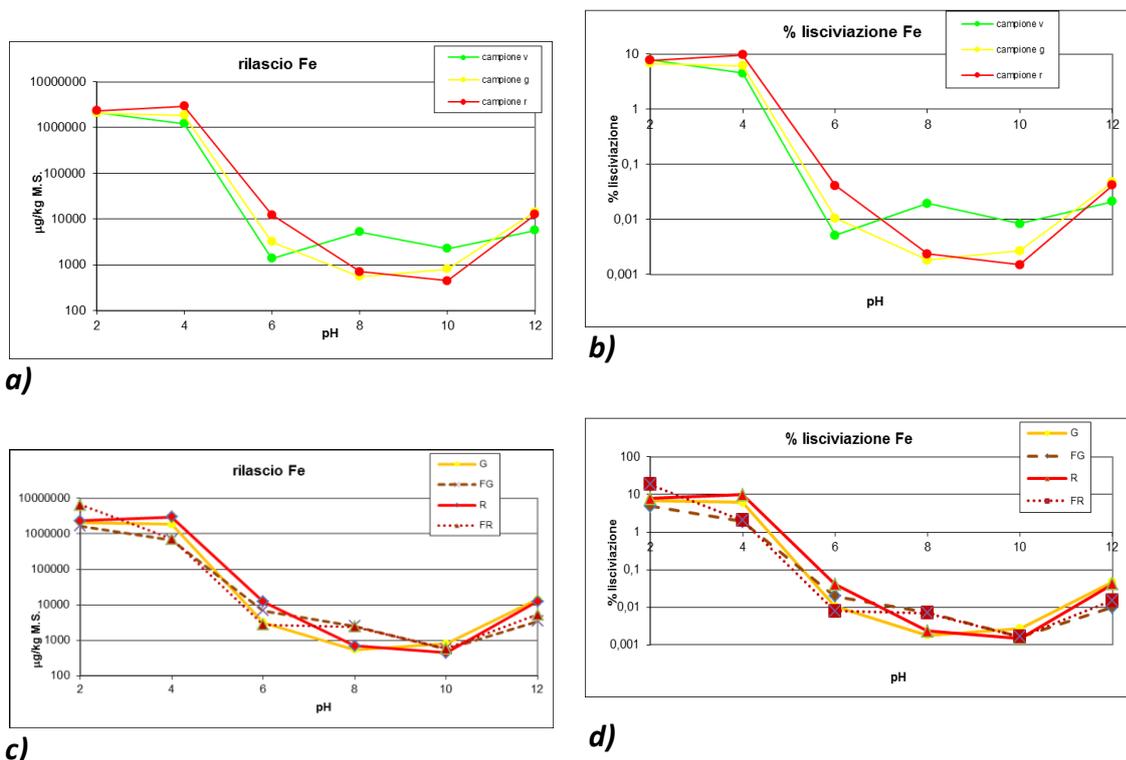
**Figura 17: esempi di fattori che influenzano il rilascio in soluzione dello Zn durante un test di lisciviazione [30]**

Per quanto riguarda il piombo non si riscontra l'incremento di solubilità per valori basici di pH, questo potrebbe essere originato dalla presenza di agenti complessanti/precipitanti con cui il metallo è più affine che provocano quindi una minore solubilizzazione.

Il piombo tende a formare sali poco solubili in acqua come  $PbSO_4$  ( $K_{ps} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ ) e composti praticamente insolubili come  $PbS$  ( $K_{ps} = 3 \cdot 10^{-28}$ ).

L'elevata presenza di composti dello zolfo, in particolare solfuri (maggiormente presenti in sedimenti prevalentemente anossici, come i sedimenti talquali V, G e R) tende a stabilizzare nella matrice solida alcuni metalli in tracce, in primis il piombo, sfavorendone la dissoluzione [31].

### 3.4.6 Comportamento del Ferro



**Figura 18: Curve di solubilità confronto tra il materiale talquale e quello trattato mediante Soil Washing (sedimento vs frazione fine): Valori espressi come  $\mu\text{g}$  di elemento/Kg di solido secco (nella colonna di sinistra) e come % di lisciviato rispetto alla concentrazione massima riscontrata nei digeriti (nella colonna di destra).**

La mobilità del ferro a pH leggermente basici è dovuto alla solubilità delle specie presenti, prevalentemente idrossidi.

Per i sedimenti dragati il rilascio massimo si osserva a pH 2, con una percentuale di lisciviazione compresa tra il 7 e l'8 %.

Già a pH relativamente acidi ( $\geq 4$ ) i cationi tendono a precipitare come ossidi, idrossidi o complessare come forme insolubili.

L'aumento seppur minimo (mai superiore allo 0,05%) rispetto al totale riscontrato a pH basici potrebbe essere originato dal passaggio di particelle colloidali attraverso il filtro, infatti che le soluzioni a pH 12 a fine test risultavano torbide e difficilmente sedimentabili, caratterizzate dalla presenza di piccole particelle colloidali in sospensione. Possiamo affermare dunque che il Fe è tra gli elementi testati meno

influenzati dalla variazione di pH per valori da lievemente acidi (pH 6) fino a pH fortemente basici (pH 12).

Da annotare un diverso grado di solubilizzazione a pH fortemente acidi per quel che riguarda il campione di limo FR, questo in tali condizioni presenta una lisciviazione maggiore di più del doppio rispetto al campione originale R, passando da un 8 ad un 18% di lisciviazione rispetto al digerito. Cosa che tuttavia non si ripete passando dal campione G al campione FG per cui le percentuali di lisciviazione sono analoghe tra il 5 e il 7%.

La frazione fine si arricchisce prevalentemente di limi ed argille, componenti contenenti elevate quantità di Fe, questo arricchimento di componenti ferrose caratterizzate da diametri ridotti delle particelle potrebbe essere alla base della maggiore dissoluzione dell'elemento per pH acidi. Data l'elevata quantità di metallo e il ridotto tempo di azione fornito alla soluzione acida, si può ipotizzare un importante coinvolgimento della superficie di contatto sulla dissoluzione del metallo dalla matrice solida a ione in soluzione.

### 3.4.7 Comportamento Ni

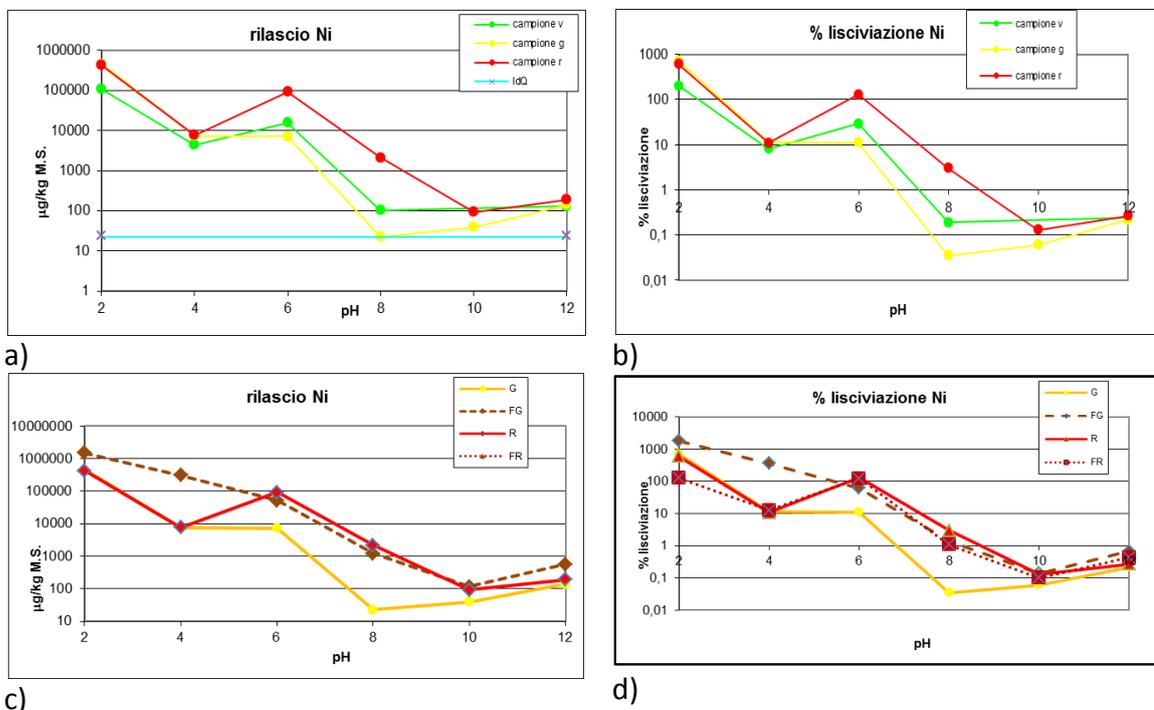
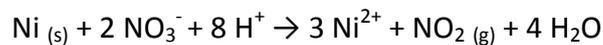


Figura 19: Curve di solubilità Ni : a) quantità analita vs pH; b) percentuale lisciviazione

**vs pH c) confronto curve quantità vs pH G/FG – R/FR ; d) confronto % lisciviazione vs pH G/FG – R/FR**

In soluzione acquosa si trova in stato di ossidazione +2, e viene dissolto rapidamente dall'acido nitrico diluito.



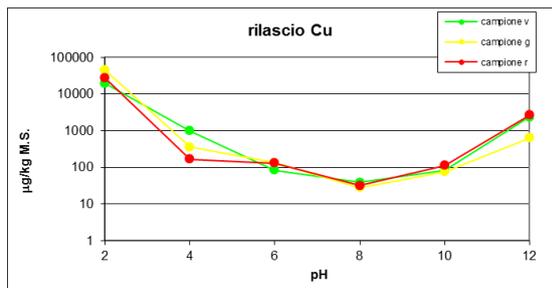
Anche per questo elemento il massimo della solubilità si ottiene a pH 2, quindi la dissoluzione diminuisce con valori minimi prossimi ai pH di neutralizzazione (minimo corrispondente al valore 8 di pH ). La percentuale di solubilizzazione tende a risalire come per molti altri elementi analizzati a pH alcalini, fino a raggiungere una percentuale di lisciviazione tra lo 0,2 e lo 0,3% nei sedimenti e tra lo 0,4 e lo 0,6% nel fango in uscita dal SW.

I risultati analitici sembrano essere influenzati da una contaminazione riscontrabile a valori bassi di pH. Soprattutto per il pH 2 notiamo come il quantitativo di Ni misurato sia superiore a quello determinato nel materiale tal quale e quindi superiore al quantitativo teoricamente lisciviabile. Dopo opportune verifiche analitiche, ripetendo la misurazione, si è giunti alla conclusione che il Ni in eccesso potrebbe essere imputabile alla parziale usura delle ancorette magnetiche usate per mantenere agitata la sospensione durante le 48 ore. Infatti, a fine test le ancorette risultavano danneggiate, con il nucleo metallico esposto. Dalle informazioni fornite dai produttori, il materiale magnetico delle ancorette è risultato essere costituito da ossidi misti contenenti anche Ni.

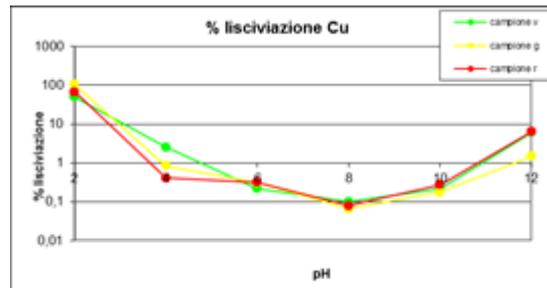
Le ancorette danneggiate sono state riscontrate nei test a pH 2 e a pH 6. In entrambi questi test il Ni è risultato superiore al valore atteso.

Per tali motivi i test pH stat. sul Ni sono poco significativi quanto meno per pH acidi.

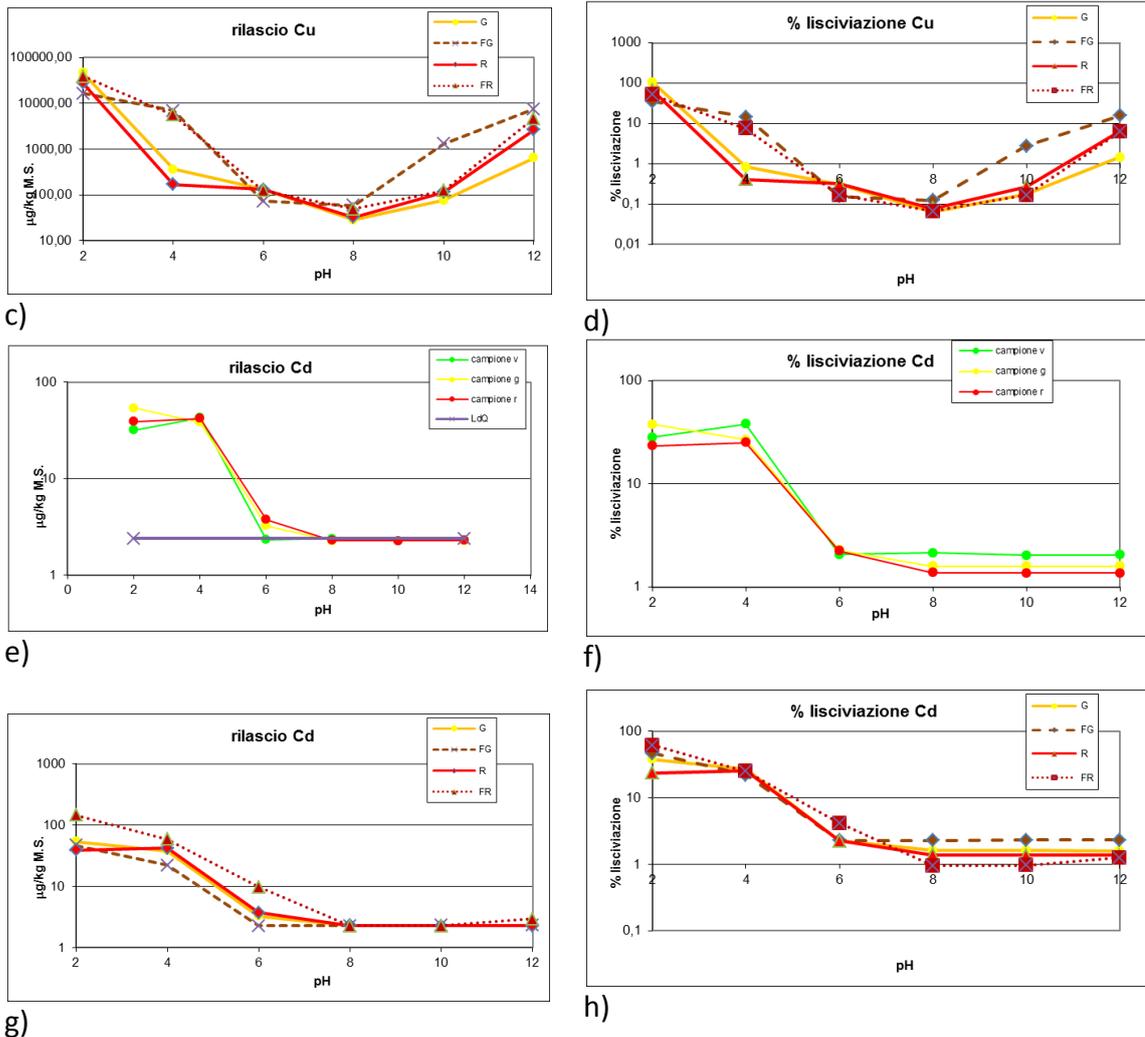
**3.4.8 Comportamento Cu e Cd**



a)



b)



**Fig.4.10: Curve di solubilità Cu e Cd a)e) quantità analita vs pH; b) f) percentuale lisciviazione vs pH c)g) confronto curve quantità vs pH G/FG – R/FR ; d) h) confronto percentuale lisciviazione vs pH G/FG – R/FR**

Il Cu e il Cd sono certamente i due metalli, tra quelli indagati, la cui lisciviazione è più influenzata dall'effetto della complessazione.

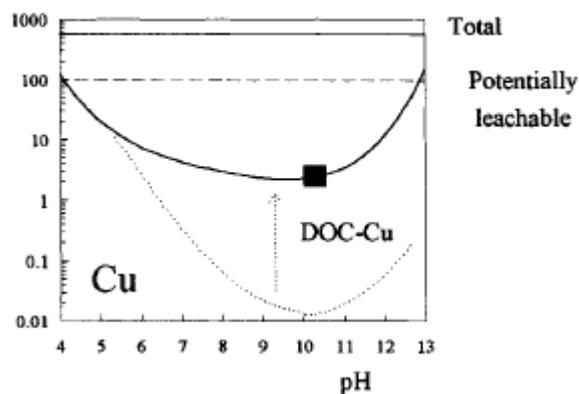
In presenza di specifici agenti complessanti, alcune specie, che altrimenti sarebbero poco solubili per effetto della sola variazione di pH, possono essere mobilizzate e raggiungere concentrazioni molto più elevate delle concentrazioni di equilibrio dovute alla solubilità delle specie presenti nel sistema.

Un comune esempio è quello del cadmio portato in soluzione attraverso la formazione di complessi inorganici anionici mobili per effetto del Cloro ( $\text{CdCl}_4^{2-}$ ).

### 3 Sperimentazione Soil washing

La stabilità del complesso comporta maggiore difficoltà per il metallo sequestrato a partecipare agli equilibri di dissoluzione/precipitazione che normalmente avvengono in assenza del complessante. Nel caso di complessati solubili il metallo dunque risulterà più disponibile alla lisciviazione.

In Figura 20 è rappresentata l'affinità riscontrata tra concentrazione di Cu in soluzione e la presenza di DOC.

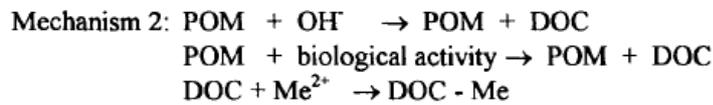
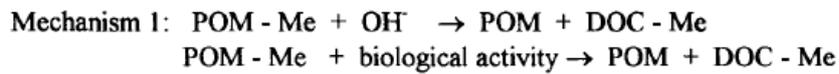


**Figura 20: [19] Lisciviazione di Cu da ceneri pesanti derivanti dall'incenerimento di RSU controllata dalla formazione di complessi Cu-DOC; la curva tratteggiata corrisponde al comportamento di lisciviazione per Cu inorganico, quella continua invece al rilascio effettivo di Cu inficiato dalla sostanza organica.**

Il fattore dominante nella lisciviazione del Cu è quindi il carbonio organico disciolto, (DOC) senza il quale la quantità di metallo lisciviato sarebbe inferiore, soprattutto per pH basici. Il DOC dipende da molteplici fattori, tra cui la dipendenza dal pH e l'attività biologica.

In termini di meccanismi di mobilitazione si può operare una distinzione tra metalli già vincolati a frammenti di materia organica particellare (POM) che sono liberati mediante degradazione chimica o biologica e metalli in soluzione che invece sono complessati con DOC in concorrenza con altri siti di legame [19].

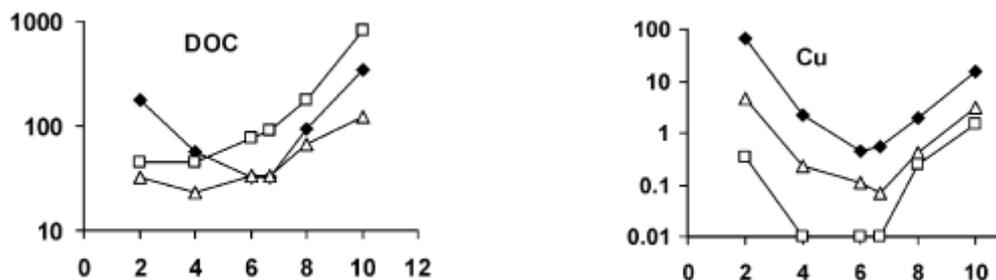
I due meccanismi descritti come reazione con POM e DOC. (Figura 21)



**Figura 21 meccanismi di complessazione derivanti dalla materia organica presente [19]**

Il DOC è la somma di tutte le specie organiche presenti in soluzione, tra queste ci sono acidi umici e fulvici, principali responsabili della complessazione con i metalli pesanti. Gli acidi fulvici sono solubili a qualsiasi valore di pH, mentre gli acidi umici sono solubili solo in ambiente neutro e alcalino. La solubilità di DOC aumenta con l'aumentare del pH. Tuttavia, sedimenti acquatici contengono una maggiore percentuale di acidi fulvici rispetto a suoli e sedimenti terrestri, che si riflette in un aumento del rilascio per pH acidi rispetto a suoli terrestri (Figura 21) [32].

Una possibile spiegazione del rilascio di Cu, ma anche, in maniera meno marcata, per Ni e Zn, a pH alcalino è da ricercarsi quindi nella dissoluzione della materia organica a pH >8 con conseguente formazione dei complessi sopra descritti.



**Figura 22: I punti in nero corrispondono ai valori ottenuti per un sedimento marino dopo opportune test pH stat [32];**

La Tabella 15 raggruppa gli effetti predominanti proposti e imputabili alle curve di rilascio ottenute.

**Tabella 15 meccanismi principali di influenza del rilascio per il Cu**

### 3 Sperimentazione Soil washing

pH < 4	6 < pH > 4	pH neutro	pH ≥ 10
Solubilizzazione di Cu come ione Cu <sup>++</sup>	Solubilizzazione acidi fulvici	Poca solubilità, complessi più insolubili e idrossidi insolubili	Disgregazione sostanza organica in DOC formazione complessi DOC-M solubili

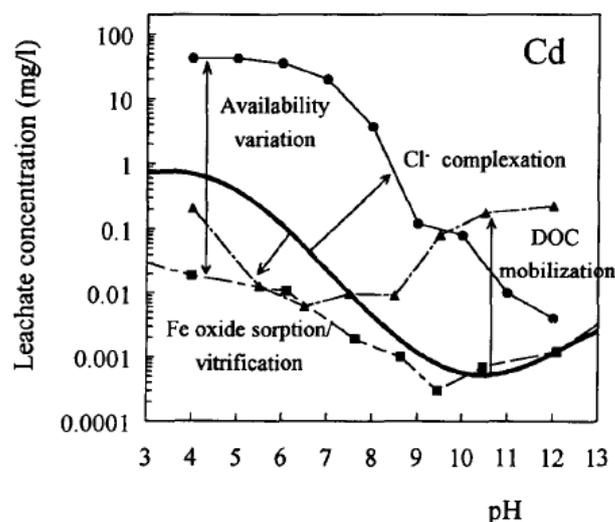
Il cadmio presenta un rilascio piuttosto significativo a pH estremamente acidi, con percentuali di rilascio comprese tra il 25 e il 40% rispetto alla quantità totale di Cd totale, misurata nei digeriti.

Rispetto ad altri elementi anche la mobilità a pH 4 risulta piuttosto elevata e con valori di lisciviazione paragonabili a quelli ottenuti a pH 2.

La parte di curva rimanente invece presenta concentrazioni inferiori al limite di quantificazione, fatta esclusione per il campione FR, il più ricco di Cd tra tutti i campioni. Quindi dai dati in nostro possesso possiamo affermare che il Cd risulta mobile solo a pH inferiori di 6 e piuttosto insolubile per pH superiori.

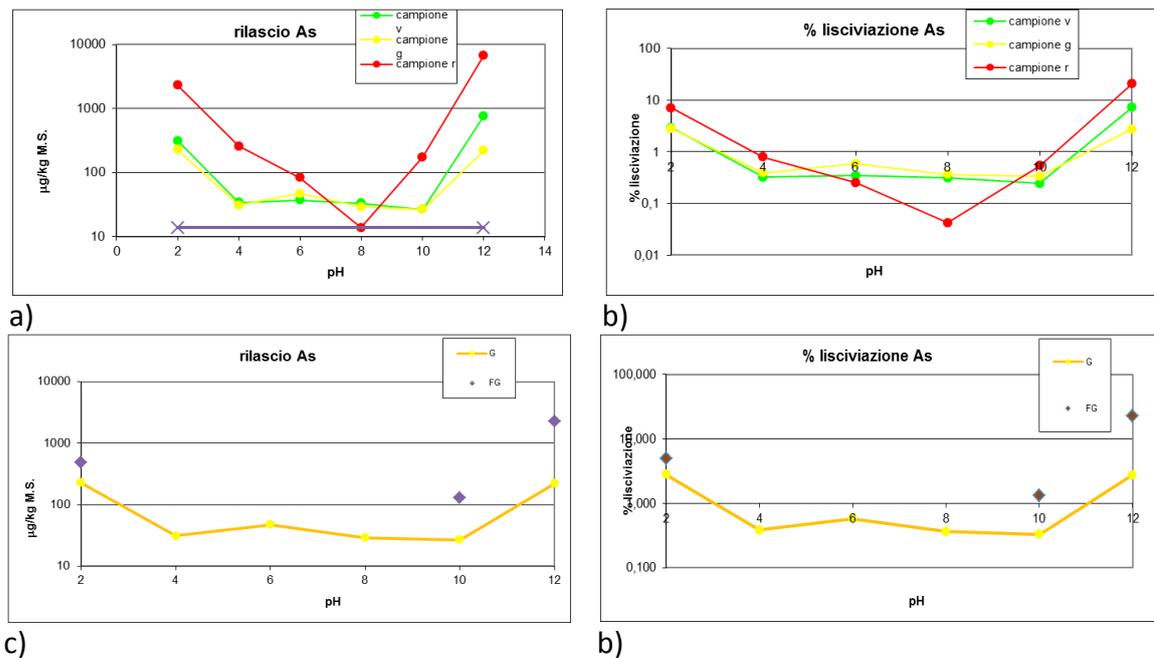
La Figura 22 mostra i principali fattori che possono generare variazioni di rilascio rispetto alla lisciviabilità pH dipendente. La complessazione del metallo con anioni inorganici quali il Cl<sup>-</sup>, risulta influenzare maggiormente il rilascio soprattutto per pH lievemente acidi tra 4 e 7.

La complessazione con DOC diventa importante per pH superiori a 10, tuttavia l'innalzamento ipotizzabile non è stato osservato sperimentalmente, probabilmente compensato dalla bassa solubilità del metallo per quel valore di pH, si riscontra infatti un minimo di solubilità teorico proprio tra pH 10 e 12.



**Figura 23: comportamento generalizzato di lisciviazione per il Cd; la linea marcata corrisponde al rilascio pH dipendente riscontrato in assenza di fattori di complessanti inorganici, sostanza organica e fasi assorbenti. [30]**

### 3.4.9 Comportamento dell'Arsenico



**Figura 24: Curve di solubilità per l'As a) quantità analita vs pH; b) % lisciviazione vs pH c) confronto curve quantità vs pH G/FG – R/FR ; d) confronto % lisciviazione vs pH G/FG**

La curva di rilascio dell'As si differenzia rispetto a quelle registrate per gli altri metalli soprattutto per 2 aspetti: i) la quantità di As rilasciata a pH 12 è maggiore rispetto a quella rilasciata a pH 2; ii) il rilascio a pH intermedio (tra 4 e 10) è piuttosto uniforme, la curva non sembra (eccezione fatta per il sedimento R dove a pH 8 si arriva sotto il LdQ) riscontrare un picco minimo, ma piuttosto un intervallo di pH a rilascio costante, con percentuali di lisciviazione rispetto al totale più elevate rispetto ad altri metalli analizzati.

Come Pb, Cu, Ni, Cd e Zn, che si trovano nella fase disciolta in forma cationica e tendono a diventare insolubili all'aumentare del pH per formazione di idrossidi, anche l'As diminuisce la sua mobilità a pH neutri. In condizioni di pH prossime alla neutralità la

solubilità di molti cationi metallici, compresi quelli sopra citati, è drasticamente limitata dalla precipitazione, dalla coprecipitazione, o dall'adsorbimento su ossidi, idrossidi, carbonati o sostanza organica. Tuttavia molti ossianioni, incluso l'arseniato, tendono a diventare meno fortemente adsorbiti alle varie componenti della matrice solida in tali condizioni e a persistere a concentrazioni relativamente più alte [33].

L'arsenico ha un'elevata affinità per le superfici degli ossidi, affinità influenzata da numerosi fattori biogeochimici quali tessitura del suolo, sostanza organica, natura dei minerali, pH, potenziale redox e competizione tra ioni [34]. L'adsorbimento delle forme inorganiche dell'As sulle superfici dei minerali del suolo influenza la mobilità dell'elemento stesso [35].

In condizioni normali del terreno (valori di pH e di potenziale non drastici) l'arsenico è dotato di bassa mobilità, tendendo a precipitare come arseniato con vari ioni polivalenti come Fe, Zn, Pb, Cu, etc., o ad essere adsorbito sulle superfici di ossidi di metalli (Fe, Al, Mn) e minerali argillosi.

La frazione fine (argillosa,  $d < 2$  micrometri) contiene maggiori quantità di As adsorbite [36], poiché in essa sono tipicamente concentrati ossidi e idrossidi che di solito presentano dimensioni estremamente ridotte. Tale affermazione vede anche nelle misure sperimentali, a seguito del Soil Washing la frazione fine FR risulta molto più arricchita di As che non rispetto ad altri metalli analizzati.

Le variazioni di concentrazioni dell'arsenico per pH estremi possono essere spiegati attraverso il cambiamento di carica superficiale del mezzo adsorbente (ossidi, idrossidi) e della superficie dell'ossoanione.

La specie ossoanionica in soluzione prevalente per l'As è  $\text{AsO}_4^{3-}$ , in ambiente fortemente alcalino la superficie degli ossidi e idrossidi affini all'arsenico neutra o lievemente positiva a pH intermedi, modifica la sua carica fino a raggiungere valori più negativi, che limitano l'adsorbimento sulla superficie degli ossanioni, rendendo tali complessi meno stabili quindi più solubili [27].

Al contrario a pH estremamente acidi, da un lato si intensifica la disgregazione e solubilizzazione delle componenti osside-idrosside responsabili dell'adsorbimento, rendendo meno disponibile tale interazione, dall'altra la carica negativa dell'ossoanione viene protonata dagli  $\text{H}^+$  in eccesso in soluzione, facendo diminuire la carica superficiale

della specie adsorbita, con conseguente minore affinità per la superficie adsorbente [37].

### 3.4.10 Concentrazioni limite per una sicura gestione ambientale

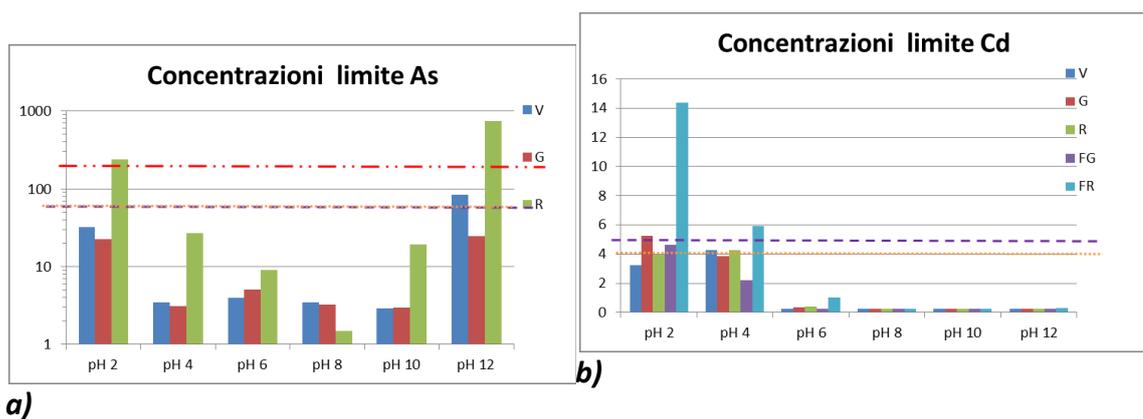
Gli istogrammi in Figura 25 riportano i valori di concentrazione degli analiti di interesse, ottenuti per ogni campione testato e alle condizioni di pH prefissate dai test pH stat.

In questi grafici sono stati inseriti i limiti di concentrazione che la legge stabilisce per lo smaltimento in discarica e per il recupero del materiale come materia prima seconda.

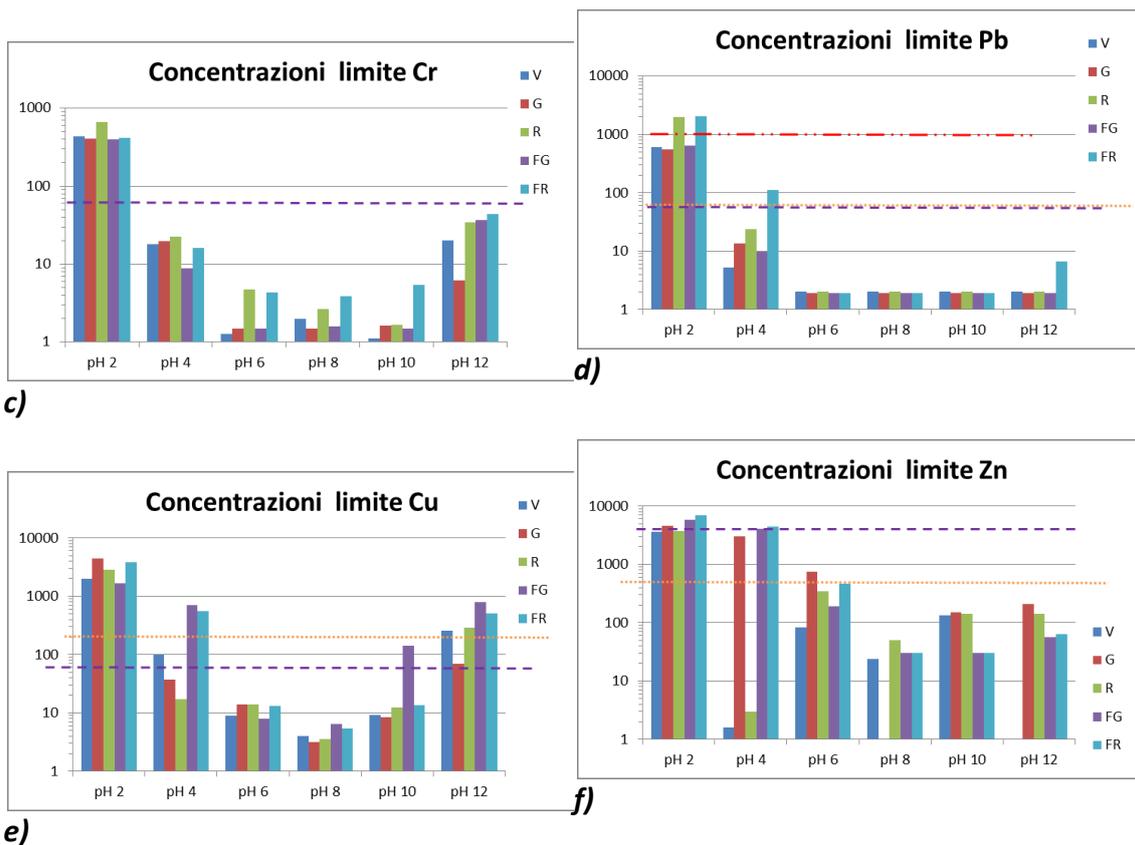
La barra a puntini arancione indica il limite prefissato dal D.M. 27/10/2010 per lo smaltimento del rifiuto come inerte, la barra rossa invece arreca i limiti associati dallo stesso D.M. per il conferimento dei rifiuti non pericolosi; la barra tratteggiata viola invece costituisce i limiti di concentrazione fissati dal DM 05/02/98 per il recupero semplificato dei sedimenti dragati.

I limiti si riferiscono alle concentrazioni ottenute tramite leaching test di conformità effettuati secondo la normativa UNI 10802, quindi, il test di conformità dovrebbe ottenere rilasci paragonabili ai valori di rilascio a pH 8.

Potrebbe risultare interessante ai fini di una corretta e sicura gestione del materiale conoscere come questo possa cambiare mobilità dei contaminanti in funzione di variazioni di pH attribuibile ad eventi accidentali (es piogge acide).



### 3 Sperimentazione Soil washing



**Figura 25: istogrammi V, G, R, FG, FR: concentrazione in  $\mu\text{g/L}$  di eluente ( $L/S=10$ ) vs pH test; la linea tratteggiata viola corrisponde alle concentrazioni limite del DM 05/02/98 recante i limiti di concentrazione degli eluati al fine del recupero di fanghi da dragaggio come MPS; la linea punteggiata arancione indica i limiti di concentrazione indicati nel D.M. 27/10/2010 per rifiuti inerti; la linea tratteggiata rossa invece indica i limiti di concentrazione indicati nel D.M. 27/10/2010 per rifiuti non pericolosi.**

L'arsenico non presenta criticità per valori di pH compresi tra 4 e 10. Il campione R non soddisfa i criteri di ingresso in discariche non pericolose per i pH 2 e 12, mentre il campione V a pH 12 non è idoneo allo smaltimento né come inerte né come MPS.

Il cadmio può presentare problemi per pH inferiori a 4, mentre il cromo mantiene il ruolo di metallo a bassa mobilità (solo i campioni a pH 2 oltrepassano i limiti del DM 05/02/98).

Il Pb ha i limiti coincidenti per il recupero e per lo smaltimento come inerte: essi vengono superati per tutti i campioni a pH 2 e per l'FR a pH 4. I campioni R e FR a valori

estremamente acidi oltrepassano anche il limite per lo smaltimento come rifiuto non pericoloso.

Il rame ha il suo range di sicurezza tra pH 6 e 10, esclusione fatta per il campione FG che a pH 10 oltrepassa i limiti per il recupero.

Lo zinco in ultimo non presenta problemi di gestione per pH neutri o basici, tuttavia già a pH 6 alcuni campioni raggiungono il limite più basso definito dal DM 05/02/98, mentre oltre il pH 4 si hanno delle criticità con i limiti di accettabilità come rifiuto inerte.

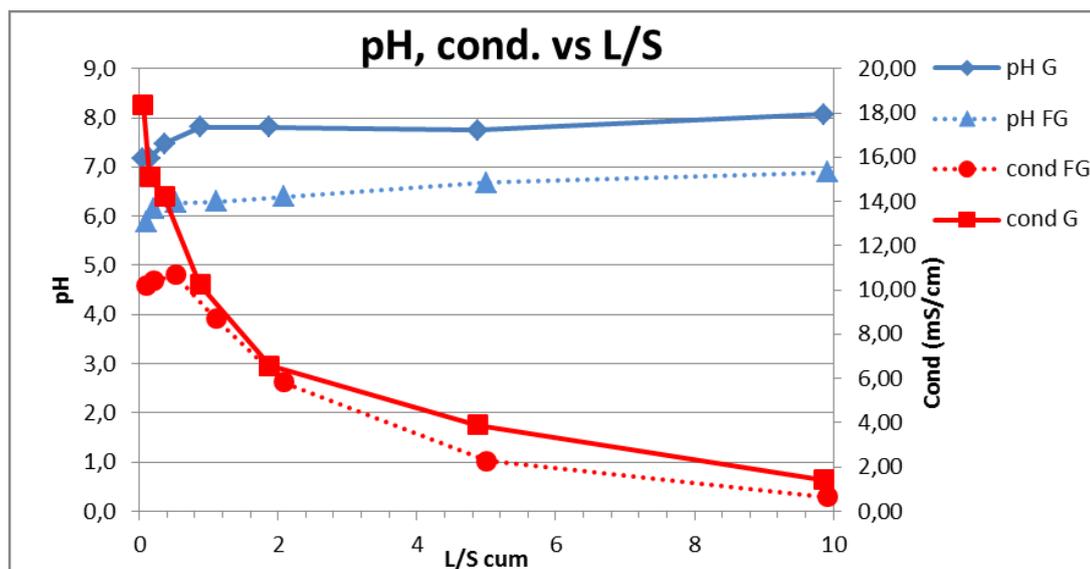
In definitiva possiamo affermare che i sedimenti testati risultano poco critici da un punto di vista gestionale, solo il Cu e lo Zn destano maggiori preoccupazioni, poiché piccole deviazioni di pH a valori lievemente più acidi o basici potrebbero indurre il materiale a rilasciare una quantità di inquinante superiore rispetto ai valori di sicurezza.

### 3.4.11 Test di cessione in colonna a flusso ascendente

I test in colonna a flusso ascendente realizzati sono stati 4. Sono stati analizzati i campioni G e R e i loro rispettivi pannelli in uscita dal trattamento in un impianto pilota di Soil Washing (FG e FR).

Allo scopo di confrontare le due differenti matrici pre e post trattamento si è deciso di utilizzare i risultati ottenuti nei campioni G e FG.

### 3.4.12 pH conducibilità e osservazioni



**Figura 26: andamento del pH e della conducibilità misurata per singola frazione dei campioni G e FG:**

Dalla Figura 26 si evince una diversa acidità dei lisciviati presenti e un carico ionico diverso tra sedimento e pannello, nella fattispecie:

- il campione G presenta dei lisciviati con valori di pH mediamente più basici, con un range di pH di circa un'unità maggiore (pH tra 7 e 8);
- il campione FG invece presenta una maggiore acidità, con conseguente ottenimento di eluati mediamente più acidi (pH tra 6 e 7);

La maggior basicità dei sedimenti rispetto ai fanghi fini può essere imputata al fatto che in quest'ultimi viene rimossa la frazione grossolana costituita in parte dai carbonati di origine biogenica (frammenti di conchiglie), inoltre, durante il processo di filtrazione dei fanghi, al fine di favorire la flocculazione dei colloidi, vengono aggiunti flocculanti/ispessitori di natura acida. L'aggiunta di agenti flocculanti anionici specifici è utile a facilitare l'agglomerazione delle piccole particelle come i colloidi, che ostacolano la separazione solido liquido e rallentano l'ispessimento del fango necessario prima della filtrazione. Tali flocculanti consentono quindi la formazione di fiocchi pesanti, che precipitano, consentendo di separare una parte di acque chiare prima della filtrazione.

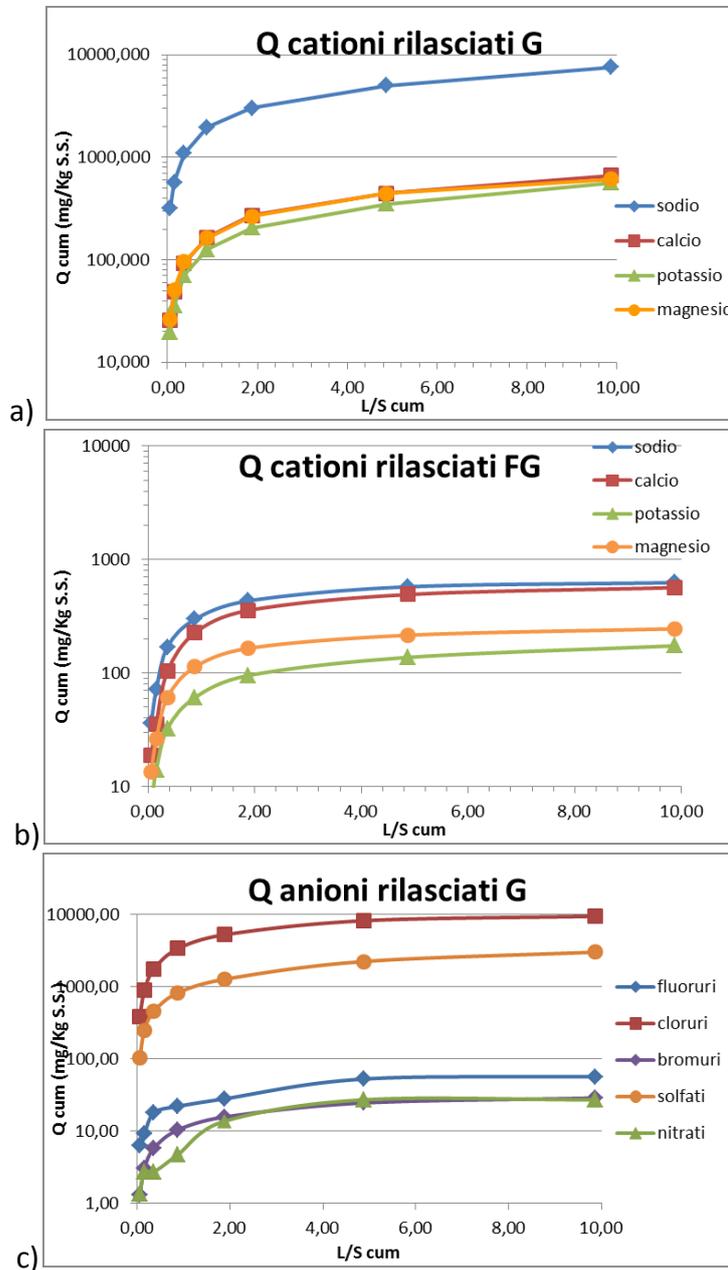
Il trend della conducibilità invece segue un andamento iperbolico, con una sostanziale diminuzione del parametro molto netta per i primi valori di L/S, cosa resa ancor più netta per il sedimento tal quale subito dopo le prime frazioni.

A seguito del trattamento si ottiene una diversa natura fisica dei due fanghi, uno più fluido (sedimento marino) l'altro più compatto (la frazione fine), questa differenza si mantiene durante tutta l'analisi, infatti a test completato il fango risulta più agglomerato e impaccato nella colonna; tale differenza è imputabile sia all'avvenuta separazione granulometrica sia all'aggiunta di flocculanti/agglomeranti prima della filtrazione nel filtro pressa per la produzione del pannello.

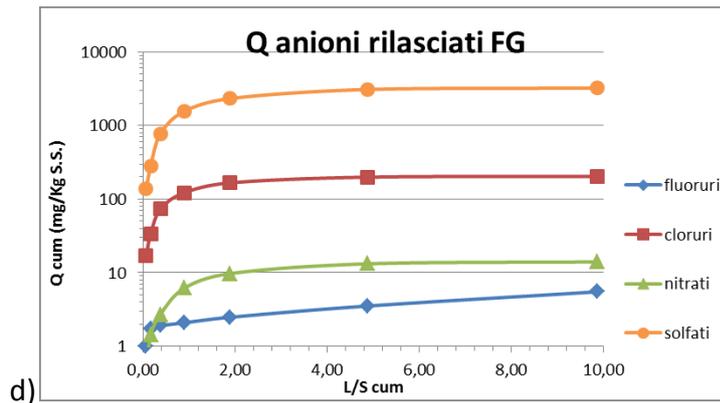
Queste differenze si sono ripercosse nei prodotti dei test, infatti l'ultimo eluato è stato contraddistinto da una diversa natura del liquido: da un lato l'eluato G più torbido, indice di un passaggio attraverso il filtro di particelle colloidali, dall'altro l'ultima

frazione del pannello FG rimaneva comunque limpida senza che riscontrassimo variazione rispetto ai precedenti eluati.

### 3.4.13 Curve di rilascio per gli ioni

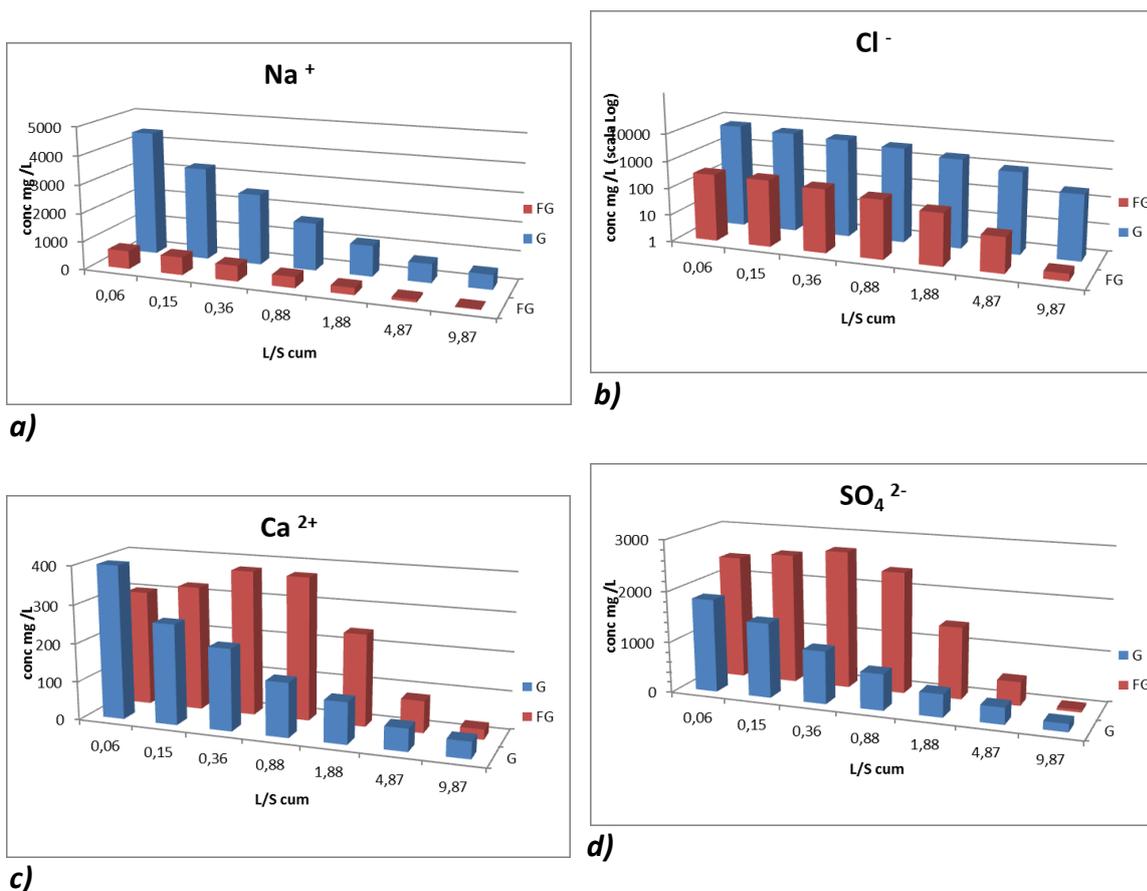


### 3 Sperimentazione Soil washing



**Figura 27 grafici Quantità rilasciate cumulative vs L/S: a) cationi colonna G b) cationi colonna FG c) anioni colonna G d) anioni colonna FG**

Gli ioni esaminati presentano un trend di rilascio cumulativo che tende asintoticamente ad un valore costante. Questi andamenti indicano un generale e comune meccanismo di dilavamento (wash-out) di questi ioni dal sedimento.



**Figura 28: istogrammi recanti andamento conc. ioni vs L/S per campione G (blu) e FG**

**(rosso) a) sodio; b) cloro; c) calcio; d) zolfo**

Negli eluati dei sedimenti si riscontrano importanti concentrazioni di sodio e cloro, che soprattutto per le prime frazioni risultano maggiori di oltre un ordine di grandezza rispetto agli altri ioni. Le elevate quantità di sodio e cloro rilasciate sono imputabili alla natura marina dei sedimenti.

Il rapporto sodio/cloro è prossimo a quello tipico delle acque di mare (0.56) per le prime sei frazioni del campione G (Tabella 16). Aumentando il rapporto L/S si riscontra un eccesso di sodio che quindi deve avere origine diversa da quella marina.

La facile lisciviabilità del cloruro di sodio fa sì che le concentrazioni nella frazione FG (post trattamento S.W.) siano notevolmente inferiori. Qui si riscontra un notevole eccesso di Sodio rispetto al Cl in tutte le frazioni. Il Na è quindi probabilmente rilasciato dal sedimento (scambio cationico) o dalla dissoluzione di sali più refrattari dell'NaCl e dall'eventuale liberazione a seguito della disgregazione della matrice organica (effetto più marcato per alti valori di L/S e con esso di tempi di elevata ossidazione più elevati).

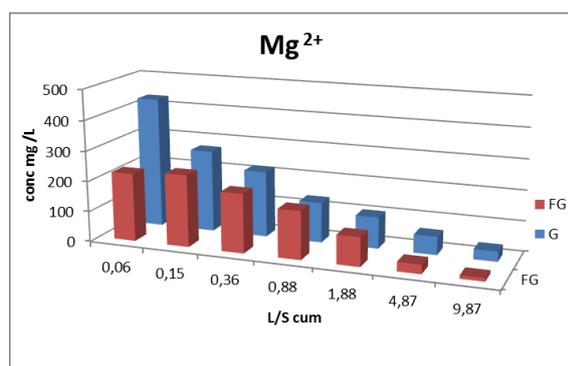
**Tabella 16: rapporti in conc.  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  ottenuti negli eluati per il campione G e FG, confrontati rispetto ai valori soliti delle acque di mare.**

rapporto $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ in $\text{H}_2\text{O}$ di mare = 0,56			rapporto $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ in acqua di mare = 0,25		
frazione	G	FG	frazione	G	FG
1	0,66	2,10	1	0,42	3,82
2	0,63	2,15	2	0,45	4,08
3	0,59	2,49	3	0,41	4,95
4	0,54	2,63	4	0,42	6,15
5	0,58	3,02	5	0,41	5,71
6	0,67	4,38	6	0,49	5,34
7	2,01	9,90	7	0,30	2,72

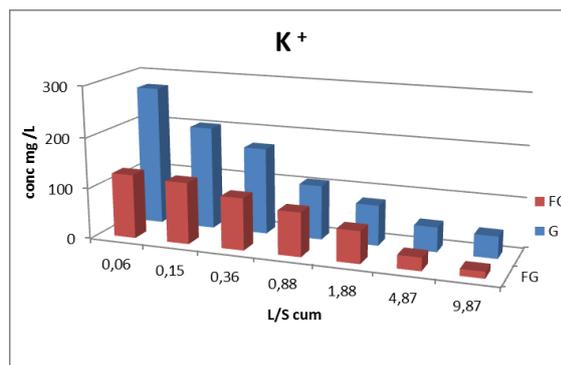
Il potassio e il magnesio mantengono un trend regolare come da previsione, con una quantità maggiore in G che non dopo il trattamento SW.

Il Fluoro presenta un trend decrescente all'aumentare di SW anche se con decrescenza meno lineare.

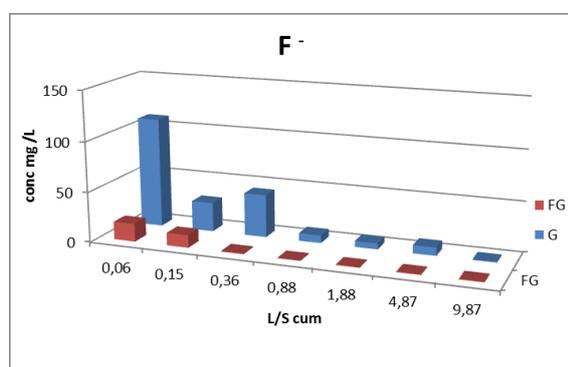
### 3 Sperimentazione Soil washing



a)



b)



c)

**Figura 29: istogrammi recanti andamento conc. ioni vs L/S cum per campione G (colore blu) e FG (colore rosso) a)magnesio; b)potassio; c) fluoro**

Ioni calcio e solfati sembrano mostrare una certa affinità di rilascio, mentre nel test sul sedimento G presentano un classico andamento di wash-out con concentrazioni che tendono allo zero, nel materiale post trattamento il rilascio sembra seguire un andamento differente. Si riscontra nel campione FG un picco corrispondente ad L/S pari a 1, quindi un rilascio ritardato proporzionale, inoltre sommando i rilasci assoluti in tutte le frazioni notiamo come la quantità totali di calcio e zolfo rilevate nel fango FG siano maggiori rispetto al G (più per lo zolfo che non per il calcio).

Le spiegazioni più plausibili sono riconducibili ad un aumento di solubilità collegato ad una maggiore acidità per gli eluati FG, pH che potrebbe influenzare maggiormente la mobilità di ioni tendenzialmente più refrattari al dilavamento.

Inoltre il trattamento di soil washing tende ad ossigenare fortemente il sedimento, ossidando parte delle componenti ridotte quali i solfuri, che sono tendenzialmente poco solubili, in solfati.

Quest'ultimi infatti sono in forte eccesso rispetto al Cl e quindi non imputabili se non in minima parte al contributo marino. Dalla letteratura si è riscontrato che il sedimento in questione è molto più ricco di solfati e solfuri rispetto ad altri sedimenti marini, a causa di scarichi industriali [38]. Questa elevata concentrazione di solfati, potrebbe comportare delle difficoltà qualora si volessero collocare i fanghi in discarica per rifiuti inerti (decreto DM 27/10/2010).

**Tabella 17: confronto conc. di anioni ottenute con L/S pari a 10 per G e FG con i criteri del D.M. 27/10/2010 a) colonna G ; b) colonna FG**

	G1 C	G2 C	G3 C	G4 C	G5 C	G6 C	G7 C	D.M. 27/10/2010 ammissibilità discariche			
	mg/Kg S.S.	conc. cum	Rifiuti inerti	Rifiuti non pericolosi	Rifiuti pericolosi						
An. L/S cum.	0,06	0,15	0,36	0,88	1,88	4,87	9,87				
Fluoruri	6,25	9,12	18,02	22,02	28,01	52,76	56,90	5,77	1	15	50
Cloruri	380,75	887,19	1776,76	3388,79	5265,71	8253,22	9634,94	968,15	80	2500	2500
Bromuri	1,29	3,03	5,81	10,38	15,65	24,55	28,72	2,91			
Nitrati	1,36	2,74	2,74	4,72	13,69	27,18	27,18	2,75			
Solfati	104,09	247,57	462,03	827,14	1271,58	2244,55	3028,35	308,86	10	5000	5000

a)

	FG1 C	FG2 C	FG3 C	FG4 C	FG5 C	FG6 C	FG7 C	D.M. 27/10/2010 ammissibilità discariche			
	mg/Kg S.S.	conc. cum	Rifiuti inerti	Rifiuti non pericolosi	Rifiuti pericolosi						
An. L/S cum.	0,06	0,15	0,36	0,88	1,88	4,87	9,87				
Fluoruri	1,01	1,73	1,90	2,08	2,48	3,52	5,50	0,99	1,00	15,00	50,00
Cloruri	17,06	33,80	73,05	121,82	186,13	198,81	208,98	36,55	80,00	2500,00	2500,00
Bromuri	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
Nitrati	0,50	1,41	2,69	6,13	9,71	13,20	14,03	2,51			
Solfati	136,85	283,85	768,43	1553,82	2322,65	3086,85	3226,40	578,19	10,00	5000,00	5000,00

b)

Nella Tabella 17 si nota come gli anioni Fluoruri, Cloruri e Solfati nel sedimento G abbiano concentrazioni superiori ai limiti fissati per lo smaltimento come rifiuti inerti.

A valle del processo di SW le concentrazioni diminuiscono sotto la soglia limite per i cloruri e fluoruri ma non per i solfati, per i quali rimarrebbe l'impossibilità di smaltimento come rifiuto inerte.

#### **3.4.14 Curve di rilascio per i metalli**

La Tabella 18 mostra la concentrazione finale di metalli ottenuta sommando le quantità rilasciate per singola frazione, dividendo quindi per il volume totale.

Tali concentrazioni possono approssimativamente essere comparate con quelle descritte nel D.M. del 210 che regola lo smaltimento dei rifiuti in discarica.

Dai dati ottenuti sugli eluati notiamo come questi non presentino particolari criticità tali da necessitare un eventuale smaltimento dei fanghi come rifiuti pericolosi.

I parametri analizzati risultano sotto il limite per lo smaltimento come rifiuto inerte, tuttavia le eccezioni nichel e soprattutto zinco, non permetterebbero ciò: poiché lo zinco sfiora in entrambi gli eluati, mentre il nichel è pressoché conforme per quanto riguarda i sedimenti tal quali, mentre eccedente in concentrazione per quanto concerne il sedimento dopo trattamento.

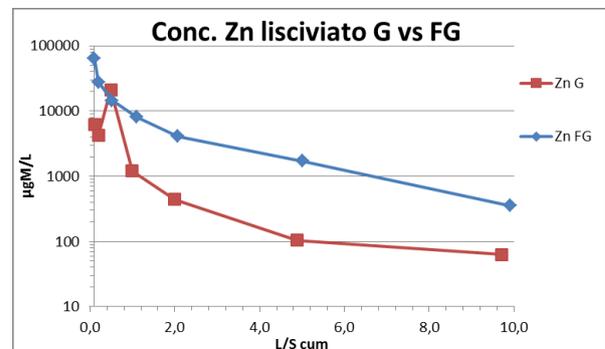
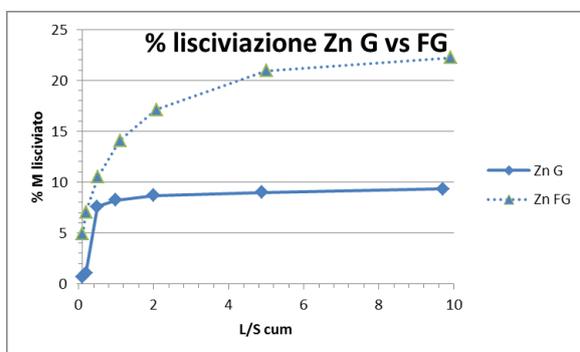
Eccezione fatta per Cu, Fe e Cr, dove i lisciviati presentano una concentrazione inferiore dopo il trattamento, per gli altri metalli il limo sembra presentare maggiore mobilità, soprattutto per via del diverso pH e dell'effetto di concentrazione fatto dal S.W.

Il SW ha come obiettivo primario quello di arricchire di inquinanti la parte fine permettendo un recupero delle sabbie.

**Tabella 18: confronto conc. dei metalli ottenuti con L/S pari a 10 per G e FG con i criteri del D.M. 27/10/2010**

concentrazione finale per L/S tot pari a 10					
D.M. 27/10/2010 ammissibilità discariche					
		camp. FG	camp. G		
METALLI	conc. cum.	conc. cum.	Rifiuti inerti	Rifiuti non pericolosi	Rifiuti pericolosi
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Cadmio	0,0004	0,0001	0,004	0,1	0,5
Cromo	0,0018	0,0023	0,05	1	7
Ferro	0,0956	1,7172	dato non presente		
Nichel	0,1461	0,0432	0,04	1	4
Piombo	0,0043	0,0023	0,05	1	5
Rame	0,0533	0,0651	0,2	5	10
Zinco	2,9684	0,9238	0,4	5	20

### 3.4.14.1 Comportamento Zn



a)

b)

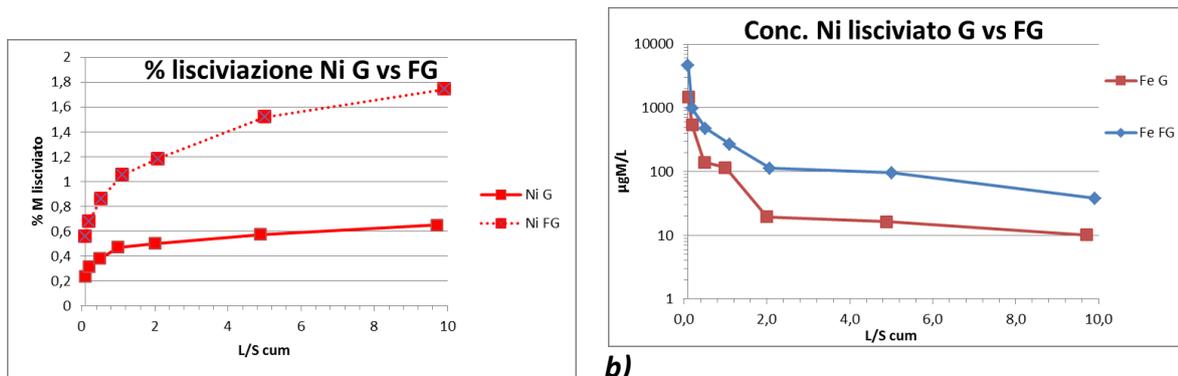
**Figura 30: lisciviazione Zn con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione % vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S (scala logaritmica)**

La Figura 30 a mostra la tendenza dello zinco a eluire quasi completamente dopo il dilavamento con volume di liquido pari a 10 volte la massa del sedimento, come dimostrato dalla curva di solubilità che tende asintoticamente ad un valore prossimo al 25% per il fango FG e al 10% per il sedimento G, tale frazione può essere considerata la

massima quantità lisciviabile alle stesse condizioni di pH. Nella Figura 31 b invece sono riportate le concentrazioni, notiamo come queste calino vistosamente durante il test, con un range di concentrazione tra prima e ultima frazione che supera i due ordini di grandezza.

La maggior percentuale di lisciviazione in FG rispetto che in G potrebbe essere imputabile soprattutto al minore pH degli eluati, il quale influenza fortemente la solubilità dello Zn.

#### 3.4.14.2 Comportamento Ni



a)

**Figura 31: lisciviazione Ni con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione % vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S (scala logaritmica)**

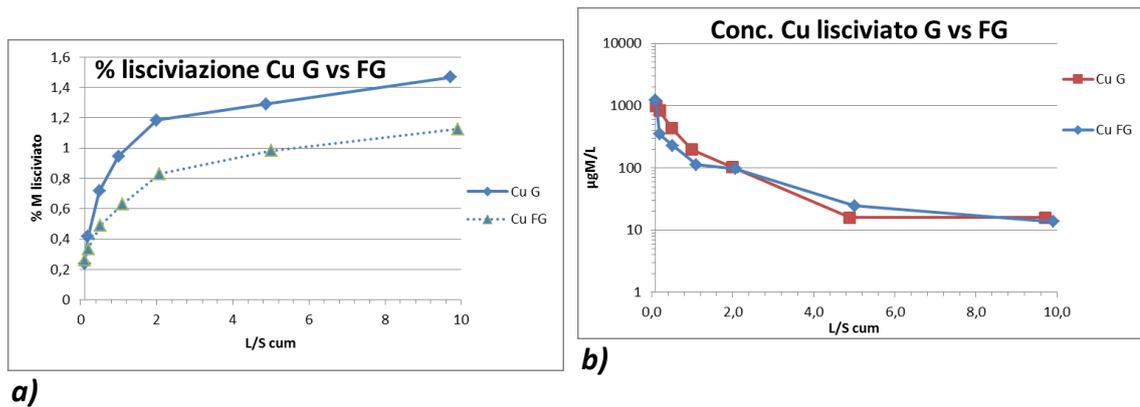
Per il Nichel la lisciviazione non sembra tendere ad un valore asintotico, soprattutto per il campione FG, la cui curva ci induce a pensare che la lisciviazione percentuale per questo metallo potrebbe ancora incrementare con il proseguire del test, aumentando il volume di lisciviante.

Dalla flessione della curva cumulativa possiamo comunque confermare che la maggior parte del Ni disponibile alla lisciviabile viene portato in soluzione con L/S pari a 10.

Al termine del test la lisciviazione nel campione FG risultava essere circa 4 volte maggiore che non nel sedimento di partenza; anche in questo caso il diverso pH potrebbe aver giocato un ruolo fondamentale nella diversa solubilità del metallo.

Dalle concentrazioni ricavate il nichel, assieme allo zinco, risulta essere uno dei metalli più critici per la gestione dei sedimenti esaminati nella Tabella 18.

### 3.4.14.3 Comportamento Cu



**Figura 32:** lisciviazione Cu con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione % vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S (scala logaritmica)

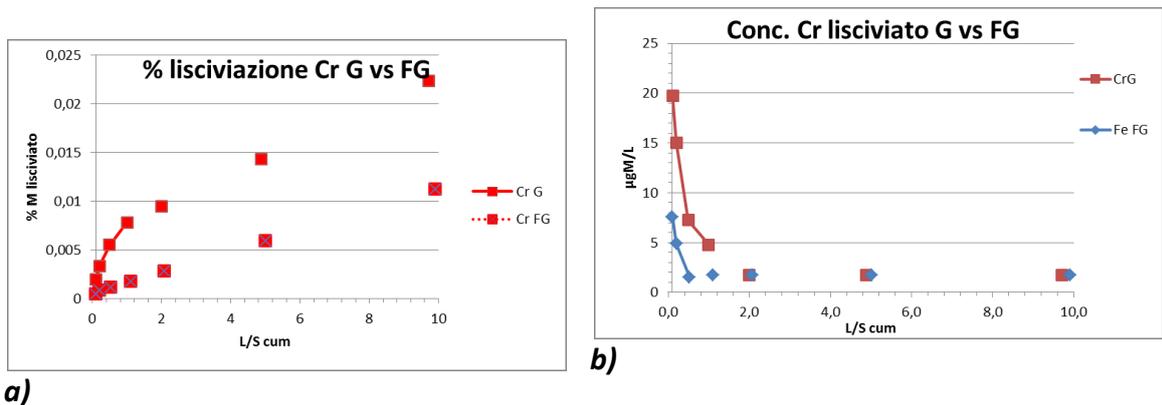
La curva di lisciviazione del Cu non sembra tendere ad un valore asintotico, quantomeno per bassi valori di L/S, non è perciò possibile definire la massima frazione disponibile alla lisciviazione per il rame, poiché questa quasi certamente continuerà ad aumentare con l'incremento di volume di eluente., e quindi di rapporto L/S.

Diversamente dagli altri metalli il rame (così come il Fe) presenta minor tendenza a solubilizzare nel fango dopo trattamento, che non nel sedimento; le percentuali di lisciviazione a fine test infatti si discostano di circa il 25% passando da una lisciviazione finale del 1,1% in FG all'1,5% in G.

Una delle cause più plausibili per spiegare la minor lisciviazione del Cu nel fango fine potrebbe essere riconducibile all'aumento della frazione organica nel campione FG, la sostanza organica infatti tende ad arricchirsi alla frazione fine sulla quale risulta maggiormente adsorbita. Nei range dei pH di esercizio della colonna la frazione organica tende ad essere presente come particelle solide poco solubili (POM), solo con l'innalzamento del pH verso valori basici abbiamo la dissoluzione del POM a DOC (Figura 17) con conseguente complessazione di metalli a specie solubili.

Ne consegue che a tali valori di pH la maggior percentuale di sostanza organica nel sedimento può diminuire la mobilità del Cu.

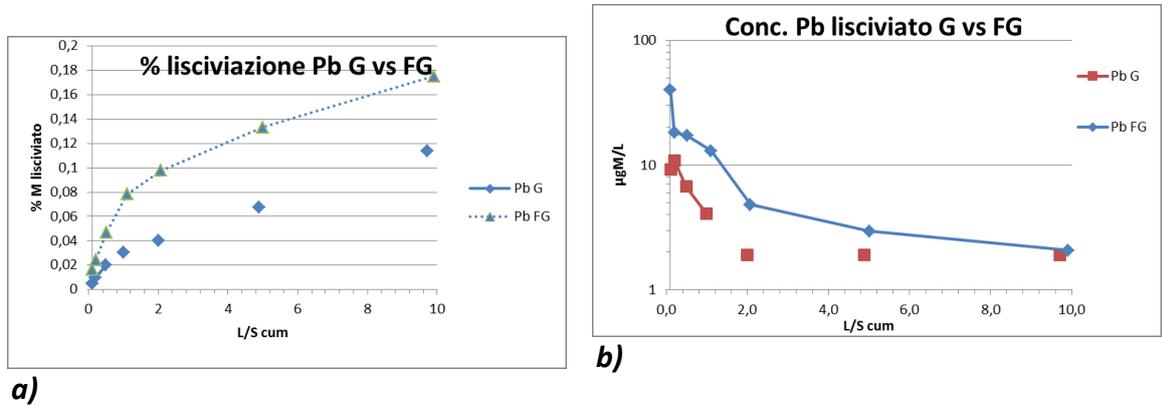
**3.4.14.4 Comportamento Cr**



**Figura 33:lisciviazione Cr con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione % vs L/S b)concentrazione eluato vs L/S; i punti non collegati alla linea corrispondono a dati con concentrazioni inferiori ai LdQ**

Il cromo rispecchia le attese con percentuali di lisciviazione molto basse, la tendenza del Cr ad essere refrattario alla lisciviazione è stata dimostrata anche nelle curve pH stat. Esclusione fatta per i primi punti della curva, quelli a L/S inferiore e quindi con concentrazioni maggiori, le basse concentrazioni riscontrate nelle successive frazioni non permettono la quantificazione e quindi i punti non collegati alla curva sono semplicemente determinati dai limiti di quantificazione. Le curve ottenute ci spingono tutte a considerare il Cr poco mobile e quindi poco preoccupante ai fini di uno smaltimento o riuso del materiale.

**3.4.14.5 Comportamento Pb**



**Figura 34:lisciviazione Cr con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a)**

**lisciviazione % vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S (scala logaritmica); i punti non collegati alla linea corrispondono a dati con concentrazioni inferiori ai LdQ**

Anche per il Pb notiamo una bassa percentuale di lisciviazione, anche se globalmente si riscontra una maggiore mobilità del metallo nella frazione fine anziché nel sedimento.

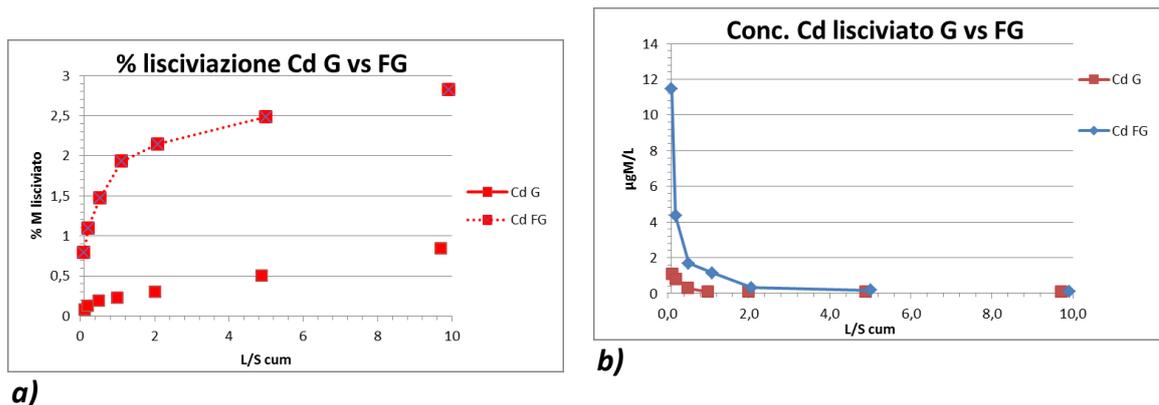
Le concentrazioni risultano molto basse e diminuiscono durante il test in modo meno marcato rispetto agli andamenti iperbolici riscontrati per metalli quali Zn e Ni.

Nel sedimento G la mobilità è inferiore rispetto al corrispettivo post trattamento, molte concentrazioni infatti sono non determinabili poiché inferiori al LdQ.

Le differenze di mobilità tra i due campioni non sembrerebbero imputabili al diverso pH dei test, infatti la curva di solubilità del Pb pH stat in Figura 14 mostra valori minimi di solubilità già per valori di  $\text{pH} \geq 6$ , piuttosto tali differenze potrebbe essere spiegate dall'eventuale diversa speciazione del metallo in soluzione.

I solfati sono l'unico anione che aumenta passando dal sedimento alla frazione fine (istogramma in Figura 25 d), anche a seguito di una probabile ossidazione dei solfuri. Quindi se parte del Pb è legata ai solfuri nel campione G risultando poco solubile ( $\text{PbS}$   $K_{ps} = 9.05 \times 10^{-29}$ ), l'ossidazione a solfato in FG più potrebbe comportare una maggiore mobilità del Pb ( $\text{PbSO}_4$   $K_{ps} = 1.82 \times 10^{-8}$ ).

#### 3.4.14.6 Comportamento Cd

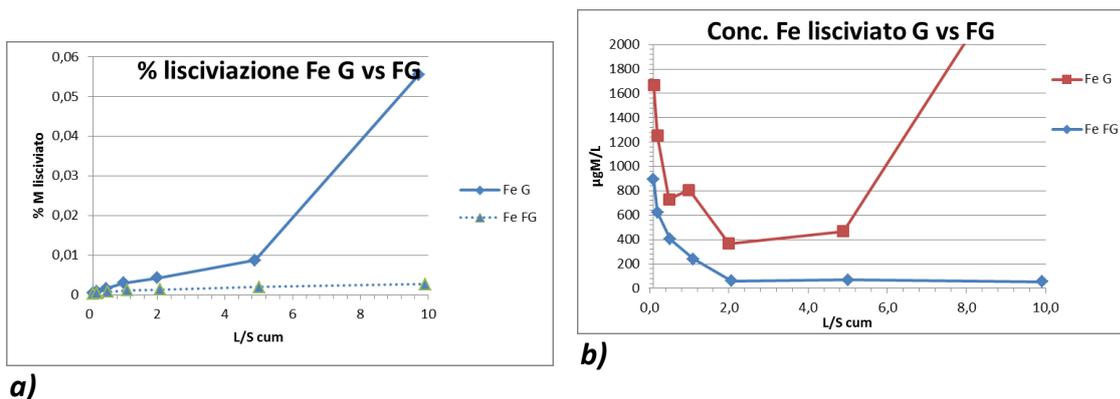


**Figura 35:lisciviazione Cd con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione percentuale vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S; i punti non collegati alla linea corrispondono a dati con concentrazioni inferiori ai LdQ**

I valori di concentrazione riscontrati per il Cd sono molto ridotti e per le ultime frazioni risultano al di sotto del limite di quantificazione, ne consegue una bassa pericolosità di gestione collegata al metallo stesso.

Diventa perciò complicato provare a stimare una percentuale di lisciviazione massima, possiamo però affermare un generale aumento di mobilità del Cd nel fango fino, con valori percentuali di lisciviazione sensibilmente più alti rispetto al G.

#### 3.4.14.7 Comportamento Fe



**Figura 36:** lisciviazione Cr con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione Percentuale vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S;

Le percentuali di lisciviazione per il ferro si mantengono molto basse, rispettando quanto già mostrato con le curve pH dipendenti, dove notavamo bassissime solubilità del metallo per pH neutri.

La curva percentuale di lisciviazione non sembra tendere a nessun valore asintotico, indice di un continuo rilascio di Fe, ancora distante da giungere ad un plateau tale da permettere di valutare una percentuale di lisciviazione massima dell'elemento nel campione, molto interessante soprattutto per il Fe sarebbe proseguire il test a valori più elevati di L/S così da ispezionare la mobilità nel lungo periodo che sembra poter essere influenzata proprio dal prodotto di solubilità.

Il punto corrispondente alla settima ed ultima frazione del campione G non rispetta questo trend, ma mostra un innalzamento inaspettato della quantità rilasciata; questo sembra essere originato da un passaggio osservato di materiale solido dalla colonna al barattolo di raccolta, attraverso il filtro. In concomitanza dell'ultima frazione infatti il

lisciviato appariva più torbido dei precedenti, questo può essere imputabile al passaggio di particelle colloidali attraverso il filtro.

### **3.5 Conclusioni**

Le analisi effettuate sui sedimenti dragati, pre e post trattamento di soil washing, ci portano a considerare tale tecnica molto efficiente nell'allontanare la frazione organica dalle sabbie, piuttosto che la frazione metallica; tra i metalli il processo diventa interessante per sedimenti più fortemente contaminati, riscontriamo infatti una maggior migrazione di tali componenti nella frazione fine per i campioni R e G, piuttosto che per il campione V.

Le analisi chimiche hanno riscontrato un basso livello di contaminazione sulle sabbie, cosa che le rende idonee al riuso secondo le modalità previste dall'ICRAM.

Anche i sedimenti tal quali non presentano preoccupanti livelli di contaminazione da metalli. Le comparazioni sui risultati dei digeriti realizzati sulle stesse classi di campioni, ma provenienti da big bags diversi, hanno messo in luce la complessità della matrice e l'enorme variabilità ambientale ad essi associata, con differenze percentuali riscontrate anche superiori al 100%.

La valutazione dell'ANC/BNC sui campioni ha messo in risalto l'elevata capacità tampone che tali materiali possiedono, in particolare per pH acidi compresi tra 6 e 4.

Le curve di rilascio ottenute mediante test pH statici hanno permesso di identificare i meccanismi principali di rilascio, che influenzano la solubilità dei vari metalli in un range di pH molto ampio compreso tra 2 e 12. Inoltre esse hanno permesso di valutare le criticità che potrebbero instaurarsi durante la fase di gestione, a seguito di variazioni indesiderate di pH, identificando gli intervalli di pH di sicurezza.

I rilasci di metalli come zinco e arsenico sembrano dipendere fortemente dai valori di pH, lo zinco solubilizza bene sia a pH acido che basico grazie alla natura anfotera che lo contraddistingue; l'As è l'unico tra i metalli a rilasciare maggiormente a pH basici, a causa della blanda interazione tra superfici adsorbenti e l'ossoanione, favorendone la lisciviazione.

Rame e cadmio sono più fortemente influenzati dalla presenza di agenti complessanti: il rame riscontra notevole affinità con la sostanza organica disciolta (DOC) la quale aumentando la sua concentrazione a pH maggiore di 10 provoca un incremento del metallo in soluzione; il cadmio invece sembra maggiormente influenzato da complessanti inorganici come  $\text{Cl}^-$ , interazione che risulta efficace per valori di pH compresi tra 4 e 6.

Ferro e nichel, come da attesa, risultano solubili a pH acido e poco solubili a pH neutro e basico. Il cromo tra tutti i metalli analizzati è quello che riscontra minore mobilità, la solubilità in questo caso non è influenzata in modo significativo dal pH.

Da un punto di vista di sicurezza ambientale abbiamo verificato come, ad esclusione di Zn e Cu, gli altri metalli non rilascino quantità preoccupanti per range di pH compresi tra 4 e 10.

I test in colonna a flusso ascendente, che simulano maggiormente le probabili condizioni di smaltimento e riuso del sedimento, sono stati utili per valutare il grado di lisciviazione massimo, al seguito del passaggio di una quantità di eluente pari a 10 volte la massa del sedimento.

Notiamo come gli ioni vengano velocemente lisciviati durante il test e, dopo processo Soil Washing, la componente ionica di origine marina venga dilavata piuttosto velocemente, la principale eccezione riscontrata è legata ai solfati, più refrattari al dilavamento e presenti in quantità rilevanti, originati da processi antropici e dall'ossidazione dei solfuri durante il processo S.W.

I metalli maggiormente eluiti durante il test sono rispettivamente: Zn (circa 25%), Cd, Cu e Ni; tutti i metalli aumentano la loro lisciviazione percentuale nella frazione fina dopo trattamento con S.W., uniche eccezioni sono Cu e Fe, che risultano più mobili nel sedimento, probabilmente a causa della maggiore quantità di sostanza organica presente nella frazione fine sotto forma di POM.

## 4 Caratterizzazione sabbie

---

### 4.1 Campioni

La scelta dei campioni da caratterizzare è stata effettuata selezionando materiali con caratteristiche differenti tra loro in modo da poter fare una valutazione della sensibilità della procedura di caratterizzazione individuata.

I campioni sono:

1) Sabbia di dragaggio del porto di Ravenna

Tale sabbia è stata selezionata dai sedimenti da dragaggio prelevati dal porto canale di Ravenna, ottenuta in uscita dal trattamento di soil washing.

2) Sabbia spiaggia di Marina Romea (Ra)

Campionamento rappresentativo di sabbia in più punti dell'arenile di Marina Romea.

3) Sabbie per pallinatura e sabbiatura

Campioni di sabbie certificate utilizzate per applicazioni industriali di sabbiatura.

4) Sabbie per edilizia

Le sabbie per l'edilizia (Tabella 19) hanno caratteristiche diverse a seconda dell'impiego. Sono state selezionate 5 sabbie:

**Tabella 19 Sabbie per l'edilizia**

SABBIA COMMERCIALE	UTILIZZO EDILE	SIGLA
1) Sabbia Po o fine	Intonaco - Calcestruzzo	SC 1
2) Sabbia Brenta Mista	Intonaco - Calcestruzzo	SC 2
3) Sabbia Brenta Pura	Getto o Calcestruzzo	SC 3
4) Sabbia Piacenza 0/5	Sotto piastrelle con cemento	SC 4
5) Sabbia Piacenza 0/7	Sotto piastrelle con cemento	SC 5

## **4.2 Caratterizzazione fisica**

### **4.2.1 Distribuzione granulometrica**

La separazione granulometrica viene effettuata tramite vagliatura a secco, con lo scopo di individuare le frazioni ponderali ed avere le diverse frazioni su cui effettuare la caratterizzazione chimica e morfologica. Questi primi dati permettono il confronto sulle granulometrie delle varie sabbie e di valutare quindi quali potrebbero essere più compatibili con la sabbia del porto canale di Ravenna.

Di ogni campione sono stati prelevati dai 50 g ai 100 g e si è effettuata la vagliatura con setacci ASTM (Giuliani) con maglie di 1,00 mm, 500 µm, 250 µm, 125 µm e 75 µm. I setacci, in acciaio inox, sono calibrati in conformità alle normative internazionali ISO 3310 e al documento “UKAS Traceability Test Sieve LAB22 edition 1”.

Per ogni campione è stato costruito il relativo istogramma di frequenza della distribuzione granulometrica.

### **4.2.2 Analisi morfologica**

L'analisi della morfologia delle particelle è stata effettuata sulle singole frazioni granulometriche ottenute dalla separazione con i vagli.

L'analisi è stata effettuata con il Morphologi 3G della Malvern (Figura 37). Questo strumento permette di acquisire immagini relative alle singole particelle del campione.

Per le analisi sono stati utilizzati volumi pari a qualche decina di mm<sup>3</sup> di campione per ogni frazione vagliata.

La dispersione del campione viene effettuata all'interno di un vessel chiuso (1) che consente, riducendo al minimo l'esposizione ambientale e assicurando una gestione sicura del materiale, di ridurre i tempi di preparazione del campione e di migliorare significativamente la riproducibilità delle misure. Il campione viene disperso sul vetrino di misura (2) tramite un impulso di aria compressa, il controllo preciso della pressione di dispersione, del tempo di iniezione e del tempo di assestamento garantiscono misure altamente riproducibili attraverso una vasta gamma di campioni.

Il campione viene sottoposto a scansione tramite microscopio ottico (3) e le immagini di ogni particella vengono acquisite in digitale, e possono essere visualizzate, in modo da aver un riscontro visivo sui dati raccolti (4).



**Figura 37** Morphologi G3, Malvern Specificata fonte non valida.

Dall'immagine di ciascuna particella lo strumento calcola alcuni parametri di forma in modo automatico, si tratta di parametri di tipo geometrico.

Al termine di ogni scansione lo strumento fornisce la distribuzione della frequenza di questi parametri sul numero delle particelle analizzate, è possibile quindi selezionare ed elaborare queste informazioni al fine di interpretare i dati ottenuti.

Oltre alla distribuzione in frequenza è possibile ottenere quella pesata in volume, più rappresentative delle caratteristiche del materiale.

Il software di elaborazione dati consente, se si sono acquisite un numero di immagini sufficiente (da 1000 a 30000 particelle), di ottenere una distribuzione statistica rilevante della morfologia delle particelle analizzate.

I parametri fondamentali su cui si basa l'analisi sono:

- HS (High Sensitivity) CIRCULARITY: descrive quanto la forma della particella si avvicina ad un cerchio perfetto. Questo parametro rappresenta il rapporto fra

$$HS\ Circularity = \frac{4 \cdot \pi \cdot Area}{(Perimeter)^2}$$

l'area di un cerchio equivalente all'area della particella analizzata, e il perimetro che il programma calcola sull'immagine della particella stessa.

I valori di questo parametro sono compresi fra 0 e 1; 1 per una particella perfettamente circolare e tendenti a 0 per particelle molto irregolari.

- ELONGATION: descrive la forma allungata delle particelle secondo la formula:

$$Elongation = 1 - \frac{Width}{Lenght}$$

I valori variano in un range da 0 a 1. Una particella sferica a elongation pari a 0, mentre una molto affusolata tendente a 1

- CE (Circle Equivalent) DIAMETER: attribuisce alla particella il diametro di un cerchio con area equivalente alla particella presa in esame.

### 4.3 Caratterizzazione chimica

#### 4.3.1 Analisi degli elementi principali

L'analisi degli elementi costituenti la matrice dei campioni e dei macro – inquinanti presenti, è stata effettuata tramite spettrometria XRF (Rigaku Supermini).

Ogni campione, suddiviso nella varie frazioni granulometriche, viene macinato tramite vibro mulino a sfere (MM 200, Retsch), alla frequenza di 25 Hz per 20 minuti. Lo scopo di questo passaggio è di ottenere un campione omogeneo e fine.

Al campione è stato poi aggiunto acido borico (per analisi, ENSURE) previamente polverizzato utilizzando un mortaio, in rapporto 4:1 sabbia: acido.

Di queste miscele campione/acido borico sono stati prelevati dai 5 ai 15 grammi, si imprime una forza di 30 tonnellate per 20 secondi, abbastanza elevata da ottenere una pastiglia compatta e liscia.

L'analisi quantitativa in XRF viene effettuata con la convenzione in ossidi, poiché si ipotizza la matrice per la maggior parte silicea – calcarea e che questa sia quindi la forma chimica con cui silicio, alluminio e calcio sono presenti.

Inoltre, per verificare la presenza di inquinanti, ci si sofferma sulle righe spettrali dei principali metalli pesanti: piombo, cadmio, mercurio, arsenico, cromo, nichel, stagno, rame e stronzio. Lo strumento esegue per questi elementi un'analisi semi-quantitativa basata sulla taratura interna dello strumento "parametri fondamentali", lo spettro viene eseguito per tutti gli elementi dal fluoro all'uranio, ma per quelli segnalati il tempo di acquisizione è maggiore rispetto agli altri in modo da avere una determinazione più precisa.

#### **4.4 Discussione dati**

Al fine di caratterizzare il materiale sabbioso per trovare una sua corretta allocazione sono state identificate tre analisi di caratterizzazione: i) distribuzione granulometrica, ii) analisi della composizione chimica/mineralogica, iii) analisi morfologica.

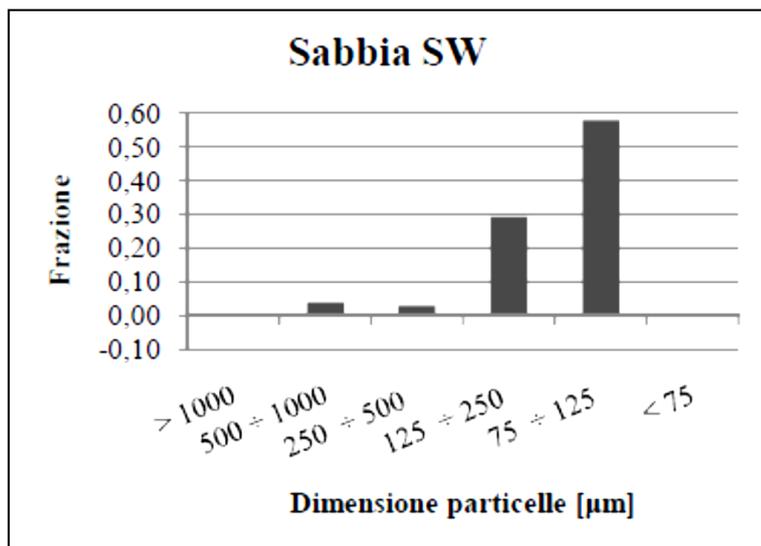
Per verificare la capacità discriminante di queste tre analisi sono stati comparati i dati ottenuti dallo studio di diverse sabbie. In particolare sono stati selezionati sette campioni di sabbia e comparati ad una sabbia da dragaggio. La sabbia è ottenuta dopo il trattamento di soil washing di sedimenti dragati nel porto canale di Ravenna.

##### **4.4.1 Analisi granulometrica**

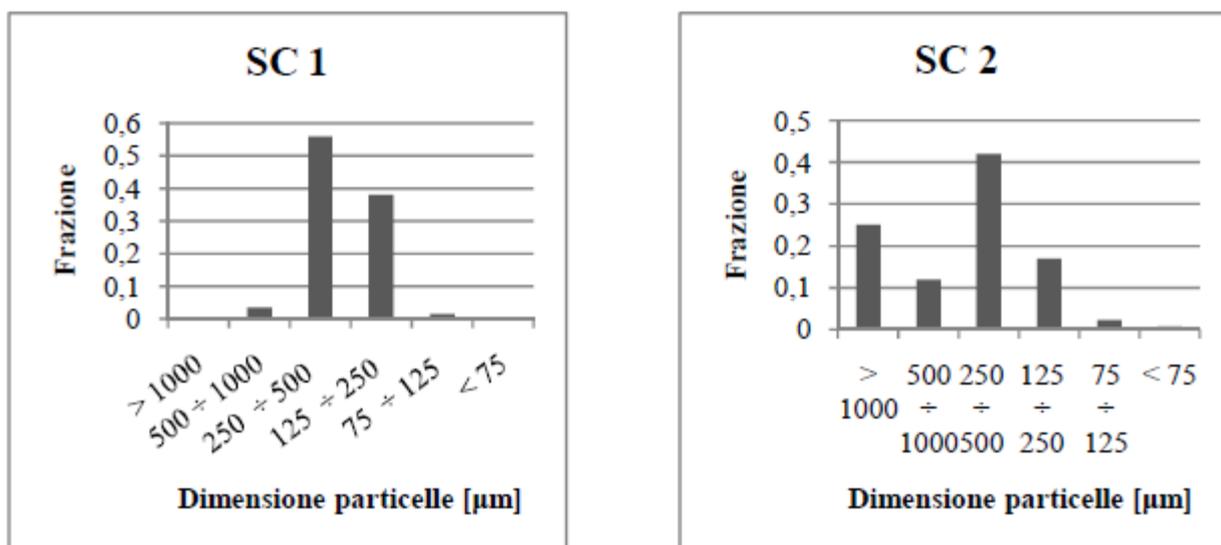
Nelle Figura 38, Figura 39, Figura 40, Figura 41 sono riportate le distribuzioni granulometriche dei singoli campioni.

La sabbia ottenuta dal processo di soil washing presenta una granulometria piuttosto fine con la frazione 75-125  $\mu\text{m}$  che costituisce circa il 60% in massa di tutto il campione.

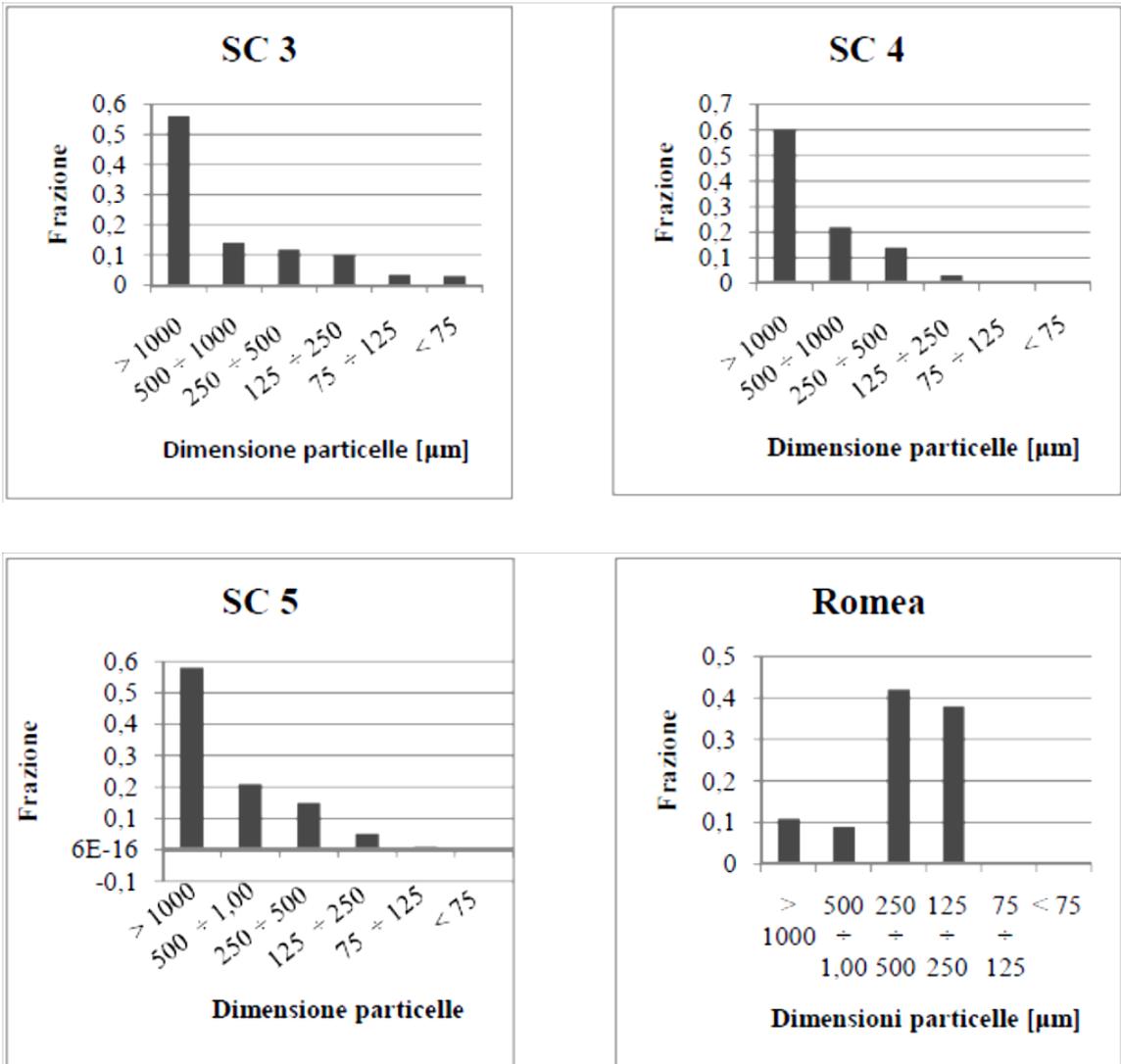
In tale sabbia si può notare, inoltre, il taglio granulometrico delle particelle minori di 75  $\mu\text{m}$  e al di sopra di 1 mm, dovuto al processo di vagliatura previsto nel trattamento di lavaggio.



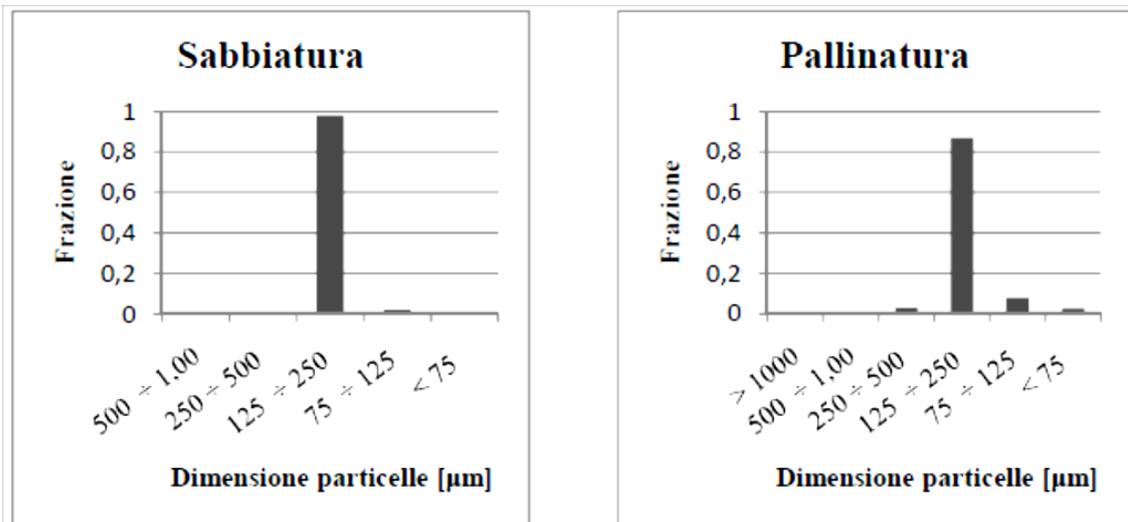
**Figura 38** Distribuzione granulometrica Sabbia del Porto di Ravenna



**Figura 39** SC1 Sabbia Po fine e SC2 Sabbia Brenta mista



**Figura 40** SC3 Sabbia Brenta Pura SC4 Sabbia Piacenza 0/5 SC5Sabbia Piacenza 0/7  
**ROMEA** Sabbia arenile Marina Romea



**Figura 41 Sabbia per Sabbiatura e Pallinatura**

Le altre sabbie prese in esame rappresentano un ampio set di campioni di materiali utilizzati in edilizia o in metalmeccanica, è stata presa inoltre in considerazione anche una sabbia marina prelevata dalle coste vicino al porto canale di Ravenna. Queste sabbie presentano caratteristiche differenti tra di loro.

Per valutare le maggiori o minori similitudini delle sabbie tra loro sono state determinati i coefficienti di correlazione di Pearson calcolati tra le distribuzioni granulometriche (Tabella 20). Ne risulta una correlazione significativa (al 99%) tra le sabbie 3, 4 e 5 che sono caratterizzate da materiale piuttosto grossolano (frazione > 1mm oltre il 55%), così come tra le due sabbie per applicazioni di sverniciatura o trattamento superficiale dei metalli, e infine, fra la sabbia 1 e quella di spiaggia (Marina Romea).

**Tabella 20 Correlazione granulometria secondo l'indice di Pearson**

Campioni	SC 1	SC 2	SC 3	SC 4	SC 5	Romea	Pall.	Sabb.	SW
SC 1	1,000	0,503	-0,217	-0,247	-0,212	0,958	0,378	0,433	-0,062
SC 2	0,503	1,000	-0,526	-0,664	-0,640	0,478	0,796	0,827	0,236
SC 3	-0,217	-0,526	1,000	0,978	0,982	-0,011	-0,228	-0,206	-0,411
SC 4	-0,247	-0,664	0,978	1,000	0,999	-0,055	-0,372	-0,347	-0,490
SC 5	-0,212	-0,640	0,982	0,999	1,000	-0,017	-0,343	-0,317	-0,484
Romea	0,958	0,478	-0,011	-0,055	-0,017	1,000	0,481	0,543	-0,133
Pall.	0,378	0,796	-0,228	-0,372	-0,343	0,481	1,000	0,991	0,471
Sabb.	0,433	0,827	-0,206	-0,347	-0,317	0,543	0,991	1,000	0,353
SW	-0,062	0,236	-0,411	-0,490	-0,498	-0,133	0,471	0,353	1,000

Le sabbie studiate mostrano una scarsa correlazione con la sabbia di interesse del porto di Ravenna (sabbie SW), per l'alta presenza di particelle fini dovute alle caratteristiche e alla provenienza del sedimento.

Sulla base di questi dati le sabbie SW non presentano specifiche adatte per essere impiegate né in edilizia né per un ripascimento dell'arenile preso in considerazione.

Ne risulta che se si vuole riutilizzare questo materiale sarà necessario operare sulla distribuzione granulometrica al fine di renderla più affine per la destinazione d'uso. In tal senso, si potrebbe operare o miscelando sabbie ottenute da aree diverse di scavo a

granulometria maggiore, oppure effettuando ulteriori vagliature con lo scopo di ridurre la frazione di sabbie molto fini, tenendo in considerazione però che quest'ultimo approccio andrebbe a riutilizzare solamente una parte limitata del materiale.

A seguito di questi primi risultati, il lavoro si è focalizzato sulle sabbie che mostrano una granulometria media più simile a quella della sabbia SW, nello specifico, le sabbie commerciali 1 e 2, e la sabbia raccolta sull'arenile di Marina Romea (Ra).

Le sabbie per sabbiatura e pallinatura, nonostante siano quelle più correlate alla sabbia SW, si è deciso di scartarle dalla trattazione a seguito di alcune indagini preliminari.

Le sabbie da sabbiatura sono costituite quasi esclusivamente da granuli di silice, mentre le sabbie da pallinatura hanno un elevato grado di sfericità. Entrambe queste due caratteristiche, come vedremo in seguito, differiscono fortemente dalla composizione della sabbia SW.

#### 4.4.2 Analisi chimica delle componenti principali

La caratterizzazione chimica si è concentrata sullo studio delle frazioni più abbondanti presenti nella sabbia SW e nelle altre tre sabbie selezionate. L'analisi è stata effettuata attraverso fluorescenza a raggi X. Gli elementi presenti in maggior quantità, e quindi caratterizzanti, sono come atteso Si, Ca e Al, i quali sono riportati come percentuale in ossidi secondo quanto convenzionalmente richiesto negli studi di materiale sedimentario (Tabella 21). Importante, soprattutto per alcune sabbie il contributo di MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabella 21** Caratterizzazione della matrice dei diversi campioni, dati in percentuale

SABBIA	FRAZIONE	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>
SABBIA SW	75 – 125 µm	23,7	46,2	9,13	11,9	2,31	0,60
	125 – 250 µm	10,2	47,5	7,70	14,2	2,77	4,66
	250 – 500 µm	19,1	33,4	10,5	19,6	1,98	3,55
	% CV	31,7	15,0	12,5	21,2	13,8	58,3
SC 1	75 – 125 µm	–	–	–	–	–	–
	125 – 250 µm	14,5	61,1	12,6	3,18	3,16	0,15

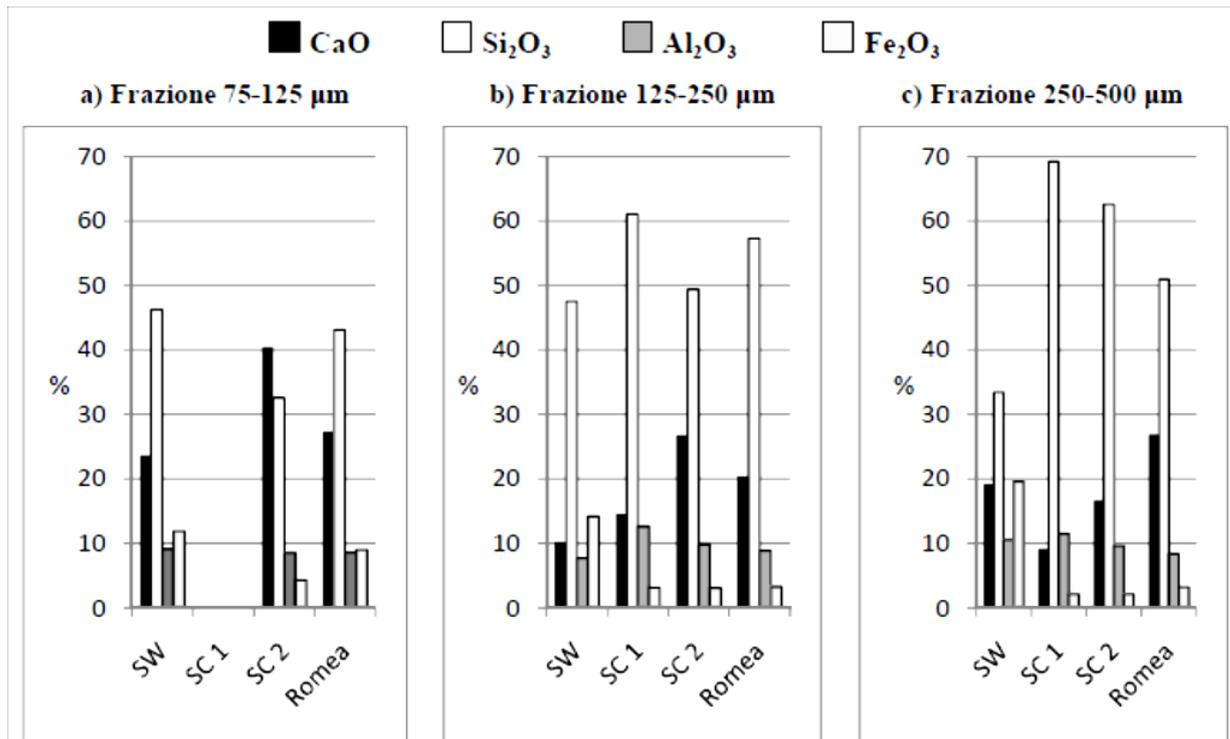
#### 4 Caratterizzazione sabbie

	250 – 500 $\mu\text{m}$	9,15	69,2	11,5	2,13	2,32	0,17
	% CV	22,7	6,22	4,56	19,7	15,3	6,2
SC 2	75 – 125 $\mu\text{m}$	40,4	32,6	8,49	4,28	10,3	0,25
	125 – 250 $\mu\text{m}$	26,8	49,4	9,84	3,13	6,11	0,19
	250 – 500 $\mu\text{m}$	16,7	62,6	9,61	2,15	3,98	0,16
	% CV	34,7	25,5	6,34	27,3	38,6	18,7
ROMEIA	75 – 125 $\mu\text{m}$	27,3	43,1	8,59	9,04	2,65	0,53
	125 – 250 $\mu\text{m}$	20,4	57,3	8,88	3,26	1,63	0,50
	250 – 500 $\mu\text{m}$	26,9	51,0	8,42	3,19	1,78	0,46
	% CV	12,7	11,5	2,20	53,1	22,3	5,8

Per ogni campione è stata calcolato il coefficiente di variazione (CV) per valutare la variabilità di composizione fra le diverse frazioni. Tra i campioni quello che mostra una maggiore variazione composizionale tra le diverse frazioni è la sabbia commerciale 2. E' presumibile che tale sabbia sia stata ottenuta dal mescolamento di materiali di diversa granulometria, come si può dedurre dal nome commerciale "Sabbia Brenta Mista".

La sabbia SW presenta caratteristiche peculiari nelle due frazioni più abbondanti quali la presenza elevata di ossido di ferro e di zolfo, con valori anche di un ordine di grandezza superiori rispetto agli altri campioni.

A parte la concentrazione abbastanza costante degli ossidi di alluminio, indipendentemente dalla frazione interessata, non c'è una composizione omogenea, l'unica costante è la presenza di silice come componente maggioritario nelle frazioni comprese fra 125 e 500  $\mu\text{m}$  (Figura 42).



**Figura 42 Distribuzione percentuale degli ossidi di Ca, Si e Al nelle diverse frazioni granulometriche**

La migliore affinità si individua nella composizione chimica relativa tra la frazione 75-125 μm (quella più abbondante) della sabbia SW e l'omologa frazione granulometrica selezionata dalle sabbie di Marina Romea. Il contenuto percentuale di ossido di ferro è molto simile solo in questa frazione, mentre nelle altre sabbie il contenuto non è mai più del 5%. Questo può essere spiegato in primo luogo per la provenienza di questi materiali: entrambi sono sabbie marine e sono posizionate in aree a non più di 10 Km di distanza; in secondo luogo la frazione fine è quella maggiormente influenzata dal moto ondoso e viene coinvolta nel fenomeno dell'erosione delle spiagge, inoltre, l'effetto delle maree induce il deposito proprio di questa frazione all'interno dei canali del porto.

Tra gli altri elementi presenti in tracce, figura la presenza di NaCl, che anche se non riportato in tabella è stato trovato soprattutto nelle sabbie marine (SW e Marina Romea). La presenza di questi sali è un ostacolo per il riutilizzo della sabbia per la produzione di calcestruzzo, in quanto il cloro è corrosivo nei confronti delle armature (incompatibilità con la produzione di calcestruzzo per cemento armato). La presenza

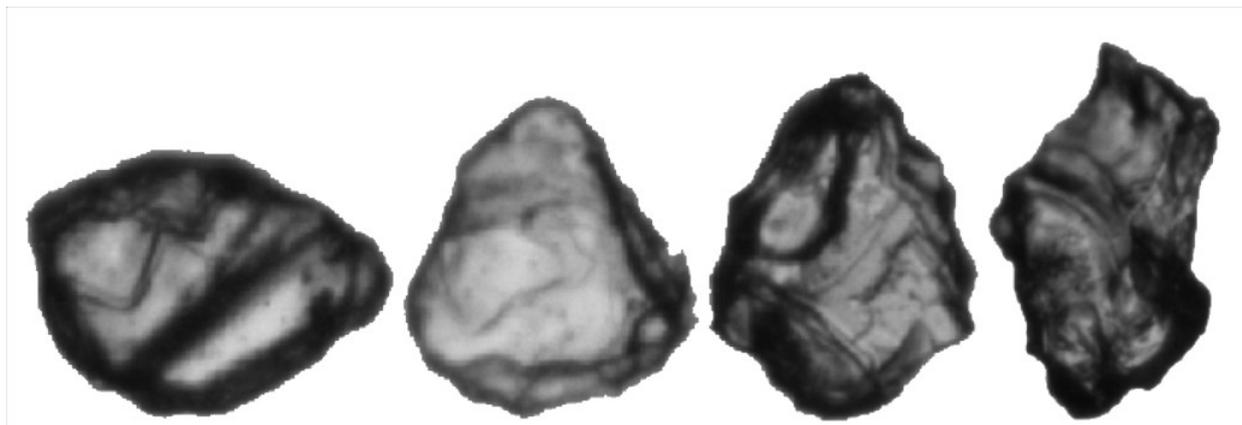
di sodio e potassio, inoltre, se abbinata alla presenza di silice amorfa, provoca la reazione alcali-silice (Alkali-Silica Reaction o ASR) che a causa dell'espansione del gel di silicato di calcio idrato prodotto, porta a problemi strutturali nel calcestruzzo, che può arrivare a rompersi.

Per riutilizzare il materiale in questo ambito è quindi necessario un lavaggio più efficace al fine di rimuovere le componenti che non consentono quel tipo di riutilizzo. Tale trattamento è opportuno anche per eliminare completamente la frazione più fine, che, se presente negli inerti per calcestruzzo, va a ridurre le caratteristiche di resistenza meccanica del materiale finito, a causa dei problemi di adesività fra cemento e sabbia provocati dalla presenza di particelle molto fini.

L'analisi, come atteso, non ha rilevato metalli pesanti in quanto la loro concentrazione risulta inferiore ai limiti di rivelabilità della tecnica utilizzata.

### 4.4.3 Analisi morfologica

Il Morphologi 3G è uno strumento innovativo che permette di valutare la morfologia delle particelle tramite un riscontro visivo, in quanto è in grado di fotografare ogni particella e determinarne automaticamente dalle immagini i parametri di forma per la caratterizzazione morfologica. (Figura 43)

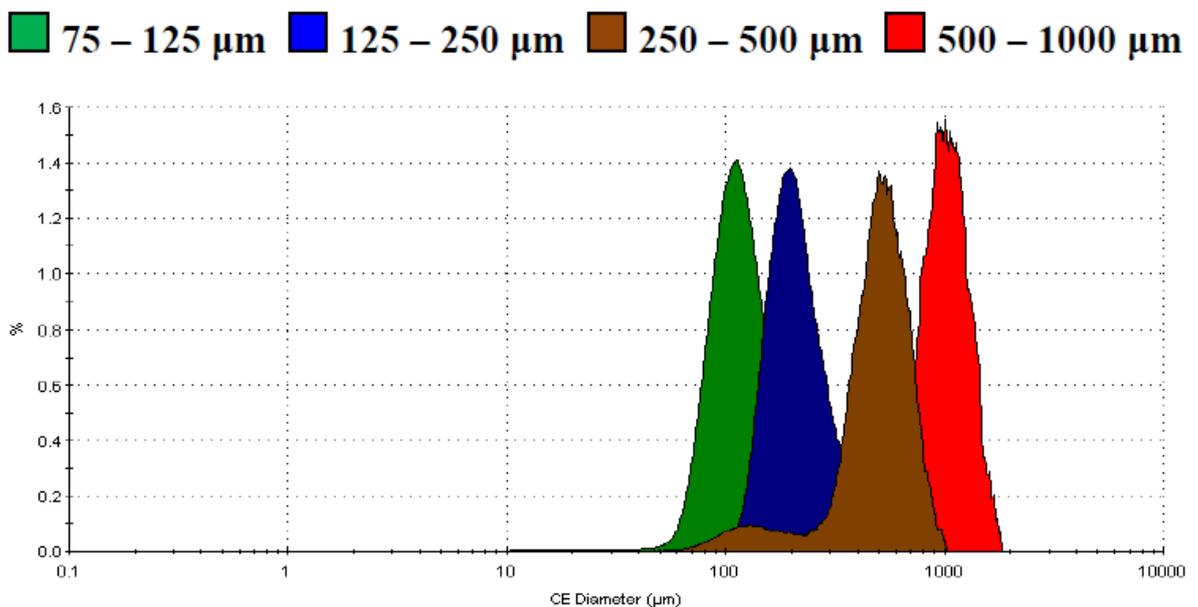


**Figura 43 Immagini di particelle ottenute tramite il Morphologi, frazione 75-125 µm**

Per le misure si è scelto di utilizzare una luce diascopica, in modo da ottenere un maggior contrasto e quindi definire meglio i bordi delle particelle. Per questo le immagini restituite dallo strumento si presentano prive di colore, come si può vedere

in Figura 43. Le particelle non si presentano totalmente nere, ma in scala di grigio, perché essendo prevalentemente silicee, e molto piccole, sono in parte trasparenti alla luce.

Lo studio morfologico si è incentrato, in primo luogo, nel valutare se la separazione di tipo fisico effettuata fosse efficace. Con il Morphologi si è compiuta un'analisi granulometrica di tipo ottico in cui si è calcolato il diametro equivalente della particella dalle immagini raccolte dallo strumento. Da questa misura si deduce che lo strumento è in grado di distinguere all'interno di una stessa frazione particelle che non appartengono al taglio effettuato con i setacci e quindi riesce a fornire una stima più realistica della distribuzione granulometrica, come mostrato in Figura 44



**Figura 44 Confronto fra le diverse frazioni del campione "Sabbia Porto di Ra"**

La separazione con i setacci non è sempre rappresentativa poiché particelle molto allungate possono passare da un vaglio all'altro tramite la loro dimensione minore.

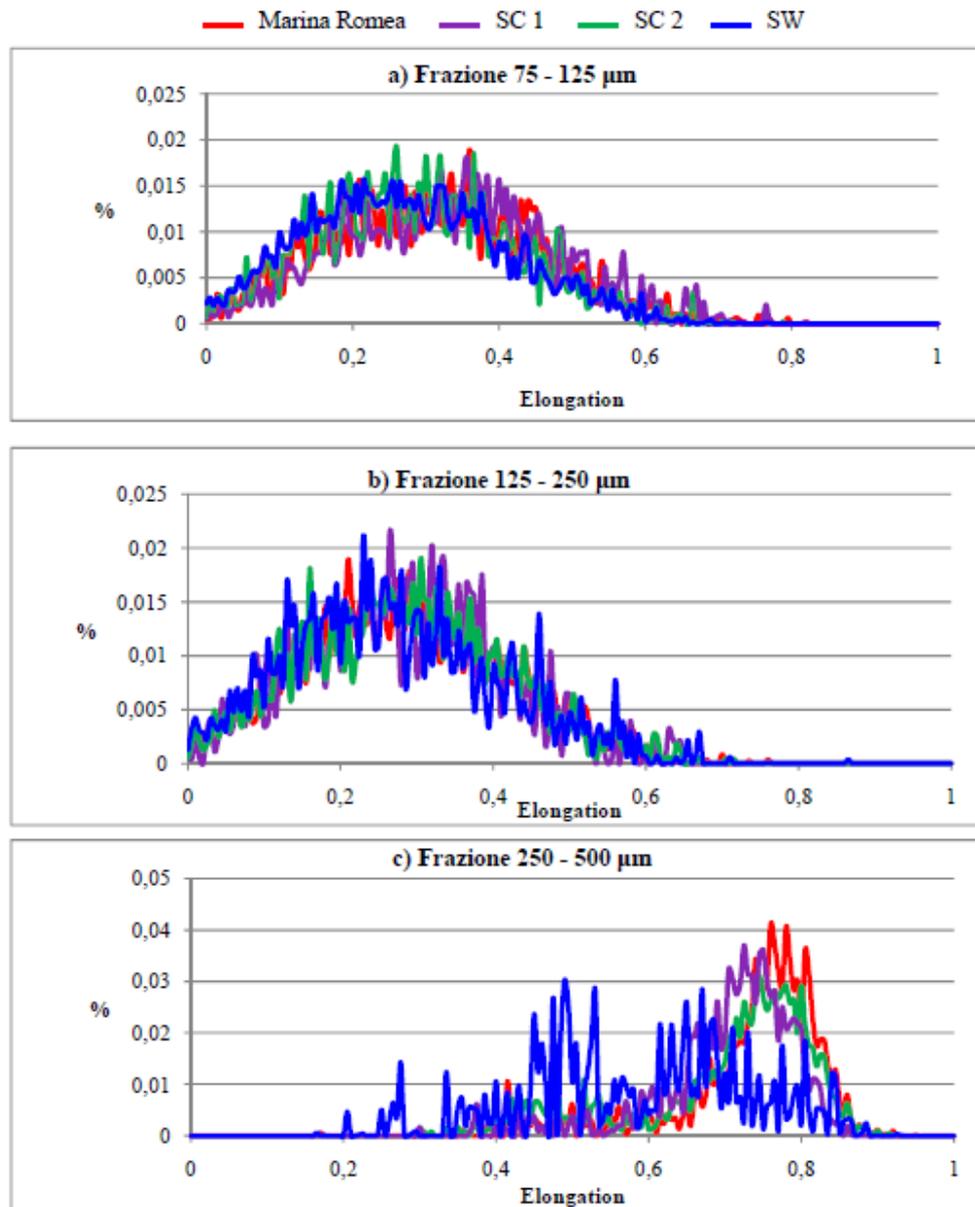
La Figura 44 mostra curve di distribuzione granulometrica che si sovrappongono, in ragione del fatto che una particella affusolata ha un diametro equivalente maggiore rispetto ad una particella circolare passante per la stessa maglia.

Per valutare le differenze morfologiche fra le diverse frazioni granulometriche dei campioni presi in esame si sono scelti come parametri caratterizzanti l'elongation e la

circularity che esprimono rispettivamente il rapporto tra la larghezza e la lunghezza della particella, ed il grado di circolarità.

### **4.4.3.1** Elongation

I grafici (Figura 45 a,b,c) sono curve di frequenza dei valori costruiti normalizzando per il volume delle particelle. Questo metodo è efficace, dal momento che permette di rendere minimi i contributi dovuti al particolato più fine che, come visto anche in Figura 44, può essere abbondante, anche se non appartiene alla categoria di particelle selezionate meccanicamente durante la setacciatura. Questo è dovuto al fatto che particelle di piccola dimensione possono rimanere adese a quelle con dimensioni maggiori, e quindi non essere separate totalmente durante la vagliatura.



**Figura 45** Distribuzione dell'elongation in volume nei vari campioni

Dai questi grafici, si nota che l'andamento delle frazioni 75 – 125 µm e 125 – 250 µm è molto più simile nei diversi campioni, rispetto alla frazione 250 – 500 µm, in cui le singole distribuzioni sono meglio riconoscibili. Le frazioni più fini mostrano valori di elongation attorno a 0,3, il che indica particelle poco allungate. Diverso il dato ottenuto per le particelle più grossolane, le quali mostrano forme più allungate.

Al fine di parametrizzare le differenze tra le diverse curve si è optato per la misura della sovrapposibilità delle aree. Tale valore è stato calcolato come percentuale di area

#### 4 Caratterizzazione sabbie

sovrapposta (AS %). Nel caso delle curve di frequenza normalizzate per il volume l'area sottesa vale 1:

$$AS (Volume) = 1 - \frac{(Area\ sabbia\ 1 - Area\ sabbia\ 2)}{2 \cdot Area}$$

In particolare, quando il confronto vale uno, le due curve prese in esame presentano perfetta sovrapposibilità e la distribuzione del parametro in esame è omogeneo tra i due campioni, al contrario quando ci si avvicina a zero le differenze si accentuano.

**Tabella 22 Area Sovrapposta**

**Frazione 75 – 125 µm**

Elongation (Vol.)	Romea	SC 1	SC 2	SW
<b>Romea</b>	1,00	0,846	0,841	0,844
<b>SC 1</b>	0,846	1,00	0,826	0,851
<b>SC 2</b>	0,841	0,826	1,00	0,870
<b>SW</b>	0,844	0,851	0,870	1,00

**Frazione 125 – 250 µm**

Elongation (Vol.)	Romea	SC 1	SC 2	SW
<b>Romea</b>	1,00	0,844	0,872	0,852
<b>SC 1</b>	0,844	1,00	0,842	0,826
<b>SC 2</b>	0,872	0,842	1,00	0,825
<b>SW</b>	0,852	0,826	0,825	1,00

**Frazione 250 – 500 µm**

Elongation (Vol.)	Romea	SC 1	SC 2	SW
<b>Romea</b>	1,00	0,864	0,822	0,640
<b>SC 1</b>	0,864	1,00	0,835	0,654
<b>SC 2</b>	0,822	0,835	1,00	0,637
<b>SW</b>	0,640	0,654	0,637	1,00

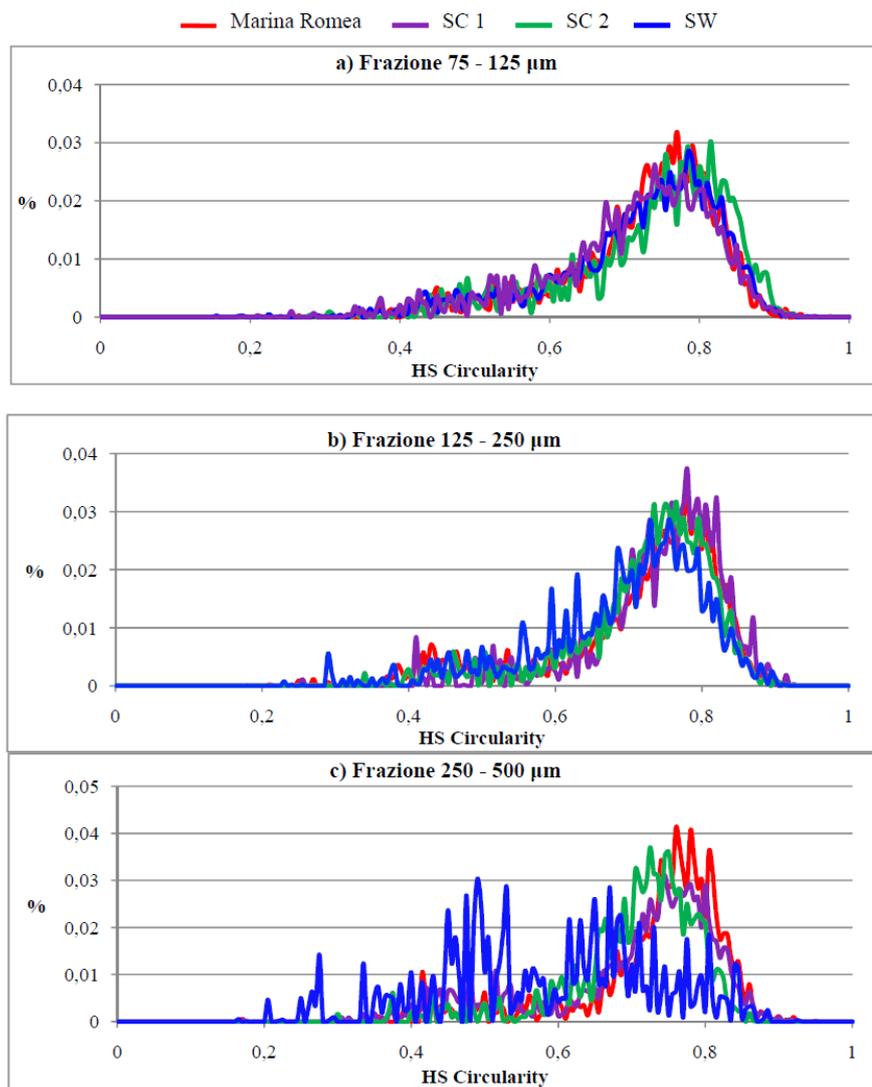
L'introduzione di questo parametro permette un confronto più immediato delle curve (Tabella 22). Si conferma che le frazioni fini sono piuttosto omogenee in tutte le sabbie con percentuali di sovrapposizione superiori all'80%. La frazione 250-500 è diversa per le sabbie ottenute dal soil washing rispetto le altre (AS < 65%) con una minor allungamento.

#### ***4.4.3.2 Hs circularity***

La circolarità delle particelle è un parametro ritenuto molto significativo, che indica l'irregolarità della superficie di una particella.

Ad esempio nella preparazione di malte se l'inerte che viene aggiunto è di forma irregolare, si avrà maggiore resistenza una volta in opera, rispetto ad una malta costituita da un inerte perfettamente sferico, questo perché le irregolarità migliorano l'adesione fra i diversi materiali.

Anche nel caso di una spiaggia conoscere il valore di tale parametro è importante dato che l'irregolarità delle particelle potrebbe influenzare la capacità di adesione di film organici o di adesione di particelle colloidali (argille) che ne modificano l'interazione con il biota.



**Figura 46 Distribuzione percentuale della circularity in volume nei vari campioni**

Come per l'allungamento, anche la circolarità mostra un andamento simile per le prime due frazione che sono regolari (Figura 46 a,b).

La frazione più grossolana (Figura 46 c) invece, è maggiormente irregolare nelle sabbie da soil washing, le quali mostrano basse percentuali di sovrapposizione con le altre sabbie analizzate (AS < 65%) (Tabella 23).

**Tabella 23 Area Sovrapposta diverse frazioni**

75-125

Circularity (Vol.)	Romea	SC 1	SC 2	SW
<b>Romea</b>	1,000	0,861	0,812	0,890
<b>SC 1</b>	0,861	1,000	0,803	0,885
<b>SC 2</b>	0,812	0,803	1,000	0,852
<b>SW</b>	0,890	0,885	0,852	1,000

125-250

Circularity (Vol.)	Romea	SC 1	SC 2	SW
<b>Romea</b>	1,000	0,847	0,862	0,796
<b>SC 1</b>	0,847	1,000	0,831	0,763
<b>SC 2</b>	0,862	0,831	1,000	0,870
<b>SW</b>	0,796	0,763	0,870	1,000

250-500

Circularity (Vol.)	Romea	SC 1	SC 2	SW
<b>Romea</b>	1,000	0,864	0,822	0,640
<b>SC 1</b>	0,864	1,000	0,835	0,654
<b>SC 2</b>	0,822	0,835	1,000	0,637
<b>SW</b>	0,835	0,654	0,637	1,000

#### 4.5 Risultati analisi

La separazione granulometrica dei diversi campioni ha rivelato che la sabbia ottenuta dal trattamento di soil washing del porto canale di Ravenna presenta una grande percentuale di sabbie fini (92%: frazione 75 – 125  $\mu\text{m}$  + 125 – 250  $\mu\text{m}$ ). In ragione di un possibile riutilizzo questa caratteristica ne determina un forte limite.

La natura chimica delle sabbie, definita tramite analisi XRF, identifica tre componenti principali in tutti campioni: minerali calcarei (probabilmente in gran parte carbonati), silicei e alluminosilicati, presenti rispettivamente dal 9 al 40%, 33 – 69% e 8 – 13%. Le percentuali degli ossidi sono variabili, ma in genere la silice è il componente principale, mentre l'allumina quello minoritario.

Le sabbie SW mostrano per la frazione più grossolana una composizione molto differente che è messa in risalto anche dai dati di morfologia.

In conclusione la procedura utilizzata, ha dato un insieme di informazioni utili al fine di inquadrare le diverse frazioni granulometriche delle sabbie.

La distribuzione granulometrica è sicuramente un parametro fondamentale nel determinare possibili impieghi, ma come visto dallo studio degli altri parametri, abbiamo messo in risalto che stesse frazioni granulometriche possono presentare composizione chimica e parametri morfologici abbastanza diversi, tali da dover essere tenuti in considerazione se si vuole prevedere il comportamento del materiale nello scenario di riuso.

## 5 Sviluppo apparecchiatura per test di cessione

---

Al fine di poter applicare la metodologia di caratterizzazione dei sedimenti è necessario disporre delle adeguate apparecchiature, che mentre per la caratterizzazione di base coincidono con la normale dotazione di un laboratorio analitico, per i test di cessione è necessario utilizzare strumenti dedicati, ancora parzialmente non disponibili in commercio, e che quindi il laboratorio ha provveduto a sviluppare e mettere a punto.

In particolare è stato necessario costruire le apparecchiature necessarie ad effettuare il test di eluizione a percolazione a flusso ascendente in colonna UNI CEN TS 14405 [39] e il test di eluizione a pH controllato UNI CEN TS 14997 [40]

### 5.1 Test di cessione a flusso ascendente in colonna 14405

È stata sviluppata in laboratorio con materiale a basso costo la apparecchiatura necessaria ad eseguire questo tipo di test, consistente in una colonna di diametro 5 e altezza 30 cm, raccordata, tramite membrane filtranti, in testa e in coda a tubi, in coda provenienti dalla pompa peristaltica, responsabile di alimentare l'eluente proveniente da un serbatoio sottoposto a trappola a CO<sub>2</sub> costituita da soda lime, e in testa verso il recipiente di raccolta dell'eluato.

Sono state implementate 4 colonne che possono lavorare in parallelo, in modo da poter trattare 4 campioni contemporaneamente, o eseguire più repliche.

Le variabili di controllo di questo test sono costituite unicamente dalla velocità della pompa peristaltica, che è azionato da un motore passo-passo a controllo elettronico.

L'apparecchiatura sviluppata è mostrata nella seguente *Figura 47*



**Figura 47: Apparecchiatura per test di cessione a percolazione: A) trappola per CO<sub>2</sub> con Soda Lime; B) Serbatoio dell'eluente (Acqua ultrapura); C) pompa peristaltica a 4 canali D) elettronica per il controllo della pompa; E) Quattro Colonne contenenti i campioni, dotate in testa e in coda di filtri a membrana (0,45 µm); F) tubi di raccordo ai contenitori di raccolta eluato.**

I tubi di raccordo sono in PTFE, mentre quelli costituenti le colonne di eluizione sono in PVC. La scelta è stata motivata da ragioni di inerzia chimica e lavorabilità.

## 5.2 Automatizzazione test di cessione a pH controllato

Effettuando questo tipo di test si è verificato che la maggior parte dei materiali analizzati presentano un effetto tampone più o meno marcato, dovuto principalmente alla matrice suolo, che agisce a qualsiasi pH, in modo più evidente per i pH acidi.

L'effetto tamponante è dovuto agli equilibri solido-liquido che si instaurano durante il test di cessione. Questi equilibri hanno cinetiche abbastanza lente, e quindi gli effetti si manifestano per tutta la durata del test. Vista l'esigenza di mantenere il pH costante per tutte le 48 ore questo comporta la necessità di effettuare aggiunte di titolante durante

tutto il corso delle 48 ore. Tanto più spesso si riesce a controllare il pH, effettuando microaggiunte di titolante, minori sono le oscillazioni del pH dal valore di setpoint.

Queste considerazioni, uniti all'impossibilità di effettuare un controllo manuale per tutto la durata della prova hanno evidenziato i grandi vantaggi, e il notevole guadagno di tempo-operatore, effettuando la prova utilizzando una apparecchiatura automatizzata, che si occupasse di gestire il test per tutto il tempo necessario.

In particolare i vantaggi sono:

- numero di aggiunte molto alto

- volume per ogni aggiunta anche molto piccolo (capillare ad immersione)

- raccolta dati ed elaborazione automatica

### **5.3 Test di cessione a pH controllato.**

Lo sviluppo di questa apparecchiatura ha richiesto un notevole impegno in termini di tempo, finanze ed energie, ma è stato ritenuto fondamentale in quanto le specifiche del test non consentono una gestione manuale sufficientemente buona.

Come indicato dalla specifica tecnica il test prevede il controllo continuo del pH per 48 h, e le sospensioni solido liquido trattate necessitano di tempi lunghi per raggiungere l'equilibrio, e rilasciano in continuo specie pH alteranti, è quindi necessario correggere il pH per tutta la durata del test. Inoltre si è visto che tramite una valvola elettrocontrollata, è possibile effettuare aggiunte di piccole quantità di acido e di base in modo più ripetibile di quanto non sia possibile manualmente.

#### **5.3.1 Hardware**

Lo sviluppo ha riguardato sia la parte Hardware, mostrata di seguito, e dalla parte software, sviluppata in LabView, e descritta successivamente. Al termine dello sviluppo l'apparecchiatura è stata configurata nel modo seguente, mostrato in Figura 48.

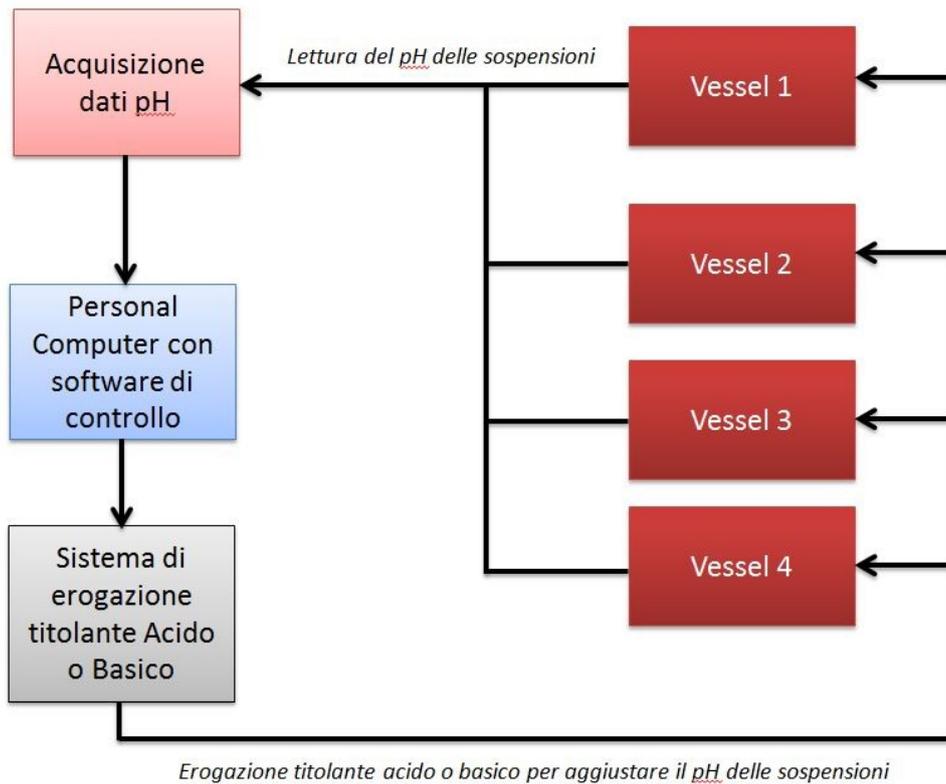


**Figura 48 apparecchiatura per test di cessione a pH Controllato.**

Si è scelto di alimentare il titolante (acido o base) tramite una pompa peristaltica che alimenta un'elettrovalvola a 6 vie, costituita da materiali resistenti agli acidi e le basi che si utilizzano ( $\text{HNO}_3$  5 M e NaOH 1-5 M).

La pompa rimane accesa per tutta la durata del test, e normalmente la valvola si trova in posizione 1, che viene ricircolata al serbatoio. Quando è necessario effettuare un'aggiunta in uno dei vessel numerati 1, 2, 3, 4, rispettivamente la valvola si sposta nella posizione corrispondente 2, 3, 6, 5; per il tempo necessario ad erogare il volume di titolante necessario. L'elettrovalvola è interfacciata al PC tramite protocollo seriale RS 232, in questo modo è possibile comandarla via software.

La pompa sempre accesa consente di avere la portata costante e consente omogeneità nelle aggiunte del titolante.



Le diverse posizioni della valvola sono collegate tramite tubi capillari ai vessel, e i capillari lavorano ad immersione, consentendo aggiunte anche molto piccole fino a 0,005 ml. Questo consente l'utilizzo di titolanti abbastanza concentrati (5 M) indipendentemente dalla capacità di neutralizzazione dei campioni, senza avere i problemi riguardanti l'aggiunta di eccessivi volumi di titolante, e quindi inficiare negativamente il rapporto L/S.

L'agitazione del sistema si è visto essere un parametro incisivo nella gestione del test, e quindi si è scelto, per avere un controllo adeguato, di utilizzare l'agitazione meccanica, tramite asta in PTFE.

La lettura del pH avviene tramite 4 elettrodi a vetro, specifici per condizioni difficili (solido-liquido, pH elevati) ciascuno dedicato ad un vessel.

Il valore di potenziale letto dall'elettrodo viene amplificato da schede elettroniche dedicate, che consentono di amplificare il segnale e compensare in base alla temperatura (gli elettrodi a vetro combinato sono dotati anche di termocoppia).

Le schede sono collegate ad un convertitore analogico digitale (DAQ) connesso via USB al PC, che quindi acquisisce i segnali degli elettrodi compensati per la temperatura.

I sistemi solido liquido che si hanno in questo tipo di test presentano in genere una capacità tamponante marcata, che tende a riportare il pH della sospensione al valore naturale per ciascun tipo di materiale, è quindi sufficiente utilizzare un titolante solo per ciascun test, acido se si sta eseguendo il test ad un pH inferiore a quello naturale, basico in caso contrario. Il sistema così configurato permette di eseguire in prima battuta tutti i test che necessitano titolante acido, quindi si svuota e si lava il sistema, e si cambia titolante per eseguire quelli a pH alcalino.

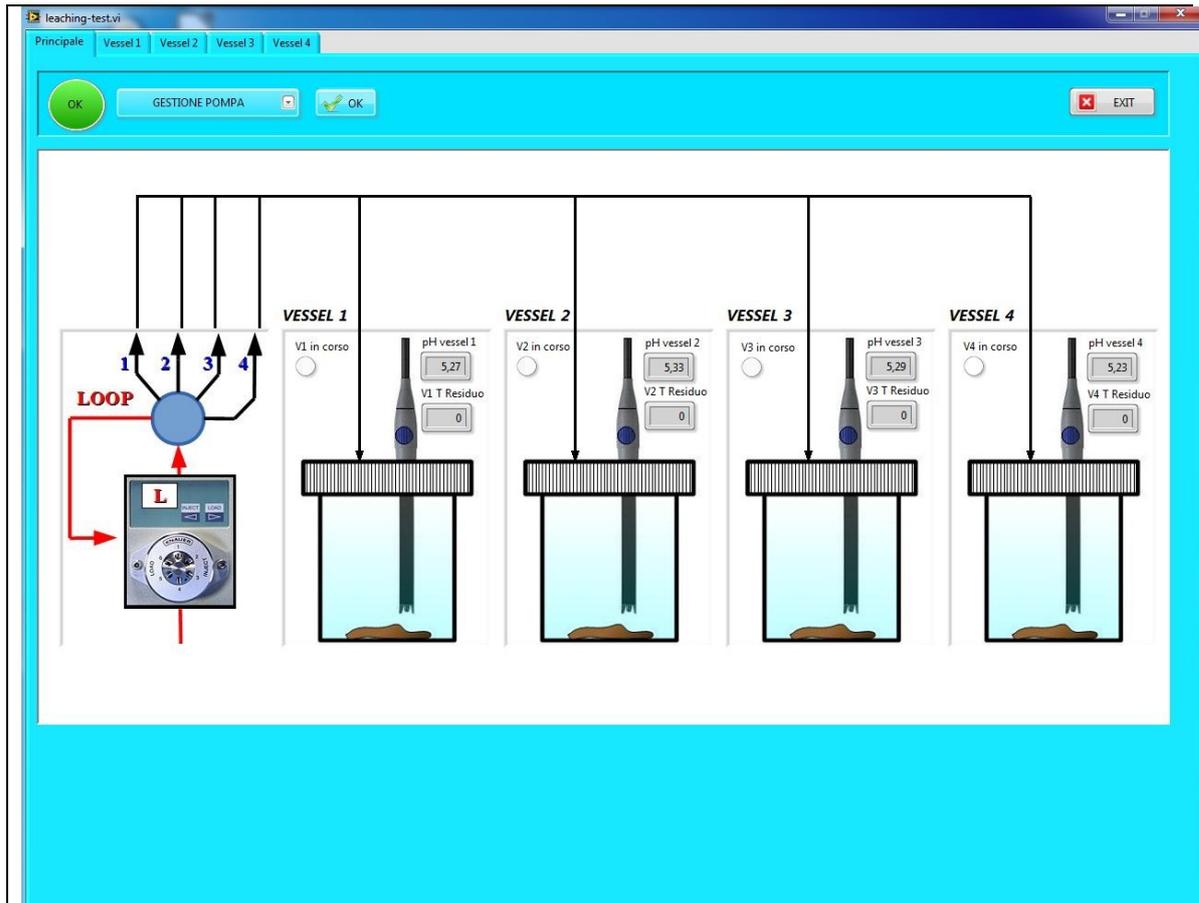
### 5.3.2 Software

Il software di controllo dell'apparecchiatura è stato sviluppato in LabView, che è un ambiente di programmazione grafico adatto al controllo e alla gestione di apparecchiature e strumenti, in quanto ha delle librerie predisposte per l'acquisizione e la generazione di segnali.

Questo ambiente di sviluppo permette la creazione di applicazioni partendo da zero, e quindi configurandole interamente come meglio si crede.

Si è creato quindi un programma principale, che esegue ad ogni avvio l'inizializzazione della strumentazione, e si occupa di gestire, in modo indipendente, l'esecuzione del test di cessione nei 4 vessel. Il sistema comprende 4 sottoprogrammi, ciascuno relativo ad uno dei vessel, in questo modo è possibile avviare o fermare uno dei 4 test senza influenzare l'esecuzione degli altri.

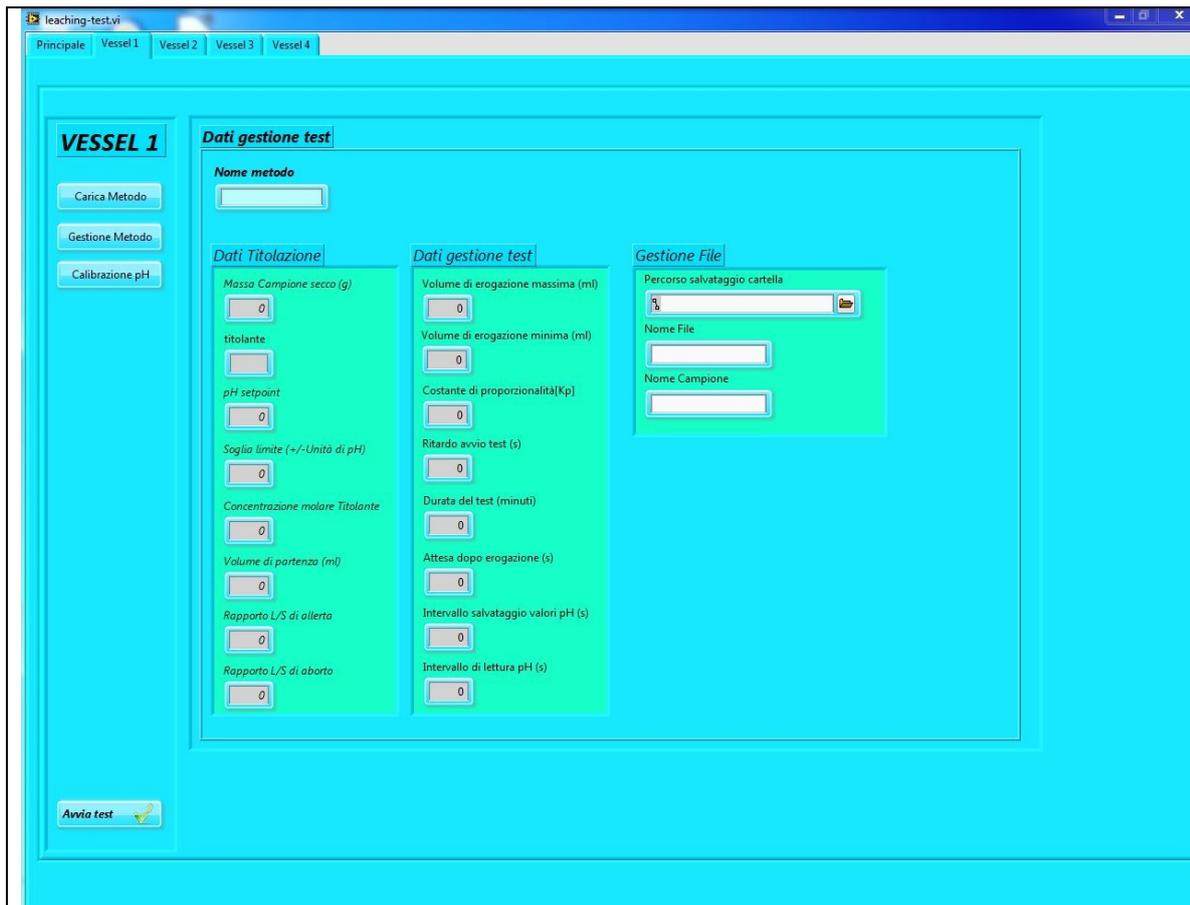
La schermata principale è mostrata in Figura 49, è possibile immediatamente avere un quadro d'insieme dei test in corso e richiamare le pagine relative ai singoli vessel.



**Figura 49 Schermata principale**

Nella pagina di gestione di ciascun vessel è possibile avviare il test, andando a richiamare metodi preimpostati o creandone di nuovi, come mostrato in Figura 50. La schermata richiama i valori di gestione del test, impostati nel metodo, e presenta la possibilità di inserire il nome del campione, del test, della cartella in cui verranno salvati i file relativi al test.

## 5 Sviluppo apparecchiatura per test di cessione



**Figura 50 Gestione vessel**

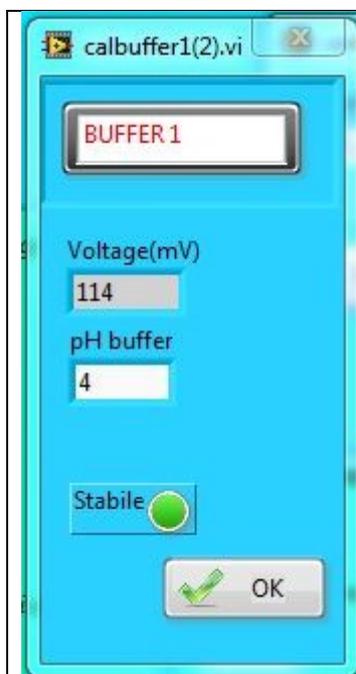
In questa schermata è possibile, oltre al gestire il metodo, e a caricarne uno già pronto per avviare la prova su questo vessel, anche alla calibrazione dell'elettrodo, che viene effettuata tramite il pulsante "calibrazione pH", che richiama un sottoprogramma dedicato, che apre il pop-up mostrato in Figura 51.



**Figura 51 Controllo calibrazione**

È mostrato il valore di pH letto, la pendenza della retta di taratura, ed è possibile scegliere se effettuare una nuova calibrazione o mantenere quella esistente.

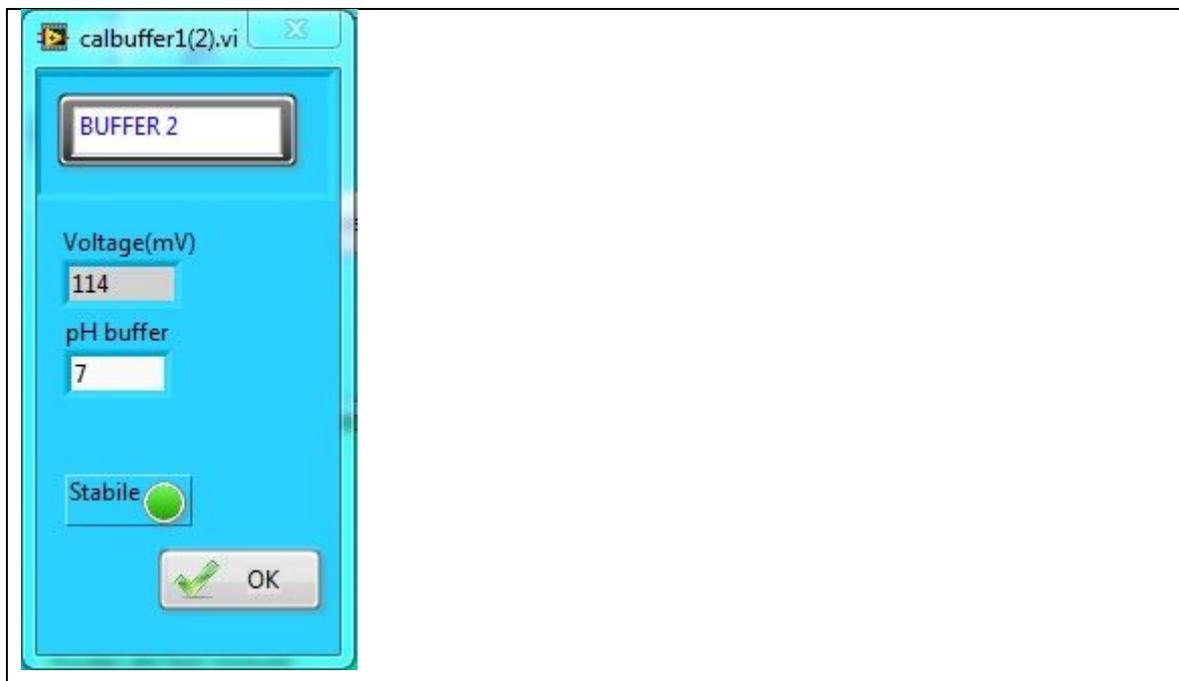
In questa schermata è possibile controllare, immergendo l'elettrodo in una soluzione tampone a pH noto, se il valore di pH è corretto oppure se è necessario effettuare la calibrazione. Nel caso in cui il valore non sia corretto si sceglie dal menu a tendina "valore non corretto effettuare calibrazione" e si entra nella modalità calibrazione:



**Figura 52 Calibrazione buffer 1**

## 5 Sviluppo apparecchiatura per test di cessione

Per ciascun tampone viene mostrato il potenziale letto, si inserisce il valore di pH, lo strumento da un feedback sulla stabilità del valore di potenziale, che viene quindi registrato al momento della pressione del tasto OK.



**Figura 53 Calibrazione buffer 2**

La schermata in Figura 53 mostra analogamente la acquisizione del valore di potenziale per il secondo tampone. È stata implementata la calibrazione per due punti, che si è ritenuto essere adeguata alle esigenze dell'applicazione.

Dalla schermata iniziale è possibile verificare la correttezza della calibrazione appena effettuata e quindi procedere con le analisi.

La parte relativa all'avvio dei test funziona sulla base di metodi, che vengono creati e messi a punto e successivamente utilizzati per ogni test.

Nella seguente Figura 54 è mostrata la maschera di gestione dei metodi

**Figura 54 Gestione metodo**

I parametri necessari al sistema, e che quindi l'utente deve fornire, per la corretta gestione della prova sono quelli mostrati nelle due schermate precedenti, e che di seguito saranno illustrati singolarmente alcuni di ovvio significato, altri meno.

**Massa campione secco:** La massa secca del campione oggetto di prova, necessaria nel calcolo di tutti i parametri relativi al rapporto Liquido/Solido.

**Titolante:** serve ad indicare al sistema se si sta utilizzando un titolante acido o basico, e quindi a determinare la logica di intervento di correzione del pH.

**pHSetpoint:** indica il pH di setpoint per il test, quello a cui il sistema deve portare il vessel.

**Soglia limite:** indica lo scostamento dal valore di Set point al quale il sistema interviene per riportare il pH al valore desiderato.

Concentrazione molare titolante: serve nei calcoli successivi sia per determinare quanto titolante aggiungere all'inizio della prova, sia per determinare l'ANC/BNC

Volume di partenza (ml): indica il volume di liquido presente nel vessel all'inizio della prova, è la somma dell'acqua aggiunta e di quella contenuta nel campione.

Rapporto L/S di allerta: indica un flag che si accende a segnalare un volume di titolante elevato, che quindi rischia di far sfiorare le specifiche richieste dal test.

Rapporto L/S di aborto: se viene raggiunto il test viene interrotto, in quanto il volume di titolante aggiunto è eccessivo, sarà necessario ripetere il test con un titolante più concentrato o effettuando una pre-titolazione.

Volume di erogazione massima: indica il volume massimo consentito per ogni singola erogazione, serve ad evitare singole aggiunte elevate, a seguito ad esempio di calcoli sovrastimati.

Volume di erogazione minima: indica il minimo volume per ciascuna aggiunta, determinato dal minimo tempo ragionevole di apertura della valvola.

Costante di proporzionalità  $K_p$ : è un parametro che serve a modulare l'intervento del sistema in modo più o meno incisivo, in pratica le aggiunte da effettuare vengono calcolate in base al pH in cui si trova il sistema ed al pH di set point, la costante  $K_p$  è quella per cui viene moltiplicato il valore calcolato per determinare il volume effettivamente aggiunto, in pratica una  $K_p$  pari a 0,5 andrà a dimezzare le aggiunte effettuare rispetto ad una  $K_p$  uguale a 1.

Ritardo avvio test: serve a settare il tempo di attesa prima dell'inizio del test, previsto dalla specifica.

Durata test indica la durata del periodo di controllo del pH

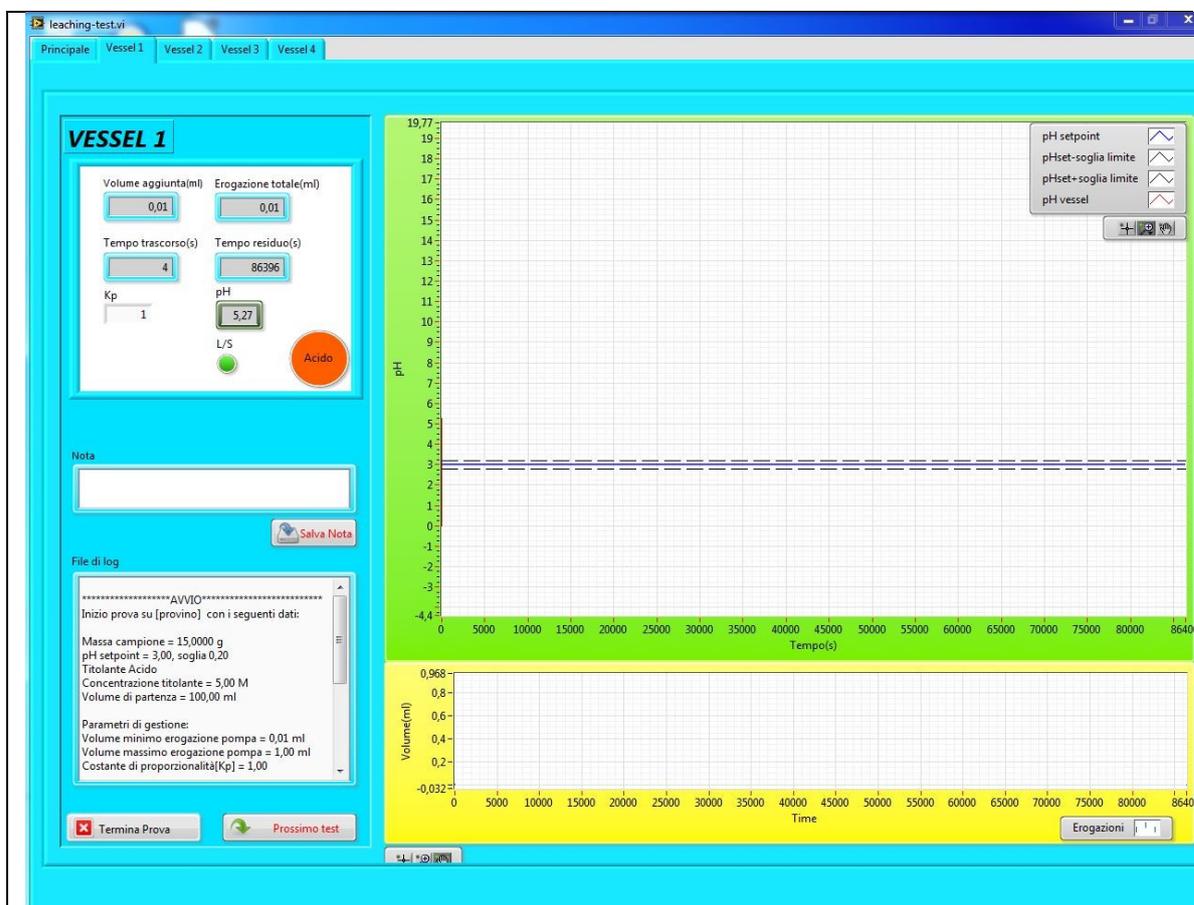
Attesa dopo erogazione: indica il tempo minimo che deve trascorrere fra un'aggiunta e quella successiva, per garantire l'omogeneizzazione del sistema ed evitare un eccessivo numero di aggiunte.

Intervallo salvataggio valori pH: indica la frequenza con la quale vengono registrati i valori di pH sui file di report

Intervallo lettura pH indica con che frequenza viene campionato il valore di potenziale dell'elettrodo, deve essere logicamente minore/uguale alla frequenza di salvataggio dei dati.

È inoltre presente una casella in cui è possibile inserire una breve descrizione del metodo.

Una volta effettuata la parte di preparazione del test questo viene avviato, e la schermata assume la conformazione mostrata nella seguente Figura 55.



**Figura 55 schermata monitoraggio test**

Nella quale sulla sinistra sono mostrati i parametri fondamentali per il monitoraggio del test, quali il volume di titolante dell'ultima aggiunta effettuata, il volume cumulativo di titolante aggiunto durante il test, il tempo trascorso dall'inizio del test e quello residuo prima del termine, la costante di proporzionalità utilizzata e il pH attuale. Inoltre sono presenti due led, il primo, verde o rosso, che indica se il rapporto Liquido/Solido è rispettato, ed il secondo, arancione o blu, indica il tipo di titolante utilizzato, se acido o basico.

La zona sottostante presenta una casella in cui l'operatore può inserire note e commenti o dati aggiuntivi, che verranno salvati nel file di report.

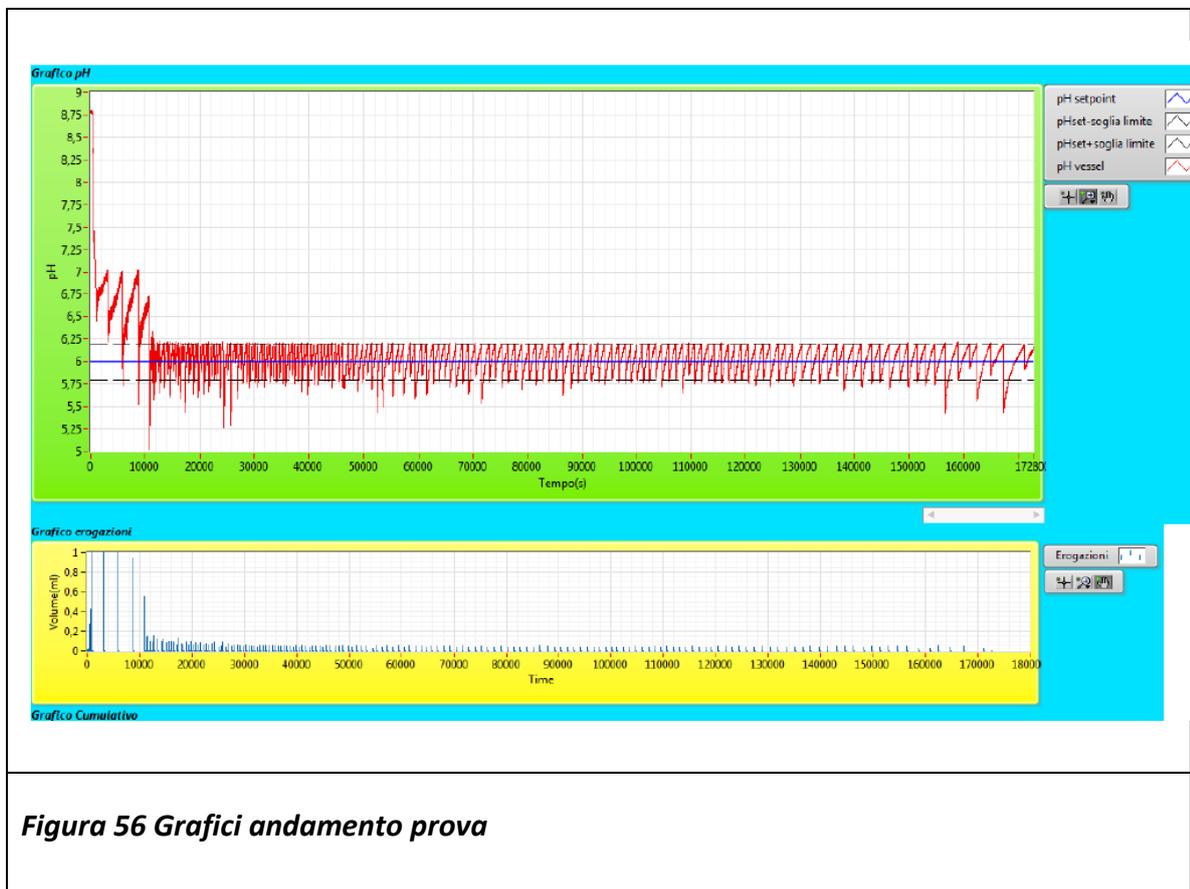
## 5 Sviluppo apparecchiatura per test di cessione

La finestra sottostante mostra il file testuale di output, che presenta i dati iniziali inseriti, e le note e i commenti che successivamente vengono aggiunti.

Questo serve ad avere un modo veloce per andare ad interpretare l'andamento del test una volta terminato.

La parte più importante della schermata è tuttavia costituita dai grafici presenti a destra, di cui quello in alto indica l'andamento del pH nel vessel, in rosso, e il pH di set point, o pH obiettivo, comprensivo delle soglie di intervento, che indicano il range in cui è auspicabile che il pH del vessel rimanga durante tutto l'andamento della prova, successivamente alla fase iniziale.

Il grafico sottostante mostra le aggiunte che sono state effettuate,



**Figura 56 Grafici andamento prova**

In particolare nella Figura 56 relativa ad una prova sono riscontrabili alcuni andamenti significativi: nella prima parte vengono effettuate aggiunte successivamente maggiori, man mano che progressivamente il sistema effettua aggiunte più grandi perché il pH non raggiunge il valore voluto, questo si nota in grazie alle barrette progressivamente maggiori nel grafico delle aggiunte vicino al tempo 0. Quindi si ha una fase in cui le

aggiunte sono al massimo volume possibile, in base a quanto impostato nella metodica (1 ml).

Si nota inoltre che la soglia di intervento, nella prima parte del test, è impostata ad 1 unità di pH, questo per diradare le aggiunte e farle più consistenti. In questa fase le aggiunte cominciano a ridursi di volume, via via che il potere tamponante del sistema viene titolato, e quindi che le variazioni di pH dovute alle aggiunte sono progressivamente più elevate, e la tendenza del sistema a tornare al pH naturale è più blanda.

Quindi si nota il passaggio alla fase di gestione, in cui la soglia di intervento passa a quella impostata dall'utente (0,2 unità di pH), in corrispondenza della quale si ha una riduzione del volume delle aggiunte, grazie al sistema proporzionale che confronta lo spostamento del pH dal valore al quale si è intervenuti con lo spostamento obiettivo

---

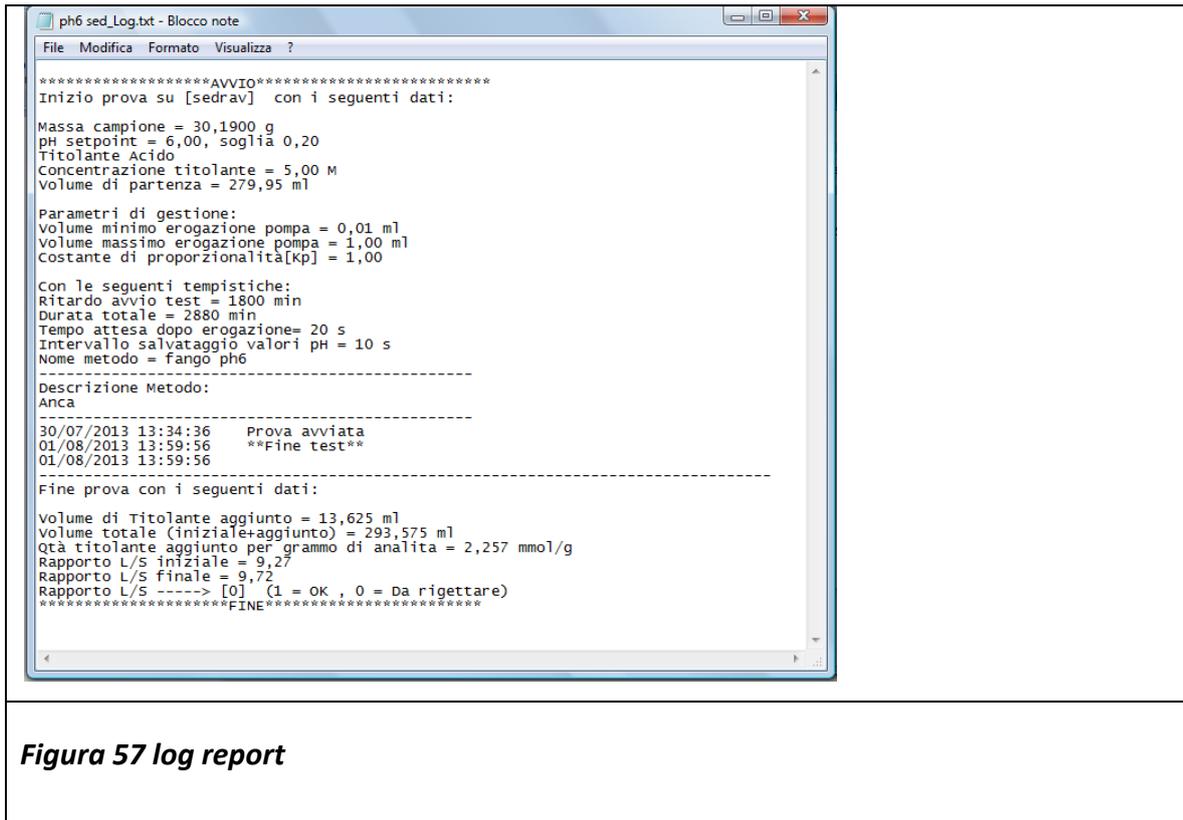
Successivamente il test procede nei binari indicati dai valori più e meno soglia rispetto al pH di set point, e si nota il progressivo ridursi e diradarsi delle aggiunte, a causa del progressivo esaurirsi della capacità tamponante.

### **5.3.3 Output dati**

Il sistema è stato pensato per fornire in output tutti i dati necessari a qualunque elaborazione successiva, quindi automaticamente alla fine del test viene creato un pacchetto di file contenenti tutte le informazioni necessarie:

In primo luogo si ha un file di testo, indicato precedentemente e mostrato nella seguente Figura 57.

## 5 Sviluppo apparecchiatura per test di cessione



**Figura 57 log report**

Esso contiene tutti i dati inseriti in input prima dell'avvio della prova, e quelli raccolti al termine, nonché le note eventualmente inserite, ciascuna provvista di timestamp.

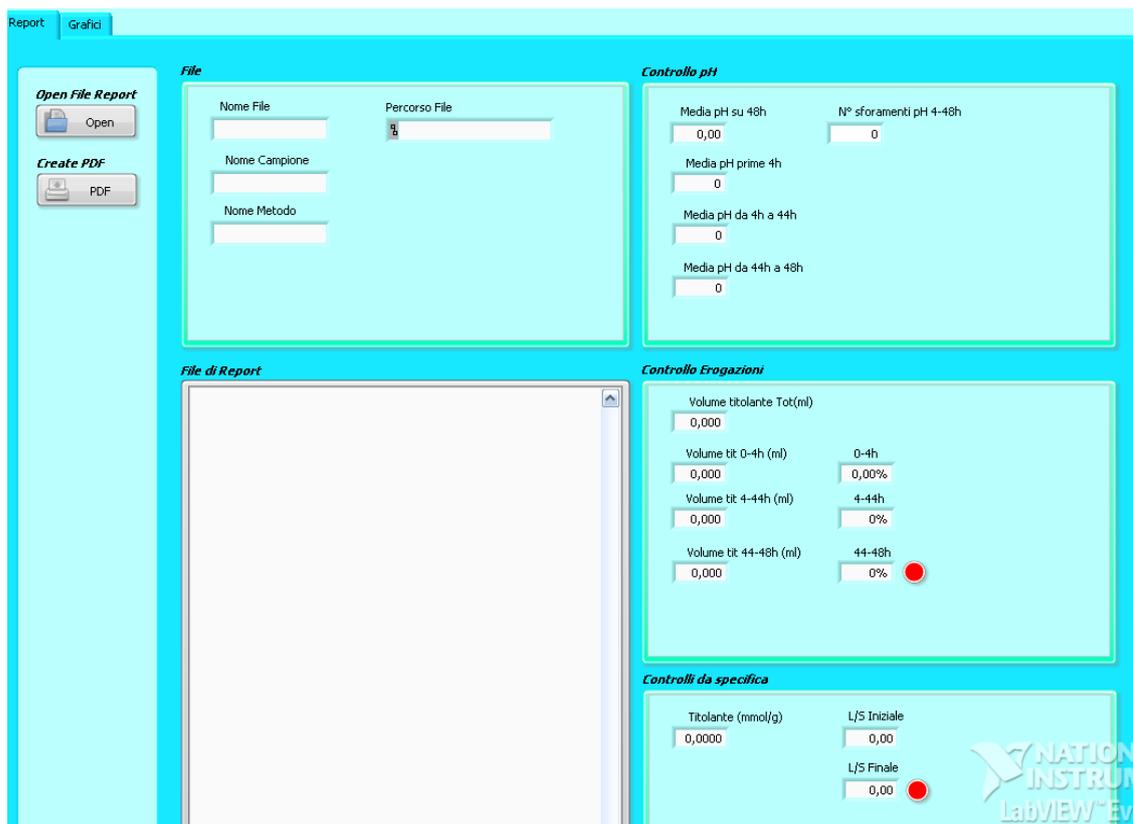
Quindi si hanno due file Excel, utili per ricostruire i grafici mostrati nelle pagine precedenti.

Il primo conserva tutti i valori di pH, campionati alla frequenza indicata nel metodo, e quindi presenta una riga relativa a ciascuna lettura, e la colonna A con il tempo in secondi, a partire dall'inizio del test, a cui è stata effettuata la lettura, e la colonna B che contiene il valore di pH misurato.

Il secondo contiene i dati relativi alle aggiunte di titolante effettuate. In ogni riga sono presenti i dati relativi ad una specifica aggiunta, nella colonna A il tempo in secondi al quale l'aggiunta è stata effettuata, nella colonna B il pH misurato, e nella colonna C il volume dell'aggiunta effettuata, in questo modo si ha accesso a tutti i dati numerici mostrati nei grafici, ed è possibile effettuare in modo agevole qualunque elaborazione successiva.

### 5.3.4 Elaborazione Dati

Per avere una gestione dei dati più efficiente e immediata è stato creato un ulteriore file di output, costituito da un archivio di dati, viene importato da un'applicazione creata ad hoc in labview, che si occupa in modo automatico di effettuare i test della specifica tecnica riguardo al test, in modo da valutare in modo immediato se i dati ottenuti rispettano i parametri della specifica tecnica.



**Figura 58 elaborazione dati 1**

Questa utility si compone di tre parti, la prima, mostrata in Figura 58 mostra la schermata iniziale, dalla quale è possibile caricare i dati relativi ad un test effettuato (Figura 59), quindi i dati vengono automaticamente analizzati, secondo quanto richiesto dalla specifica tecnica 14997.

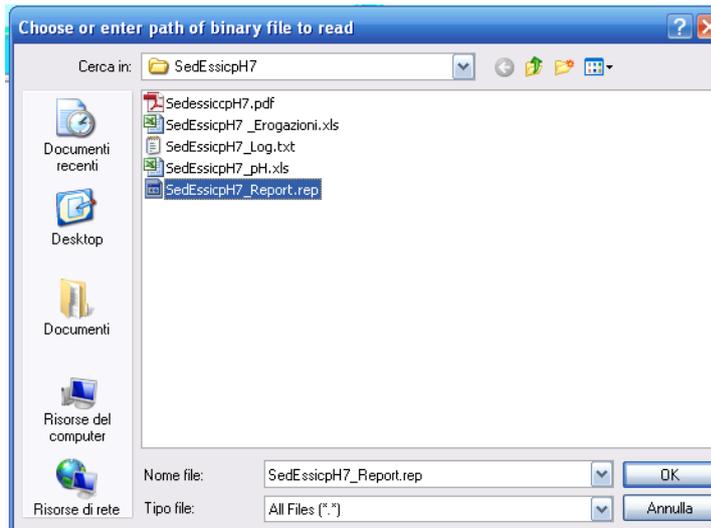


Figura 59 Caricamento dati

Nella seguente Figura 60 è mostrato come cambia la schermata con i dati elaborati

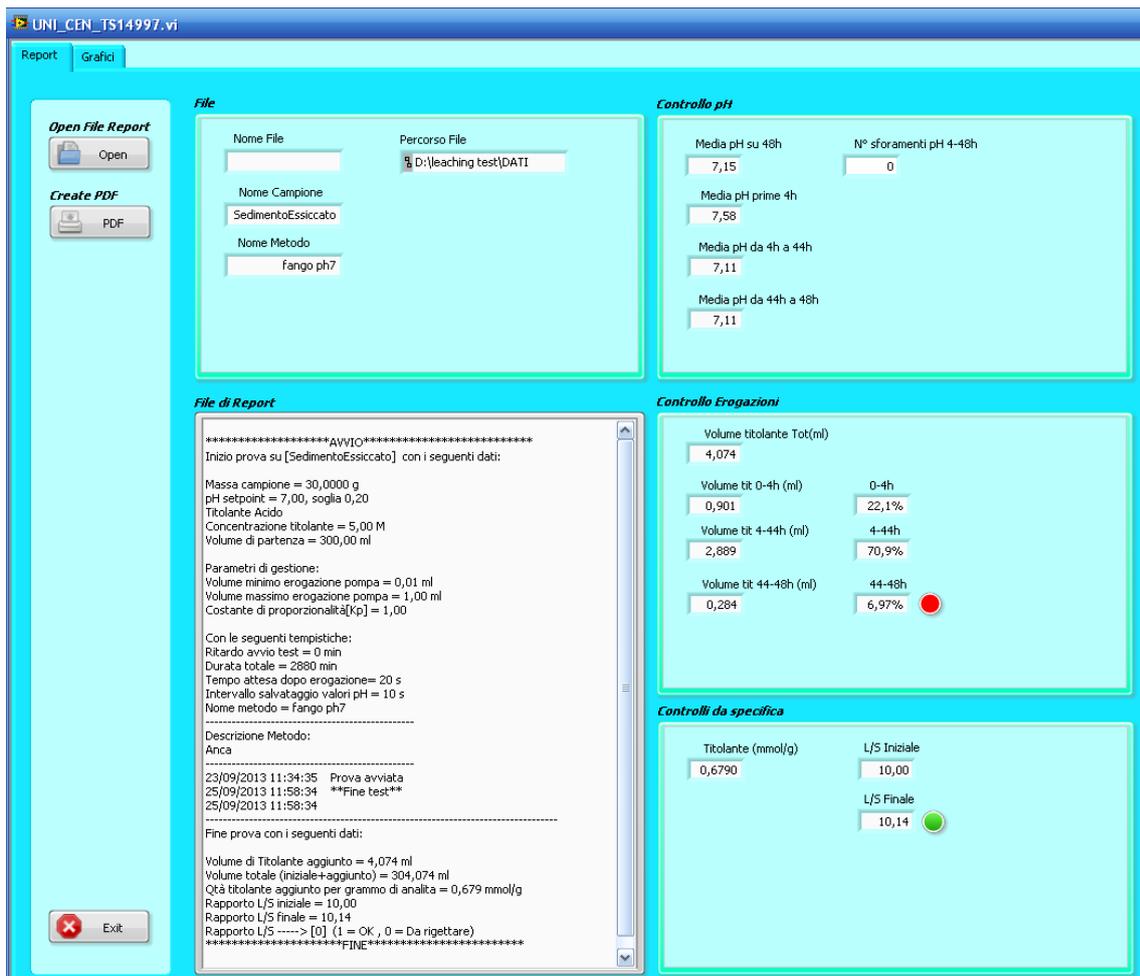
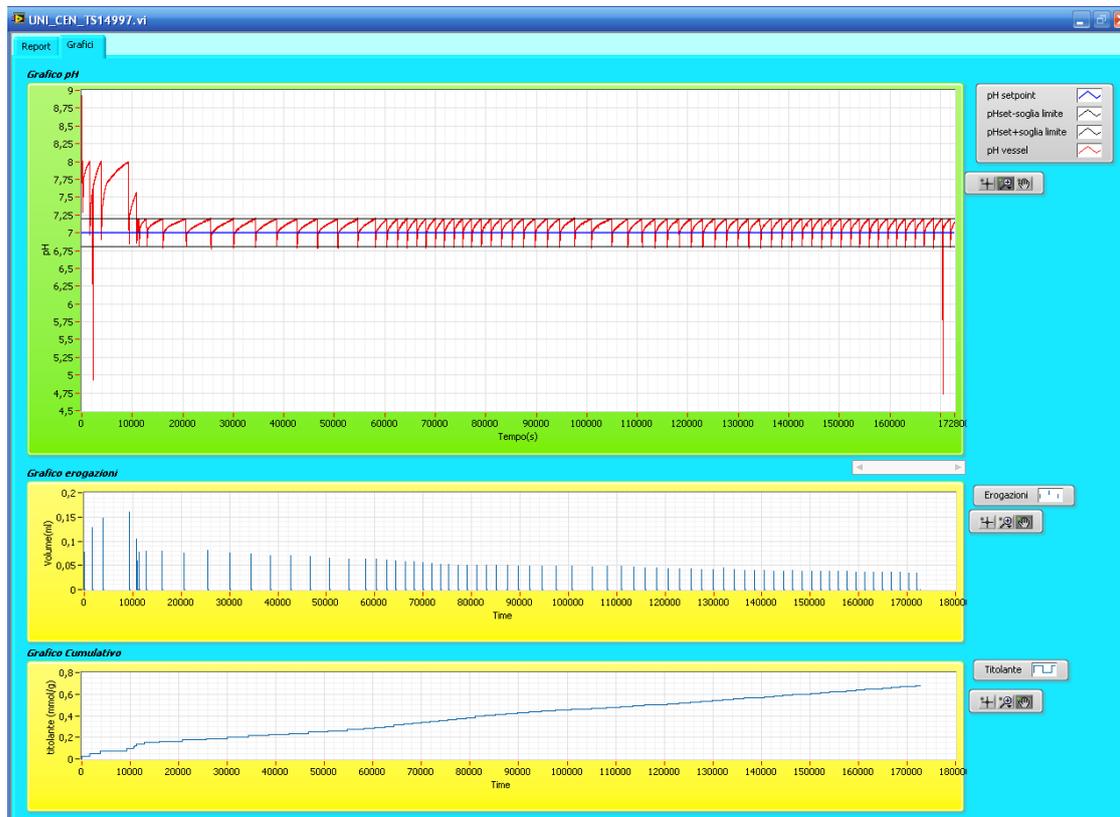


Figura 60 controllo dati elaborati

Sono presenti cinque sezioni, in senso orario la prima è relativa ai dati identificativi del campione e della prova, la seconda riassume l'andamento del pH nel corso della prova, con eventuali sforamenti rispetto ai valori soglia, la terza riguarda le aggiunte di titolante, con indicazioni riguardo l'avvenuto raggiungimento della stabilità, calcolata in base alla quantità di titolante necessaria nell'ultima parte della prova rispetto al totale, la quarta individua il superamento o meno della prova per quanto riguarda i volumi totali, con il calcolo dei rapporti Liquido/Solido, infine, l'ultima parte visualizza il file di log della prova.



**Figura 61 Grafici test**

La seconda scheda mostra i grafici relativi alla prova, come mostrato in Figura 61, rispettivamente si tratta del grafico pH/tempo in alto, erogazioni/tempo al centro e ANC (o BNC)/tempo in basso.

## 5 Sviluppo apparecchiatura per test di cessione

```
*****AVVIO*****
Inizio prova su [SedimentoEssiccato] con i seguenti dati:
Massa campione = 30,0000 g
pH setpoint = 7,00, soglia 0,20
Titolante Acido
Concentrazione titolante = 5,00 M
Volume di partenza = 300,00 ml

Parametri di gestione:
Volume minimo erogazione pompa = 0,01 ml
Volume massimo erogazione pompa = 1,00 ml
Costante di proporzionalità[Kp] = 1,00

Con le seguenti tempistiche:
Ritardo avvio test = 0 min
Durata totale = 2880 min
Tempo attesa dopo erogazione= 20 s
Intervallo salvataggio valori pH = 10 s
Nome metodo = fango ph7

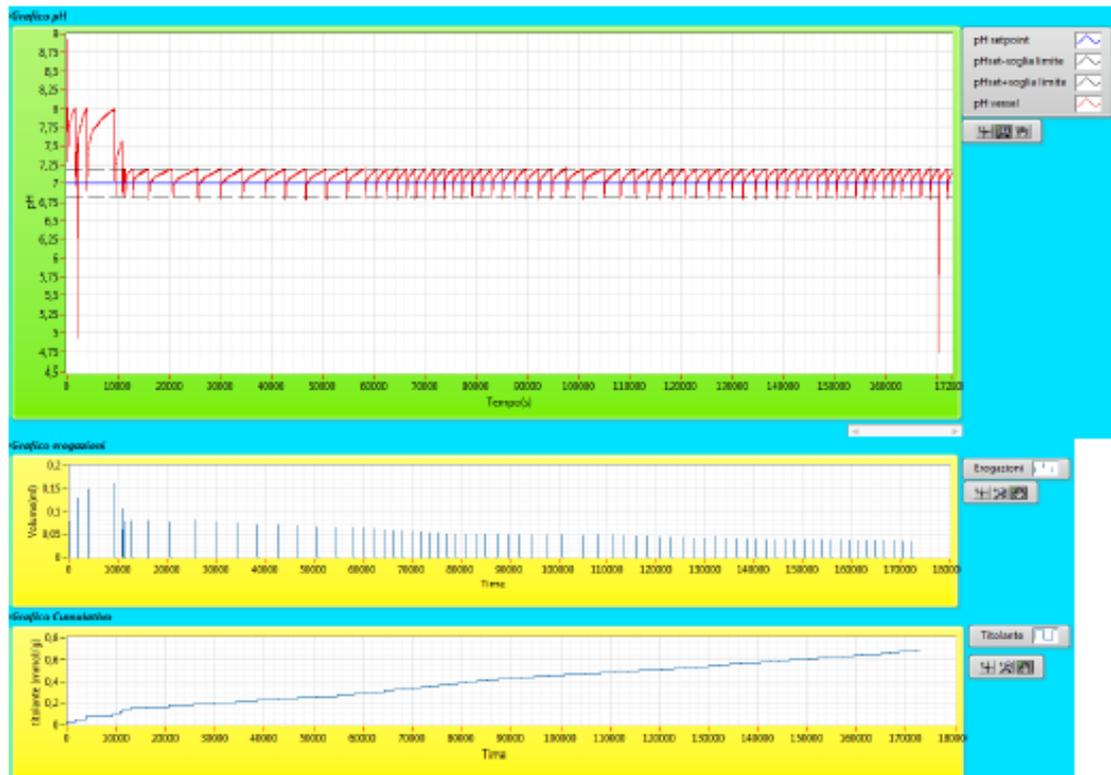
-----
Descrizione Metodo:
Anca
-----
23/09/2013 11:34:35 Prova avviata
25/09/2013 11:58:34 **Fine test**
25/09/2013 11:58:34
-----
Fine prova con i seguenti dati:

Volume di Titolante aggiunto = 4,074 ml
Volume totale (iniziale+aggiunto) = 304,074 ml
Quà titolante aggiunto per grammo di analita = 0,679 mmol/g
Rapporto L/S iniziale = 10,00
Rapporto L/S finale = 10,14
Rapporto L/S ----> [0] (1 = OK , 0 = Da rigettare)
*****FINE*****

*****CONTROLLI pH*****
Media pH su 48h = 7,15
Media pH prime 4h = 7,58
Media pH da 4h a 44h = 7,11
Media pH da 44h a 48h = 7,11
Numero sfioramenti pH da 4h a 48h = 0

*****CONTROLLI EROGAZIONI*****
Volume Titolante aggiunto Tot(ml) = 4,074
Volume Titolante 0-4h(ml) = 0,901
Volume Titolante 4-44h(ml) = 2,889
Volume Titolante 44-48h(ml) = 0,284
Titolante 0-4h = 22,12 %
Titolante 4-44h = 70,91%
Titolante 44-48h = 6,97%
Titolante ok ? = [FALSE]

*****CONTROLLI DA SPECIFICA*****
Titolante aggiunto tot (mmol/g) =0,679
Rapporto L/S Iniziale =10,0
Rapporto L/S Finale =10,1
Rapporto L/S Finale ok? = [TRUE]
```



**Figura 62 Generazione PDF**

Infine l'ultima parte, che si attiva cliccando il pulsante 'Crea PDF' genera il file mostrato nella Figura 62 contenente il file di log e i tre grafici, organizzato per essere contenuto in una pagina e quindi, se necessario, stampato e archiviato.

#### **5.4 Relazioni tra le previsioni di laboratorio ed effettivi dati in campo**

Occorre effettuare un'interpretazione dei risultati dei test per valutare il rilascio effettivo in campo, in cui si possono verificare condizioni piuttosto diverse rispetto a quelle con cui si opera in laboratorio e in cui si sono effettuate le analisi [41].

I fattori che incidono in questo senso sono:

##### ***Tempo***

Il tempo è un fattore che influenza in modo decisivo il rilascio. Alcuni metalli, risentono maggiormente del trascorrere del tempo, alcuni lavori dimostrano ad esempio come campioni della stessa matrice ma prelevati a distanza di pochi anni, riscontrino mobilità piuttosto diversa dell'inquinante a seguito tuttavia di concentrazioni assolute simili, nella fattispecie è stato dimostrato che l'As diventa rapidamente recalcitrante nel suolo con il passar del tempo [Lombi – 1999], risultandone una riduzione di tossicità. Infatti, il metalloide adsorbito sui minerali del suolo forma, nel tempo, complessi di superficie sempre più stabili, può lentamente penetrare nei micropori o formare dei precipitati con Fe ed Al diventando sempre meno desorbibile, biodisponibile e tossico [42].

Inoltre l'invecchiamento del campione, lo stoccaggio non idoneo, la manipolazione dello stesso possono causare nel tempo variazioni significative che portano a trasformare un campione da rappresentativo a non idoneo.

##### ***Temperatura***

La temperatura ha un effetto sulla diffusione e sulla capacità di movimento dei costituenti è da essa regolata. La differenza tra la temperatura in campo e quella in laboratorio può essere sostanziale. Questo vale soprattutto per l'analisi di rilascio di contaminanti in climi polari, temperati e tropicali;

##### ***pH***

Le condizioni di pH in laboratorio e in campo possono essere sostanzialmente differenti a causa della carbonatazione, di effetti di neutralizzazione e della variabilità locale, tipica di grossi cumuli.

Uno dei fattori importanti per il pH è il grado di esposizione agli agenti atmosferici e l'attività biologica, che produce anidride carbonica;

### ***Potenziale redox***

I campioni da laboratorio possono presentare condizioni riducenti, al seguito della conservazione ad esempio. Se il sistema in campo diventa ossidante, o se i test si realizzano in condizioni fortemente ossidanti (es agitazione e all'aria) i dati ottenuti in laboratorio potrebbero non risultano rappresentativi di ciò che accade in realtà.

Granulometria e geometria delle particelle

Le dimensioni del materiale influenzano la velocità di rilascio del contaminante e inoltre esercitano un effetto significativo sulla velocità di infiltrazione.

### ***Contatto solido/liquido***

I test in laboratorio sono condotti in condizioni di saturazione; in campo l'esposizione cambia con il tempo e dipende dal tipo di precipitazioni;

Inoltre la compattazione del materiale e i relativi percorsi preferenziali che possono formarsi (soprattutto in fase di test) possono incidere sensibilmente sulla comparazione dei dati sperimentali rispetto alle condizioni reali.

### ***Reazioni di superficie***

Tali reazioni possono modificare la chimica delle superfici dei materiali, che sono direttamente sottoposte all'azione dell'agente lisciviante [19].

## 6 Sperimentazione invecchiamento fanghi

---

A seguito della cessata collaborazione con Diemme si è deciso di procedere nella sperimentazione andando ad indagare i parametri che si sono rivelati essere particolarmente influenti nella mobilità degli inquinanti,

si è quindi deciso di effettuare una sperimentazione tramite test di cessione su materiale contaminato proveniente dalla Pialassa Baiona ravenna.

In primo luogo si è caratterizzato il sedimento tal quale, tramite analisi chimico fisiche e quindi si è diviso il campione in due parti.

- Una parte è stata conservata in frigo in recipienti sigillati al fine di mantenere le condizioni invariate.
- Una parte è stata stesa in uno strato uniforme di spessore 5 cm e conservato all'aria e a temperatura ambiente, per simulare quello che potesse un trattamento di land farming per circa 2 mesi.

Su entrambe le parti sono stati effettuati test di cessione in colonna, a pH controllato e a pH naturale.

Al fine di andare a determinare gli effetti dell'invecchiamento sulla mobilità.

Durante questa fase sono stati introdotti strumenti analitici quali la misura del potenziale redox del materiale, e degli eluati, tramite elettrodo orp al platino, e la misura della componente organica totale, tramite analizzatore TOC NPOC, sia sui sedimenti che sugli eluati.

### 6.1 Caratterizzazione di base

Umidità e Soldi Volatili determinati rispettivamente in stufa a 105°C [43] e in Muffola a 650°C [44] per avere una stima della componente volatile presente, principalmente dovuta a composti organici e carbonati. La determinazione del residuo secco a 105°C serve per determinare la frazione acquosa e quindi poter riferire tutti i dati al solido secco presente, in quanto la frazione acquosa tende ad essere abbastanza instabile in questo tipo di materiali.

Sono stati misurati il pH e il potenziale redox dei sedimenti, direttamente sui campioni appena prelevati, con elettrodo per la misurazione del pH specifico per suoli e elettrodo al platino per ORP. I risultati ottenuti sono mostrati nella seguente Tabella 24

**Tabella 24 analisi sedimento**

umidità percentuale	residuo secco 105 °C percentuale	LOI 650 °C percentuale	TOC%	pH	ORP (mV)	rH
32,8 ± 0,9	67,2 ± 0,9	9,1 ± 0,9	2,4	8,35	134	12,0

Il calcolo dell'rH è stato effettuato secondo la seguente

**Equazione 10 Calcolo rH**

$$rH = 34,5 \cdot E_H + 2 \cdot pH$$

I valori ottenuti sono tipici dell'acqua marina per quanto riguarda il pH ed evidenziano le caratteristiche riducenti del sistema. La frazione volatile presente è in linea con quella dei suoli, e costituita, da materiale organico e carbonati.

**Tabella 25 concentrazioni contaminanti**

	mg/kgss	dev.st
Cu	16,47	0,75
Pb	15,81	2,03
Cr	97,51	1,83
Cd	0,23	0,01
Hg	8,35	0,42

Le analisi elementari sono state effettuate tramite spettrometria in assorbimento atomico, dopo digestione acida dei campioni in forno a microonde secondo la procedura indicata precedentemente.

Atomizzatore fornetto di grafite per tutti gli elementi tranne il Mercurio che è stato determinato secondo il metodo a vapori freddi.

## 6.2 Test di cessione sul tal quale

Sono stati effettuati test di cessione a pH naturale, secondo la UNI EN 12457-2 [45] a pH controllato [46], tramite l'apparecchiatura automatizzata, e a percolazione [47].

**Tabella 26 test pH naturale**

mS	pH	mV	rH
2,849	7,92	147	20,9115

Si nota immediatamente, che già a seguito della diluizione e dell'agitazione (il test prevede il capovolgimento continuativo del barattolo contenente la sospensione sedimento/acqua per 24 ore) si abbia una leggera neutralizzazione del pH e un significativo aumento dell'rH.

**Tabella 27 Rilascio metalli test a pH naturale**

	Cr	Cu	Cd	Pb	Hg
ppb	7,35	18,79	0,07	7,88	10,38
ug/kgss	73,46	187,90	0,69	78,81	103,80
rilascio %	0,08	1,14	0,30	0,50	1,24

Nella precedente Tabella 27 sono mostrati i rilasci ottenuti per il sedimento tal quale nel test di cessione a pH naturale

### 6.2.1 Test di cessione a percolazione

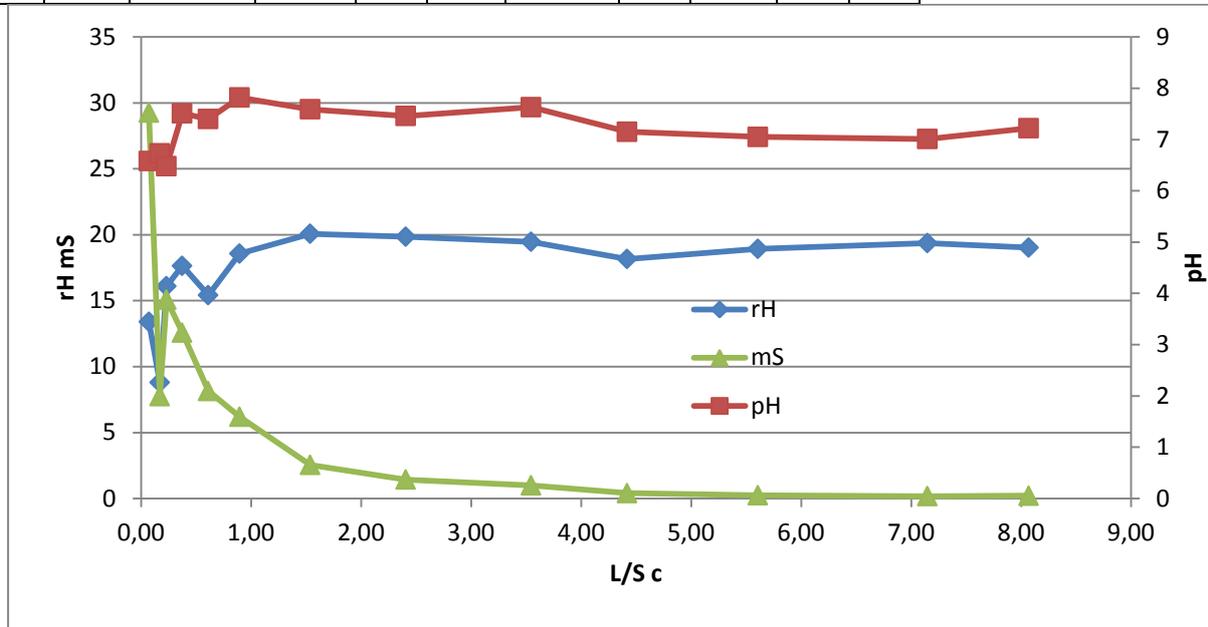
Test colonna A effettuato con 737 g di sedimento umido, corrispondenti a 495 g di solido secco

**Tabella 28 Raccolta eluati colonna A**

	t (g)	pieno (g)	V (ml)	L/S	L/S C	v (ml/h)	pH	mS	mV	rH
1	14,15	49,02	34,87	0,07	0,07	4,20	6,58	29,26	7	13,4
2	14,26	62,80	48,54	0,10	0,17	3,55	6,73	7,76	-135	8,8
3	14,32	44,28	29,96	0,06	0,23	3,21	6,48	15,08	91	16,1
4	49,57	120,31	70,74	0,14	0,37	3,14	7,51	12,58	76	17,6
5	35,30	152,57	117,27	0,24	0,61	2,76	7,40	8,15	18	15,4
6	36,67	177,96	141,29	0,29	0,89	2,00	7,82	6,20	85	18,6
7	62,41	380,33	317,92	0,64	1,54	3,32	7,59	2,55	142	20,1
8	50,86	481,05	430,19	0,87	2,41	3,50	7,46	1,44	143	19,9

## 6 Sperimentazione invecchiamento

9	91,00	655,00	564,00	1,14	3,54	1,58	7,63	1,00	122	19,5
10	60,67	493,00	432,33	0,87	4,42	4,23	7,15	0,41	112	18,2
11	62,17	651,00	588,83	1,19	5,61	3,65	7,05	0,25	140	18,9
12	89,00	852,00	763,00	1,54	7,15	4,48	7,01	0,18	155	19,4
13	91,10	547,00	455,90	0,92	8,07	4,61	7,22	0,21	133	19,0



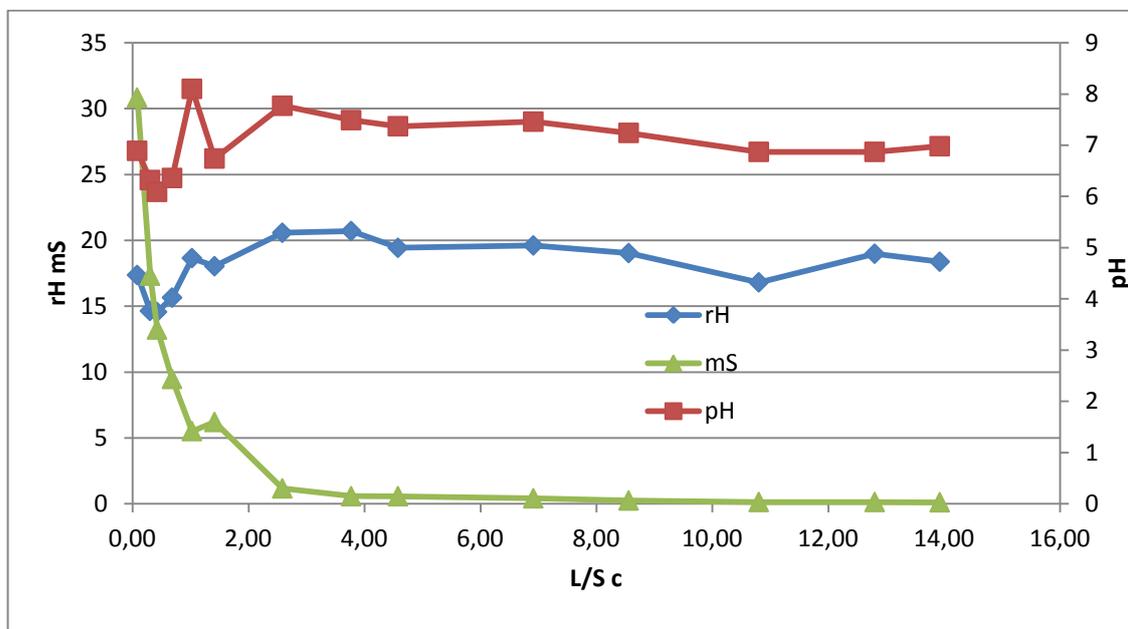
**Figura 63 grafico andamento pH conducibilità ed rH colonna A sedimento tal quale**

Test colonna B effettuato con 723 g di sedimento umido, contenenti 492 g di sedimento secco.

**Tabella 29 Raccolta eluati colonna B**

	22/07/2013 10.42	tara (g)	pieno (g)	V (ml)	L/S	L/S C	v (ml/h)	pH	mS	mV	rH
1	22/7/13 19.00	14,15	53,50	39,35	0,08	0,08	4,74	6,89	30,840	104	17,4
2	23/7/13 8.40	35,42	144,30	108,88	0,22	0,30	7,97	6,32	17,320	58	14,6
3	23/7/13 18.00	35,50	95,54	60,04	0,12	0,42	6,43	6,09	13,230	69	14,6
4	24/7/13 16.30	49,48	176,94	127,46	0,26	0,68	5,66	6,36	9,480	85	15,7
5	26/7/13 11.00	35,40	204,02	168,62	0,34	1,03	3,97	8,10	5,520	71	18,6
6	29/7/13 9.40	36,62	228,18	191,56	0,39	1,42	2,71	6,74	6,210	132	18,0
7	2/8/13 9.30	0,00	575,07	575,07	1,1	2,59	6,00	7,7	1,168	14	20,

					7			7		6	6
8	05/08/2013 10.00	50,70	634,00	583,30	1,1 9	3,77	8,05	7,4 9	0,578	16 6	20, 7
9	07/08/2013 12.21	90,69	487,97	397,28	0,8 1	4,58	7,89	7,3 7	0,576	13 6	19, 4
10	22/08/2013 9.30	91,00	1239,00	1148,0 0	2,3 4	6,91	3,21	7,4 6	0,419	13 6	19, 6
11	26/08/2013 15.42	87,77	896,00	808,23	1,6 4	8,56	7,91	7,2 4	0,246	13 2	19, 0
12	02/09/2013 9.00	91,07	1195,00	1103,9 3	2,2 5	10,8 0	6,84	6,8 7	0,135	89	16, 8
13	09/09/2013 11.11	90,40	1073,00	982,60	2,0 0	12,8 0	5,77	6,8 7	0,135	15 2	19, 0
14	13/09/2013 14.00	90,90	643,00	552,10	1,1 2	13,9 3	5,59	6,9 8	0,115	12 8	18, 4



**Figura 64 grafico andamento pH conducibilità ed rH colonna B sedimento tal quale**

Nella seguente Tabella 30 sono indicate le quantità di metalli rilasciate, in ug nel corso del test di cessione in colonna a flusso ascendente.

**Tabella 30 Rilascio quantità metalli colonna B sedimento umido**

frazione	Cr	Cu	Cd	Pb
1	0,14	0,00	0,80	4,72
2	0,26	0,00	2,85	12,59
3	0,13	0,00	0,00	0,00

4	0,26	0,00	1,53	8,63
5	0,49	0,00	0,00	0,00
6	0,55	0,00	0,00	0,00
7	0,74	0,34	0,00	0,00
8	1,16	0,44	0,00	0,00
9	4,70	1,17	0,00	0,00
10	8,10	1,64	0,00	0,00
11	9,36	3,37	0,00	8,39
12	7,39	2,20	0,00	0,00
ug	33,27	9,16	5,18	34,33
% rilasciata	0,069	0,112	4,573	0,441

Le ultime due righe mostrano rispettivamente la quantità totale rilasciata e la percentuale di rilascio rispetto a quella presente.

Le basse percentuali di rilascio indicano un sostanziale forte legame fra i contaminanti e il materiale considerato per Cromo Rame e Piombo, mentre per il Cadmio è evidente una mobilità maggiore, con rilasci più elevati di un ordine di grandezza.

## 6.2.2 Test a pH controllato

**Tabella 31 test di cessione a pH controllato sedimento umido**

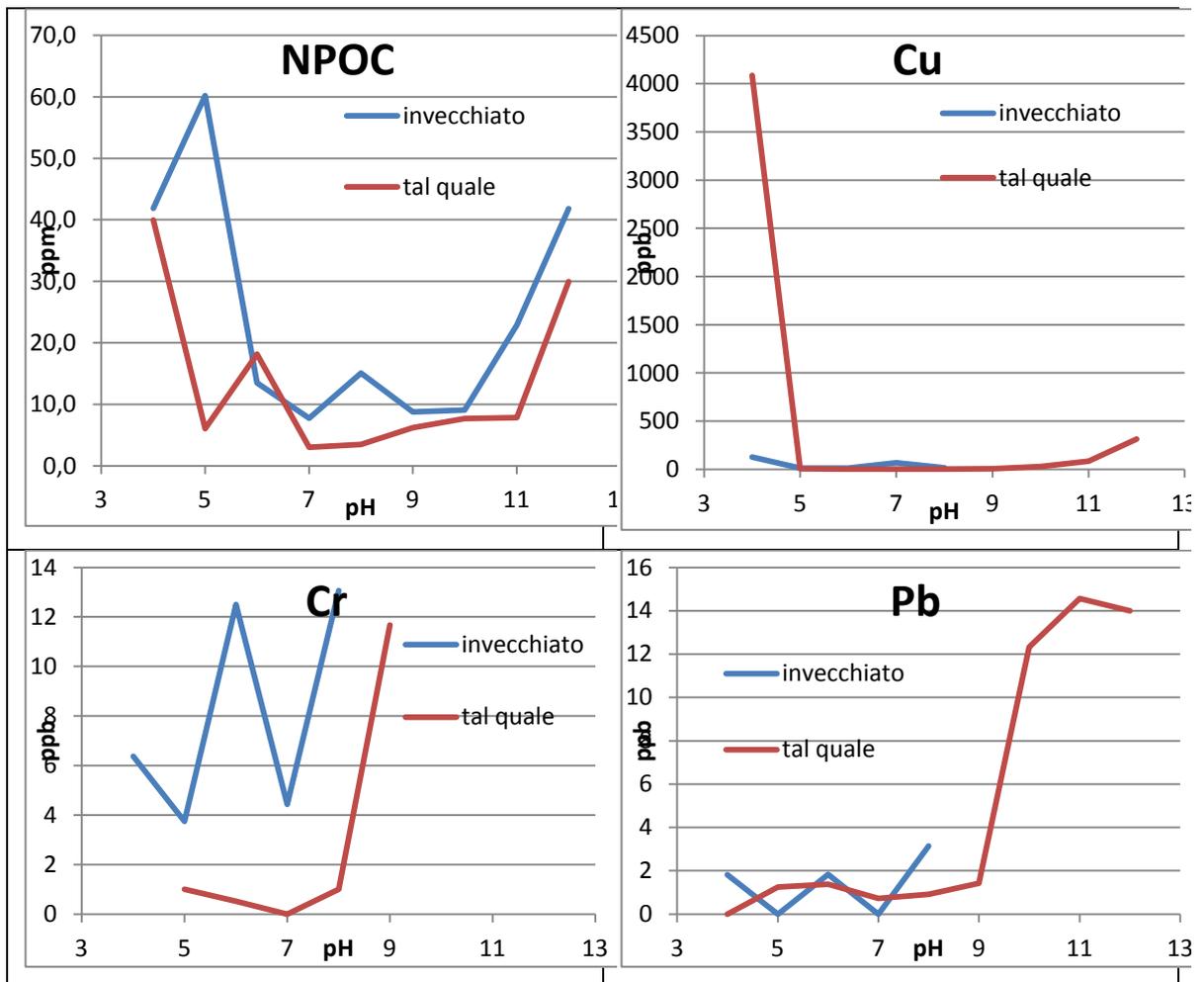
pH	C	mmol/g	g secco	L/S finale	Cu (ppb)	Cr (ppb)	Pb (ppb)	Cd (ppb)	Hg ppb	NPOC (ppm)
4,00	5	4,99	59,05	10,51	4086,00		<	15,01	158,96	40,0
5,00	5	3,79	39,07	10,51	5,16	1,00	1,25	3,83		6,0
6,00	5	2,26	30,19	9,72	3,02	0,52	1,38	1,60		18,2
7,00	5	0,96	46,20	9,39	1,21	<	0,73	0,37	13,27	3,0
8,00	5	0,01	58,44	10,00	2,13	1,00	0,91	0,42		3,5
9,00	1	-0,03	48,89	10,03	5,37	11,68	1,43	0,24		6,2
10,00	1	-0,20	48,98	10,21	27,10		12,32	0,38	2,69	7,7
11,00	1	-0,23	56,78	9,61	84,36		14,57	0,40	30,72	7,8
12,00	1	-0,25	47,52	9,80	314,80		13,99	0,62	20,85	30,0

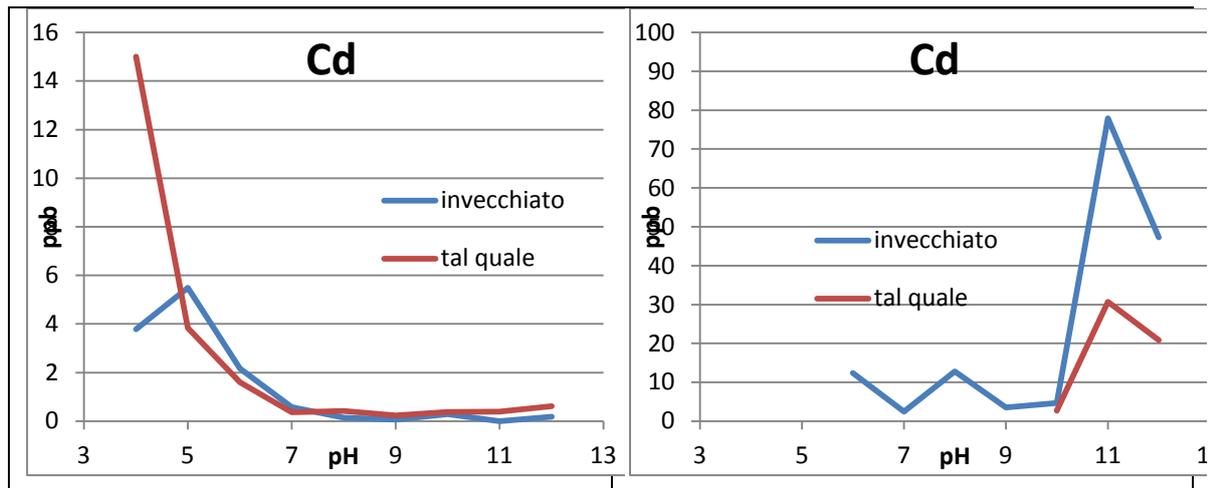
**Tabella 32 test di cessione a pH controllato sedimento invecchiato**

pH	C (mol)	l/s finale	mol/gss	Cu (ppb)	Cr (ppb)	Pb (ppb)	Cd (ppb)	Hg (ppb)	NPOC ppm
4	5	10,708	3,539	125,5	6,375	1,81	3,78		41,9

## 6 Sperimentazione invecchiamento

5	5	11,214	6,071	11,46	3,74		5,492		60,2
6	5	10,415	2,077	10,58	12,5	1,835	2,161	12,3	13,5
7	5	10,136	0,679	68,48	4,433		0,57	2,5	7,7
8	5	10,008	0,041	14,27	13,06	3,137	0,145	12,8	15,1
9	1	9,974	0,028				0,068	3,5	8,8
10	1	10,041	0,107				0,287	4,6	9,1
11	1	9,613	0,226					77,9	22,9
12	1	10,174	0,687				0,181	47,3	41,8





**Figura 65** Cuve di rilascio test pH stat

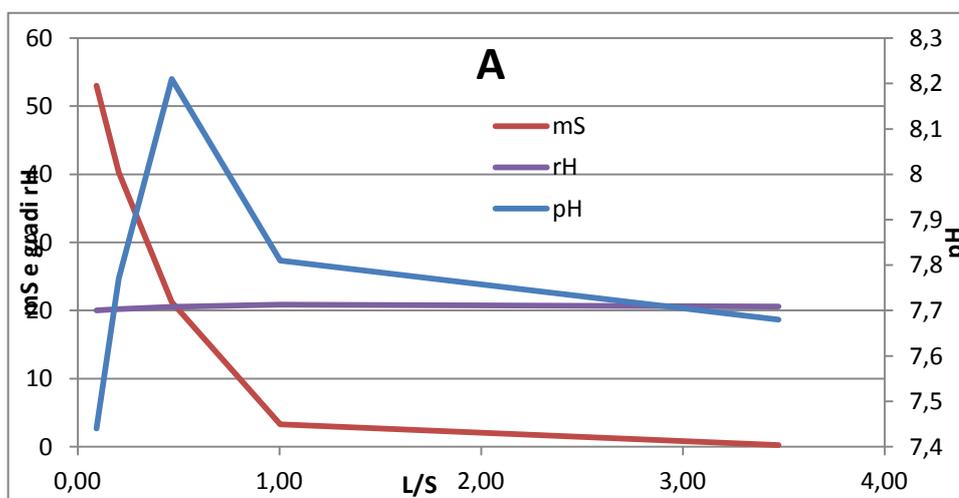
Dalle curve mostrate in Figura 63 si può notare come i rilasci ottenuti siano più elevati per quasi tutti i metalli nel sedimento invecchiato, ad avvalorare l'ipotesi di un aumento di rilascio a seguito dell'invecchiamento, a questo andamento fa eccezione il rame.

I valori riscontrati sono bassi, spesso al di sotto dei limiti di quantificazione, le caselle vuote nelle tabelle si riferiscono a questo tipo di dati.

Per lo stesso motivo la precisione ottenuta sui dati non è molto elevata, in quanto si tratta prevalentemente di tracce e ultratracce.

Anche il rilascio di sostanza organica è maggiore nel sedimento invecchiato.

### 6.2.3 Test di cessione in colonna del sedimento invecchiato



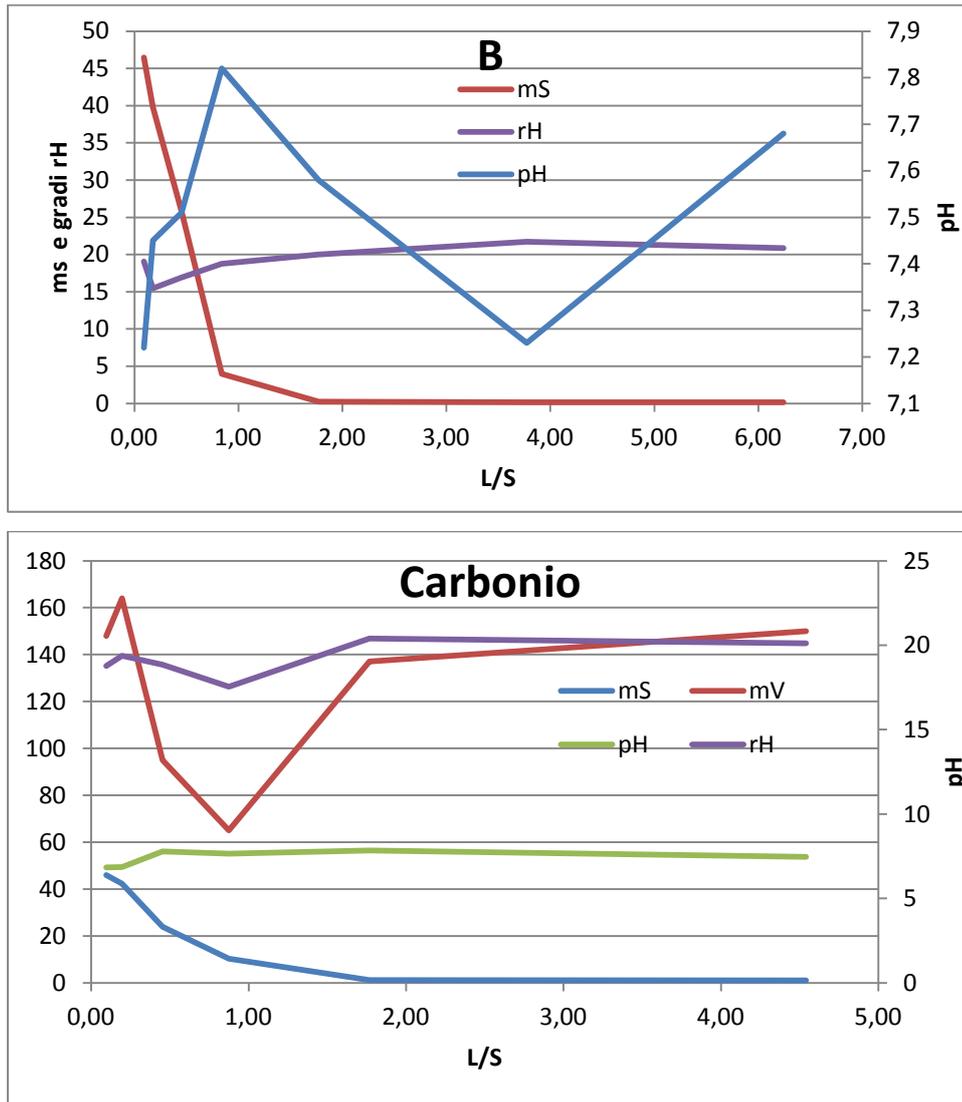
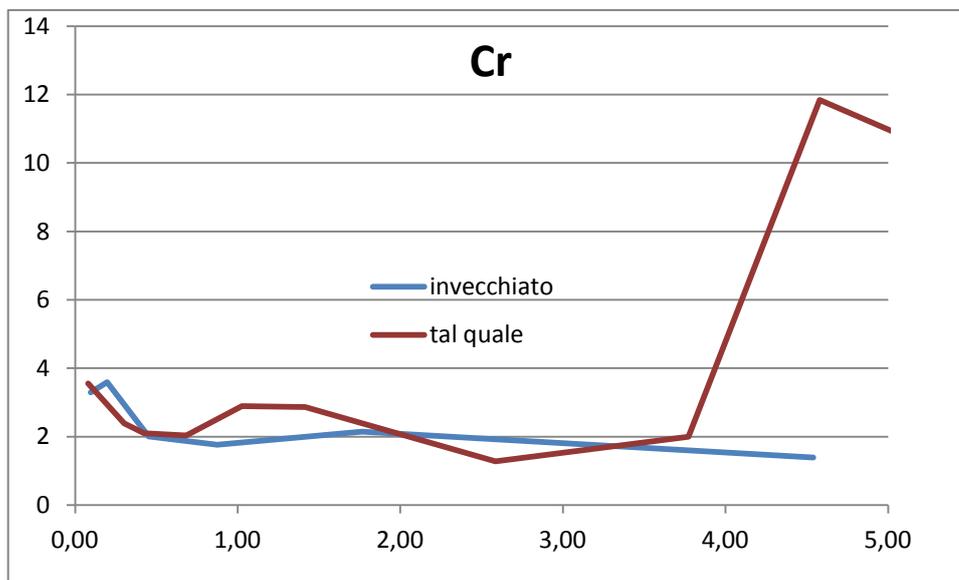


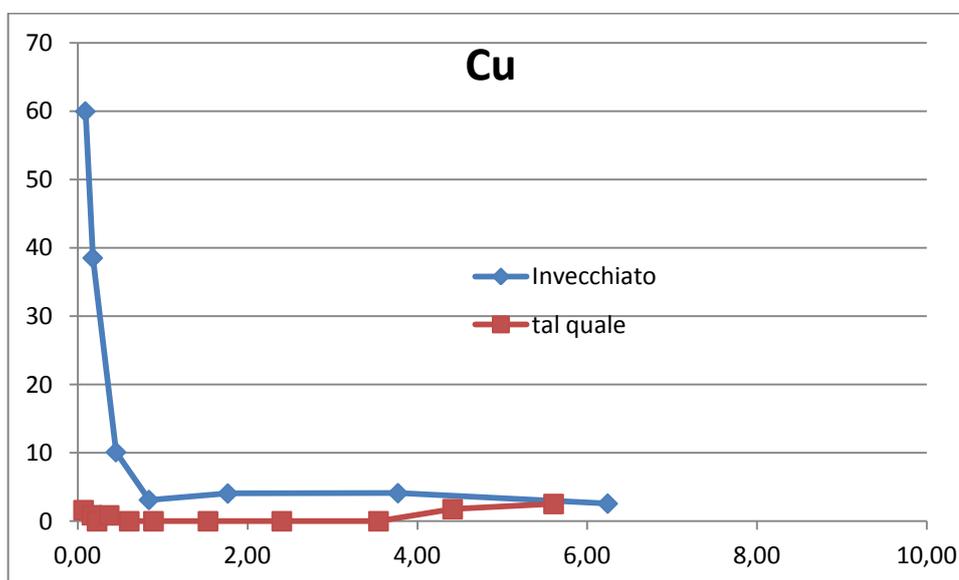
Figura 66 test di cessione in colonna sedimento invecchiato prova A, e C

### 6.2.4 Confronto rilasci metalli colonna



**Figura 67 Rilascio Cr in colonna**

Il cromo presenta un rilascio sostanzialmente analogo fra il sedimento tal quale e quello invecchiato, nella prima parte dell'eluizione, mentre mostra un incremento notevole nella parte finale, che non si verifica in quello invecchiato.



**Figura 68 Rilascio Cu in colonna**

Il Rame presenta rilasci molto più marcati per quanto riguarda la prima fase dell'eluizione, mentre nella seconda fase i valori di concentrazione tendono a valori simili fra il sedimento invecchiato e quello tal quale.







# 7 Procedure analitiche

## 7.1 Assorbimento atomico

La tecnica utilizzata è quella della spettrometria di assorbimento atomico. Lo spettrofotometro usato è del tipo AAnalyst 400 della Perkin Elmer. Nei casi in cui le concentrazioni erano rilevanti e generalmente nell'ordine dei mg/l è stato utilizzato l'atomizzazione in fiamma acetilenica; il fornello di grafite (HGA 900) invece nei casi in cui le concentrazioni risultassero inferiori e più precisamente nel range dei ug/l.

I metodi impiegati e le rette di calibrazione ricavate sono riportate nella Tabella 33 e Tabella 34.

**Tabella 33 rette di calibrazione e metodo per G.F.A.A.S.**

Cadmio Sorgente: lampada a catodo cavo monoelemento	Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
	1	100	1	30
Retta di calibrazione	2	130	15	30
Range conc. 1-5 µg/L	3	450	10	20
y = 0,21573      R <sup>2</sup> = 0,999	4	2300	0*	5
λ = 228,80 nm	5	2600	1	3

Cromo Sorgente: lampada a catodo cavo monoelemento	Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
	1	100	1	30
Retta di calibrazione	2	130	15	30
Range conc. 1-20 µg/L	3	1200	10	20
y = 0,01425x      R <sup>2</sup> = 0,999	4	2400	0*	5
λ = 357,87 nm	5	2600	1	3

Ferro Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento	Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
	1	100	1	30
Retta di calibrazione	2	130	15	30
Range conc. 1-20 µg/L	3		10	20
y = 0,01605x+0,00278      R <sup>2</sup> = 0,999	4		0*	5

## 7 Procedure analitiche

$\lambda =$	5		1	3
-------------	---	--	---	---

Nichel Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento	Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
	1	100	1	30
Retta di calibrazione	2	130	15	30
Range conc. 1-20 µg/L	3	800	10	20
$y=0,00830x+0,00054$   $R^2 = 0,999$	4	2500	0*	5
$\lambda = 232,00$ nm	5	2600	1	3

Piombo Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento	Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
	1	100	1	30
Retta di calibrazione	2	130	15	30
Range conc. 1-20 µg/L	3	500	10	20
$y = 0,00830x+0,00054$   $R^2 = 0,999$	4	2000	0*	5
$\lambda = 283,31$	5	2600	1	3

Rame Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento	Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
	1	100	1	30
Retta di calibrazione	2	130	15	30
Range conc. 1-20 µg/L	3	900	10	20
$y = 0,01187x$   $R^2 = 0,999$	4	2000	0*	5
$\lambda = 324,75$	5	2600	1	3

Zinco Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento	Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
	1	100	1	30
Retta di calibrazione	2	130	15	40
Range conc. 1-20 µg/L	3	700	10	20
$y = 0,01187x$   $R^2 = 0,999$	4	1800	0*	5
$\lambda = 193,70$	5	2600	1	3

**Note:** \* = raggiungimento istantaneo della temperatura

**Tabella 34 rette di calibrazione e metodo per F.A.A.S.**

elemento	Retta di calibrazione		
	Range conc.	retta	R <sup>2</sup>
Ferro	1-10 ppm	$y = 0,01647x$	0,999
Rame	1-10 ppm	$y = 0,01642x$	0,998
Zinco	0,1-1 ppm	$y = 0,26698x$	0,999

Il mercurio è stato determinato attraverso tecnica di atomizzazione a freddo: CV-AAS (*Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*).

Questa tecnica si basa sulla riduzione del mercurio in soluzione ad Hg metallico(st. ox. 0), mediante l'aggiunta di un agente riducente (Stagno Cloruro), e sul suo successivo trasferimento, tramite strippaggio con flusso di gas inerte (Argon), ad una cella posta nel cammino ottico dello spettrometro ad assorbimento atomico.

Tale tecnica permette di eseguire le analisi in modo rapido, con una sensibilità elevata (il limite di rilevabilità è di 10 ng/l) e ridotte interferenze da parte della matrice.

#### **Procedura**

Quantità note di mercurio sono state aggiunte (in appositi provettoni) a 10 ml di soluzione di acqua acidificata all'1,5% in acido nitrico; posti i provettoni nel sistema chiuso collegato alla cella di assorbimento, è stata introdotta un aliquota standard di soluzione riducente (3% di SnCl<sub>2</sub> in una soluzione di NaOH all'1%) tale da permettere la completa riduzione, e quindi evaporazione del mercurio metallico, che veniva trasportato nella cella in flusso di argon e assorbiva parte della radiazione emessa dalla lampada generando un valore di assorbanza misurabile.

I dati relativi a questa analisi sono mostrati nella seguente Tabella 35

**Tabella 35 rette di calibrazione e metodo per C.V.A.A.S**

elemento	Retta di calibrazione		
	Range conc.	retta	R <sup>2</sup>
Mercurio	10-50 ng	$y = 0,000208x + 0,000561$	0,991

### 7.1.1 Limiti di quantificazione in assorbimento atomico

I limiti di quantificazione (LdQ) permettono di determinare la minima quantità di analita quantificabile con una certa ragionevole certezza statistica.

Tra le diverse definizioni possibili, in questo studio tale limite viene fatto corrispondere a 10 volte la deviazione standard della media dei bianchi (per un numero di letture non inferiore a 20).

Tali limiti sono ricavati come valori di aree, le concentrazioni verranno quindi estrapolate mediante le rette di calibrazione.

Avendo utilizzato più rette di calibrazione durante tutta l'attività di laboratorio, si è scelto di utilizzare il valore di LdQ in  $\mu\text{g/L}$  risultato della media dei singoli LdQ ricavati da ogni retta di calibrazione, in quanto i diversi valori non differivano in modo sostanziale gli uni dagli altri, e sono mostrati nella seguente Tabella 36.

**Tabella 36 limiti di quantificazione per F.A.A.S**

Elemento	LdQ ( $\mu\text{g/L}$ )
As	2,5
Cd	0,1
Cr	1,7
Fe	2,1
Ni	3,2
Pb	1,9
Cu	1,0
Zn	0,8
Hg	0,1

## 7.2 Analisi degli ioni solubili mediante cromatografia Ionica

Gli ioni solubili sono stati determinati in cromatografia ionica tramite cromatografo Compact IC 751 della Metrohm, con detector a conducibilità mostrato a fianco in Figura 69

Si utilizzano due sistemi diversi, costituiti da colonna ed eluente dedicati, per determinare, rispettivamente, anioni e cationi. Per la determinazione degli anioni si utilizza inoltre un sistema di soppressione del segnale dell'eluente.



### 7.2.1 Cromatografia cationica

I cationi analizzati sono  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

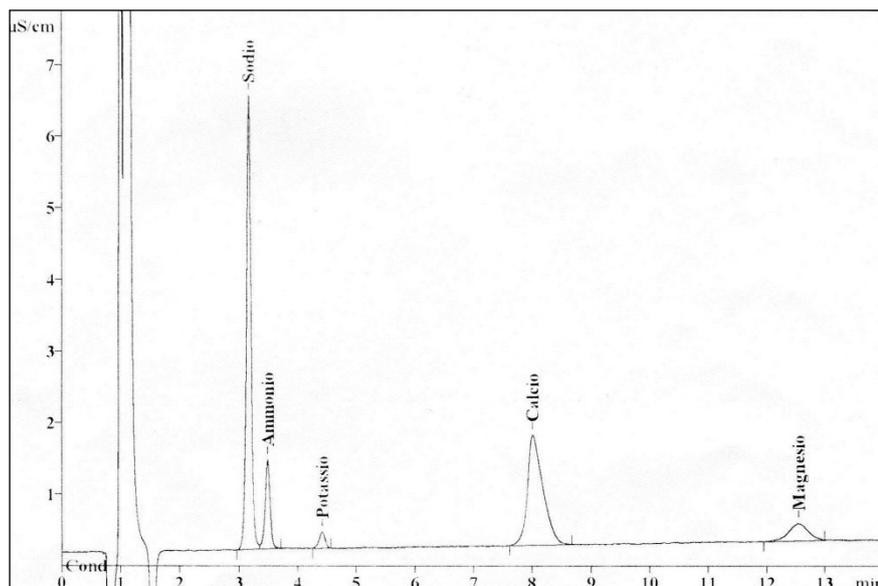
**Figura 69** Cromatografo ionico

La colonna impiegata è la Metrosep C2/150, 150 x 4 mm, la fase stazionaria è impaccata con poliestere-chetone (PEEK) derivatizzato con gruppi solfonio. L'eluente è costituito da una soluzione acquosa 4 mM di acido tartarico e 1 mM di acido dipicolinico, il flusso utilizzato è pari a 1,5 mL/min.

Le concentrazioni degli standard cationici impiegati, le rette di calibrazione ed un esempio tipico di cromatogramma sono riportate in Tabella 37 ed in Figura 70.

**Tabella 37** rette di calibrazione per i cationi

Anioni	St1	St2	St3	St4	St5	St6	Retta calibrazione	
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	m	R <sup>2</sup>
$\text{Na}^+$	20	14.29	10	4	2	0.5	8.1479	0.999
$\text{NH}_4^+$	2	1.43	1	0.4	0.2	0.05	10.477	0.999
$\text{K}^+$	1	0.71	0.5	0.2	0.1	0.025	4.0317	0.989
$\text{Ca}^{2+}$	20	14.29	10	4	2	0.5	7.0822	0.998
$\text{Mg}^{2+}$	1	0.71	0.5	0.2	0.1	0.025	15.824	0.995



**Figura 70 esempio di cromatogramma ottenuto dall'analisi dei cationi per uno standard**

### 7.2.2 Cromatografia anionica

Gli anioni analizzati sono:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ .

La colonna impiegata per la loro determinazione è del modello Metrosep A supp 4, 250 x 4 mm e la fase è costituita da PEEK derivatizzato con gruppi ammonio. L'eluente è una soluzione acquosa contenente 1,7 mM di  $NaHCO_3$  e 1,8 mM di  $Na_2CO_3$  con il 2% di acetone. Il flusso ha una portata di 1,20 mL/min.

Nella cromatografia anionica viene utilizzato un soppressore, posto fra la colonna ed il rivelatore, con lo scopo di minimizzare la conducibilità di base derivante dagli ioni presenti nell'eluente. Tale soppressore è costituito da una piccola colonna che scambia  $H^+$ , cedendoli e sostituendoli con gli  $Na^+$  dell'eluente, trasformando le specie presenti ( $CO_3^{2-}$  e  $HCO_3^-$ ) in  $H_2CO_3$ , molecola neutra, ed eventualmente si scompone in  $CO_2$  e acqua che non conducono. In questo modo la conducibilità residua dovuta all'eluente è molto bassa, e quindi il rivelatore è in grado di discriminare in modo più accurato i contributi dovuti agli analiti.

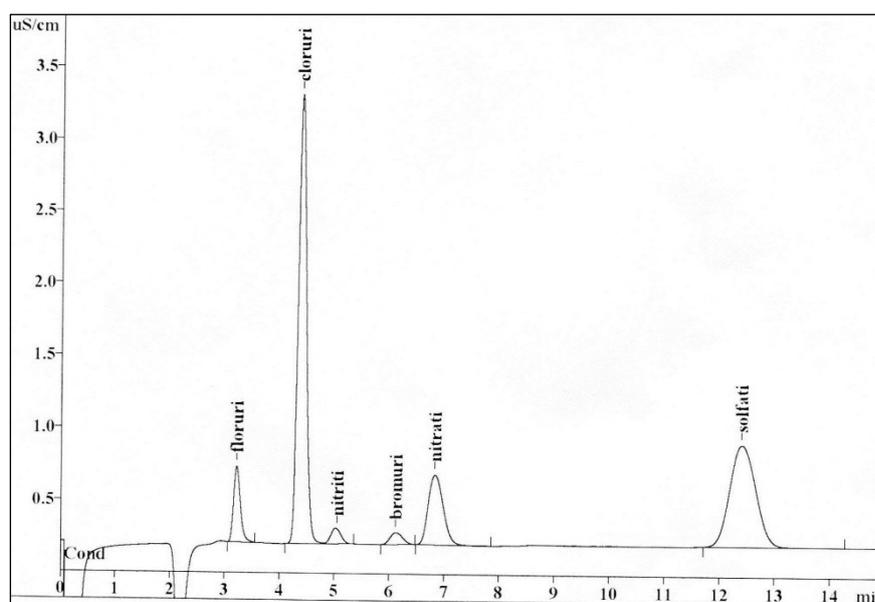
Tal soppressore deve essere rigenerato, ripristinando gli ioni  $H^+$ , per far ciò si utilizza una soluzione rigenerante contenente  $H_2SO_4$  (20 mM e 2% di acetone) e una successiva soluzione di lavaggio realizzata da  $H_2O$  ultrapura con il 2% di acetone. Il sistema utilizza

tre colonne montate su un rotore, in modo che mentre una lavora, una viene rigenerata e la terza è in lavaggio. Il sistema utilizza così automaticamente una colonna fresca per ogni analisi.

Le concentrazioni degli standard anionici impiegati, le rette di calibrazione ed un esempio tipico di cromatogramma sono riportate in Tabella 38 ed in Figura 71.

**Tabella 38 rette di calibrazione per gli anioni**

Anioni	St1	St2	St3	St4	St5	St6	St7	Retta calibrazione	R <sup>2</sup>
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		
F <sup>-</sup>	3	1.5	0.6	0.3	0.12	0.0375	0.018	y = 16.498x	0.999
Cl <sup>-</sup>	30	15	6	3	1.2	0.375	0.18	y = 13.493x-5.965	0.997
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2	1	0.4	0.2	0.08	0.025	0.012	y = 6.802x	0.999
Br <sup>-</sup>	3	1.5	0.6	0.3	0.12	0.0375	0.018	y = 4.2727x	0.999
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15	7.5	3	1.5	0.6	0.1875	0.09	y = 6.2082x	0.999
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30	15	6	3	1.2	0.375	0.18	y = 803044x-1.4978	0.999



**Figura 71 esempio di cromatogramma ottenuto dall'analisi degli anioni per uno standard**

### 7.2.2.1 Limiti di quantificazione in cromatografia ionica

Per questa tecnica il LdQ viene individuato come la più bassa concentrazione di analita (corrispondente alla lettura come area del picco minima) che presenta una deviazione standard inferiore al 10% su tre letture.

Si cala di volta in volta la concentrazione dello standard iniettato ripetendo la lettura tre volte; il limite di quantificazione viene fissato uguale all'ultima concentrazione quantificabile (in Tabella 39 sono riportati i LdQ per gli ioni).

**Tabella 39 limiti di quantificazione degli ioni solubili analizzati (mg/L)**

CATIONI		ANIONI	
	mg/l		mg/l
<i>Sodio</i>	<i>0,0009</i>	<i>Bromuri</i>	<i>0,02</i>
<i>Potassio</i>	<i>0,007</i>	<i>Cloruri</i>	<i>0,01</i>
<i>Ammonio</i>	<i>0,05</i>	<i>Nitriti</i>	<i>0,02</i>
<i>Calcio</i>	<i>0,05</i>	<i>Nitrati</i>	<i>0,05</i>
<i>Magnesio</i>	<i>0,005</i>	<i>Solfati</i>	<i>0,05</i>

## 7.3 TOC

Le analisi per la determinazione della frazione organica sono state effettuate con un toc adatto a determinare il contenuto di carbonio sia nei solidi che nei liquidi.

Quando utilizzato per i solidi si è considerata la differenza fra carbonio totale (SSM TC), determinato in fornace a 600°C e quello inorganico (SSM IC), determinato in fornace a 200°C con acido fosforico.

Per quanto riguarda i liquidi si è utilizzato il Metodo NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) che consiste nella determinazione della quantità di carbonio rimasta in soluzione dopo il gorgogliamento di aria senza CO<sub>2</sub> nel campione acidificato.

Per quanto riguarda le analisi dei liquidi si è individuato il limite di quantificazione corrispondente a 3 ppm effettuando iniezioni da 50 µl.

Per i solidi il limite di quantificazione corrisponde a circa 20 µg di carbonio





## 8 Bibliografia

---

1. APAT , INCRAM. Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini; 2006.
2. Bonomo L, Careghini A, Saponaro S. Introduzione al problema dei sedimenti contaminati. In ; 2007; Ferrara.
3. Recovery of dredged Sediments of the PORT of Ravenna and SILicon extraction. [Online]. Available from: <http://www.lifesediportsil.eu/>.
4. Protocollo sulla gestione integrata delle zone costiere del Mediterraneo. Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea. 2009: p. 19-28.
5. DIRETTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO. In ; 2000 ottobre.
6. DIRETTIVA 2008/56/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO. In ; 2008 giugno.
7. Decreto Ministeriale n° 471 del 25/10/1999. In ; 1999.
8. D.M 5 febbraio '98 individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero. In ; 1998.
9. Decreto Legislativo 5 febbraio 1997 n. 22. In.
10. Art. 35 Immersione in mare di materiale derivante da attivita' di escavo e attivita' di posa in mare di cavi e condotte. In ; 1999: Gazzetta Ufficiale.
11. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale". In ; 2006.
12. DM 367. In ; 2003 Novembre; Roma.
13. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. In ; 2006; Roma: Gazzetta Ufficiale.

14. Dm Ambiente 27 settembre 2010. In ; 2010; Roma: Gazzetta ufficiale.
15. Norma italiana UNI 10802. In ; 2004; Milano.
16. Riccoboni, Grassano, Tecnoambiente. [Online]. Available from: <http://www.riccoboniholding.com>.
17. Treccani. Enciclopedia Treccani, Ripascimento. edizione online ed.
18. Carette A. Specific Guidelines for assessment of dredged material. In SedNet , editor. ; 2011; Belgium: University of Antwerp / Flemish Environment Agency.
19. Van der Sloot HA, Heasman L, Quevauviller P. Harmonization of leaching/extraction test amsterdam: Elsevier; 1997.
20. Hoffland Environmetal Inc. [Online].; 2014.
21. Sbaffoni S. Innovazioni tecnologiche nella discarica di rifiuti pretrattati e relativo impatto ambientale Roma; 2005.
22. Cappuyens V, Swennen R, Devivier A. Influence of ripening on pHstat leaching behaviour of heavy metals from dredged sediments. *J. Environ. Monit.* 2004: p. 774-781.
23. Vermeulen J, Grotenhuis T, Joziase J, Rulkens W. Ripening of Clayey Dredged Sediments during Temporary Upland Disposal. *Soils & Sediments*. 2003: p. 49 – 59.
24. Cappuyens V, Swennen R, Verhulst J. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the Total Environment*. 2004: p. 233– 247.
25. Recovery of dredged Sediments of the PORT of Ravenna and SILicon extraction. [Online]. Available from: <http://www.lifesediportsil.eu/>.

- 
26. Van der Sloot HA, Hjelmar O, Bjerre Hansen J, Woikte P, Lepom P, Lescheber R, et al. Validation of CEN/TC 292 Leaching Tests and eluate analysis methods PrEN12457 part 1-4, ENV 13370 and ENV 12506 in cooperation with CEN/TC 308. ECN-C. 2001: p. 117.
27. Komonweeraket K, Benson CH, Edil TB, Bleam WF. Leaching behavior and mechanism controlling the release of elements from soil stabilized with fly. Geotechnical Special Publication issue 211 GSP. 2010: p. 1101-1110.
28. Garrabrants AC, Sanchez F, Kosson DS. Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation. Waste management. 2004: p. 19-36.
29. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2nd ed. Engineers NAoC, editor. Houston, Tex.; 1974.
30. Van der Sloot H. Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. Waste management. 1996;(16): p. 65-81.
31. Charriau A, Lesvena L, Gaob Y, Leermakers M, Baeyens W, Ouddane B, et al. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. Applied Geochemistry. 2011 gennaio; 1(26): p. 80-90.
32. Cappuyns V, Swennen R. The application of pH leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. Journal of hazardous materials. 2008: p. 185-195.
33. Morel FM, Dzombak DA, Prince NM. Heterogeneous reaction in costal waters. In change. Ompig, editor. Dahlem workshop; 1991; Berlin: Mantoura, Martin, and Wollast. p. 165-180.

34. Adriano T. Homogeneous domain in the space of complex structures. *Differential geometry and its application*. 2001 marzo; 2(14): p. 181-198.
35. Zhang H, Selim HM. Kinetics of Arsenate Adsorption-Desorption in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 2005;(39): p. 6101-6108.
36. Lombi E, Sletten RS, Wenzel WW. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. *Water, air and Soil Pollution*. 2001; 3-4(124): p. 319-332.
37. Dijkstra JJ, Meussen JCL, Comans RNJ. Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: an Experimental and Modeling study. *Environmental Science and technology*. 2004 agosto; 16(38): p. 4390-4395.
38. Fabbri D, Felisatti O, Lombardo M, Trombini C, Vassura I. The lagoon of Ravenna, Italy: Characterization of mercury contaminated sediments. *The science of the total environment*. 1998;(213): p. 121-128.
39. CEN TS 14405. In ; 2007; Milano: UNI.
40. CEN TS 14997 Prove di comportamento alla lisciviazione. In ; 2007; Milano: UNI.
41. Van der Sloot H. Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. ; 1997. Report No.: ECN-RX- -95-056.
42. Pigna M, Krishnamurti , Violante. Kinetics of arsenate sorption-desorption from metal oxides: Effect of residence time. *Soil Science Society of America Journal*. 2006; 6(70): p. 2017-2027.
43. UNI. norma europea UNI EN 14346 Caratterizzazione dei rifiuti Calcolo della sostanza secca mediante determinazione del residuo secco o del contenuto di

umidità milano; 2007.

44. EPA. METHOD 1684 Total, Fixed, and Volatile Solids in Water, Solids, and Biosolids  
Washington; 2001.

45. UNI. UNI EN 12457-2 Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti  
granulari e di fanghi Milano; 2004.

46. UNI. Caratterizzazione dei rifiuti Prove di comportamento alla lisciviazione Influenza  
del pH sulla lisciviazione con controllo continuo del. ; 2007.

47. UNI. Caratterizzazione dei rifiuti Prove di comportamento alla lisciviazione Prova di  
percolazione a flusso ascendente (nelle condizioni. ; 2004.



# 9 Allegati

---

## 9.1 Presentazione tesi

*Dottorando Claudio Corticelli*

*Tutor Prof. Ivano Vassura*

*Curriculum Chimica Industriale, indirizzo (2b) Chimica e tecnologia dei processi per la produzione industriale e la protezione dell'ambiente*

**Titolo tesi Valutazione della mobilità di contaminanti inorganici tramite test di cessione su matrici ambientali contaminate**

Il lavoro del Dott. Claudio Corticelli nel triennio di frequenza del Dottorato in Chimica si è svolto nell'ambito della individuazione e applicazione delle metodologie necessarie a valutare l'impatto ambientale di matrici solide (fanghi, sedimenti, rifiuti) contaminate, soffermandosi in particolar modo allo studio della mobilità degli inquinati inorganici in esse contenuti.

Il progetto di ricerca nasce da una collaborazione con la ditta DIEMME Filtration, che ha supportato inizialmente un progetto di studio del comportamento dei contaminanti presenti in fanghi e terre di scavo inquinate durante processi di soil washing.

In primo luogo il Dott. Corticelli si è occupato della messa a punto della strumentazione e delle procedure necessarie all'effettuazione di test di cessione. La metodologia individuata è stata applicata nel primo anno di lavoro a sedimenti provenienti dall'area portuale di Ravenna e ai prodotti ottenuti a seguito di trattamento con un impianto sperimentale di soil washing di proprietà della DIEMME. Presso tale azienda sono state svolte diverse ore di sperimentazione. Oltre che a valutare la qualità dei fanghi separati del processo, è stata focalizzata l'attenzione sulla frazione sabbiosa in funzione del suo riutilizzo, andando a valutare quali possono essere le caratteristiche granulometriche, chimiche, e morfologiche, affinché sia possibile un efficace recupero operativo di parte

dei materiali. In questo ambito è stata acquisita la capacità di utilizzare ed interpretare i dati del microscopio ottico automatico Morphologi.

Durante il secondo anno di dottorato, la DIEMME Filtration per cambiamenti societari ha deciso di interrompere la sperimentazione. Questo ha comportato una variazione nel programma sperimentale. Infatti se inizialmente l'attività è stata focalizzata allo studio di fanghi da dragaggio e ottimizzazione del processo di soil washing sulla base dei risultati di caratterizzazione dei prodotti ottenuti, dal secondo anno la ricerca si è spostata più su attività di laboratorio.

In specifico la ricerca si è focalizzata sullo sviluppo di un sistema semi-automatico per l'effettuazione del test a pH controllato definito dalla specifica tecnica CEN 14997 scegliendo l'hardware opportuno, connettendolo ad un personal computer e costruendo in ambiente LabView tutto il software dedicato alla gestione della strumentazione, dall'acquisizione dei segnali e loro elaborazione, alla generazione dei comandi necessari ad attivare le diverse parti.

Durante il terzo anno di dottorato si sono applicate le diverse tecniche di caratterizzazione acquisite precedentemente a sedimenti contaminati provenienti dall'area della Pialassa di Ravenna al fine di valutare durante processi di scavo l'effetto dell'invecchiamento sulla mobilità dei metalli pesanti presenti.

Nel corso del Dottorato, il Dott. Claudio Corticelli ha trascorso un periodo di ricerca presso l'Arpa Emilia-Romagna divisione Energia, sotto la supervisione del prof. Paolo Cagnoli, e un periodo di ricerca presso il dipartimento di Fisica dell'università di Valencia, all'interno del gruppo di climatologia, sotto la supervisione del Prof. Ernesto Lopez, nell'ambito del progetto Pioneers into Practice.

L'attività di ricerca ha dato luogo a comunicazioni a convegni nazionali ed internazionali, quali ISWA 2012, Ecomondo 2011-2012, congressi nazionali della SCI divisione Chimica Ambiente e Beni culturali (2), Chimica Analitica (3).

Attualmente si sta preparando un paper da sottomettere alla rivista Journal of Environmental Engineering.