

**ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE  
CLASSE LM – 71 – SCIENZE E TECNOLOGIE DELLA CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

**STUDIO DELLA MOBILITA' AMBIENTALE  
DI CONTAMINANTI INORGANICI SU  
FANGHI DA DRAGAGGIO**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

**PRESENTATA DA:**

LUCA GELOSI

**RELATORE:**

PROF. IVANO VASSURA

**CORRELATORE:**

DOTT. CLAUDIO CORTICELLI

SESSIONE III  
ANNO ACCADEMICO 2010-2011



# INDICE

---

<b>SOMMARIO .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
1.1 Scopo dell'attività di tesi.....	5
1.2 Aspetti normativi.....	6
1.2.1 Limiti di riferimento.....	9
1.3 Fasi di gestione dei sedimenti dragati.....	12
1.3.1 Soil Washing (S. W.).....	14
<b>2. MOBILITA' DEGLI INQUINANTI NEI SUOLI E NEI SEDIMENTI .....</b>	<b>16</b>
2.1 Leaching test come strumento per valutare la mobilità degli inquinanti .....	16
2.1.1 Mobilità degli inquinanti.....	16
2.1.2 Meccanismi di controllo del rilascio.....	19
2.2 Test di lisciviazione .....	25
2.2.1 Classificazione dei test di cessione .....	25
2.2.2 Relazioni tra le previsioni di laboratorio ed effettivi dati in campo .....	27
<b>3. MATERIALI E METODI .....</b>	<b>29</b>
3.1 Campionamento .....	29
3.2 Caratterizzazione dei sedimenti tal quali .....	32
3.3 Esecuzione dei test di lisciviazione .....	33
3.3.1 valutazione dipendenza del pH sul rilascio dei contaminanti attraverso l'applicazione del test di lisciviazione UNI CEN/TS .....	33
3.3.2 Lisciviazione su colonna con flusso ascendente applicando la specifica metodica: UNI CEN/TS 14405 .....	34
3.4 Caratterizzazione degli eluati mediante analisi chimiche e fisiche .....	37
3.4.1 Analisi dei metalli di interesse mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico .....	37
3.4.2 Analisi degli ioni solubili mediante cromatografia Ionica .....	40
3.4.3 Preparazione digeriti .....	43
<b>4. DISCUSSIONE DATI .....</b>	<b>45</b>
4.1 Efficienza Soil Washing .....	46
4.2 Test di lisciviazione .....	50
4.2.1 Test pH stat .....	51
4.2.2 Test di lisciviazione in colonna a flusso ascendente .....	69
<b>5. CONCLUSIONI .....</b>	<b>82</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>84</b>





## SOMMARIO

La gestione di fanghi da dragaggio richiede una buona conoscenza della natura degli inquinanti da cui essi sono contaminati. Questo studio si è posto l'obiettivo di individuare una strategia di caratterizzazione applicata a sedimenti dragati nel Porto di Ravenna. Particolare attenzione è stata rivolta allo studio della mobilità degli inquinanti inorganici (metalli pesanti), sia sul materiale tal quale che sui residui ottenuti dopo trattamento di soil washing, operazione prevista al fine di separare sabbie a basso carico di contaminanti dalla frazione sitosa-argillosa dove si ha la maggior concentrazione di contaminanti.

Lo studio sulla mobilità è stato eseguito avvalendosi di opportuni test di rilascio, valutando gli effetti di diversi parametri, quali pH, tempo di dilavamento, rapporto solido-liquido.

In conclusione, dai risultati della caratterizzazione chimica si è potuto valutare l'efficienza del Soil Washing sui sedimenti trattati: efficienza elevata per le componenti organiche, meno vistosa la decontaminazione dei metalli sulle sabbie per valori bassi di contaminazione.

I sedimenti e le sabbie non presentano livelli di contaminazione preoccupanti, cosa che li renderebbe idonei al riuso secondo le modalità previste.

Il metallo la cui lisciviazione dipende maggiormente dal pH è lo Zn, il Cu è il metallo più influenzato dalla complessazione con la sostanza organica, l'As è l'unico metallo ad avere massima lisciviazione a pH basico.

Dopo trattamento Soil Washing tutti i metalli ad esclusione di Cu e del Fe aumentano la loro mobilità nella frazione fina rispetto al sedimento tal quale.

## **ABSTRACT**

Dredging sludge management requires a good knowledge of pollutants behavior.

The aim of this study is to develop a strategy of characterization to be applied to Ravenna Harbor dredged sediments. This research is focused on inorganic pollutants (especially heavy metals) mobility in the sediment and in the residual fine fraction, that is obtained after soil washing treatment. Soil washing was planned in order to separate clean sand to the mud fraction, which accumulates the contaminants.

The study of the mobility was performed through appropriate leaching tests, by evaluating the effects of various parameters such as pH, time of leaching, solid-liquid ratio.

In conclusion, Soil Washing shows high efficiency for organic components separation, whereas it is low for metals, in particular if the values of contamination decontamination is low.

The contamination of sediments and sands is low. Therefore they are suitable for reuse in the conditions prescribed by the legislation.

The studied metal which has leaching more strongly dependent on the pH is Zn. Cu is the most influenced by the complexation of the organic substance; As is the only metal which shows maximum leaching at basic pH.

After Soil Washing treatment, all metals, except for Cu and Fe, increase their mobility in the fine fraction compared to the source sediment.

# 1. Introduzione

La decisione di dragare i sedimenti marini può derivare sia da esigenze tecnico-commerciali, quali la necessità di garantire fondali sufficientemente profondi per la portualità, che dalla necessità di allontanare sedimenti potenzialmente tossici per l'ecosistema marino o fluviale (Manuale dei Sedimenti Marini APAT, INCRAM 2006).

La necessità di gestire in modo sostenibile tale materiale diventa una necessità, si stima a tal proposito che i volumi di sedimenti sottoposti ad attività di dragaggio in ambito italiano ammontino ad almeno una decina di milioni di m<sup>3</sup>/anno [Bonomo 2007], per quanto attiene all'insieme dei maggiori porti italiani.

Gli elevati costi ambientali ed economici derivanti da un inefficace trattamento di tale materiale rendono altresì necessario il recupero e la valorizzazione di questi rifiuti allo scopo di trasformarli in una materia prima secondaria.

La normativa vigente è frammentata 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.

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], 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 (SW) è stato affidato alla DIEMME Filtration, la quale ha sviluppato un impianto pilota proprio per effettuare prove sul materiale dragato dal porto Ravennate.

## **1.1 Scopo dell'attività di tesi**

La caratterizzazione chimica dei sedimenti dragati è parte fondamentale per individuare la migliore strategia di gestione di tali materiali.

La caratterizzazione dei sedimenti da un punto di vista elementare non sembra però rispondere con completezza nel definire la loro pericolosità. Infatti non tiene conto della reale mobilità e disponibilità dei contaminanti una volta che il materiale viene smaltito o riutilizzato e quindi collocato in ambienti che possono avere natura diversa rispetto a quello di origine. Si ritiene quindi opportuno soffermarsi su quella che oggi risulta essere la vera sfida ambientale: non limitarsi a valutare la mera quantità di contaminante ma piuttosto indagare come essi interagiscono con l'ambiente.

Il lavoro di tesi, nato dalla collaborazione con DIEMME Filtration, si prefigge il compito di individuare una strategia di caratterizzazione di sedimenti dragati dal Porto di Ravenna. In particolare ci si è focalizzati sulla valutazione della mobilità degli inquinanti inorganici (metalli pesanti), sia sul materiale tal quale che sui residui ottenuti dopo trattamento di soil washing previsto al fine di separare delle sabbie decontaminate.

Nello studio della mobilità si intendono valutare gli effetti di diversi parametri, quali pH, tempo di dilavamento, rapporto solido-liquido. Provare a capire come vari e da cosa possa essere influenzata la velocità di rilascio, come i molteplici effetti chimico-fisici influenzino i meccanismi di dissoluzione, di solubilità, di rilascio e di disponibilità, sono alcuni dei quesiti a cui il lavoro intende rispondere.

## 1.2 Aspetti normativi

Le normative che si riferiscono alla gestione di materiali da dragaggio sono complesse, poiché toccano 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.

In assenza di una specifica normativa diventa 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:

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

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 contempra tutti gli aspetti socio-economici, oltre che prettamente ambientali;*

I livelli legislativi da noi esaminati vengono in seguito elencati e sono i seguenti:

- 1. Normativa comunitaria**
- 2. Normativa nazionale**
- 3. Riferimenti tecnici-linee guida**

### **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 quadro per l'azione comunitaria in materia di acque;
- DIR 2008/56/CE 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.

### **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.

- Certamente 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** ci permette di differenziare un sito critico necessario di bonifica, da uno a livello di inquinamento inferiore, i quali sedimenti possono essere direttamente riutilizzati secondo opportuni criteri.

Tale decreto permette infatti 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** derivato dalla legge quadro sui rifiuti n.22/97 (legge Ronchi); 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**, 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** a cui ora è necessario fare riferimento.

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

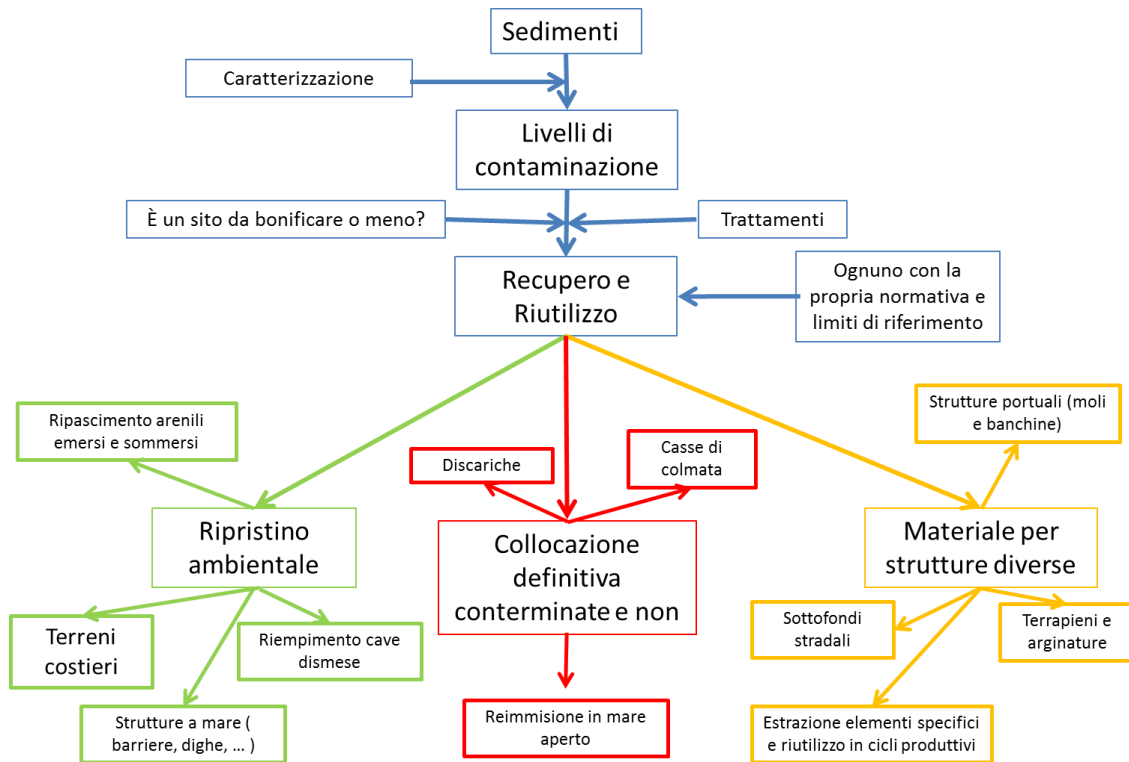
I sedimenti dragati dai porti e dalle zone costiere possono essere riutilizzati in modo vantaggioso per il ripristino ambientale come ripascimento delle spiagge, difesa dall'erosione, creazione di habitat, recupero di suolo e materiale edilizio per sviluppo commerciale, industriale e residenziale.

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 fig. 1.1 vengono riassunte alcune ipotesi di gestione che le normative ci consentono di accostare allo smaltimento di sedimenti dragati.



*Fig. 1.1: ipotetici scenari di gestione, smaltimento e riutilizzo dei sedimenti dragati*

### 1.2.1 Limiti di riferimento

La tabella 1.1 sottostante allegata al D.M. 6 novembre 2003, n.367 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 (nella fattispecie sono stati menzionati solo i parametri collegati ai metalli pesanti).

**Tab.1.1** standard qualità nell'ambiente acquatico estratto tabella1 del D.M. 367/2003

METALLI	
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 1.2 dell'allegato 5 alla parte quarta del D.lgs. 152-2006 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.

**Tab.1.2** 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

Se le concentrazioni di metalli sul sedimento tal quale rientrano nei limiti fissati in

Tabella 1.2, il sedimento potrebbe essere riutilizzabile nelle tipologie di siti indicati dalle due colonne (A e B).

- Come già affermato in precedenza il Decreto del 5 febbraio 1998 (Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero) ci consente di smaltire un materiale come materia prima secondaria (MPS) se esso rispetta i limiti di legge prefissati, per la classe appropriata. Nel nostro caso 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 faremo riferimento ai limiti prefissati per bacini di acqua dolce, la classe certamente più affine tra quelle presenti nel decreto ministeriale.

L'allegato 3 del medesimo decreto (Tabella 1.3) presenta i limiti per gli eluati caratterizzati da L/S pari a 10 e ottenuti secondo la metodica UNI EN 12457.

**Tab.1.3:** 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.

Esso determina i criteri di ammissibilità aggiornati dei rifiuti in discarica, valutando le concentrazioni degli eluati ottenuti secondo la normativa UNI 10802 (Rifiuti – Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi – Campionamento e preparazione ed analisi degli eluati) (tabella 1.4).

**Tab.1.4** limiti concentrazione degli inquinanti nell'eluato secondo le norme UNI 10802

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

### 1.3 Fasi di gestione dei sedimenti dragati

Nel 2006 è stato redatto ad opera dell'APAT e dell'ICRAM (attualmente accorpati 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 1.5 riportata le classi di qualità per il sedimento caratterizzato e le relative opzioni di gestione e di destinazione più idonee secondo il manuale.

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.

**Tab.1.5:** Classi di qualità del materiale caratterizzato e opzioni di gestione compatibili (APAT, ICRAM, 2006)

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.

Talvolta i costi di una gestione più “severa” o gli alti standard di qualità ambientali prefissati, potrebbero indurre il gestore ad operare azioni di bonifica allo scopo appunto 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, non è nostro scopo illustrarne il più possibile, altresì ci limiteremo a descrivere sinteticamente la tecnica utilizzata in questo progetto: il Soil Washing.

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

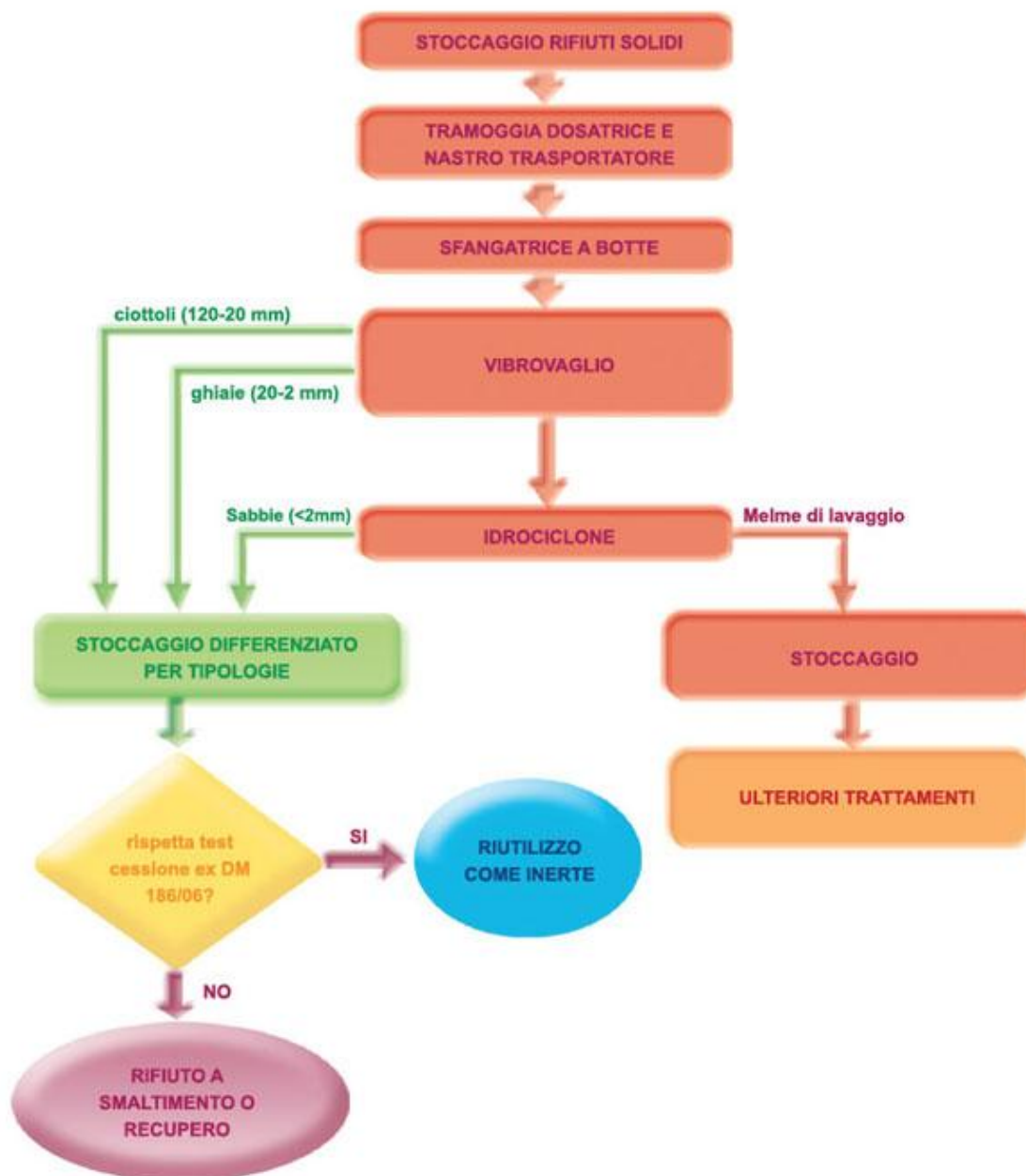
Il SW è un trattamento di bonifica per terreni contaminati basato su meccanismi fisici e/o chimici che consentono di separare le matrici che compongono il suolo. In particolare modo attua una separazione granulometrica a cui può essere affiancato un vero e proprio lavaggio con solventi specifici per 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, complessazione e più in generale di adsorbimento.

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

Lo schema per un generico sistema di SW è rappresentato in figura 1.2.



*Figura 1.2 – Schema a blocchi del processo di soil washing (S.W.)  
(<http://www.riccoboniholding.com>)*

## **2. Mobilità degli inquinanti nei suoli e nei sedimenti**

### **2.1 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 [Hans van der Sloot-International Waste Working Group].

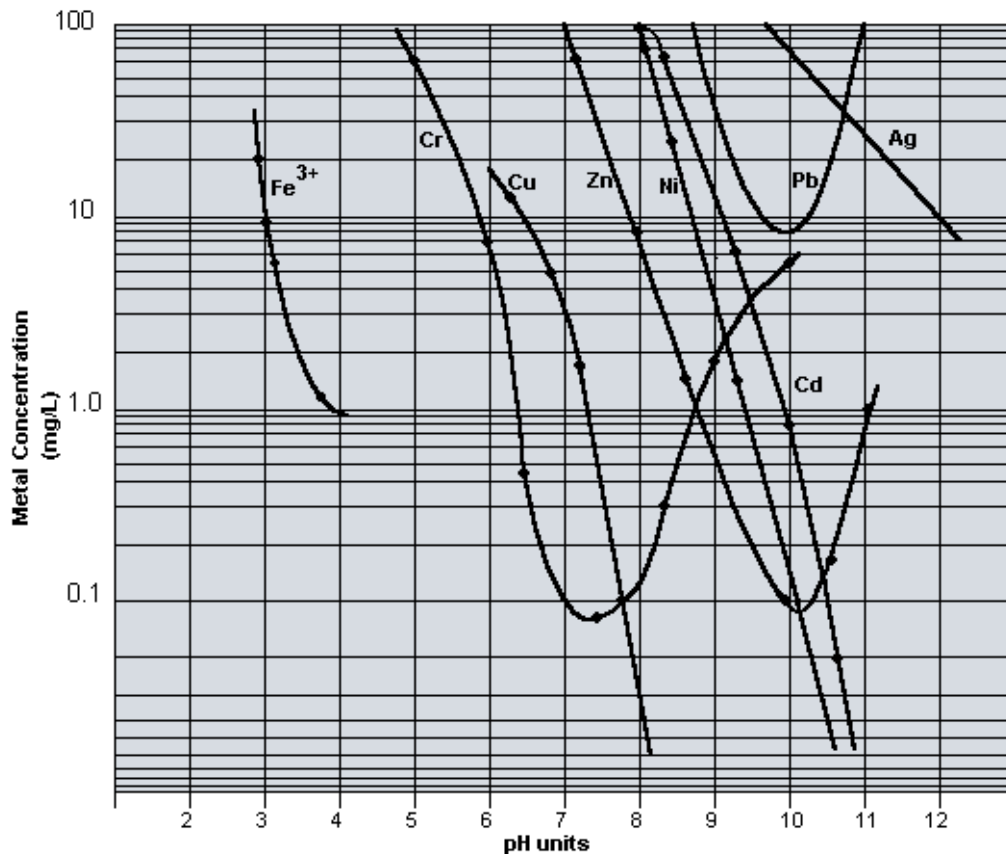
#### **2.1.1 Mobilità degli inquinanti**

Nella figura 2.1 vengono riportati i valori di concentrazione per alcuni metalli in soluzione in funzione del pH.

Ovviamente il grafico rappresenta una condizione ideale: cioè caratterizzata dalla

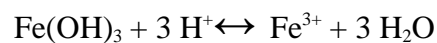
presenza di un unico metallo in una soluzione pura (esente da altri agenti competitivi es anioni , specie complessanti, ecc.) e presente in un ben definito stato di ossidazione.

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



*Fig. 2.1: Curve di solubilità ideali di alcuni metalli pesanti (www.hoffland.net)*

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

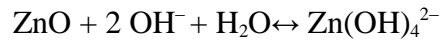
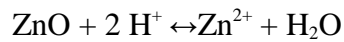


Solo alcuni di essi invece aumentano la loro solubilità a pH basici. Tali idrossidi metallici sono anfoteri e questo provoca l'esistenza di un valore minimo di solubilità ad un dato pH, in un intervallo generalmente compreso tra 7 e 11, per poi incrementare il suo valore sia al diminuire che all'aumentare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

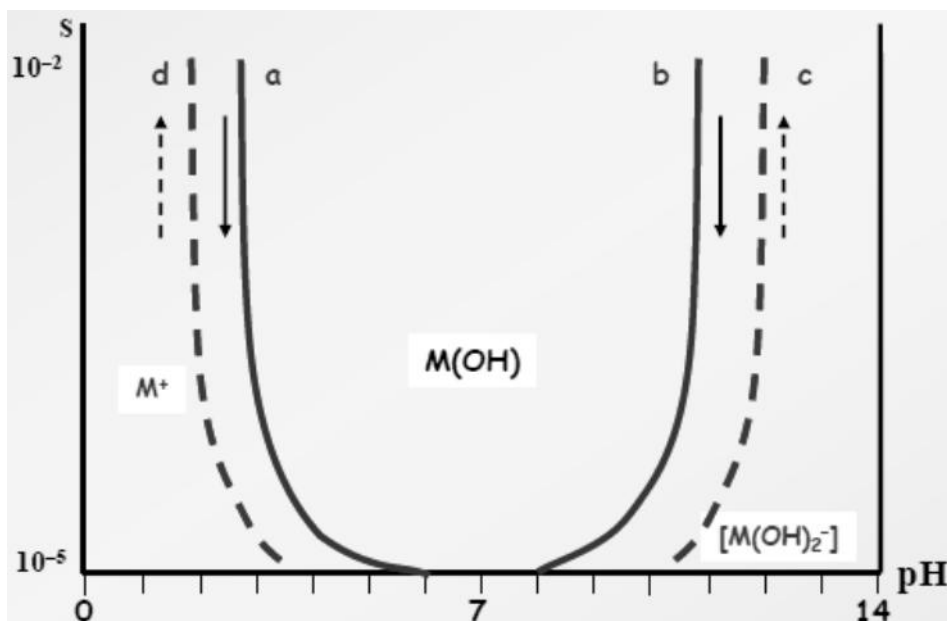
in un eccesso di basi, avviene a causa della formazione dei corrispondenti idrossometallati.

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 2.2 mostra un generico andamento atteso della curva di solubilità per un metallo anfotero.



**Fig. 2.2:** 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 7: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 opportuni test di rilascio che mettano in evidenza la mobilità specifica degli elementi di interesse che sarà influenzata dalle caratteristiche intrinseche del materiale.

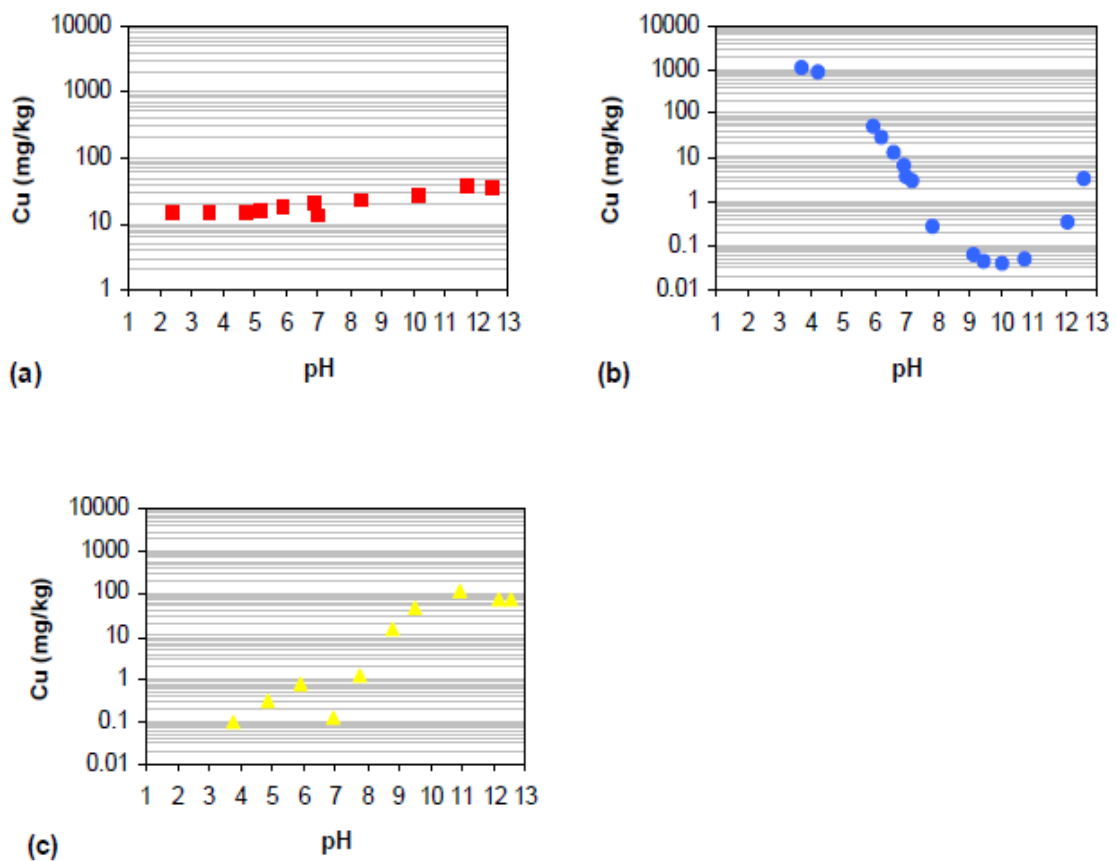
La figura 2.3 mostra curve di solubilità sperimentali ottenute nelle medesime condizioni sperimentali ma partendo da matrici ambientali diverse.

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 [Sbaffoni - 2005].



**Fig. 2.3:** curve di solubilità sperimentali per il Cu ottenute su tre distinte matrici a: FORSU; b: scorie; c: fanghi di depurazione; [Sbaffoni 2005]

### 2.1.2 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.

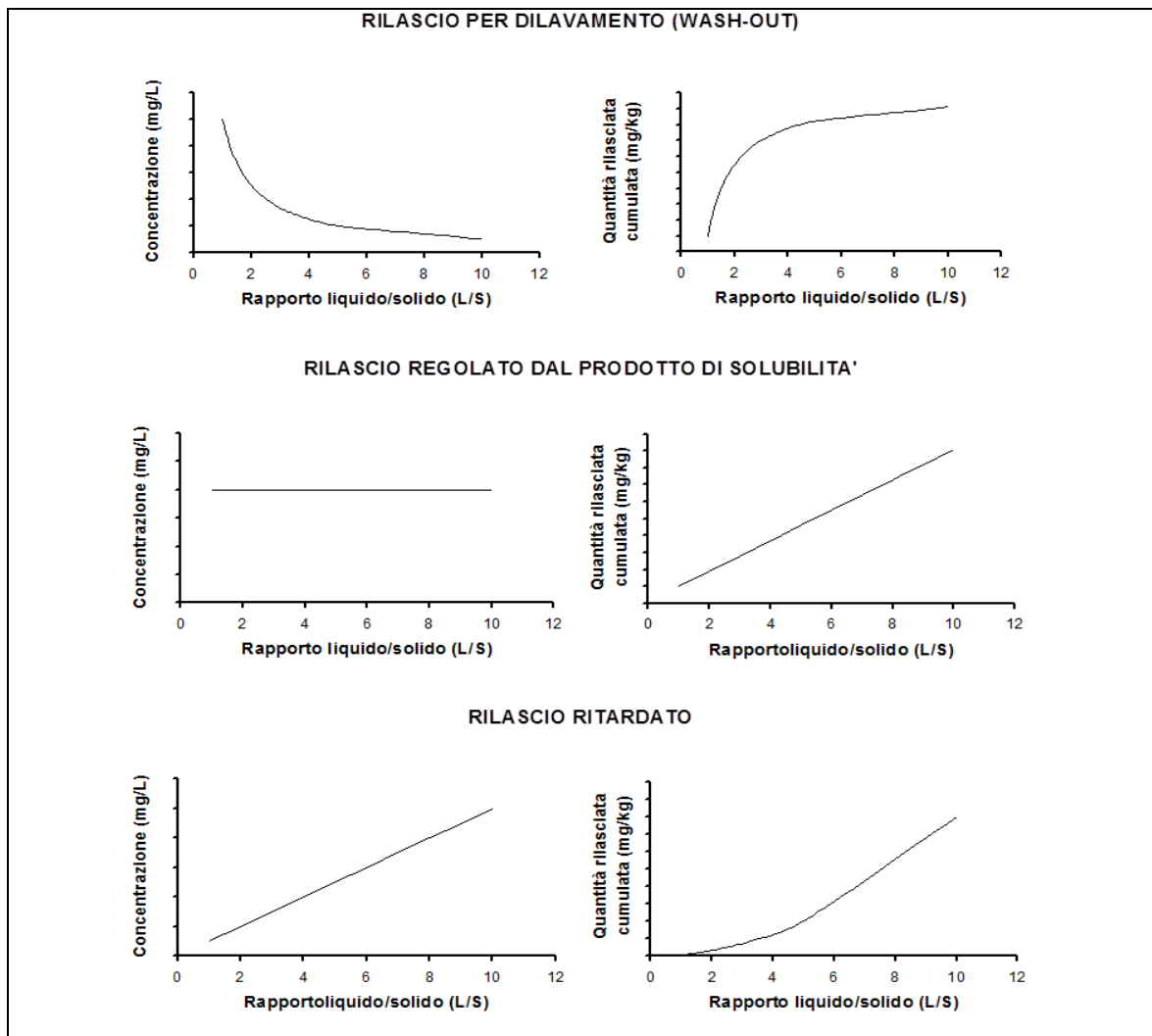
In Figura 2.4 sono riportati tre importanti meccanismi di rilascio evidenziabili con test di cessione su materiali granulari a diverso rapporto lisciviante/solido (L/S), in particolare:

- dissoluzione di composti (presenza di sali solubili);
- prodotto di solubilità (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.



**Fig. 2.4:** 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 2.1:

*Tab.2.1: 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 colloidali	CSC
	Composizione agente lisciviante

## **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 [Van der Sloot et al., 1997].

## **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 (es. 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.

### **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.

### **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.

### **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.

### **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.

### **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.

### **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 [Van der Sloot - 1992].

### **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.

[Van der Sloot -1992]

## **2.2 Test di lisciviazione**

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: la lisciviazione in funzione del tempo (dominante soprattutto in regimi di percolazione) e la lisciviazione in funzione dei parametri che controllano il rilascio.

Gli obiettivi dei test di lisciviazione sono molteplici, possono ad esempio essere valutati 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.

### **2.2.1 Classificazione dei test di lisciviazione**

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 dimensioni opportune 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, chiamato anche test dinamico, può essere molto rappresentativo delle condizioni in campo.

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 sottostante.

*Tab. 2.2: 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. $\geq$ a 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;

## **2.2.2 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 [Van der Sloot 1995].

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 [Pigna - 2006].

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:** a volte tali reazioni possono modificare la chimica delle superfici dei materiali, che sono direttamente sottoposte all'azione dell'agente lisciviante [Van der Sloot 1997].

## 3. MATERIALI E METODI

### 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 (SEDI.PORT.SIL) in cui DIEMME Filtration è coinvolto.

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

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

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



*Fig. 3.1: carotatore utilizzato "Vibrocore"*

In figura 3.2 sono mostrati i punti di prelievo dei campioni utili alla caratterizzazione e le relative classi di contaminazione, notiamo come le zone più contaminate (area rossa) sono quelle in prossimità della zona più interna del porto, tendenzialmente più soggetta a contaminazione da attività antropica.



**Fig. 3.2:** individuazione aree idonee al campionamento (report Sediport)

All'interno di queste aree di contaminazione, sono stati successivamente prelevati rispettivamente 12 campioni mediante benna meccanica (fig. 3.3) per ogni classe di contaminazione, questi campioni sono stati raccolti in appositi sacconi di PVC da circa 1 m<sup>3</sup> di volume per un totale di materiale campionato corrispondente a 10,5 m<sup>3</sup> per ogni sedimento.

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.



**Fig. 3.2:** sistema di riempimento dei bag con il materiale campionato

**Tab. 3.1:** 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 R
R5	R6	R7	R8				
R9	R10	R11	R12				
G1	G2	G3	G4	G 1-4	G 5-8	G 9-12	CLASSE CONTAMINAZIONE G
G5	G6	G7	G8				
G9	G10	G11	G12				
V1	V2	V3	V4	V 1-4	V 5-8	V 9-12	CLASSE CONTAMINAZIONE V
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 (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 R5-8.

## 3.2 Caratterizzazione dei sedimenti tal quali

### 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.

#### *Calcolo*

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

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

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);

### 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:

$$Dr = 100 - U$$

### 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.

$$\% SV = [(P_{in} - P_{out}) / P_{in}] \cdot 100$$

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);

### **3.3 Esecuzione test di lisciviazione**

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

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 bidistillata tale da avere un contenuto di liquido pari a 9 volte il contenuto in massa del fango secco (il grado di umidità del fango è stato precedentemente determinato mediante il test sull'umidità).

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 Lisciviazione su colonna con flusso ascendente applicando la metodica UNI CEN/TS 14405**

La presente 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).

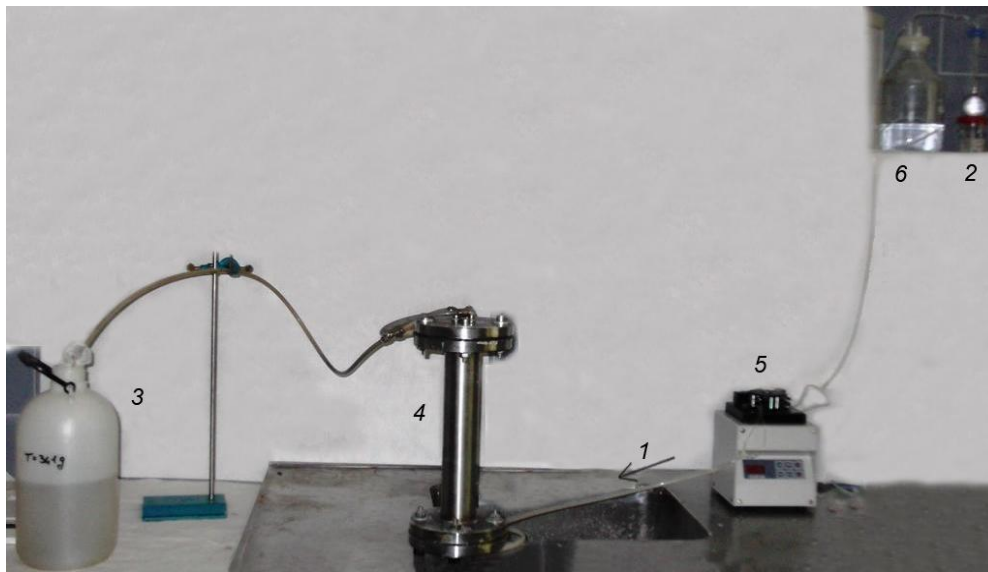
I sedimenti sono sottoposti a lisciviazione in condizioni idraulicamente dinamiche. Il metodo è una prova di lisciviazione con colonna per uso singolo e i risultati della prova

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 3.3, 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 CO<sub>2</sub> per il serbatoio dell'eluente.



**Fig. 3.3:** *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.

La massa secca da noi inserita è stata calcolata a partire dalla quantità di fango G tale quale necessaria per riempire interamente la colonna di specifiche  $d=5$  cm e  $h=33$  cm.

Il campione G è quello avente umidità maggiore, per cui per i successivi test è stata inserita stessa massa secca aggiungendo però diversa quantità di liquido eluente dal basso della colonna.

La massa di acqua aggiunta permette al fango in esame di raggiungere un valore di umidità comune a tutti gli altri.

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

Si lascia la colonna piena, con flusso di eluente spento, per un tempo minimo di 48 ore allo scopo di raggiungere un primo equilibrio, quindi si fa partire l'eluviazione.

Il flusso uscente viene raccolto in appositi contenitori, in modo da suddividere l'eluato in più frazioni, come descritto nella tabella 3.2.

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.

*Tab. 3.2: 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 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 Caratterizzazione degli eluati mediante analisi chimiche e fisiche**

#### **3.4.1 Analisi dei metalli di interesse mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico**

I metalli che si è valutato essere di interesse sono 8: arsenico, cadmio, cromo, mercurio, ferro, nichel, zinco e rame. Essi sono stati scelti o per rilevanza ambientale, in merito alla loro pericolosità, come richiesto dalla normativa, oppure in merito alle elevate concentrazioni presenti nel talquale.

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 nelle tabelle 3.3 e 3.4: 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.

**Tab.3.3** rette di calibrazione e metodo per **G.F.A.A.S.**

Cadmio		Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
Sorgente: lampada a catodo cavo monoelemento		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		Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
Sorgente: lampada a catodo cavo monoelemento		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		Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento		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
λ =		5		1	3
Nichel		Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento		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 <sup>2</sup> = 0,999	4	2500	0*	5
λ = 232,00 nm		5	2600	1	3
Piombo		Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento		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 <sup>2</sup> = 0,999	4	2000	0*	5
λ = 283,31		5	2600	1	3
Rame		Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento		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 <sup>2</sup> = 0,999	4	2000	0*	5
λ = 324,75		5	2600	1	3
Zinco		Step	T (°C)	Rampa(°C/s)	Tempo (s)
Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento		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 <sup>2</sup> = 0,999	4	1800	0*	5
λ = 193,70		5	2600	1	3

**Note:** \* = raggiungimento istantaneo della temperatura

**Tab.3.4** 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

**Tab.3.5** 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	$y = 0,000208 x + 0,000561$	0,991

### **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 µg/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.

**Tab.3.6:** limiti di quantificazione per F.A.A.S

<b>Elemento</b>	<b>LdQ (µg/L)</b>
<b>As</b>	<b>2,5</b>
<b>Cd</b>	<b>0,1</b>
<b>Cr</b>	<b>1,7</b>
<b>Fe</b>	<b>2,1</b>
<b>Ni</b>	<b>3,2</b>
<b>Pb</b>	<b>1,9</b>
<b>Cu</b>	<b>1,0</b>
<b>Zn</b>	<b>0,8</b>
<b>Hg</b>	<b>0,1</b>

### **3.4.2 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.

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.

#### **Cromatografia cationica**

I cationi analizzati sono  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

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.

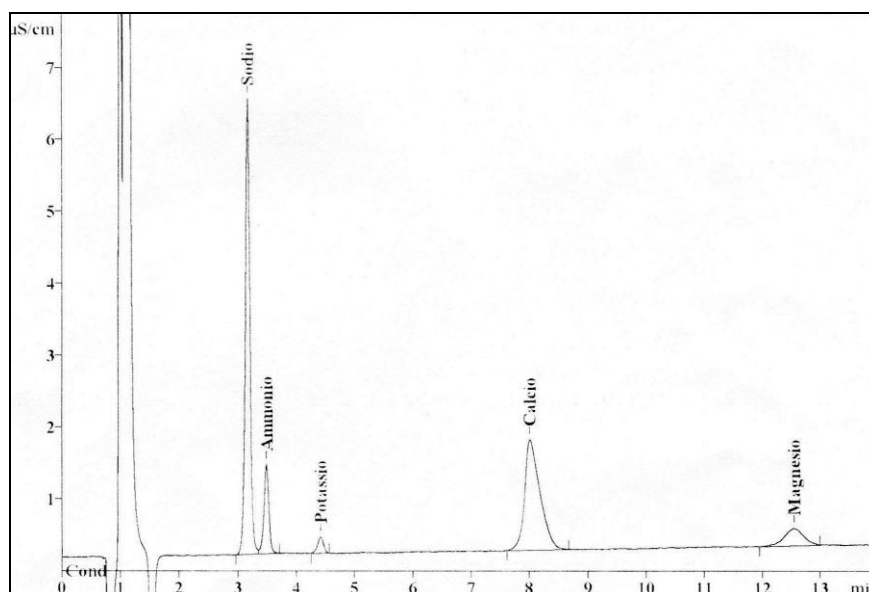
Le concentrazioni degli standard cationici impiegati, le rette di calibrazione ed un esempio tipico di cromatogramma sono riportate in Tabella 3.7 ed in Figura 3.5.



**Fig. 3.4:** Cromatografo ionico

**Tab. 3.7:** 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>
Na <sup>+</sup>	20	14.29	10	4	2	0.5	8.1479	0.999
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2	1.43	1	0.4	0.2	0.05	10.477	0.999
K <sup>+</sup>	1	0.71	0.5	0.2	0.1	0.025	4.0317	0.989
Ca <sup>2+</sup>	20	14.29	10	4	2	0.5	7.0822	0.998
Mg <sup>2+</sup>	1	0.71	0.5	0.2	0.1	0.025	15.824	0.995



**Fig 3.5:** esempio di cromatogramma ottenuto dall'analisi dei cationi per uno standard

### Cromatografia anionica

Gli anioni analizzati sono: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

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<sub>3</sub> e 1,8 mM di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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<sup>+</sup>, cedendoli e sostituendoli con gli Na<sup>+</sup> dell'eluente, trasformando le specie presenti (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) in H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, molecola neutra, ed eventualmente si scompone in CO<sub>2</sub> e acqua che non conducono. In questo modo la conducibilità residua dovuta

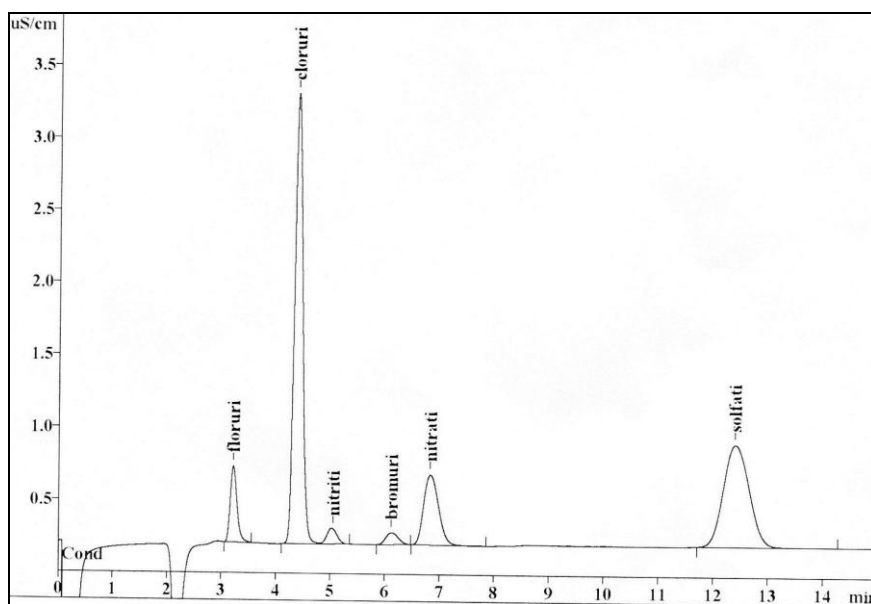
all'eluente è molto bassa, e quindi il rivelatore è in grado di discriminare in modo più accurato i contributi dovuti agli analiti.

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 3.8 ed in Figura 3.6.

**Tab 3.8:** rette di calibrazione per gli anioni

Anioni	St1	St2	St3	St4	St5	St6	St7	Retta calibrazione	$R^2$
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		
$F^-$	3	1.5	0.6	0.3	0.12	0.0375	0.018	$y = 16.498x$	0.999
$Cl^-$	30	15	6	3	1.2	0.375	0.18	$y = 13.493x - 5.965$	0.997
$NO_2^-$	2	1	0.4	0.2	0.08	0.025	0.012	$y = 6.802x$	0.999
$Br^-$	3	1.5	0.6	0.3	0.12	0.0375	0.018	$y = 4.2727x$	0.999
$NO_3^-$	15	7.5	3	1.5	0.6	0.1875	0.09	$y = 6.2082x$	0.999
$SO_4^{2-}$	30	15	6	3	1.2	0.375	0.18	$y = 803044x - 1.4978$	0.999



**Fig 3.6:** esempio di cromatogramma ottenuto dall'analisi degli anioni per uno standard

### 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 tab. 3.9 sono riportati i LdQ per gli ioni).

*Tab. 3.9: limiti di quantificazione degli ioni solubili analizzati (mg/L)*

CATIONI		ANIONI	
	mg/l		mg/l
Sodio	0,0009	Bromuri	0,02
Potassio	0,007	Cloruri	0,01
Ammonio	0,05	Nitriti	0,02
Calcio	0,05	Nitrati	0,05
Magnesio	0,005	Solfati	0,05

### 3.4.3 Preparazione digeriti

Allo scopo di analizzare i metalli direttamente 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<sup>®</sup>) sono addizionati ad un'aliquota esatta di fango (circa 0.4g ) 5 ml di HNO<sub>3</sub> conc. ultrapuro (65% v/v) e 1 ml di HCl conc. 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 3.10.

*Tab 3.10: 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, 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 nei paragrafi precedenti.

## 4. Discussione dati

In tabella 4.1 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.

*Tab 4.1 : Legenda applicata ai campioni trattati: i sedimenti interessati alla nostra sperimentazione sono: il 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 frazione più grossolana (Sabbie) con $d > 75 \mu\text{m}$	SV SG SR

## 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 dovrebbero concentrarsi maggiormente i contaminanti. Per cui in uscita dal processo di SW si dovrebbe ottenere una sabbia decontaminata e un fango fine ricco di contaminanti. Le tabelle 4.2 a,b,c 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 evincono 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.

Le figure 4.1 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 fortemente in V (31%) e soprattutto in G (25%).

**Tab 4.2a:** ripartizione % degli elementi dopo trattamento SW tra le due frazioni in uscita del sedimento V: frazione grossolana (sabbia) e frazione fine (limo)

Parametri	D.Lgs 152-2006		fango talqrale V	sabbia V		pannello V	
	verde pubblico	uso industriale	V1-4	SV 1-4	Ripartizione	FV 1-4	Ripartizione
rapporto % in massa	mg/kgss	mg/kgss	<b>100%</b>	<b>31,00%</b>	%	<b>69,00%</b>	%
			mg/kgss	mg/kgss	0,3	mg/kgss	0,7
Alluminio	-	-	6862	9227	<b>41,7</b>	5799,5	<b>58,3</b>
Arsenico	<b>20</b>	<b>50</b>	9	10	<b>36,6</b>	7,9	<b>63,4</b>
Cadmio	<b>2</b>	<b>15</b>	0,1	0,2	<b>45,7</b>	0,1	<b>54,3</b>
Cromo totale	<b>150</b>	<b>800</b>	24	31	<b>40,2</b>	20,8	<b>59,8</b>
Ferro	-	-	10430	13190	<b>39,2</b>	9190,0	<b>60,8</b>
Manganese	-	-	297	388	<b>40,4</b>	256,5	<b>59,6</b>
Mercurio	<b>1</b>	<b>5</b>	0,4	0,3	<b>23,0</b>	0,4	<b>77,0</b>
Nichel	<b>120</b>	<b>500</b>	23	30	<b>39,2</b>	20,5	<b>60,8</b>
Piombo	<b>100</b>	<b>1000</b>	7	10	<b>40,3</b>	6,4	<b>59,7</b>
Rame	<b>120</b>	<b>600</b>	14	18	<b>41,0</b>	11,6	<b>59,0</b>
Vanadio	<b>90</b>	<b>250</b>	13	16	<b>39,0</b>	11,2	<b>61,0</b>
Zinco	<b>150</b>	<b>1500</b>	38	47	<b>39,1</b>	33,2	<b>60,9</b>
Idrocarburi C10-C40	<b>50</b>	<b>750</b>	<b>69</b>	23	<b>10,4</b>	<b>135</b>	<b>135,7</b>

**Tab 4.2b:** ripartizione % degli elementi dopo trattamento SW tra le due frazioni in uscita del sedimento G: frazione grossolana (sabbia) e frazione fine (limo)

Parametri	D.Lgs 152-2006		fango talqrale G	sabbia G		pannello G	
	verde pubblico	uso industriale	G1-4	SG 1-4	Ripartizione	FG 1-4	Ripartizione
rapporto % in massa	mg/kgss	mg/kgss	<b>100%</b>	<b>24,70%</b>	%	<b>73,50%</b>	%
			mg/kgss	mg/kgss	0,2	mg/kgss	0,7
Alluminio	-	-	9032	5569	15,2	10167,9	82,7
Arsenico	<b>20</b>	<b>50</b>	10	10	24,6	9,8	73,6
Cadmio	<b>2</b>	<b>15</b>	0,2	0,1	23,5	0,2	74,6
Cromo totale	<b>150</b>	<b>800</b>	32	22	17,4	34,9	80,6
Ferro	-	-	13920	8644	15,3	15650,6	82,6
Manganese	-	-	363	238	16,2	403,7	81,8
Mercurio	<b>1</b>	<b>5</b>	<0,1	<0,1		<0,1	
Nichel	<b>120</b>	<b>500</b>	28	19	16,7	31,5	81,3
Piombo	<b>100</b>	<b>1000</b>	9	6	15,4	10,1	82,6
Rame	<b>120</b>	<b>600</b>	23	14	14,7	26,5	83,3
Vanadio	<b>90</b>	<b>250</b>	16	10,8	16,8	17,5	81,2
Zinco	<b>150</b>	<b>1500</b>	51	36	17,3	56,5	80,7
Idrocarburi C10-C40	<b>50</b>	<b>750</b>	<b>206</b>	27	3,2	<b>244</b>	87,1

**Tab 4.2c:** ripartizione % degli elementi dopo trattamento SW tra le due frazioni in uscita del sedimento R: frazione grossolana (sabbia) e frazione fine (limo)

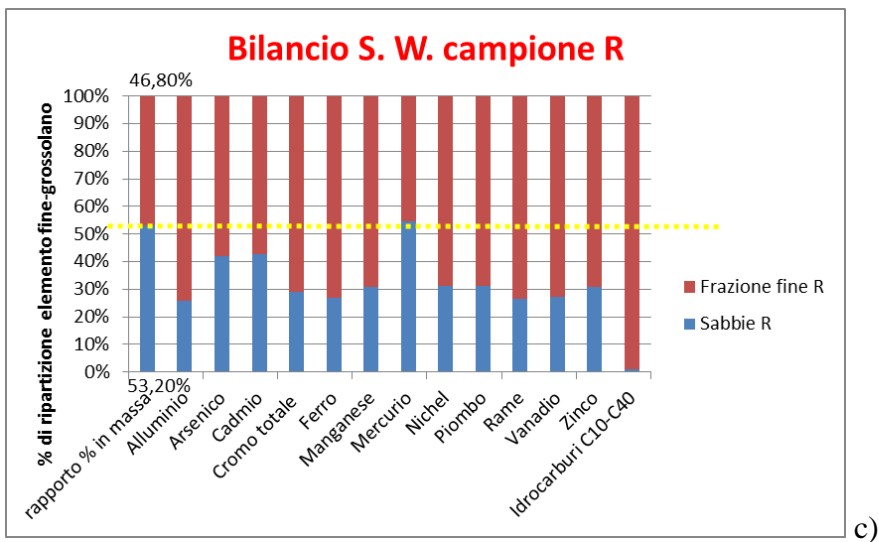
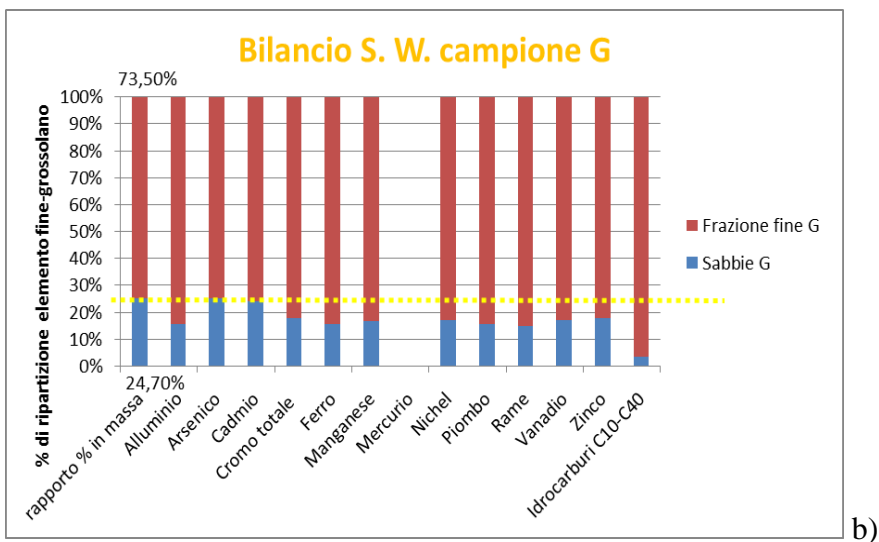
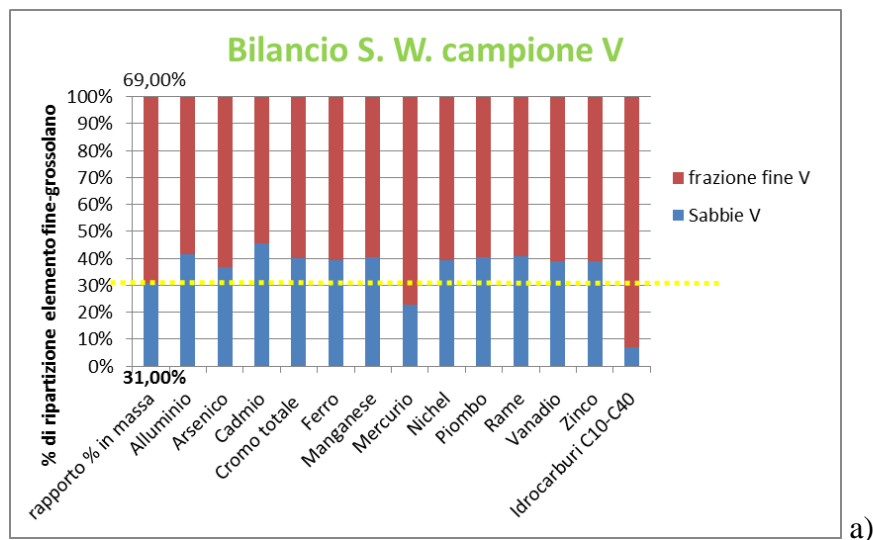
Parametri	D.Lgs 152-2006		fango talquale R	sabbia R		pannello R	
	verde pubblico	uso industriale	R1-4	SR 1-4	Ripartizione	FR 1-4	Ripartizione
rapporto % in massa	mg/kgss	mg/kgss	<b>100%</b>	<b>53,20%</b>	%	<b>46,80%</b>	%
			mg/kgss	mg/kgss	0,5	mg/kgss	0,5
Alluminio	-	-	6475	3136	25,8	10270,6	74,2
Arsenico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

Lo scostamento barra tratteggiata dell' istogramma riferito alle sabbie, indica la capacità del processo di allontanare l'inquinante dalle sabbie verso 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).



**Fig. 4.1:** 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

## 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'enorme 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 Hg, inizialmente inserito tra i metalli da analizzare, date le basse concentrazioni rilevate, inferiori al LdQ, non è stato inserito nella discussione.

La tabella 4.3 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.

*Tab 4.3 : 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	<b>D.Lgs 152-2006</b>	
pH naturale (L/S =10)		8,8	9	9	9,6	9,1	<b>verde pubblico</b>	<b>uso industriale</b>
% SV		12	12	12	12,9	12,7	<b>mg/kgss</b>	<b>mg/kgss</b>
**Arsenico	<b>mg/kgss</b>	8,61	9,73	18,5	9,75	<b>27,1</b>	<b>20</b>	<b>50</b>
Cadmio	<b>mg/kgss</b>	0,112	0,142	0,166	0,145	0,237	<b>2</b>	<b>15</b>
Cromo	<b>mg/kgss</b>	90,6	102	116	159	156	<b>150</b>	<b>800</b>
Ferro	<b>g/kgss</b>	26,9	30	30	34,5	34,8	-	-
Nichel	<b>mg/kgss</b>	54,4	64,5	71,2	83,2	96	<b>120</b>	<b>500</b>
Piombo	<b>mg/kgss</b>	16,9	19,8	42,3	24,3	58,4	<b>100</b>	<b>1000</b>
Rame	<b>mg/kgss</b>	38,9	43,1	41,1	47	73,8	<b>120</b>	<b>600</b>
Zinco	<b>mg/kgss</b>	80,8	96,3	106	132	127	<b>150</b>	<b>1500</b>

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.

Notiamo come 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 pennelli invece grazie alla filtropressatura con cui sono stati trattati, che allontana parte dell'acqua interstiziale, presentano umidità inferiori.

I valori di pH basici delle sospensioni indicano la propensione del materiale a rilasciare, in agitazione e condizioni ossidanti, un quantitativo elevato di OH<sup>-</sup>.

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.

#### **4.2.1 Test pH stat**

Questo test permette di valutare il rilascio di contaminanti a diverse condizioni di pH a cui si trova il sedimento.

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 [van der Sloot, 2001].

La capacità di neutralizzazione acida/basica (ACN/BCN) riscontrata è rappresentata in figura 4.2 e 4.3. Da questi dati è quindi possibile una stima delle capacità tamponanti apparenti, o veloci. Parliamo di capacità tamponanti apparenti poiché si è riscontrata una tendenza delle soluzioni a ritornare a pH prossimi alla neutralità anche dopo le 48 ore del test, indice di una titolazione non ancora completata per tutti i siti acidi, o basici.



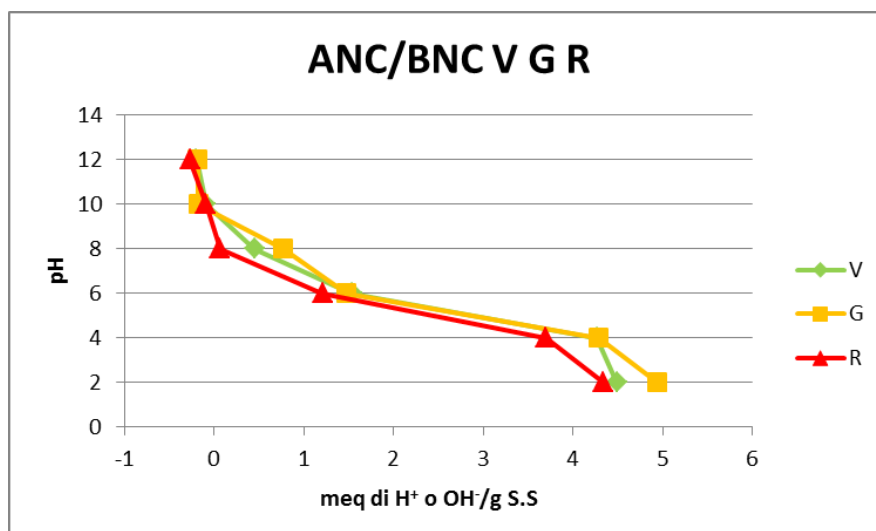


Fig. 4.2: ANC/BNC confronto V, G, R

Si può notare come le tre matrici risultino analoghe. Il massimo effetto tampone viene esplicitato tra pH 8 e pH 4. Differenze seppur minime si evidenziano per il sedimento G che sembra possedere 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.

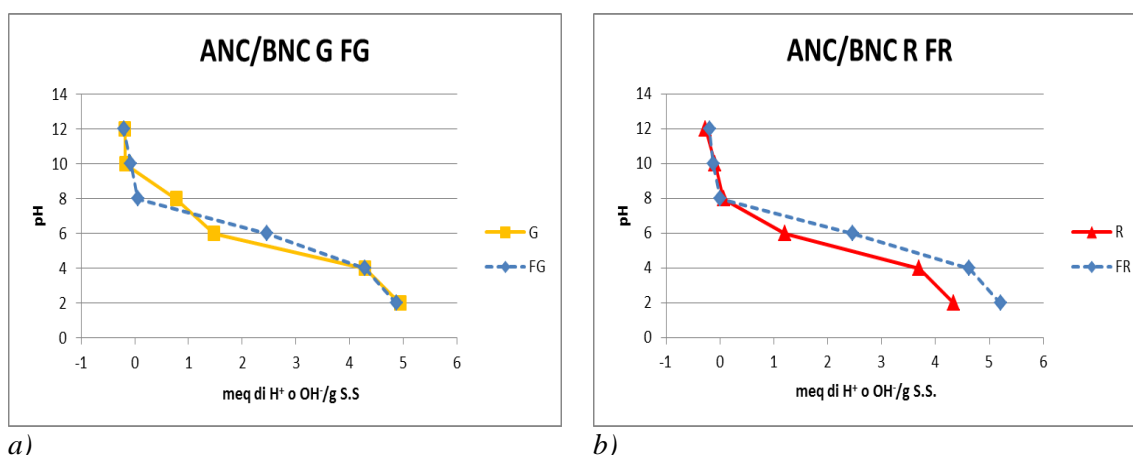


Fig. 4.3: ANC/BNC confronti tra materiale pre e post trattamento Soil washing: a) G vs FG; b) R vs FR.

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 invece non presentano sensibili variazioni.

La separazione dei sedimenti nelle due frazioni a granulometria diversa causa una ridistribuzione delle varie componenti mineralogiche, compresi i carbonati i quali tendenzialmente si arricchiscono 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. Tale deviazione rispetto al valore atteso potrebbe essere originata dalla maggior disponibilità alla lisciviazione dei carbonati, che a causa delle piccole dimensioni delle particelle, incrementano la loro superficie di contatto, rendendosi maggiormente lisciviabili per tempi di contatto bassi (48 ore).

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

In questo capitolo vengono riportate le curve di solubilità 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.

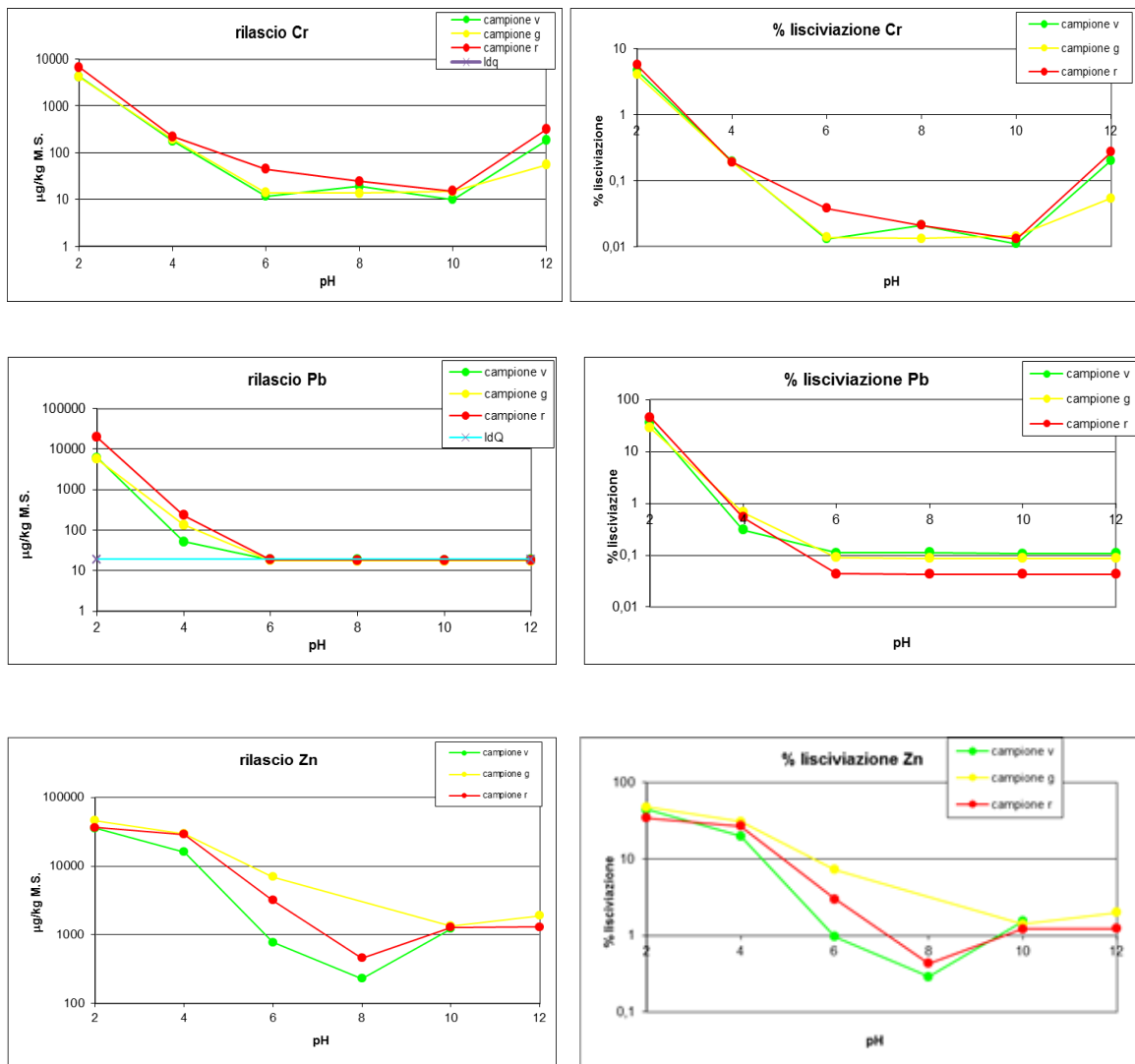
### **Comportamento metalli anfoteri Cr, Zn, Pb**

Come già affermato nel capitolo precedente alcuni metalli presentano la caratteristica di idrolizzare sia a pH acidi che basici. I metalli con comportamento anfotero da noi analizzati sono: zinco, cromo e piombo.

Per lo Zn notiamo un minimo di solubilità prossimo al pH 8, mentre per il Cromo il minimo sembrerebbe spostato di qualche decimo di pH verso condizioni più basiche.

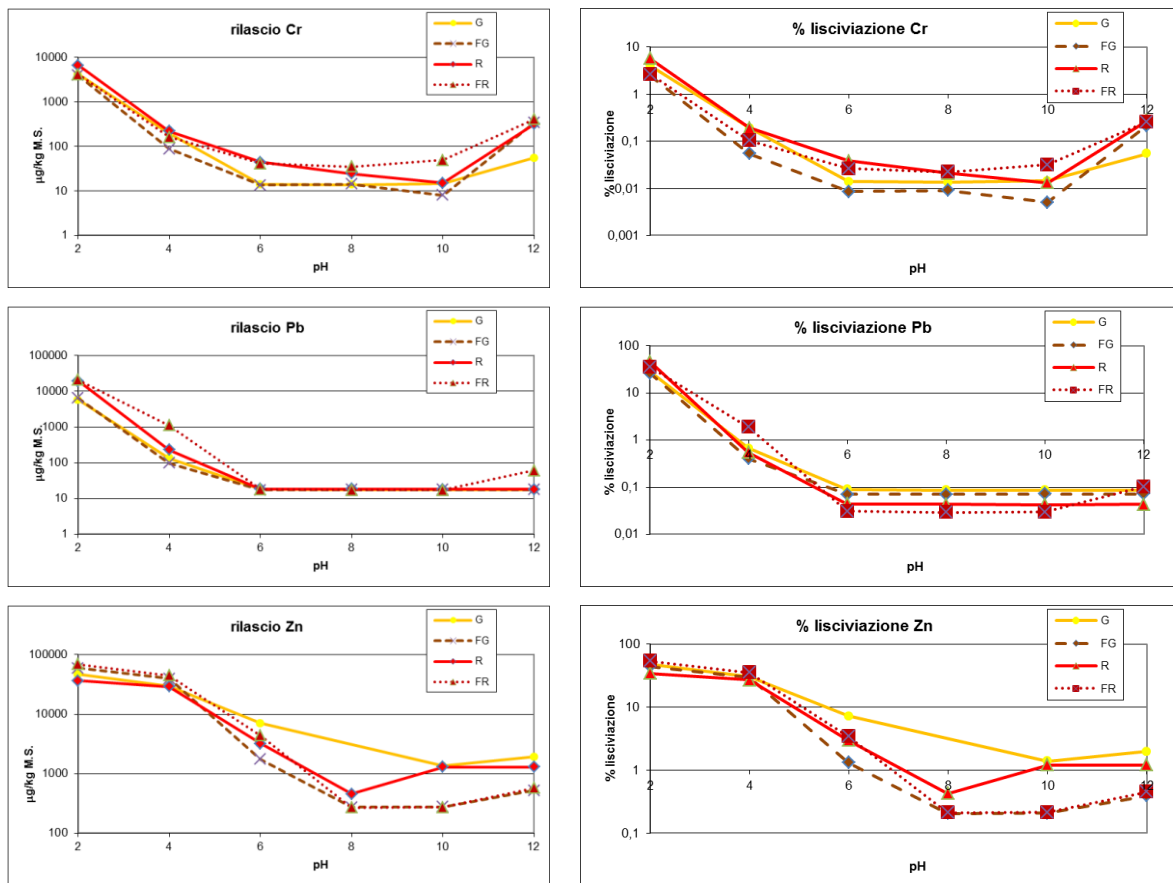
La valutazione del minimo per il Cr risulta comunque più complessa in quanto inficiata da basse concentrazioni di analista negli elusati, prossime al limite di quantificazione

strumentale, tali da non consentire per alcuni campioni la lettura dei valori negli elusati a pH prossimi alla neutralizzazione, possiamo comunque affermare una maggiore uniformità di eluizioni verso percentuali di lisciviazione ridottissime per quanto riguarda il range di pH 4-10 ( percentuali di lisciviazione inferiori allo 0,2% rispetto al totale).



**Fig. 4.4:** Curve di solubilità per diversi elementi: Cr, Pb, Fe, Zn; Valori espressi come  $\mu\text{g}$  di elemento/Kg di solido secco (nella colonna di sinistra) e come % di lisciviato rispetto alla concentrazione massima nei digeriti (nella colonna di destra).

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



**Fig. 4.5:** Curve di solubilità per Cr, Zn, Pb, confronto tra il materiale talquale e trattato mediante Soil Washing (sedimento vs limo): 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).

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

Alcune differenziazioni tra i tre elementi sono comunque piuttosto visibili:

- lo zinco risulta essere tra i tre 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

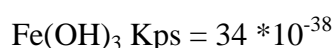
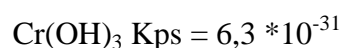
poco evidente, con percentuali di lisciviazione massima mai superiori allo 0,1%, unica eccezione l'FG con valore di poco superiore.

- 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%.

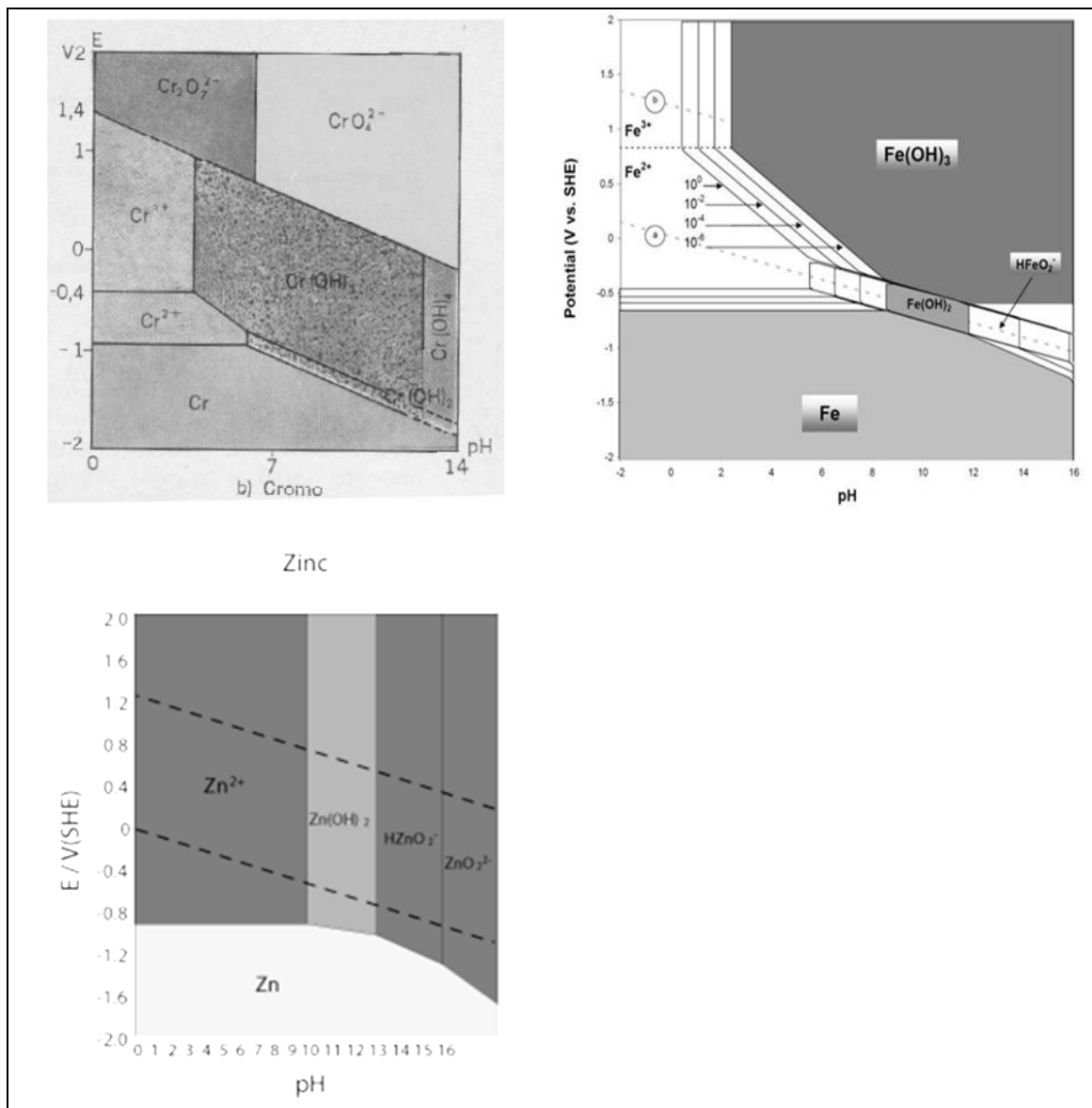
La solubilità degli elementi anfoteri può essere facilmente associata alla solubilità di ossido/idrossido dei corrispettivi minerali. Uno studio americano [Komonweeraket - 2010] ha dimostrato che la lisciviazione di Al, Cr, Zn e con essi anche del Fe è direttamente controllata dalla dissoluzione-precipitazione 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 [Garrabrants - 2004].

Se è assumibile quanto descritto in letteratura, diventa interessante indagare le Kps degli idrossidi presenti in soluzione, per far ciò identificheremo gli stati di ossidazione presenti in soluzione nei pH analizzati mediante i diagrammi di Pourbaix per soluzioni acquose (Fig. 4.6).

Dai grafici possiamo evincere che le specie dominanti presenti a pH prossimi alla neutralità, considerando che siamo in condizione acquose mediamente ossidanti, (in quanto il test è eseguito sotto agitazione in presenza di aria) saranno:



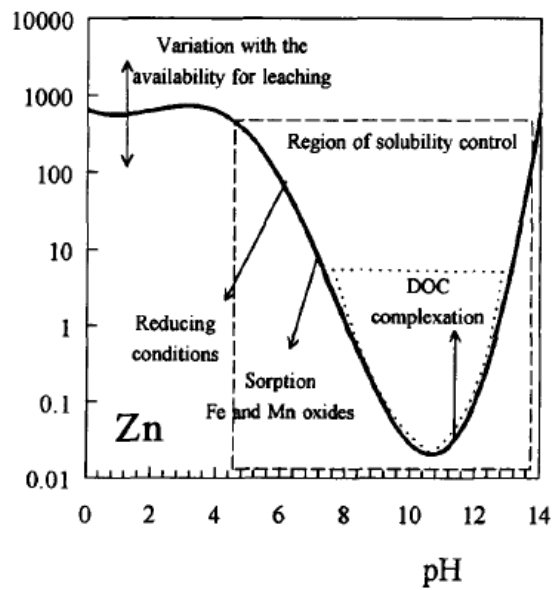
A parità di pH la solubilità del metallo sarà influenzata fortemente dalla Kps dell'idrossido associato, ciò potrebbe spiegare una lisciviazione percentuale a pH neutri maggiore per lo Zn, piuttosto che per Cr e Fe.



**Fig 4.6:** Diagrammi di Pourbex per Cr, Fe, Zn : potenziale vs pH in soluzione acquose

Per pH superiori non basta tenere in considerazione la Kps, ma occorrerebbe valutare tutte le keq di tutte le specie presenti (idrossidi, idrossimetallati, sali più o meno solubili).

Inoltre come per molti elementi metallici non si possono dimenticare gli effetti di complessazione che, in caso di sostanza organica disciolta, a pH basici diventano più efficaci; 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 [van der Sloot -1996] buona affinità è riscontrata anche con il carbonio organico disciolto (fig. 4.7)



**Fig 4.7:** esempi di fattori che influenzano il rilascio in soluzione dello Zn durante un test di lisciviazione [van der Sloot 1996]

Per quanto concerne il piombo invece non si riscontra l'atteso re-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 e meno solubile.

È ad esempio nota la particolare propensione del Pb a legarsi facilmente a composti anionici dello zolfo formando sali poco solubili in acqua  $PbSO_4$  ( $K_{ps} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ ) e composti praticamente insolubili come  $PbS$  ( $K_{ps} = 3 \cdot 10^{-28}$ ).

L'elevata presenza di composti dello zolfo e più specialmente di 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 [A. Charria – 2010].

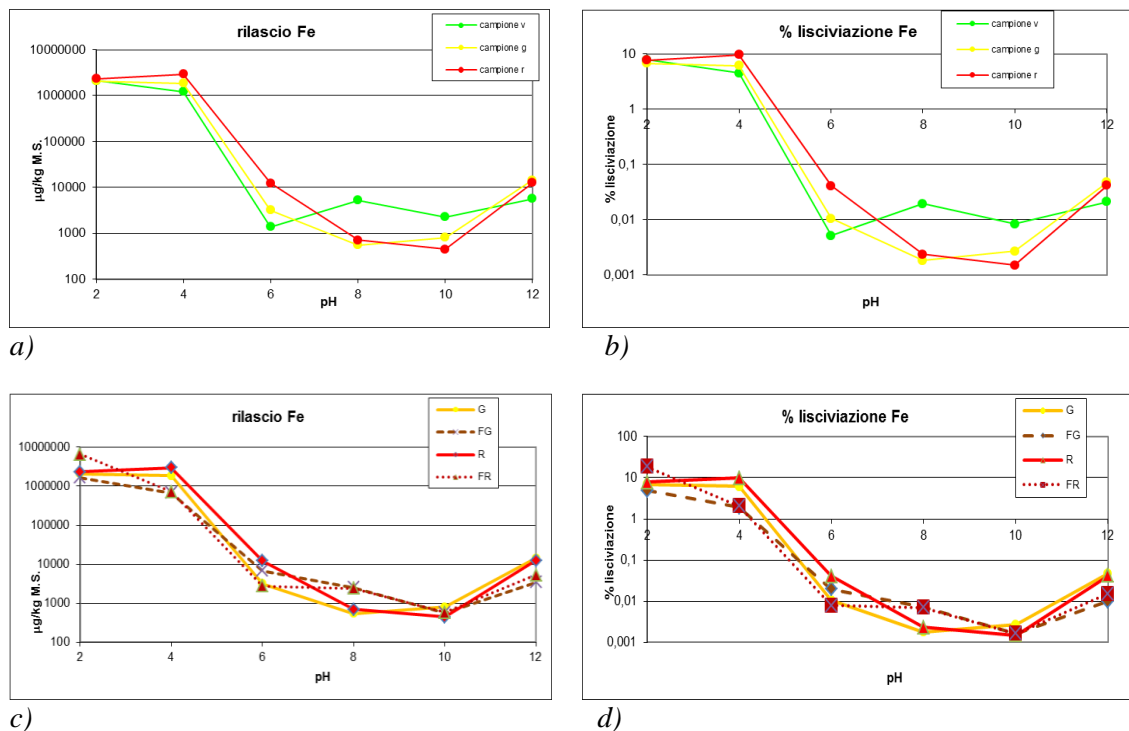
### Comportamento del Ferro

Come accennato pocanzi anche il ferro a pH intermedio-basici regola la sua mobilità direttamente con la solubilità delle specie presenti in soluzione, prevalentemente idrossidi.

Notiamo che 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 (comunque mai superiore allo 0,05 %) rispetto al totale riscontrato a pH basici potrebbe essere originato dal passaggio di particelle colloidali attraverso il filtro, ricordiamo infatti che le soluzioni a pH 12 a fine test, risultavano torbide e poco 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).



**Fig. 4. 8:** Curve di solubilità confronto tra il materiale talquale e quello trattato mediante Soil Washing (sedimento vs frazione fina): 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).

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 % 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

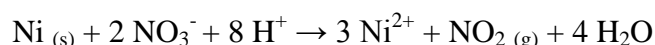


dell'elemento per pH acidi. Data l'elevata quantità di metallo e il ridotto tempo di azione fornito alla soluzione acida, si può ipotizzare un importante coinvolgimento della superficie di contatto sulla dissoluzione del metallo dalla matrice solida a ione in soluzione.

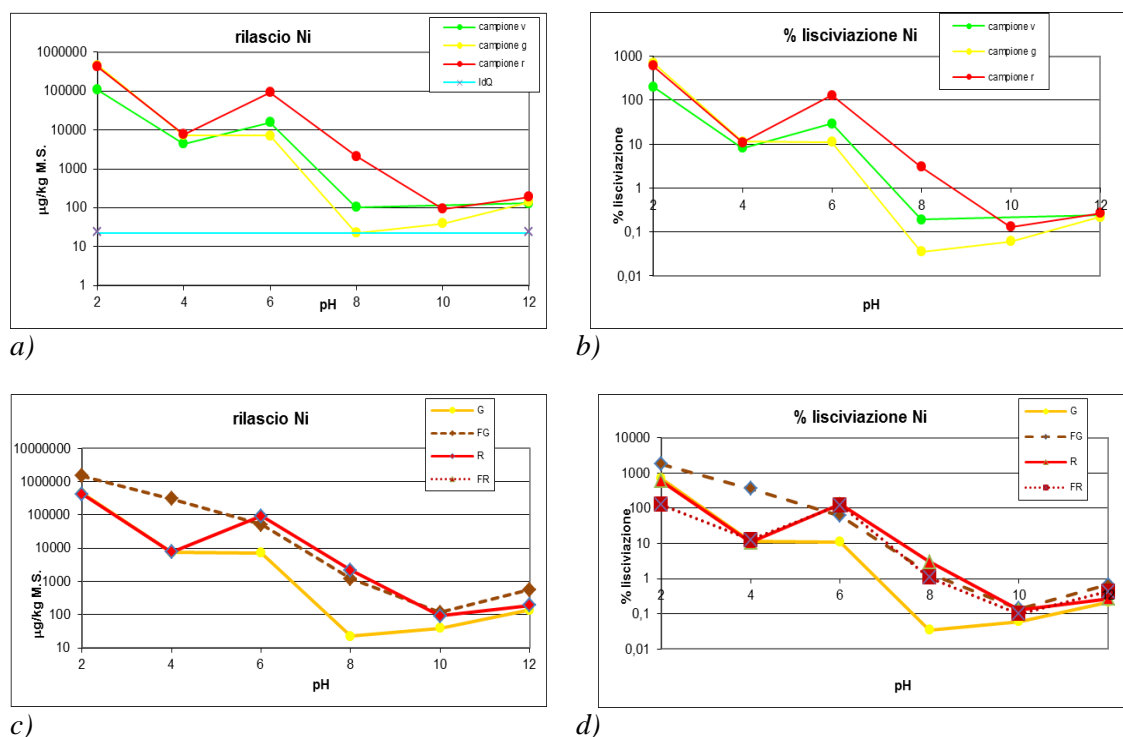
### Comportamento Ni

In soluzione acquosa si trova solo in stato di ossidazione +2 .

Viene dissolto rapidamente dall'acido nitrico diluito, ricordiamo che le soluzioni sono state da noi acidificate con HNO<sub>3</sub> 5 e 1 M.



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 % 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.



**Fig 4.9:** Curve di solubilità Ni : 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 – R/FR

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 lisciviazione 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 forniteci 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.

### **Comportamento Cu e Cd**

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 mobilitate e raggiungere concentrazioni di gran lunga superiori alle concentrazioni di equilibrio delle fasi minerali 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 ( $\text{CdCl}_4^{2-}$ ).

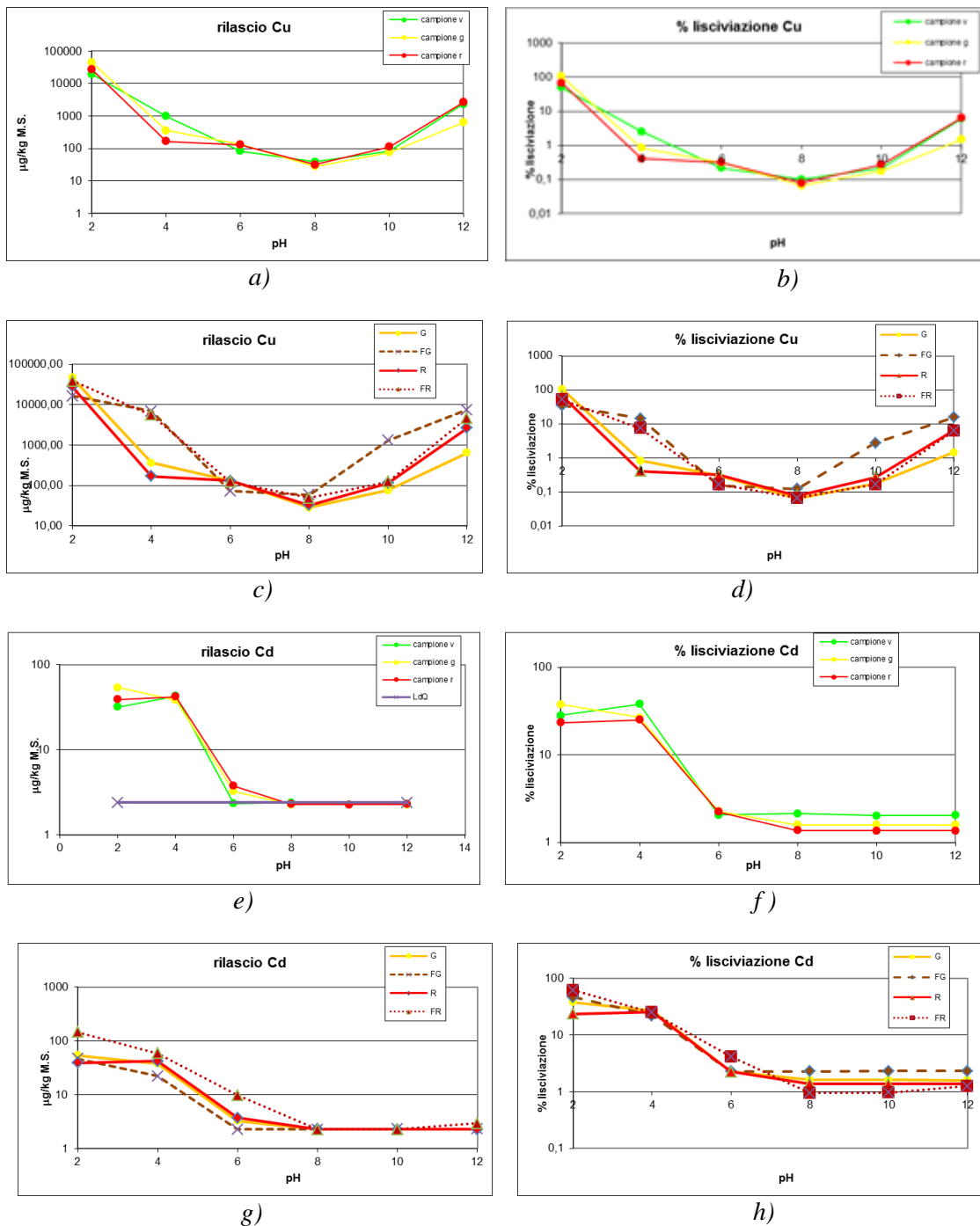
La stabilità del complesso comporta maggiore difficoltà per il metallo sequestrato a partecipare agli equilibri di dissoluzione/precipitazione che normalmente avvengono in assenza del complessante. Nel caso di complessati solubili il metallo dunque risulterà più disponibile alla lisciviazione.

In fig. 4.11 è rappresentata l'affinità riscontrata tra concentrazione di Cu in soluzione e la presenza di DOC.

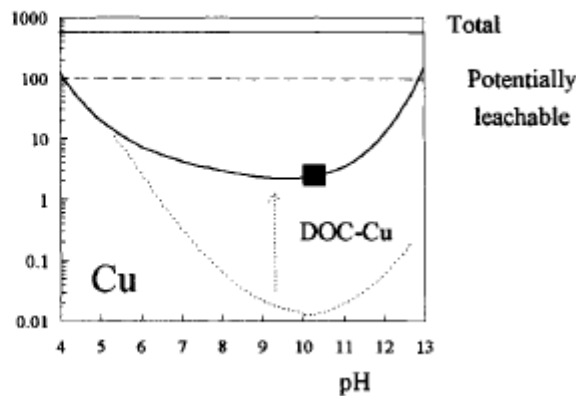
Notiamo come il fattore dominante nella lisciviazione del Cu sia quindi il carbonio organico disciolto, (DOC) senza il quale la quantità di metallo lisciviato sarebbe di gran lunga inferiore soprattutto per pH basici. Lo stesso DOC dipende da molteplici fattori, tra cui i più importanti sono la dipendenza 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. [Van der Sloot 1997]



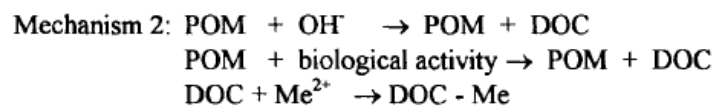
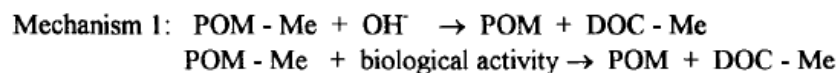
**Fig.4.10:** Curve di solubilità Cu e Cd a)e) quantità analita vs pH; b) f) % lisciviazione vs pH c)g) confronto curve quantità vs pH G/FG – R/FR ; d) h) confronto % lisciviazione vs pH G/FG – R/FR



**Fig 4.11:** [figura 2.4 pag 21-Harmonization of leaching extraction test - Van der Sloot 1997] 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.

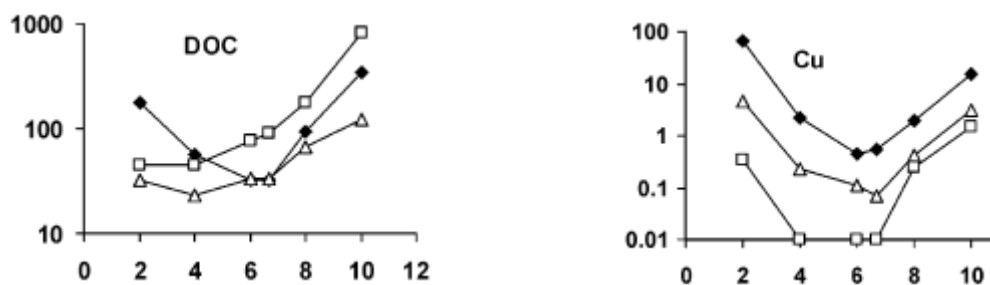
Riportiamo i due meccanismi descritti come reazione con POM e DOC (fig 4.12).

Il DOC è una somma di parametri per 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 condizione di pH, mentre gli acidi umici sono solubili solo in ambiente neutro e alcalino. Generalmente, 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 (fig.4.13) [Valerie Cappuyns 2008].



**Fig 4.12:** meccanismi di complessazione derivanti dalla materia organica presente [pag 22-Harmonization of leaching extraction test - Van der Sloot 1997]

Una possibile spiegazione del rilascio di Cu, ma anche in maniera meno dipendente 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.



**Fig 4.13:** I punti in nero corrispondono ai valori ottenuti per un sedimento marino dopo opportune test pH stat ; [Valerie Cappuyns 2008]

La tabella 4.4 infine raggruppa gli effetti predominanti proposti e imputabili alle curve di rilascio da noi ottenute.

**Tab. 4.4:** meccanismi principali di influenza del rilascio per il Cu

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 misurata nei digeriti.

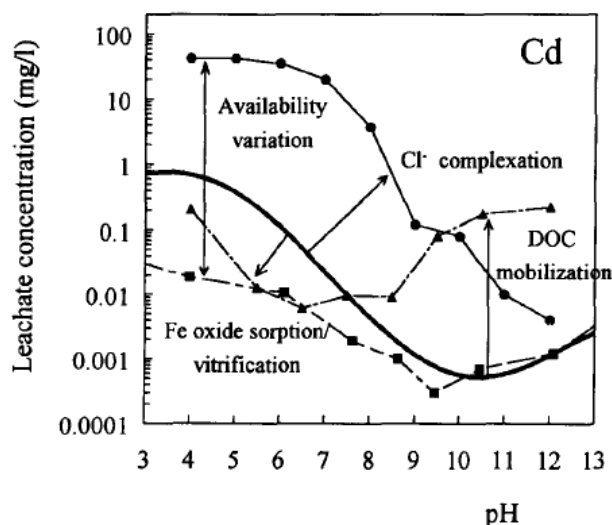
Rispetto ad altri elementi anche la mobilità a pH 4 risulta piuttosto elevata e con valori di lisciviazione paragonabili alle soluzioni a pH 2.

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 4.14 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, altro fattore importante per la solubilità, diventa importante per pH superiori a 10, tuttavia l'innalzamento ipotizzabile ma non osservato

sperimentalmente potrebbe essere originato dalla bassa solubilità del metallo per quel valore di pH, si riscontra infatti un minimo di solubilità teorico proprio tra pH 10 e 12.



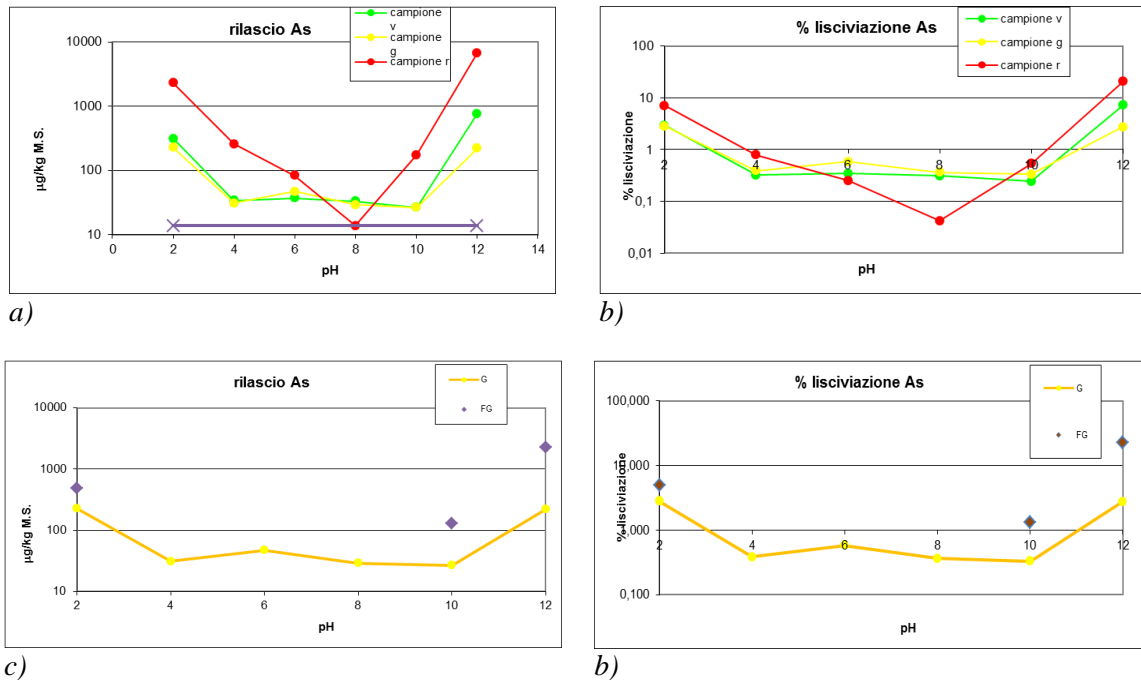
**Fig 4.14:** comportamento generalizzato di lisciviazione per il Cd; la linea marcata corrisponde al rilascio pH dipendente riscontrato in assenza di fattori di complessanti inorganici, sostanza organica e fasi assorbenti. [van der Sloot 1996]

### Comportamento dell'Arsenico

La curva di rilascio dell'As rispetto 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) risulta 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 plateau, 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 [Dzombak - 1991]. È noto che 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 [Adriano, 2001]. L'adsorbimento delle forme inorganiche dell'As sulle superfici dei minerali del suolo è un processo estremamente importante poiché influenza la mobilità dell'elemento stesso [Zhang e Sparks, 1989].



**Fig. 4.15:** 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

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 tessiturale più piccola (argillosa,  $d < 2$  micrometri) contiene maggiori quantità di As adsorbite [Lombi – 2000], poiché in essa sono tipicamente concentrati ossidi e idrossidi che di solito presentano dimensioni estremamente ridotte. Tale affermazione vede anche nel nostro caso un riscontro positivo, 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 [Kanokwan Komonweeraket - 2010].

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'ossanione 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 [Dijkstra 2004].

### **Concentrazioni limite per una sicura gestione ambientale**

Gli istogrammi in figura 4.16 riportano i valori di concentrazione degli analiti di interesse, ottenuti per ogni campione testato e alle condizioni di pH prefissate dai test pH stat.

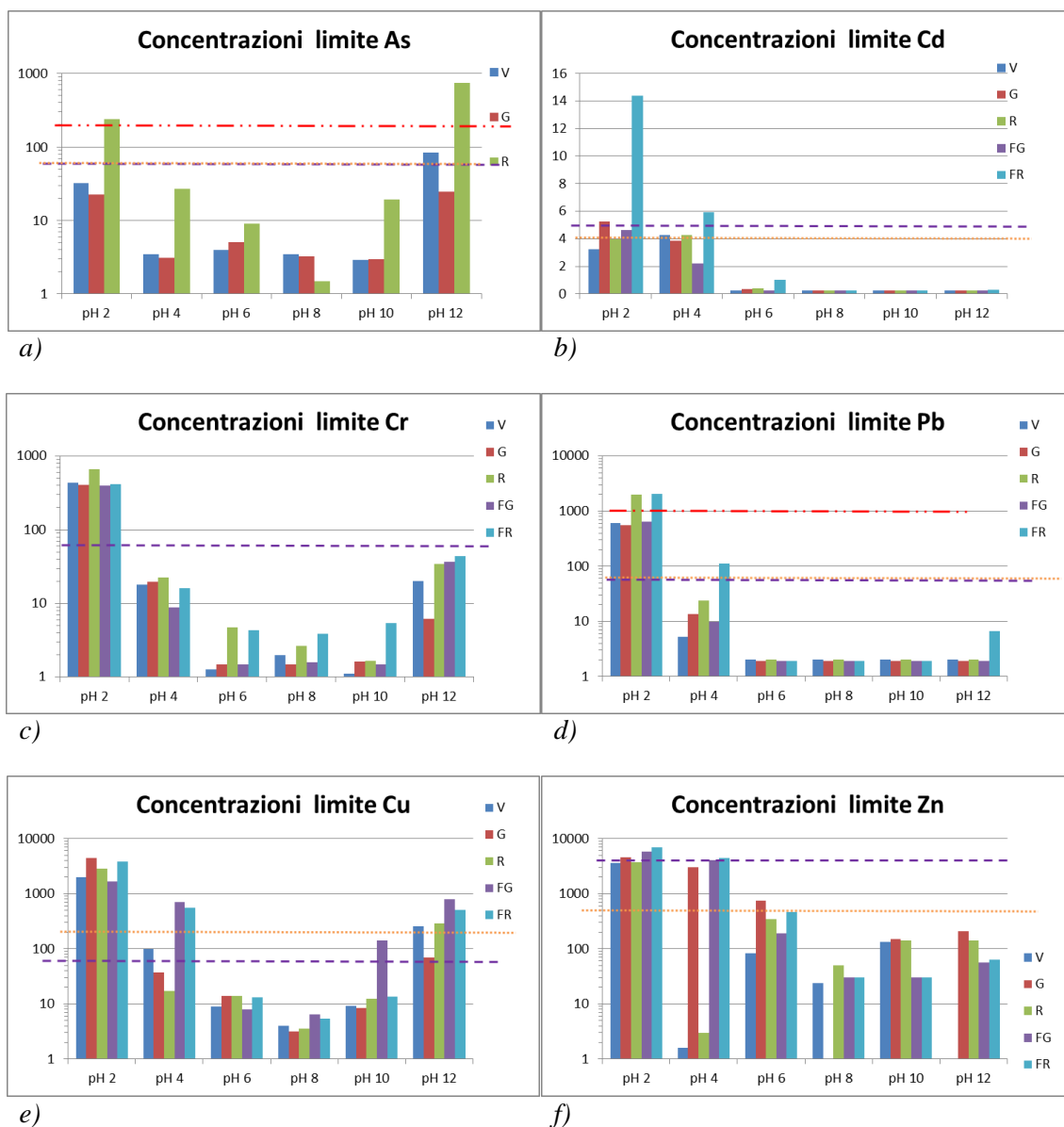
In questi grafici sono stati inseriti i limiti di concentrazione che la legge stabilisce per lo smaltimento in discarica e per il recupero del materiale come materia prima seconda.

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 che vengono 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).





**Fig 4.16:** 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 devo oltrepassare il pH 4 per avere 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.

#### **4.2.2 Test di lisciviazione 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, poiché parte dei risultati relativi alla coppia R, FR (a causa dei tempi molto lunghi del test) sono ancora in fase di realizzazione.

#### **pH conducibilità e osservazioni**

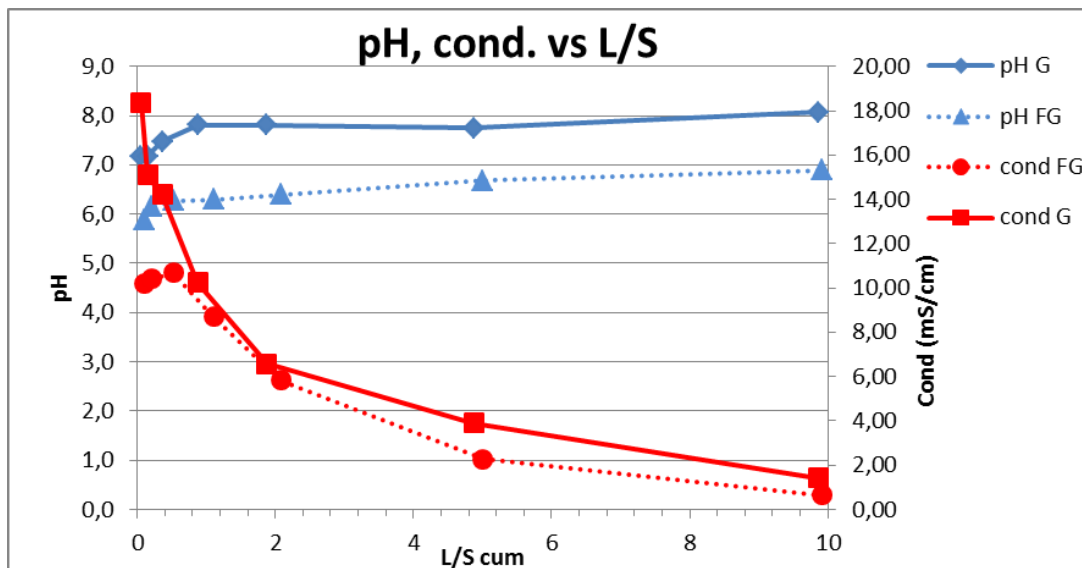
Dalla fig 4.17 si evince una diversa acidità dei lisciviati presenti e un carico ionico diverso tra sedimento e pannello, nella fattispecie:

- 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 colloidali, 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 colloidali, 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.

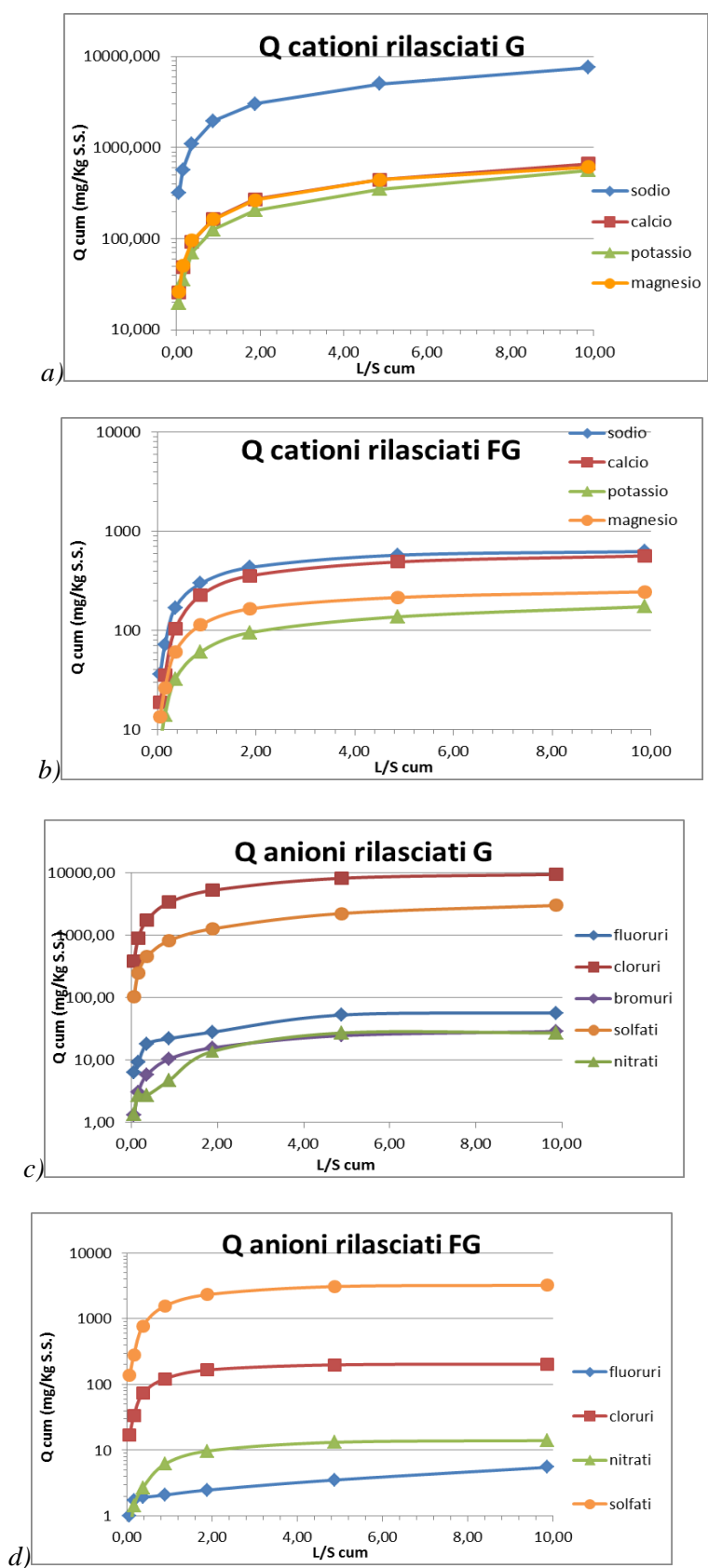
Il trend della conducibilità invece segue un andamento iperbolico, con una sostanziale diminuzione del parametro molto netta per i primi valori di L/S, cosa resa ancor più netta per il sedimento talquale subito dopo le prime frazioni.



**Fig 4.17:** andamento del pH e della conducibilità misurata per i campioni G e FG:

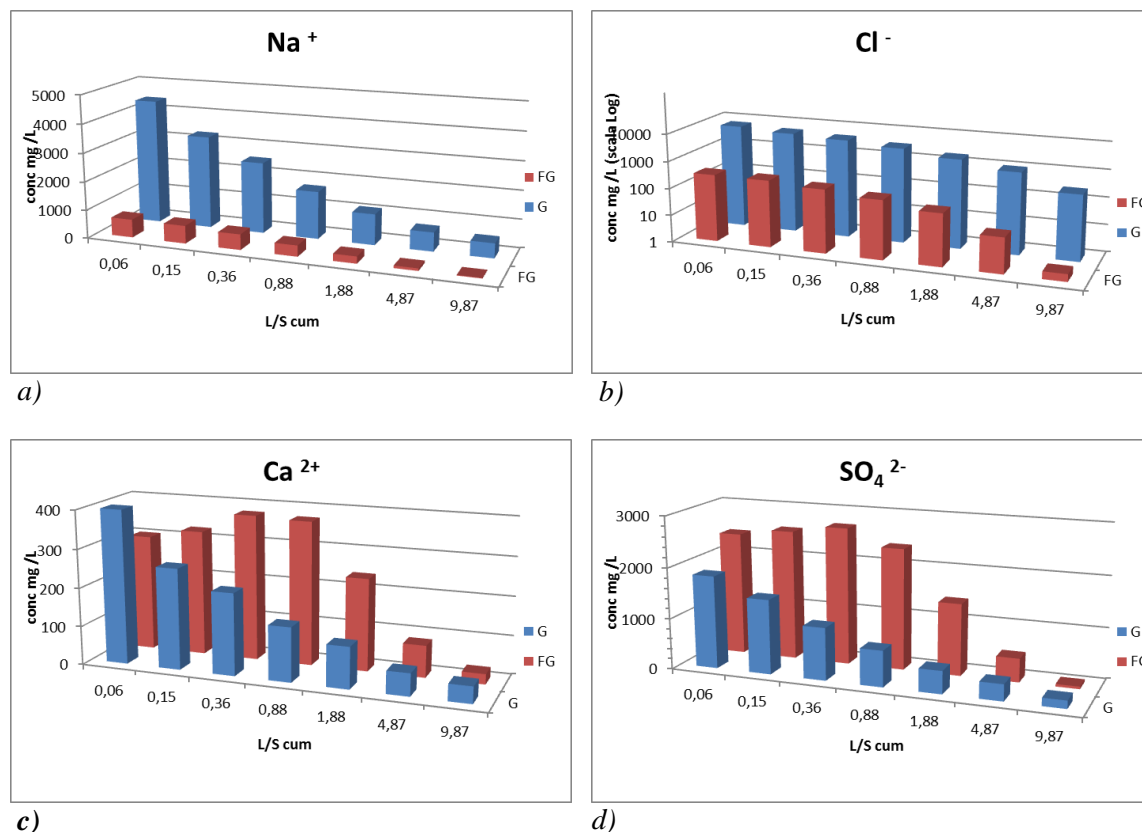
Annotiamo una diversa natura fisica dei due fanghi, uno più fluido (sedimento marino) l'altro più compatto (la frazione fine), questa differenza si mantiene durante tutta l'analisi, infatti a test completato il pannello risulta comunque più agglomerato e impaccato nella colonna; tale differenza è imputabile proprio 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 variazioni rispetto ai precedenti eluati (maggiore agglomerazione del solido in colonna).

## Curve di rilascio per gli ioni



**Fig 4.18:** 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.



**Fig 4.19:** istogrammi recanti andamento conc. ioni vs L/S cum per campione G (colore blu) e FG (colore 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. L'elevate quantità di sodio e cloro rilasciate sono imputabili alla natura marina dei sedimenti.

Infatti il rapporto sodio/cloro è prossimo a quello tipico delle acque di mare (0.56) per le prime sei frazioni del campione G (tab. 4.5). 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

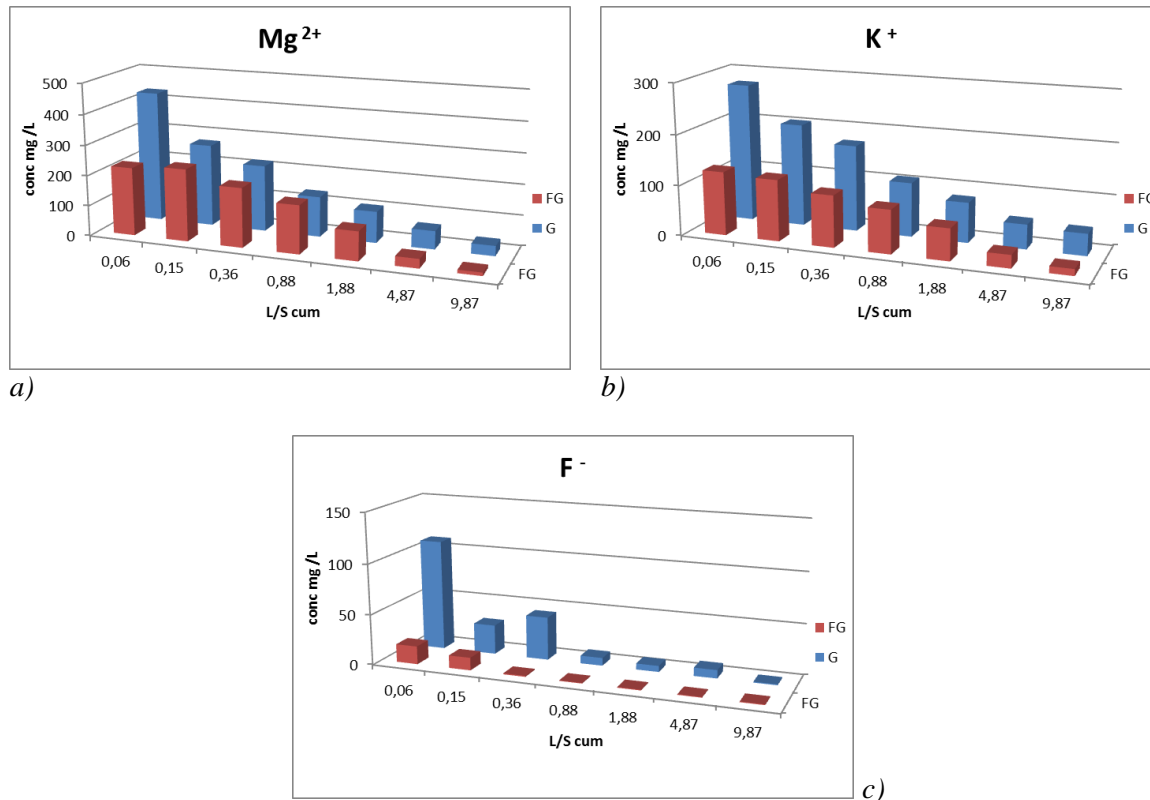
dall'eventuale liberazione a seguito dalla disgregazione della matrice organica (effetto più marcato per alti valori di L/S e con esso di tempi di elevati ossidazione più elevati).

**Tab 4.5:** rapporti in conc.  $Na^+/Cl^-$  e  $SO_4^{2-}/Na^+$  ottenuti negli eluati per il campione G e FG, confrontati rispetto ai valori soliti delle acque di mare.

rapporto $Na^+/Cl^-$ in H <sub>2</sub> O di mare = 0,56			rapporto $SO_4^{2-}/Na^+$ in H <sub>2</sub> O 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.



**Fig 4.20:** 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 [Fabbri-1998]. 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).

**Tab. 4.6:** 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.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	conc.	Rifiuti inerti	Rifiuti non pericolosi	Rifiuti pericolosi
An. L/S cum.	0,08	0,15	0,38	0,88	1,88	4,87	9,87				
Fluoruri	6,25	9,12	18,02	22,02	28,01	52,78	58,90	5,77	1	15	50
Cloruri	380,75	887,19	1778,76	3388,79	5265,71	8253,22	9634,94	966,16	80	2500	2500
Bromuri	1,29	3,03	5,81	10,38	15,65	24,55	28,72	2,91			
Nitrati	1,38	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	306,86	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.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	mg/Kg S.S.	conc.	Rifiuti inerti	Rifiuti non pericolosi	Rifiuti pericolosi
An. L/S cum.	0,08	0,15	0,38	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	121,62	168,13	198,81	203,98	38,55	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	3088,85	3226,40	578,19	10,00	5000,00	5000,00

b)

Dalla tabella 4.6 notiamo come tutti e tre gli anioni menzionati nell'allegato del D.M. per il 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.

### Curve di rilascio per i metalli

La tabella 4.7 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.

**Tab. 4.7:** confronto conc. dei metalli ottenuti con L/S pari a 10 per G e FG con i criteri del D.M. 27/10/2010

METALLI	FG	G	D.M. 27/10/2010 ammissibilità discariche		
	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

Dai dati ottenuti sugli eluiti 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.



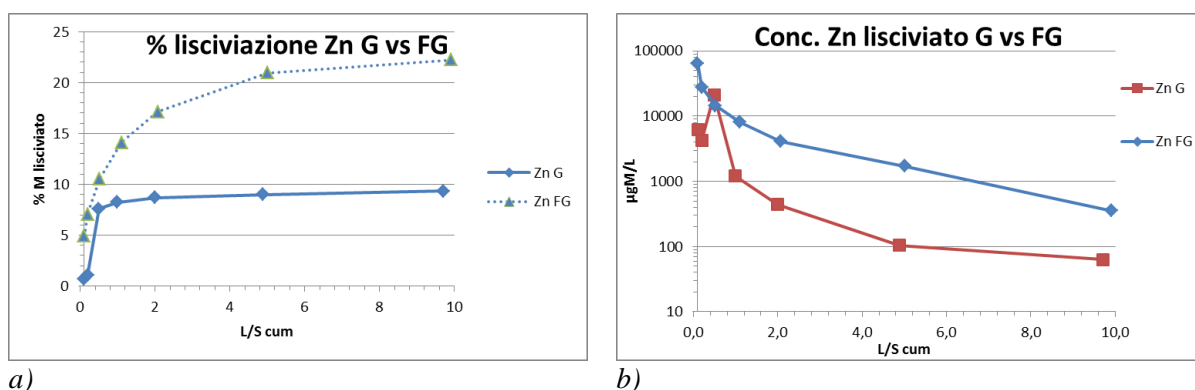
Eccezione fatta per Cu, Fe e Cr, dove i lisciviati presentano una concentrazione inferiore dopo il trattamento, per gli altri metalli il limo sembra presentare maggiore mobilità, soprattutto per via del diverso pH e dell'effetto di concentrazione fatto dal S.W.

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

### Comportamento Zn

La fig 4.21 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 fig 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.



**Fig 4.21:** 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)

### Comportamento Ni

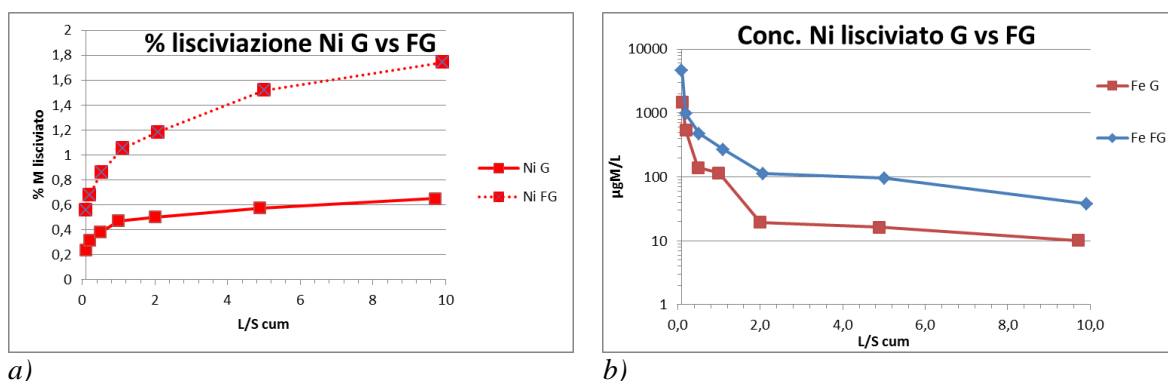
Per il Nichel la lisciviazione non sembra tendere ad un valore asintotico, soprattutto per il campione FG, la cui curva ci induce a pensare che la lisciviazione percentuale per questo metallo potrebbe ancora incrementare con il proseguire del test, aumentando il volume di

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 (tabella 4.7).



**Fig 4.22:** 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)

### Comportamento Cu

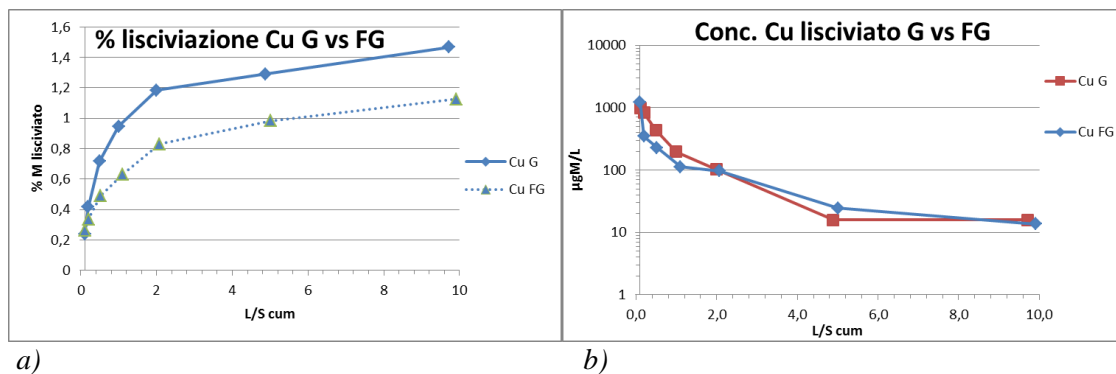
La curva di lisciviazione del Cu non sembra tendere ad un valore asintotico, quantomeno per bassi valori di L/S, non possiamo perciò definire la massima frazione disponibile alla lisciviazione per il rame, poiché questa quasi certamente continuerà ad aumentare con l'incremento di volume di eluente.

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 tentare di spiegare la minor lisciviazione del Cu nel fango fine potrebbe essere riconducibile al probabile 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 (fig 4.11) con conseguente complessazione di metalli a specie solubili.

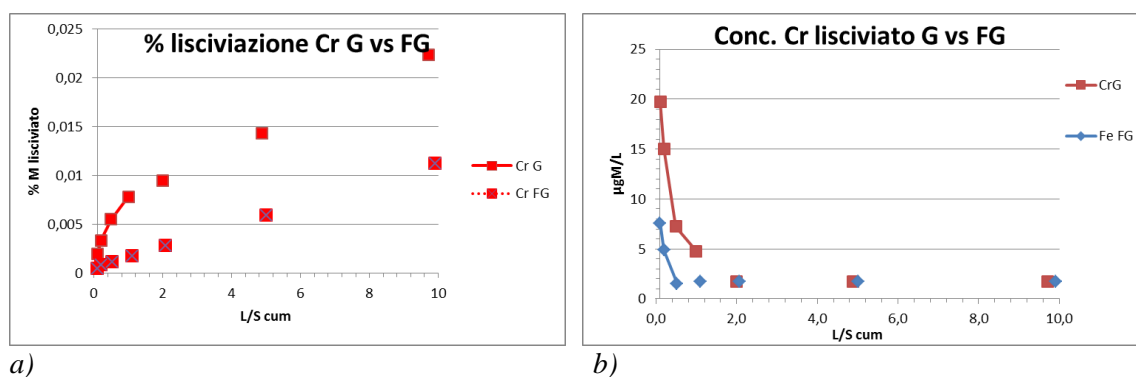
Ne consegue che a tali valori di pH la maggior percentuale di sostanza organica nel sedimento può diminuire la mobilità del Cu.



**Fig 4.23:** 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)

### Comportamento Cr

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.



**Fig 4.24:** 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

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.

### Comportamento Pb

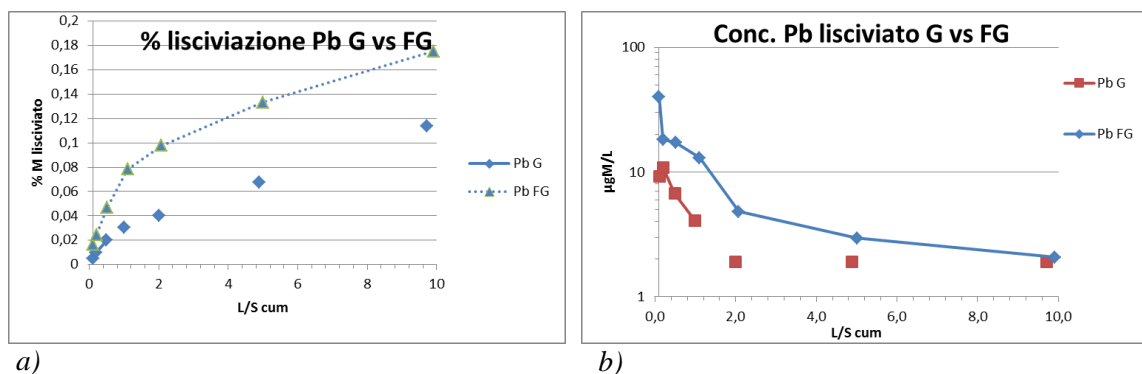
Anche per il Pb notiamo una bassa percentuale di lisciviazione, anche se globalmente si riscontra una maggiore mobilità del metallo nella frazione fine anziché nel sedimento.

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.(fig 4.4) 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 fig 4.19 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 ( $\text{PbSO}_4 K_{ps} = 1.82 \times 10^{-8}$ ).

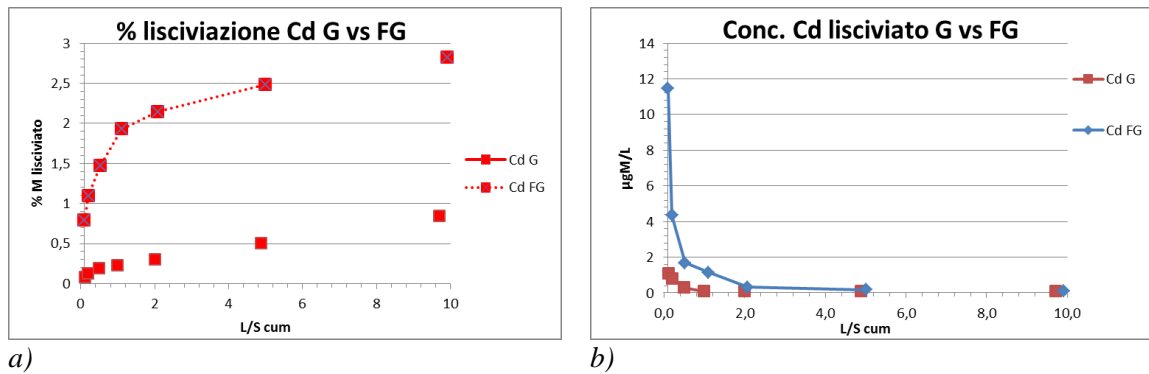


**Fig 4.25:** lisciviazione Cr con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione % vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S (scala logaritmica); i punti non collegati alla linea corrispondono a dati con concentrazioni inferiori ai LdQ

### Comportamento Cd

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.



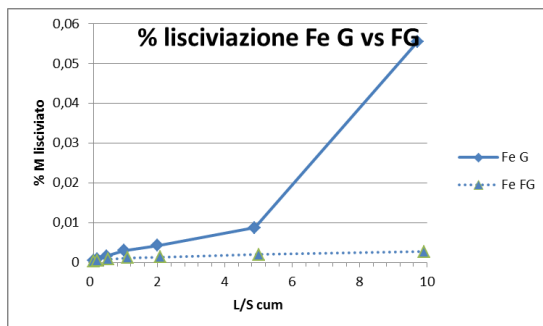
**Fig.4.26:** lisciviazione Cd con il test a colonna per G e FG (UNI CEN/TS 14405); a) lisciviazione % vs L/S b) concentrazione eluato vs L/S; i punti non collegati alla linea corrispondono a dati con concentrazioni inferiori ai LdQ

### Comportamento Fe

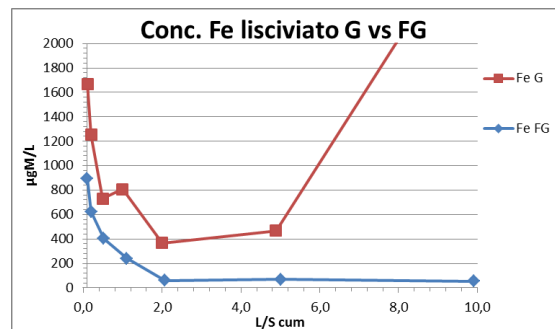
Le percentuali di lisciviazione per il ferro si mantengono molto basse, rispettando quanto già mostrato con le curve pH dipendenti, dove notavamo bassissime solubilità del metallo per pH neutri.

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.



a)



b)

**Fig 4.27:** 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;

## 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 i contaminanti organici dalle sabbie, piuttosto che quelli inorganici come i metalli pesanti. Quest'ultimi, probabilmente perché in parte sono elementi costitutivi della matrice, incominciano a mostrare percentuali di rimozione interessanti solo nei sedimenti più fortemente contaminati, quali i campioni R e G, piuttosto che per il campione V.

Passando allo studio dei sedimenti, dal test pH stat. si è riscontrata un'elevata capacità tampone posseduta dai sedimenti, capacità molto marcata 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.

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  $\text{pH} > 10$  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 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. Questi sedimenti in definitiva non presentano particolari criticità che potrebbero instaurarsi durante le fasi di gestione a seguito di azione di soluzioni liscivianti acide o parzialmente basiche.

I test in colonna a flusso ascendente, che simulano le condizioni in scenari reali di interazione delle acque di percolazione nel suolo, sono stati utili per valutare il grado di

lisciviazione massimo totale. I sali imputabili all'apporto marino sono velocemente lisciviati nel sedimento tal quale. Dopo processo di soil washing, tali sali sono drasticamente ridotti, ma aumenta in modo significativo il rilascio di solfati.

I metalli maggiormente eluiti durante il test sono rispettivamente: Zn (circa 25%), Cd (3%), Ni e Cu (valori compresi tra 1,8 e 1,5%); tutti i metalli aumentano la loro lisciviazione relativa nella frazione fine 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.

Questo studio preliminare ha permesso di dare una prima indicazione sulla mobilità di alcuni contaminanti e come, il processo di SW possa modificarne il rilascio, in ogni caso rimangono diversi aspetti che possono essere approfonditi. In primo luogo sarà interessante eseguire i test di lisciviazione sulla frazione sabbiosa, così da avere una comparazione diretta con la mobilità dei contaminanti presenti nella matrice della frazione fine.

Inoltre l'indagine di parametri quali componenti organiche (DOC e carbonio organico totale) e dei potenziali redox che si instaurano durante i test, permetterebbe una migliore comprensione dei meccanismi di rilascio.



## Bibliografia

- Manuale dei Sedimenti Marini del 2006, ad opera dell'APAT e dell'ICRAM con il patrocinio del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.
- art.35 del decreto 152/99 -Immersione in mare di materiale derivante da attività di escavo.
- D.M. 367/2003 Tab.1- standard qualità nell'ambiente acquatico.
- D.Lgs 152-2006 allegato 5 - concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, sottosuolo e nelle acque sotterranee.
- D.M. 05/02/98 allegato 3 - Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero.
- D.M. 27/10/2010 Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica.
- Recovery of dredged SEDiments of the PORT of Ravenna and SILicon extraction (SEDI.PORT.SIL.). Numero di protocollo del progetto presso ufficio LIFE+ Comunità Europea: "LIFE09 ENV/IT/000158".
- Adriano T. 2001 - Homogeneous domains in the space of complex structures Differential Geometry and its Applications- Volume 14, Issue 2, March 2001, Pag. 181–198
- A. Charriau, Lesven, Gao, Leermakers, Baeyens, Ouddan, Billon (2010) - Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides - Applied Geochemistry Volume 26, Issue 1, January 2011, Pag. 80-90.
- Bonomo L., Careghini A., Saponaro S. (2007) “Introduzione al problema dei sedimenti contaminati”, Convegno sul tema: Sedimenti contaminati: Situazione e prospettive, SedNet 2007: Pag. 2-29.
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J. (2004) - Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study - Environmental Science and Technology Volume 38, Issue 16, 15 August 2004, Pag. 4390-4395.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., Price, N.M. (1991) - Heterogeneous reactions in coastal waters - Ocean margin processes in global change. Report, Dahlem workshop, Berlin, 1990, 1991, Pag. 165-180.
- Fabbri 1998 - D.Fabbri , O.Felisatti, M.Lombardo, C.Trombinia,, I.Vassura (1998) The Lagoon of Ravenna Italy. : Characterisation of mercury-contaminated sediments - The Science of the Total Environment 213 1998 Pag. 121-128.
- Garrabrants, A.C., Sanchez, F., Kosson, D.S. (2004) - Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation - Waste Management Volume 24, Issue 1, 2004, Pag. 19-36.
- Komonweeraket K., Benson C.H., Edil T.B., Bleam W.F. (2010) - Leaching behavior and mechanisms controlling the release of elements from soil stabilized with fly - Geotechnical Special Publication Issue 211 GSP, 2011, Pag.1101-1110.

- Lombi E., Sletten R.S., Wenzel W.W. (2001)- Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils - *Water, Air, and Soil Pollution* 124 (3-4) , Pag.. 319-332
- Pigna M., Krishnamurti, Violante (2006) Kinetics of arsenate sorption-desorption from metal oxides: Effect of residence time - *Soil Science Society of America Journal* 70 (6) ,Pag. 2017-2027
- Sbaffoni 2005 - Dottorato di ricerca in Ingegneria Ambientale: innovazioni tecnologiche nella discarica di rifiuti pretrattati e relativo impatto ambientale. Dottorato di ricerca in Ingegneria Ambientale, Università degli studi di Roma Tor Vergata; Pag. 209-228
- Cappuyns V., Swennen R. (2008) - The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials - *Journal of Hazardous Materials* 158 (1) , Pag. 185-195
- Van der Sloot-International Waste Working Group - <http://iwwg.eu/task-groups/leaching-tests>
- Van der Sloot 1997 – “Harmonization of leaching extraction test” cap.2
- Van der Sloot 1996 - Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification - *Waste Management* 16 (1-3), pag. 65-81.
- Van der Sloot H.A., Hoede D., Bonouvie P. (1992) “Comparison of different regulatory leach test procedures for waste materials and construction materials”, ECN-C-91-082
- Van der Sloot H.A., Hjelmar O., Bjerre Hansen J., Woitke P., Lepom P., Leschber R., Bartet B., Debrucker N. (2001) “Validation of CEN/TC 292 Leaching Tests and Eluate Analysis Methods PrEN12457 part 1- 4, ENV 13370 and ENV 12506 in Co-operation with CEN/TC 308” ECN-C-01-117
- Van der Sloot H.A. (1995) “Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification” ECN-RX- -95-056