



STUDIO DI FATTIBILITA' DI PROCESSO E TECNOLOGIA PER LA DECONTAMINAZIONE DI FANGHI RISULTANTI DA DRAGAGGI IN AMBITI PORTUALI

EXECUTIVE SUMMARY

I porti industriali e mercantili sono generalmente a servizio di impianti industriali (siderurgici, raffinerie e centrali elettriche) e di attività industriali strettamente interconnesse, accompagnate dalla presenza cantieristica ed altre attività commerciali. Dal punto di vista ambientale, l'impatto di queste diverse attività è complesso e spesso incontrollato ed è dovuto al sommarsi di fenomeni di inquinamento diretto ed indiretto delle acque (sversamenti fognari, acque industriali, ricadute dell'inquinamento atmosferico, ricadute da movimentazione di merci sfuse, attività cantieristiche, etc.) e per conseguenza dei sedimenti che rappresentano in qualche modo la sommatoria, anche storica, degli eventi di contaminazione conservando anche a lungo traccia degli eventi pregressi.

I sedimenti marini, infatti, sono contaminati da metalli, idrocarburi, nutrienti, batteri, sostanze chimiche di sintesi, inquinanti spesso tossici, persistenti e suscettibili di accumulazione negli organismi viventi.

Il problema della gestione sostenibile dei sedimenti non riguarda esclusivamente l'aspetto quantitativo, bensì anche e soprattutto l'aspetto qualitativo. In particolare, la presenza nei sedimenti di sostanze contaminanti quali metalli pesanti, nutrienti, pesticidi e altri microinquinanti organici, ha un impatto dal punto di vista biologico anche su corsi d'acqua navigabili, zone paludose, estuari e zone costiere in generale, con potenziali effetti dannosi sia per l'ambiente che per l'uomo quindi la decisione di allontanare i sedimenti può derivare sia da necessità "fisiche", 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.

Quando si giunga alla decisione di asportare i sedimenti dalla loro sede "naturale" si deve affrontare un intervento che presenta rilevanti problematiche sia sul fronte tecnologico che ambientale; è infatti consolidata la necessità di una gestione "sostenibile" delle attività di dragaggio e di "messa a dimora" del materiale dragato. In questo ambito i diversi paesi europei hanno sviluppato metodi di approccio spesso molto diversi, anche per la diversa configurazione strutturale e geografica dei porti, che hanno portato la EU a cercare di definire modalità strategiche comuni attraverso strumenti quale SEDNET (European Sediment Network) che per quanto concerne, rispettivamente, lo sviluppo delle politiche comunitarie, la gestione dei sedimenti e le attività di ricerca in materia, ha definito le seguenti raccomandazioni:

- sviluppare ulteriormente una gestione sostenibile dei sedimenti e infine integrarla nella direttiva quadro europea sulle risorse idriche;
- individuare soluzioni di gestione attente a garantire un equilibrio fra valori sociali, economici e ambientali nonché inquadrare nel contesto dell'intero sistema fluviale;

- migliorare la comprensione della relazione esistente tra il problema della contaminazione dei sedimenti (rischio) e il suo effettivo impatto sul funzionamento degli ecosistemi (stato ecologico), inoltre sviluppare strategie mirate alla valutazione e alla gestione dei rischi connessi.

In generale la gestione dei sedimenti contaminati ha negli ultimi anni subito notevoli cambiamenti nelle tecnologie utilizzate e nelle leggi inerenti. Negli ultimi dieci anni i ricercatori ambientali e gli organi governativi hanno condiviso una crescente consapevolezza delle cause e degli impatti sull'ecosistema dei sedimenti contaminati. Da questa acquisizione si è evoluta la legislazione nazionale e internazionale con l'intento di proteggere le risorse naturali e l'ambiente.

Si stima che i volumi di sedimenti contaminati in ambito Italiano ammontino ad almeno 20 milioni di metri cubi per quanto attiene all'insieme delle aree più rilevanti quali la laguna di Venezia, di Grado Marano, il golfo di Taranto, il golfo di Spezia ed in genere i maggiori porti italiani.

Le attività di bonifica debbono attenuare i rischi per l'ambiente e per la salute dell'uomo, e consentire il recupero e la valorizzazione dei sedimenti degradati altrimenti inutilizzabili. Con il termine "bonifica" si intende genericamente l'insieme degli interventi atti ad eliminare le fonti di inquinamento e le sostanze inquinanti o a ridurre le concentrazioni ad un livello uguale o inferiore ai limiti fissati dalla vigente normativa.

Questa ricerca si è proposta lo studio e la messa a punto di procedure innovative che garantiscano:

- a) una approfondita caratterizzazione chimico-fisica e microbiologica dei sedimenti contaminati, al fine di comprendere se è possibile limitare il più possibile gli interventi di dragaggio, a quelle sole zone dove la contaminazione è elevata con un rischio per i recettori biologici inaccettabile unitamente ad una trascurabile attività depurativa intrinseca
- b) una innovativa, efficace e "sostenibile" modalità di decontaminazione *ex situ* chimico-fisica dei sedimenti contaminati dragati.
- c) la effettiva possibilità di riutilizzazione dei sedimenti dragati tal quali o sottoposti a trattamento di bonifica

L'attività di ricerca si proponeva la messa a punto di una soluzione "ecocompatibile" per il trattamento degli inquinanti al fine di ipotizzare una strategia di intervento impiegante un sistema integrato di bonifica costituito da due stadi successivi:

- Il *soil washing* con acqua e tensioattivi o estraesti (di origine sintetica e biologica), sia per i contaminanti organici che inorganici, tecnologia scelta in quanto permette di eliminare i problemi relativi all'uso di solventi organici e di chelanti di sintesi come sostanze estraenti, i cui residui possono permanere nei sedimenti rendendo così impensabile la possibilità di riutilizzare il sedimento stesso.
- Il trattamento biologico e/o ossidativo, o eventualmente foto-ossidativo (metodo Fenton o foto-Fenton) del lisciviato ottenuto dal *soil washing* per il recupero e riutilizzo dell'acqua di lavaggio

L'obiettivo finale era quello di individuare la reale possibilità di riutilizzo dei sedimenti dragati, ed eventualmente sottoposti a trattamento di decontaminazione, per evitarne la messa a dimora in discarica che resta al momento l'utilizzo più comune.

Per lo svolgimento dell'attività erano inizialmente state individuate due aree portuali per il prelievo dei campioni di sedimenti: Porticciolo Turistico di Sestri Ponente (Ge) e Porticciolo Turistico di Marina degli Aregai, (Im), nettamente diversi per situazione geografica e tipologia dei bacini sottesi.

Si è poi provveduto al prelievo di un campione nel Porto di Genova, di un campione nel canale industriale di Marghera, Venezia e di un campione nel porto di Trieste Monfalcone

che sono tutti porti industriali ma con diversa vocazione industriale (chimica, mista, cantieristica).

Inoltre, solo per completezza di analisi, onde poter verificare anche sedimenti di acqua dolce, sono stati prelevati un campione lungo l'Asta del Fiume Bormida e un campione presso il Lago delle Betulle, Località Feriolo di Baveno, Viterbo.

I campioni sono stati prelevati in due casi tramite carotaggio e negli altri con l'uso di strumenti quali la benna.

Dragaggio

Nello studio sono state analizzate le tecnologie e le modalità di dragaggio consolidate che non riguardano solo il momento del dragaggio ma anche l'insieme delle operazioni di movimentazione ed in generale di gestione della spesso enorme quantità di materiale.

In passato il dragaggio di porti o di canali d'acqua interni era effettuato prescindendo dall'accuratezza del metodo. Attualmente esistono diverse tecniche di dragaggio la cui scelta è basata su alcuni fattori quali per esempio configurazione del sito, accuratezza dell'intervento e protezione dell'habitat. Lo smaltimento del materiale dragato dovrà tener conto dei costi di trattamento e di trasporto del sedimento e della disponibilità di discariche. Recentemente i sedimenti sono stati utilizzati con successo per costruire o migliorare le zone umide artificiali (wetlands), per il ripascimento o la protezione delle spiagge e per la costruzione di frangiflutti, particolarmente per il controllo dell'erosione e protezione dai flutti (Battelle, 1995) riducendo in questo modo i costi di smaltimento.

Le attività di dragaggio dovranno avvenire rispettando precise indicazioni riguardo a:

- sicurezza;
- dispersione di sedimento;
- torbidità e risospensione del sedimento;
- precisione e selettività;
- concentrazione della miscela.

Un dragaggio ambientalmente accettabile può essere garantito rispettando e monitorando le diverse variabili attraverso mirate procedure di controllo e piani di monitoraggio che dovranno avvenire in corso d'opera ed al termine dell'attività.

Sulla base dello studio già presentato sulle diverse metodologie di dragaggio si è concluso che per il dragaggio di fondali contaminati sono preferibili i sistemi "ad aspirazione" poiché impediscono la diffusione del sedimento contaminato in aree limitrofe.

Dall'analisi delle tipologie di draghe più comunemente utilizzate già in precedenza riportate si è verificata la efficacia della draga del tipo "a testa dragante", cioè che applica contemporaneamente la fresatura e la aspirazione del sedimento.

Aspetti normativi

Le normative relative alla manipolazione di materiali di 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 Europa I problemi legati alla gestione e eventuale riutilizzo dei sedimenti dragati sono stati diversamente trattati dai diversi paesi europei ma la emissione della Direttiva " Water framework directive" nel 2002 ha definito un approccio unitario introducendo il criterio della definizione di EQSs , Sediment Environmental Quality Standard, quale limite dei valori chimici che rendono urgente un intervento in sede locale.

In Italia la prima norma riferita allo scarico di materiale dragato in acque profonde o come riempimento (ripascimento di spiagge ,creazione di berne sommerse etc.) fu emessa il 24/10/96 e inoltre l'art. 35 del decreto 152/99 poteva riferirsi anche alla valutazione di discarica di materiale dragato.

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 questa normativa il materiale può essere riutilizzato, una volta essiccato, per costruzioni ed usi industriali quali rimodulazione di profili,riempimenti stradali,sottofondi, etc. in base a prove di eluizione cioè di rilascio di alcune specie chimiche quali per es. i metalli pesanti.

Ancora l'all.n.1 del decreto 471/99 sulla bonifica dei siti contaminati individuava due alternative di classificazione (uso civile /residenziale ed uso commerciale /industriale) senza chiarire in alcun modo quale valore limite fosse applicabile ai sedimenti

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.

In mancanza quindi di una norma specifica indirizzata alla classificazione e riutilizzo del sedimento è necessario fare riferimento alla legge quadro per la tutela dell'ambiente 152/06, al DM 5/02/98 per la inertizzazione e recupero di rifiuti non pericolosi e al DM 367/03 per gli standard di qualità.

I sedimenti dragati dai porti e dalle zone costiere possono essere riutilizzati in modo vantaggioso per l'ambiente come ripascimento delle spiagge, difesa dall'erosione, wetlands o creazione di habitat, recupero di suolo per sviluppo commerciale e industriale.

Sedimenti contaminati e fanghi che non rispettano i limiti di purezza per il riciclo possono essere conferiti a discariche per rifiuti solidi . In Italia le discariche sono classificate in diverse categorie basate sulla provenienza e tossicità del rifiuto.

In alcuni casi è possibile sottoporre i sedimenti a trattamento per riportare le concentrazioni delle diverse sostanze entro i limiti previsti dalla normativa.

Metodi di trattamento

In presenza di una elevata concentrazione di contaminanti in alternativa alla semplice rimozione del sedimento in alcuni casi è preferibile utilizzare tecnologie di bonifica, in modo da ridurre la contaminazione a livelli accettabili. I siti con sedimenti maggiormente contaminati contengono generalmente composti chimici termoresistenti, bioaccumulatori e tossici (PBT), che risultano particolarmente dannosi per la salute e l'ambiente. Diverse tecniche sono state sviluppate per il trattamento dei sedimenti contaminati usando processi chimici, termici e biologici per estrarre,immobilizzare o degradare questi inquinanti persistenti.

I metodi chimici si basano generalmente su processi di estrazione con solvente. Alcuni processi termici bruciano i composti organici a diverse centinaia di gradi, mentre altri fondono la matrice minerale bloccando i contaminanti coinvolti in una matrice vetrosa. I trattamenti biologici che avvengono attraverso l'aggiunta di elettrondonatori o di substrati che migliorano l'azione batterica, sono particolarmente interessanti perché quando possono essere applicati permettono la degradazione a basso costo dei composti tossici.

Trattamenti tecnologici moderni generalmente coinvolgono alcune forme di processi di degradazione di tipo biologico, chimico o fisico, o estrazione e immobilizzazione di inquinanti. La Tabella riassume alcune delle comuni tecniche utilizzate.

Tecnologia	Quantità (Ton/hr)	Trattamento
-------------------	------------------------------	--------------------

Centrifugazione	30	Associazioni di particelle ad alta e bassa densità
Separazione & Disidratazione	125	Separazione fisica
Desorbimento Termico	0.5	Contaminanti organici
Distruzione Termica	-	Rifiuti organici
Bioreattore Ex-Situ	2	Contaminanti organici
Bioslurry	1	Olii, PAHs
Lavaggio del sedimento	100	Contaminanti organici e metallici
Idrociclone	150	Separazione fisica
Solidificazione In-situ	150	Immobilizzazione di contaminanti organici e metallici
Vetrificazione	0.6	Rifiuti organici, metallici e radioattivi.

Poiché il presente studio è di natura industriale, con lo scopo di individuare tecniche innovative industrialmente applicabili, tra quelle elencate sono stati descritte in dettaglio le tecnologie industrialmente consolidate, e in genere coperte da brevetto, o in avanzato stato di industrializzazione, per individuarne vantaggi e svantaggi e costi di applicazione.

Nel corso del progetto, per meglio diversificare i campioni e per avere una maggiore disponibilità di dati, si è deciso di tralasciare i campioni di sedimento fluviale e lacustre, che si sono dimostrati di buona qualità ambientale, lavorando invece sui campioni di sedimento dai porti di Sestri P., Genova, Marghera e Trieste Monfalcone, in pratica i maggiori porti del nord Italia che certamente presentano tipologia diversa sia per tipo di attività industriale che per realtà antropica.

I casi di studio sono quindi passati dai tre previsti ai cinque effettivi

Le tecnologie di separazione dei sedimenti

Per tecnologie di separazione si intendono le tecniche che consentono la classificazione granulometrica o separazione del materiale in due o più classi, aventi granulometrie distinte; questo aspetto è particolarmente importante nella fase di riutilizzo dei materiali. Nel ripascimento delle spiagge ad esempio è particolarmente adatto il materiale con granulometria superiore ai 2 millimetri, mentre il materiale fine al di sotto dei 60 micrometri è considerato inadatto in quanto ricco di argille e limo e quindi causa di torbidità. Queste tecnologie derivano direttamente dai processi applicati nel settore della ingegneria mineraria da cui sono adattate sia le tecnologie che il know-how.

Nello studio sono stati descritti i principali classificatori di tipo meccanico ed idraulico.

Granulometria dei campioni

Come già detto nel presente lavoro sono stati analizzati i campioni provenienti dalle seguenti aree portuali:

- 1) Marina Aregai
- 2) Sestri Ponente
- 3) Porto di Genova

- 4) Marghera
- 5) Trieste Monfalcone

I risultati delle analisi (%p/p) granulometriche condotte sia con setacci che con metodo laser sono state opportunamente combinate per ottenere la distribuzione granulometrica sull'intero spettro dimensionale del campione.

Diametro mm	Sestri P.	Marina Aregai	Marghera	Porto Ge	Trieste
> 2	24.1	0.1	14.3	2.3	1.0
2-0.063	28.2	73.6	31.3	46.5	13.9
0.063-0.004	33.3	21.0	44.7	41.1	67.3
<0.004	14.4	5.3	9.8	10	17.8

I valori sono stati rielaborati tenendo conto che le analisi del contenuto di contaminanti sono poi state svolte sulle due frazioni 2-0.063 e inferiore a 0.063 mm (frazione pelitica.)

Diametro mm	Sestri P.	Marina Aregai	Marghera	Porto Ge	Trieste
> 2	24.1	0.1	14.3	2.3	1.0
2-0.063	28.2	73.6	31.3	46.5	13.9
<0.063	47.7	26,3	54.5	51.1	85.1

Dalle precedenti analisi risulta che per tutti i campioni è preponderante la frazione al di sotto dei 2 mm e in due casi questa frazione rappresenta la quasi totalità del campione.

La frazione inferiore ai 63 microns rappresenta in tre casi circa la metà del campione, salvo che per il campione Marina Aregai dove oltre il 70% è compreso fra 2 mm e 63 microns (comunemente definita sabbia) e Trieste M dove la maggior parte del campione è inferiore ai 63 microns come frazione limosa.

Da questo punto di vista quindi la frazione eventualmente riutilizzabile in genere non supera il 50% del campione.

Contaminazione da metalli

Nella prima fase analitica conoscitiva sono stati determinati per i campioni Marina degli Aregai e Sestri P. numerosi metalli come indicato dalla DLgs 471/99 , nelle seguenti tabelle sono riportate i metalli presenti in concentrazioni superiori al limite di sensibilità.

COMPOSTI INORGANICI	CAMPIONE MA (Marina degli Aregai)		LIMITI LEGGE 471	LIMITI LEGGE 471
	MA1	MA2	SITI AD USO VERDE PUBBLICO mg/Kg	SITI AD USO INDUSTRIALE mg/Kg
	mg/Kg < 2mm >63 µm	mg/Kg < 63µm		
Arsenico	18,50	32,90	20	50
Berillio	1,70	2,30	2	10
Cromo totale	49,20	73,60	150	800
Nichel	26,10	36,80	120	500
Piombo	29,00	39,30	100	1000
Rame	201,9	209,20	120	600
Stagno	4,40	9,80	1	350
Vanadio	59,70	83,57	90	250
Zinco	207,40	249,90	150	1500

Entrambe le frazioni potrebbero essere riutilizzate per suoli ad uso commerciale industriale

COMPOSTI INORGANICI	CAMPIONE SP (Sestri Ponente)		LIMITI LEGGE 471	LIMITI LEGGE 471
	SP1	SP2	SITI AD USO VERDE PUBBLICO mg/Kg	SITI AD USO INDUSTRIALE mg/Kg
	mg/Kg < 2mm >63 µm	mg/Kg < 63µm		
Arsenico	12,90	13,20	20	50
Cromo totale	157,60	108,40	150	800
Nichel	112,50	79,80	120	500
Piombo	176,80	228,30	100	1000
Rame	108,30	116,10	120	600
Stagno	15,60	19,90	1	350
Vanadio	57,85	86,30	90	250
Zinco	189,50	221,30	150	1500

Entrambe le frazioni potrebbero essere riutilizzate per suoli ad uso commerciale industriale

Nella seconda parte si è preferito concentrarsi, per semplicità di confronto, sui metalli indicati nella tabella allegata al D.M. 6 novembre 2003, n.367 che regola gli standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose.

La tabella seguente fornisce i limiti di concentrazione dei diversi inquinanti per rispettare gli standard di qualità dei sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri.

Tabella: Standard di qualità dei sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri.

	PARAMETRI	CONCENTRAZIONI
	Metalli	mg/kg_{s.s.}
	As	12
	Cr	50
P	Pb	30
P	Ni	30
PP	Cd	0,3
PP	Hg	0,3

Nella Tabella 1 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 esclusivamente i limiti di concentrazione relativi ai composti inorganici

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

Tabella: Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare.

		A	B
		Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg/kg espressi come ss)	Siti ad uso Commerciale e Industriale (mg/kg espressi come ss)
	COMPOSTI INORGANICI		
1	Sb	10	30
2	As	20	50
3	Be	2	10
4	Cd	2	15
5	Co	20	250
6	Cr totale	150	800
7	Cr VI	2	15
8	Hg	1	5
9	Ni	120	500
10	Pb	100	1000
11	Cu	120	600
12	Se	3	15
13	Sn	1	350
14	Tl	1	10
15	V	90	250
16	Zn	150	1500
17	CN ⁻ (liberi)	1	100
18	F ⁻	100	2000

Quando il sedimento viene dragato, può però essere considerato un rifiuto ed in questo caso per il suo riutilizzo è necessario applicare i disposti del DM 5/2/98 per valutare mediante test di cessione se l'eluato in acqua presenta concentrazioni di metalli eccedenti i limiti tabellari .

Nella tabella sottostante sono indicati i limiti di concentrazione di inquinanti ceduti durante il test

Tabella dell'allegato 3 del D.M. 5 febbraio 1998.

PARAMETRI	UNITA DI MISURA	CONCENTRAZIONE LIMITE
NO ₃ ⁻	mg/l	50
F ⁻	mg/l	1,5
SO ₄ ⁻	mg/l	250
Cl ⁻	mg/l	200
CN ⁻	µg/l	50
Ba	mg/l	1
Cu	mg/l	0,05
Zn	mg/l	3
Be	µg/l	10
Co	µg/l	250
Ni	µg/l	10
V	µg/l	250
As	µg/l	50
Cd	µg/l	5
Cr totale	µg/l	50
Pb	µg/l	50
Se	µg/l	10
Hg	µg/l	1
Amianto	mg/l	30
COD	mg/l	30
pH		5,5 < > 12,0

Si effettua il test di cessione sul sedimento tal quale, come descritto nell'allegato 3 del D.M. del 5 febbraio 1998 e se le concentrazioni nell'eluato sono inferiori a quelle limite, il sedimento tal quale può essere riutilizzato come rifiuto non pericoloso.

Se le concentrazioni superano tali limiti, il rifiuto è definito come pericoloso e per la riutilizzazione è necessario un processo di decontaminazione.

Per determinare il contenuto di metalli pesanti, secondo le procedure indicate da ICRAM e dal Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, i campioni di sedimenti tal quali vengono analizzati, in particolare secondo la metodica EPA 3051 A per la digestione totale del sedimento, precedentemente essiccato e vagliato, mediante mineralizzatore con miscela di acidi forti (acido nitrico e acido cloridrico in rapporto 3:1), a caldo, in un sistema chiuso, a microonde, e metodica EPA 6010 C per l'analisi del contenuto di metalli tramite spettrometria di emissione atomica con plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES).

Da queste analisi si determina la contaminazione del sedimento cioè il contenuto complessivo dei singoli metalli pesanti.

I risultati relativi sono riportati nella tabella seguente.

	M. Aregai x < 63 µm	M. Aregai 63 µm < x < 2 mm	LIMITI D.M. 367
As (ppm)	32.9	18.50	12
Cr (ppm)	73.6	49.2	50
Pb (ppm)	39.3	29.0	30
Ni (ppm)	36.8	26.1	30
Cd (ppm)	0,00	0,00	0,3

Il campione mostra un contenuto di metalli superiore nella frazione fine , come atteso, e in entrambe le frazioni le concentrazioni sono superiori, anche se non di molto, alle concentrazioni limite del DM 367. Il sedimento dovrebbe quindi essere considerato contaminato e da dragare.

	Sestri P. x < 63 µm	Sestri P. 63 µm < x < 2 mm	LIMITI D.M. 367
As (ppm)	13,20	12,88	12
Cr (ppm)	108,40	157,62	50
Pb (ppm)	228,27	176,84	30
Ni (ppm)	79,82	112,48	30
Cd (ppm)	0,00	0,00	0,3

Il campione prelevato nel porto turistico di Sestri Ponente presenta un marcato inquinamento da Cromo, Piombo e Nichel in entrambe le frazioni granulometriche; il Piombo appare essere il contaminante in maggiore concentrazione. Non appare una distribuzione dei contaminanti in relazione alla granulometria. Il sedimento dovrebbe quindi essere considerato contaminato e da dragare.

	Porto Ge x < 63 µm	Porto Ge 63 µm < x < 2 mm	LIMITI D.M. 367
As (ppm)	7,03	4,34	12
Cr (ppm)	148,88	172,05	50
Pb (ppm)	108,93	52,48	30
Ni (ppm)	103,64	115,85	30
Cd (ppm)	0,00	0,00	0,3

Il campione prelevato nel Porto di Genova presenta anch'esso, in entrambe le frazioni granulometriche , una contaminazione da Cromo, Piombo e Nichel ma in questo caso è il Nichel a presentare la maggiore concentrazione in relazione al suo limite di legge. Non vi è una regolare distribuzione di contaminanti in relazione alla granulometria . Il sedimento dovrebbe quindi essere considerato contaminato e da dragare .

	Marghera x < 63 µm	Marghera 63 µm < x < 2 mm	LIMITI D.M. 367
As (ppm)	45,10	28,05	12
Cr (ppm)	85,51	104,38	50
Pb (ppm)	369,09	218,50	30
Ni (ppm)	30,96	23,43	30
Cd (ppm)	6,25	2,59	0,3

Nel campione prelevato dal canale industriale di Marghera, in entrambe le frazioni granulometriche, tutti i metalli ricercati superano largamente i limiti del DM 367 ed in particolare, oltre ad alte concentrazioni di Piombo, si hanno elevate concentrazioni di

Arsenico e, come unico caso fra quelli esaminati, concentrazioni significative anche di Cadmio. Il sedimento dovrebbe quindi essere considerato contaminato e da dragare.

	Trieste M x < 63 µm	Trieste M 63 µm < x < 2 mm	LIMITI D.M. 367
As (ppm)	3,73	5,85	12
Cr (ppm)	56,81	67,32	50
Pb (ppm)	38,77	34,93	30
Ni (ppm)	43,58	51,82	30
Cd (ppm)	0,00	0,00	0,3

Il campione prelevato nel Porto di Trieste Monfalcone, presenta concentrazioni di Cromo , Piombo e Nichel superiori ai limiti, anche se di poco, e quindi il sedimento dovrebbe essere considerato contaminato e da dragare.

In conclusione quindi, dal punto di vista della contaminazione da metalli pesanti in relazione ai disposti del DM 367 , tutti i sedimenti analizzati dovrebbero essere asportati.

Estrazione con chelanti

Nella fattispecie di questo lavoro si effettuano prove di *soil washing* con diversi estraenti per decontaminare il sedimento.; si esegue nuovamente l'analisi all'ICP-AES sull'acqua di lavaggio per determinare la quantità di metalli estratti. Per differenza si calcola il residuo di inquinanti nel sedimento lavato.

Si confrontano le concentrazioni di metalli sul sedimento che ha subito il *soil washing* con i limiti per accertare come il sedimento può essere riutilizzato dopo il trattamento.

Diverse metodologie sono proposte in letteratura ma nessuna estrazione è valida per tutti i metalli in esame. L'estrazione sequenziale che si usa in scala di laboratorio si basa sull'impiego di molecole a crescente forza estraente verso i metalli specati alla fase solida, ovvero la forza estraente è proporzionale al metallo e al tipo di frazione solida cui il metallo medesimo è legato, nell'ordine vengono così suddivise: frazione 'scambievole' (impiego di CH₃COONH₄, BaCl₂ a PH 7), carbonati (CH₃COONa/CH₃COOH a PH 5), frazione contenente ossidi riducibili (NH₃OHCl e CH₃COOH a PH 5), materia organica e solfuri (H₂O₂ in HNO₃ a caldo).

Naturalmente la applicazione industriale di questa tecnica non è proponibile sia per problemi di costi che di complicazione impiantistica ; per questo studio a livello di applicazione industriale si è deciso di realizzare il soil washing tramite l'impiego di acidi organici o agenti chelanti .

I campioni sono stati sottoposti a *estrazione chimica* con quattro diversi estraenti: acido citrico, EDTA, acido acetico e un tensioattivo biologico (ramnolipidi "Biorecoil 4").

Le prove di *soil washing* sono state effettuate a T= 25°C, pH= 8 (naturale), rapporto suolo/H₂O 1:10, tempo di processo 3h e a tre diverse concentrazioni di estraente.

Le concentrazioni usate sono:

- acido acetico 0,01 M, 0,05 M, 0,1 M
- acido citrico, 0.01,0.05,0.1,0.5, 1.0 M
- EDTA, 0.01,0.05, 0.1, 0.2 M
- "Biorecoil 4" 0,5 g/l, 1,0 g/l, 2,5 g/l

Gli estraenti che si sono rivelati efficaci sono stati acido citrico ed EDTA mentre risultati molto modesti sono stati ottenuti con il Biorecoil e l'acido acetico.

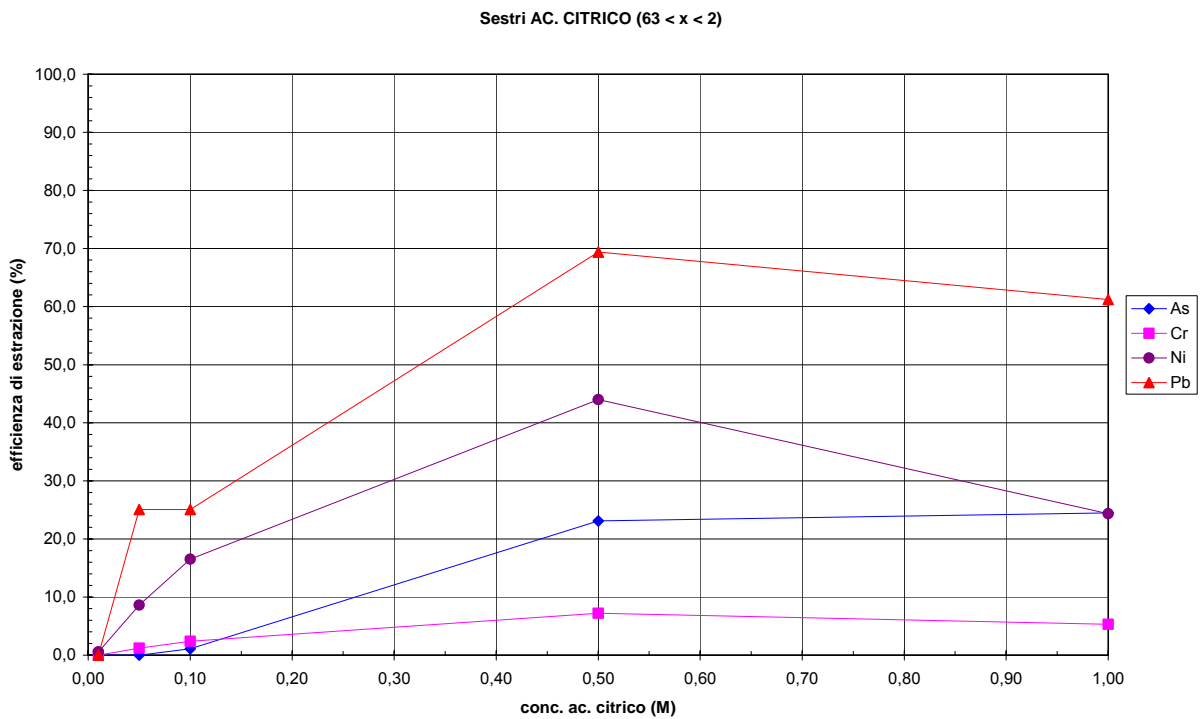
Pertanto nelle seguenti tabelle, a titolo di esempio, si riportano solo i risultati ottenuti con acido citrico e EDTA per Sestri P.

	x < 63 µm tal quale	sedimento trattato	EFFIC. %
As (ppm)	13,2	11,7	11,0
Cr (ppm)	108,4	101,6	6,3
Pb (ppm)	228,3	100,9	55,8
Ni (ppm)	79,8	51,6	35,3

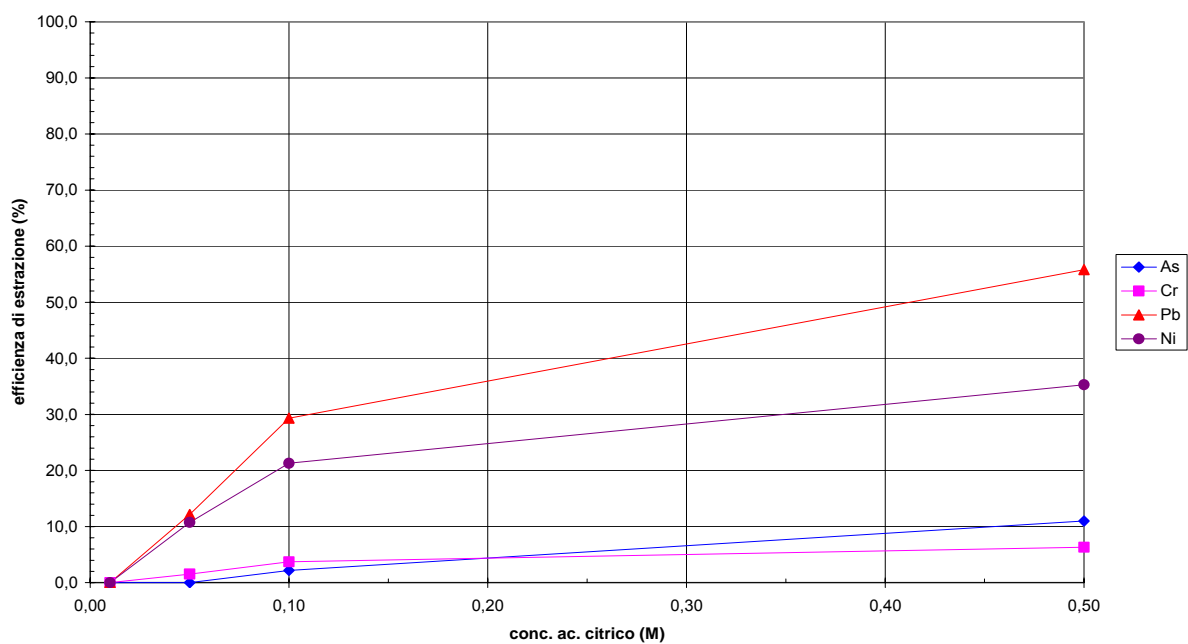
Tabella - Sestri Ponente - Acido Citrico 0.5 Molare

	63 µm < x < 2 mm tal quale	sedimento trattato	EFFIC. %
As (ppm)	12,9	9,9	23,1
Cr (ppm)	157,6	146,2	7,2
Pb (ppm)	176,8	54,1	69,4
Ni (ppm)	112,5	63,0	44,0

Tabella - Sestri Ponente - Acido Citrico 0.5 Molare



Sestri AC. CITRICO (x < 63)



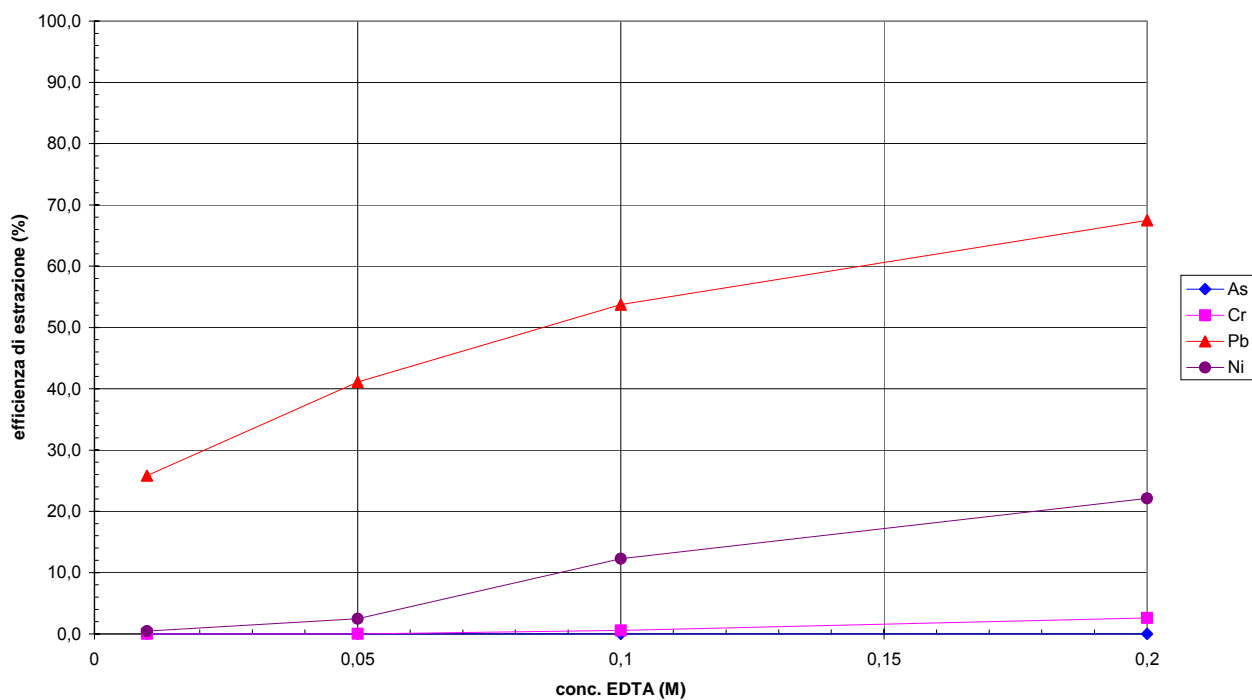
	x < 63 µm tal quale	sedimento trattato	EFFIC. %
As (ppm)	13,2	13,2	0,0
Cr (ppm)	108,4	105,5	2,6
Pb (ppm)	228,3	74,2	67,5
Ni (ppm)	79,8	62,2	22,1

Tabella - Sestri Ponente – EDTA 0,2 Molare

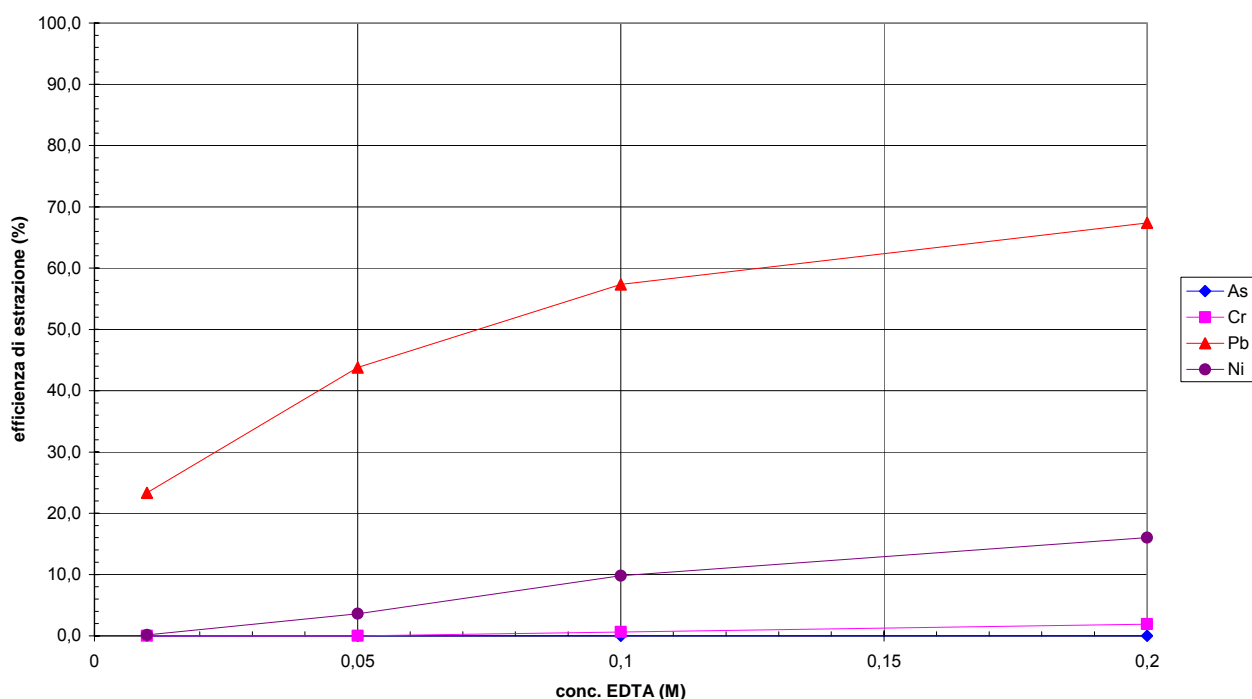
	63 µm < x < 2 mm tal quale	sedimento trattato	EFFIC. %
As (ppm)	12,9	12,9	0,0
Cr (ppm)	157,6	154,6	1,9
Pb (ppm)	176,8	57,6	67,4
Ni (ppm)	112,5	94,5	16,0

Tabella - Sestri Ponente – EDTA 0,2 Molare

Sestri EDTA (x < 63)



Sestri EDTA (63 < x < 2)



Le successive prove di *soil washing* sulle frazioni relative ai campioni Porto di Genova, Marghera e Trieste sono state effettuate a T= 25°C, pH= 8 (naturale), rapporto suolo/H₂O 1:10, tempo di processo 3h e a tre diverse concentrazioni di estraente.

Le concentrazioni utilizzate sono state:

- acido citrico 0,05 , 0,1 , 0,5 , 0,75 , 1 M

- EDTA 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M

Complessivamente si può affermare che l'EDTA in tutti i casi sperimentati mostra maggiore efficienza di estrazione per il Piombo e una buona efficienza per il Cadmio nell'unico caso (Marghera) in cui è presente.

Al contrario, l'acido citrico non mostra uguali caratteristiche verso un singolo metallo ma, a seconda dei casi, si dimostra più efficiente di volta in volta con metalli diversi, probabilmente in relazione alla geochimica dei sedimenti.

Poiché non si è raggiunto in ogni occasione efficienze di estrazione almeno superiori all'80%, tenuto conto di quanto già affermato in merito alla destinazione del sedimento dragato, si sono confrontati i risultati ottenuti in termini di concentrazione residua con i valori dell'allegato V parte IV del D. Lgs152-2006.

Si riportano di seguito alcune tabelle come esempio.

	x < 63 µm tal quale (mg/kg)	EDTA 0,2 M (mg/kg)	ACIDO CITRICO 0,5 M (mg/kg)	D.M.367/03 (mg/kg)	D.Lgs.152/06 A:Verde pubblico (mg/kg ss)	D.Lgs.152/06 B:Commerciale e Industriale (mg/kg ss)
As	13,2	13,2	11,7	12	20	50
Cr	108,4	105,5	101,6	50	150	800
Pb	228,3	74,2	100,9	30	100	1000
Ni	79,8	62,2	51,6	30	120	500

Tabella - Metalli Sestri Ponente

In sostanza quindi il trattamento di estrazione chimica permetterebbe il riutilizzo in siti con destinazione a verde pubblico.

	63 µm < x < 2 mm tal quale (mg/kg)	EDTA 0,05 M (mg/kg)	EDTA 0,2 M (mg/kg)	ACIDO CITRICO 0,5 M (mg/kg)	D.M.367/03 (mg/kg)	D.Lgs.152/06 A:Verde pubblico (mg/kg ss)	D.Lgs.152/06 B:Commerciale e Industriale (mg/kg ss)
As	12,9	12,9	12,9	9,9	12	20	50
Cr	157,6	157,6	154,6	146,2	50	150	800
Pb	176,8	99,4	57,6	54,1	30	100	1000
Ni	112,5	108,4	94,5	63,0	30	120	500

Tabella - Estrazione metalli Sestri Ponente

	63 µm < x < 2 mm tal quale (mg/kg)	EDTA 0,05 M (mg/kg)	EDTA 0,2 M (mg/kg)	ACIDO CITRICO 0,5 M (mg/kg)	D.M.367/03 (mg/kg)	D.Lgs.152/06 A:Verde pubblico (mg/kg ss)	D.Lgs.152/06 B:Commerciale e Industriale (mg/kg ss)
As	12,9	12,9	12,9	9,9	12	20	50
Cr	157,6	157,6	154,6	146,2	50	150	800
Pb	176,8	99,4	57,6	54,1	30	100	1000
Ni	112,5	108,4	94,5	63,0	30	120	500

Tabella – Estrazione metalli Sestri Ponente

Quindi con l'estrazione chimica con acido citrico 0.5 M anche questa frazione del sedimento risulterebbe riutilizzabile ad uso di verde pubblico.

Va inoltre rilevato che il fatto che non si abbia alcuna estrazione del Cromo indica che questo è fortemente legato, cioè parte del reticolo cristallino del minerale.

In definitiva dalle analisi delle varie tabelle di confronto si può ricavare che le determinazioni condotte sui cinque campioni reali di sedimenti hanno dimostrato come la contaminazione da metalli pesanti, se pure presente, non è a livelli molto elevati; anzi in molti casi il sedimento se pure non rientra nei limiti del D.M. 367 rientra nei limiti del D. Lgs.152/06 per suoli ad uso di verde pubblico e solo per due casi per suoli ad uso commerciale. Inoltre il trattamento di estrazione chimica con EDTA e acido citrico riconduce solo in alcuni casi le concentrazioni residue al di sotto dei limiti del D.M. 367 rendendo il sedimento trattato non teoricamente utilizzabile come ripascimento, ove non lo si consideri come un rifiuto.

E' stato evidenziato, come si supponeva, che non è possibile generalizzare la capacità estrattiva nei confronti dei diversi metalli perché questo dipende dalla forma in cui il metallo è presente e dal suo legame con i minerali che compongono il sedimento, cioè dalla geochimica del sedimento stesso. Inoltre si è dimostrato che una efficienza di estrazione soddisfacente si ottiene, nei casi migliori, per concentrazioni di EDTA di 0.1 Molare, pari al 3% circa, e di acido citrico di 0.3 Molare pari al 6 % circa. Ove si consideri che queste concentrazioni sono riferite alla soluzione estraente e che questa ha un rapporto di 1:10 tra sedimento e acqua ne deriva che la quantità in peso di estraente assume valori rilevanti, presentando quindi problemi di costo, e che la grande quantità di acqua in gioco rende indispensabile un sistema di trattamento e ricircolo dell'acqua stessa.

Contaminazione da sostanze organiche

Si riprendono gli stessi concetti già espressi per la contaminazione da sostanze inorganiche. Dopo la prima fase analitica conoscitiva nella quale sono stati determinati per i campioni Marina degli Aregai e Sestri P. numerose sostanze organiche si è preferito concentrarsi su quelle riportate nella tabella allegata al D.M. 6 novembre 2003, n.367 che regola gli standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose

	Organo metalli	µg/kg_{s.s.}
PP	Tributilstagno	5
	Policiclici Aromatici	µg/kg_{s.s.}
PP	IPA totali	200
PP	Benzo(a)pirene	30
PP	Benzo(b)fluorantene	40
PP	Benzo(k)fluorantene	20
PP	Benzo(g,h,i)perilene	55
PP	Indenopirene	70
P	Antracene	45
P	Fluorantene	110
P	Naftalene	35
	Pesticidi	µg/kg_{s.s.}
	Aldrin	0,2
PP	Alfa esaclorocicloesano	0,2
PP	Beta esaclorocicloesano	0,2
PP	Gamma esaclorocicloesano	0,2
	DDT	0,5
	DDD	0,5
	DDE	0,5
	Dieldrin	0,2
PP	Esaclorobenzene	0,1
	Diossine e Furani	µg/kg
	Sommatoria PCDD, PCDF e PCB diossina simili (T.E.)	1,5 10 ⁻³ provvisorio
	PCB	µg/kg
	PCB totali	4 provvisorio

Tabella: Standard di qualità dei sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri.

Nel caso in cui il sedimento risulti contaminato, esso dovrebbe essere allontanato mediante dragaggio e quindi si deve definire una sua possibile destinazione.

In linea teorica e con opportuno provvedimento autorizzativo il sedimento potrebbe essere utilizzato come materiale da copertura o riempimento e in questo caso si dovrà perciò fare riferimento al D.Lgs. Norme Ambientali 152-2006.

Nella Tabella 1 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 esclusivamente i limiti di concentrazione relativi ai principali composti organici.

Tabella: Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare.

	A: Verde Pubblico (mg/kg secco)	B: Commerciale (mg/kg secco)
AROMATICI		
benzene	0,1	2
etilbenzene	0,5	50
stirene	0,5	50
toluene	0,5	50
xilene	0,5	50
∑organici aromatici (da 20 a 23)	1	100
AROMATICI POLICICLICI		
benzo (a) antracene	0,5	10
benzo (a) pirene	0,1	10
benzo (b) fluorantene	0,5	10
benzo (k) fluorantene	0,5	10
benzo (g,h,i) perilene	0,1	10
crisene	5	50
dibenzo (a,e) pirene	0,1	10
dibenzo (a,l) pirene	0,1	10
dibenzo (a,i) pirene	0,1	10
dibenzo (a,h) pirene	0,1	10
dibenzo (a,h) antracene	0,1	10
indenopirene	0,1	5
pirene	5	50
∑policiclici aromatici (da 25 a 34)	10	100
PCB	0,06	5
IDROCARBURI		
idrocarburi leggeri (C < 12)	10	250
idrocarburi pesanti (C > 12)	50	750

Se le concentrazioni sul sedimento tal quale rientrano nei limiti fissati in Tabella, il sedimento dovrebbe essere riutilizzabile, con opportuno procedimento autorizzativi, nelle tipologie di siti indicati dalle due colonne (A e B).

Quando il sedimento viene dragato, può però essere considerato un rifiuto ed in questo caso per il suo riutilizzo è necessario applicare i disposti del DM 5/2/98 per valutare mediante test di cessione se l'eluato in acqua presenta concentrazioni di metalli eccedenti i limiti tabellari e quindi se esso sia da considerarsi non pericoloso e quindi riutilizzabile .

Nella tabella sottostante sono indicati i limiti di concentrazione di inquinanti organici ceduti durante il test.

Tabella dell'allegato 3 del D.M. 5 febbraio 1998.

PARAMETRI	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONE LIMITE
COD	mg/l	30
pH		5.5<>12

Come si vede l'unico dato attinente i composti organici è quello riferito al COD , misura semplice e generica rispondente al totale della sostanza organica ossidabile rilasciata dal terreno/sedimento in questione in caso di dilavamento.

Sono stati analizzati i campioni provenienti dalle seguenti aree portuali:

- 1-Marina Aregai
- 2-Sestri Ponente
- 3-Porto di Genova
- 4-Marghera
- 5-Trieste M

I campioni sono stati sottoposti a:

- essiccamento all'aria
- setacciatura

La setacciatura ha previsto l'analisi di due diverse granulometrie:

- setacciatura con setaccio a 2 mm
- setacciatura con setaccio a 63 μ

Le frazioni sono state analizzate per la determinazione di IPA secondo il metodo POP 002 Rev.3/2005 ,PCB secondo il metodo EPA 1668 A/99 e PCDD –PCDF secondo il metodo EPA 1613/B 94.

Come già detto i campioni sono stati sottoposti ad analisi completa e le tabelle in relazione riportano in dettaglio i contaminati analizzati, in particolare policolorodibenzodiossine PCDD, policolorodibenzofurani PCDF, Idrocarburi policiclici aromatici IPA , PoliCloroBifenili PCB ed in alcuni casi Idrocarburi totali HC .

Nelle seguenti tabelle riassuntive si riportano per semplicità le sommatorie riferite agli stessi contaminanti.

	<i>frazione >63μ≤2mm</i>	<i>frazione <63μ</i>	LIMITI D.M. 367
PCDD-PCDF μg/Kg	0.057	0.11	1.5 10 ⁻³
PCB μg/Kg	16	26	4
IPA μg/Kg	491	730	200

Tabella - Marina degli Aregai

	<i>frazione. >63μ≤2mm</i>	<i>frazione <63μ</i>	LIMITI D.M. 367
PCDD-PCDF μg/Kg	0.108	0.154	1.5 10 ⁻³
PCB μg/Kg	43	37	4
IPA μg/Kg	82020	40008	200

Tabella - Sestri Ponente

	<i>frazione. >63μ≤2mm</i>	<i>frazione <63μ</i>	LIMITI D.M. 367
PCB μg/Kg	0.72	2.22	4
IPA μg/Kg	1361	936	200

Tabella - Porto Genova

	frazione. >63 μ ≤2mm	frazione <63 μ	LIMITI D.M. 367
PCB μ g/Kg	31.75	32.08	4
IPA μ g/Kg	2179.2	1825.6	200

Tabella – Trieste

	frazione. >63 μ ≤2mm	frazione <63 μ	LIMITI D.M. 367
PCB μ g/Kg	2593.26	2992.1	4
IPA μ g/Kg	357035	321560	200

Tabella - Marghera

I cinque campioni esaminati presentano concentrazioni delle tre classi di composti al di sopra delle concentrazioni limite del DM 367 .

Tenuto conto che i campioni presentano concentrazioni largamente superiori alle concentrazioni limite in entrambe le frazioni granulometriche esaminate si è deciso di concentrare l'attenzione sul campione complessivo, con granulometria inferiore ai 2 mm, per il contenuto in IPA e PCB.

Analisi sui campioni con granulometria < 2 mm

	M.Aregai	Sestri P.	Porto Ge	Marghera	Trieste	Limiti
PCDD-PCDF μ g/Kg		0.070		5.22		1.5 10 ⁻³
PCB μ g/Kg	12.03	28.34	1.6	1502	29.83	4
IPA μ g/Kg	305	30862	1040	461418	1831	200

Tabella – Tal quali

Appare evidente che tutti I campioni risultano contaminati da Policlorobifenili e Idrocarburi policiclici aromatici e sensibilmente contaminati risultano I campioni di Sestri P. e Marghera

Nella fattispecie di questo lavoro, si effettuano invece prove di *soil washing* con diversi estraesti, a ridotto impatto ambientale, nel tentativo di verificare la possibilità di decontaminazione in condizioni blande di temperatura e senza l'impiego di solventi da recuperare. Si esegue nuovamente l'analisi sul campione dopo estrazione per determinare il residuo di inquinanti nel sedimento lavato.

Le concentrazioni residue si confrontano con i limiti del D.M. 367 per determinare se il sedimento decontaminato può essere riutilizzato per es. per il ripascimento di arenili, o se rientra nei limiti della 152/06 per riutilizzo a copertura e riempimento .

Lavaggio/Soil Washing

L'attività di ricerca si propone quindi la messa a punto di una tecnologia di *washing* specifica per i contaminanti organici piu' persistenti e pericolosi; la tecnologia è stata studiata tenendo in massima considerazione l'efficienza di rimozione degli inquinanti e i costi del processo, ma anche in funzione delle possibilità di impiegare e valorizzare i residui risultanti dal processo.

In questa ottica i tensioattivi impiegati idealmente devono essere biodegradabili, a ridotta tossicità, solubili alla temperatura di esercizio del processo di bonifica, di ridotta adsorbibilità da parte dei sedimenti, efficienti a concentrazioni inferiori al 3%, poco disperdibili nella matrice solida e presentare una ridotta CMC.

Allo scopo di sperimentare la possibilità di estrazione dei contaminanti organici sopra determinati mediante soil washing con l'utilizzo di tensioattivi "biocompatibili" alternativi ai tensioattivi "sintetici" e agli estraenti chimici (solventi) quali Dietil Acetato e simili, si è sottoposta la frazione $>63\mu\leq 2mm$ del campione Sestri Ponente a *soil washing* con un tensioattivo biologico (ramnolipide Biorecoil 4) ,con β -ciclodestrine e con Sultaina, estraenti già utilizzati con discreta efficienza nel caso di suoli contaminati e di cui si riportano in dettaglio le caratteristiche nella relazione tecnica .

Le prove di *soil washing* sono state effettuate a T= 25°C, a tre diversi pH=2, 6, 9, con rapporto suolo/H₂O di 1:5, concentrazione del tensioattivo 1,0 g/l, tempo di processo da 1 a 3 ore

A seguito del lavaggio i campioni sono stati analizzati con i metodi precedentemente citati ottenendo i seguenti risultati:

pH	Tempo di Processo ore	Biorecoil4	Ciclodestrine	Sultaina	Limiti DM 367
2	1	82116	61470		200
2	2	55563	56260		200
2	3	43982	61232	11482	200
6.5	1	39933	83132		200
6.5	2	29857	42233		200
6.5	3	40210	57605	7985	200
9	1	42258	21751		200
9	2	45912	56582		200
9	3	45009	41963	8576	200

Tabella - Sestri P. frazione $>63\mu\leq 2mm$; Valore iniziale 82020 $\mu g/Kg$ IPA

pH	Tempo di Processo ore	Biorecoil4	Ciclodestrine	Sultaina	Limiti DM 367
2	1	32	26		4
2	2	28	22		4
2	3	25	19	49.4	4
6.5	1	21	19		4
6.5	2	30	20		4
6.5	3	36	19	45	4
9	1	61	23		4
9	2	49	26		4
9	3	21	21	37	4

Tabella - Sestri P. frazione $>63\mu\leq 2mm$; Valore iniziale 43 $\mu\text{g/Kg}$ PCB

Come appare evidente dai risultati sopra presentati, i diversi campioni di sedimento analizzati presentano una grande variabilità di concentrazione, se vista in relazione ai tempi di trattamento, probabilmente dovuta alla disomogeneità dei campioni stessi, visto che le analisi sono state ripetute con conferma dei risultati. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che, nonostante la attenta operazione di separazione granulometrica con setacci, non si è avuta la completa disgregazione degli agglomerati e, visto la piccola quantità utilizzata per le analisi (20 grammi), la non completa omogeneità dei campioni può portare indubbiamente a risultati non omogenei.

In ogni caso, al di là del valore esatto della singola prova, sembra chiaro che le estrazioni con gli estraenti biocompatibili hanno portato a discreti risultati se valutati in termini di percentuale di estrazione (fino al 60% circa), ma sostanzialmente insoddisfacenti se confrontate con i limiti delle diverse normative.

Si conclude questa parte di attività con l'accertamento che gli estraenti o tensioattivi naturali" o a "ridotto impatto ambientale", quali le beta ciclo destrine e i biotensioattivi (biorecoil), hanno dimostrato capacità di estrazione simili a quelle già verificate con suoli contaminati in termini percentuali ma come detto insufficienti dal punto di vista del raggiungimento dei limiti di legge.

Volendo ora verificare la classificazione dei sedimenti anche in relazione ai disposti alla Tabella 1 dell'allegato 5 alla parte quarta del D.Lgs. 152-06

	frazione $>63\mu\leq 2mm$	frazione $<63\mu$	D.Lgs.152/06 A:Verde pubblico (mg/kg ss)	D.Lgs.152/06 B:Commerciale e Industriale (mg/kg ss)
PCDD-PCDF $\mu\text{g/Kg}$	0.057	0.11	-	-
PCB mg/Kg	0.016	0.026	0.06	5
IPA mg/Kg	0.491	0.730	10	100

Tabella - Marina degli Aregai

	<i>frazione. >63μ≤2mm</i>	<i>frazione <63μ</i>	D.Lgs.152/06 A:Verde pubblico (mg/kg ss)	D.Lgs.152/06 B:Commerciale e Industriale (mg/kg ss)
PCDD-PCDF μg/Kg	0.108	0.154	-	-
PCB mg/kg	0.043	0.037	0.06	5
IPA mg/kg	82.02	40.00	10	100

Tabella – Sestri Ponente

	<i>frazione. >63μ≤2mm</i>	<i>frazione <63μ</i>	D.Lgs.152/06 A:Verde pubblico (mg/kg ss)	D.Lgs.152/06 B:Commerciale e Industriale (mg/kg ss)
PCB mg/kg	0.00072	0.0022	0.06	5
IPA mg/kg	1.36	0.936	10	100

Tabella -Porto Genova

	<i>M.Aregai</i>	<i>Sestri P.</i>	<i>Porto Ge</i>	<i>Marghera</i>	<i>Trieste</i>	D.Lgs.152/06 A:Verde pubblico (mg/kg ss)	D.Lgs.152/06 B:Commerciale e Industriale (mg/kg ss)
PCB mg/kg	0.012	0.028	0.0016	1.01	0.030	0.06	5
IPA mg/kg	0.0030	30.86	1.04	461.8	1.83	10	100

Tabella - Analisi sui campioni con granulometria < 2 mm

Dalla disamina di queste tabelle si può ricavare come, ad esclusione del campione di sedimento di Marghera, tutti gli altri sedimenti potrebbero essere riutilizzati o ad uso di verde pubblico o, nel caso del campione di Sestri P. ad uso industriale / commerciale. Il sedimento Marghera dovrebbe essere sottoposto ad un trattamento di decontaminazione.

Si ribadisce come in questo lavoro si sono utilizzati tensioattivi con caratteristiche di biodegradabilità accettabili e in condizioni di concentrazione sostenibili dal punto di vista economico. E' infatti noto dalla letteratura che concentrazioni superiori al 5% possono essere efficaci nella estrazione di contaminanti organici almeno dai suoli contaminati.

La mancata efficienza osservata sui campioni di sedimento va chiaramente ascritta alla peculiarità della matrice sottoposta a lavaggio; si ricorda inoltre che questo lavoro è uno dei primi tentativi di applicazione industriale del soil washing ai sedimenti con l'uso di tensioattivi biocompatibili.

Vista la sostanziale inefficienza del procedimento di estrazione sui componenti organici più pericolosi, è apparso inutile approfondire lo studio nel contemporaneo utilizzo

dell'estrattore chimico (acido citrico) per i metalli e del tensioattivo (betaciclo destrine) per i componenti organici: in un primo tempo questa ipotesi appariva interessante al fine di ridurre la quantità di acqua in gioco nel soil washing e di eliminare una operazione unitaria nello schema d processo .

Caratterizzazione microbiologica dei sedimenti

L'obiettivo di questa parte di lavoro era verificare se nei sedimenti fosse presente una popolazione microbica indigena in grado di degradare gli inquinanti antropici persistenti (IPA, PCB, HC) e in questo caso isolare e selezionare una popolazione microbica specializzata da impiegare nella fase di biotratamento delle correnti acquose del soil washing ed eventualmente dopo opportuno accrescimento come integrazione dei microrganismi ambientali in situ.

Per quanto riguarda l'aspetto microbiologico, il lavoro ha riguardato due fasi principali:

1) L'isolamento dai campioni di sedimento in esame di microrganismi dotati di proprietà tali da renderli potenzialmente impiegabili in trattamenti di decontaminazione degli stessi.

2) L'utilizzo di consorzi microbici opportunamente selezionati come inoculo per il trattamento in bioreattore delle acque di lavaggio risultanti dal washing dei sedimenti in esame.

Dal punto di vista operativo, il progetto si è articolato in steps successivi qui di seguito elencati:

- Determinazione della carica microbica totale e dei gruppi microbici di interesse;
- Arricchimenti e isolamento in coltura pura;
- Caratterizzazione morfologica dei microrganismi;
- Identificazione tassonomica dei microrganismi;
- Determinazione delle cinetiche di crescita dei consorzi microbici in presenza di idrocarburi;
- Screening e valutazione della capacità di produrre biosurfattanti;
- Determinazione della capacità di produrre proteasi;
- Preparazione degli inoculi batterici e allestimento delle prove in bioreattore.

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti risulta che dai campioni di sedimenti in esame è stato possibile isolare e caratterizzare consorzi microbici in grado di proliferare in ambienti contaminati. L'espressione di alcuni fondamentali tratti fisiologici quali la produzione di agenti solubilizzanti e metabolici quali l'utilizzazione di idrocarburi come fonte di carbonio, rendono tali consorzi potenziali candidati per trattamenti di bonifica degli stessi sedimenti.

Questo programma di lavoro ha portato all'isolamento e caratterizzazione di microrganismi da sedimenti marini provenienti da differenti aree portuali, e alla selezione di consorzi microbici specifici per trattamenti di decontaminazione degli stessi fanghi.

Tab. 1. Determinazione della carica microbica totale e dei batteri idrocarburo-degradatori nei campioni di sedimento analizzati.

No.	Campione	Batteri eterotrofi totali	Batteri idrocarburo- degradatori
1	Sestri Ponente	$1,5 \times 10^5$	1×10^3
2	Marina degli Aregai	5×10^4	1×10^2
3	Venezia – Marghera	$2,8 \times 10^7$	2×10^5
4	Trieste	$2,7 \times 10^7$	2×10^5

Benché sia la carica microbica totale che la presenza di comunità di microrganismi idrocarburo-degradatori non fossero particolarmente significative, è stato possibile isolare dai sedimenti campionati diverse specie batteriche capaci di utilizzare gasolio come unico substrato di crescita e di produrre molecole solubilizzanti attive nei confronti delle sostanze inquinanti.

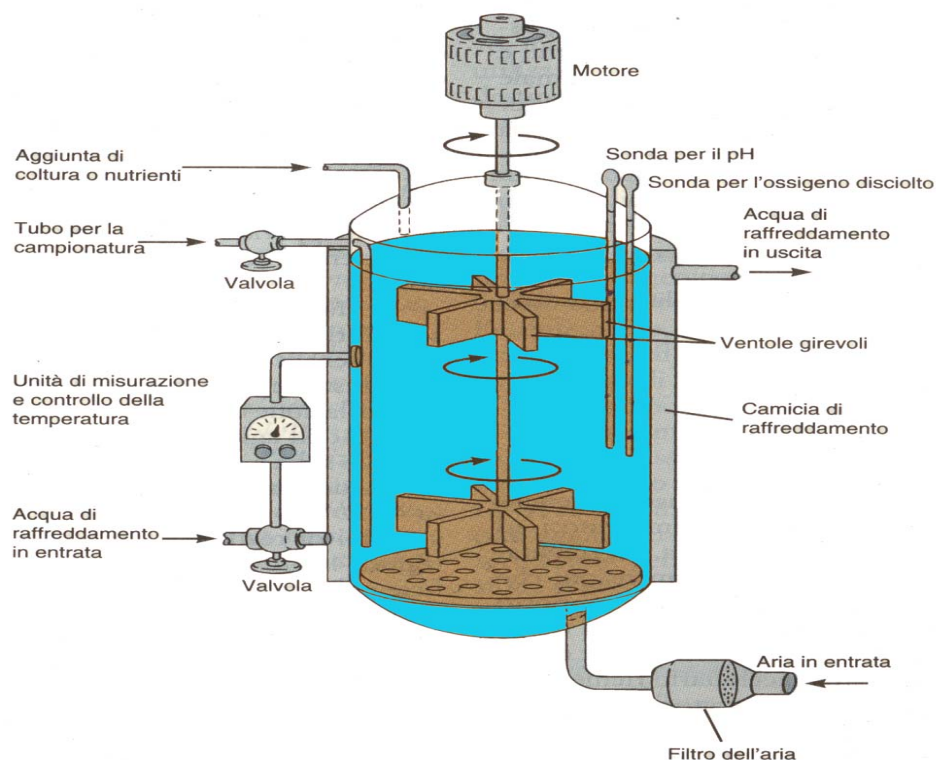
Una preliminare valutazione dell'identità tassonomica ha evidenziato una significativa presenza di specie patogene per l'uomo, cosa che non deve sorprendere data la provenienza dei campioni da aree a forte antropizzazione e contaminazione.

Prove di decontaminazione in bioreattore

L'obiettivo di questa parte di lavoro era quello di valutare la possibilità di decontaminare le acque di lavaggio, in special modo da idrocarburi, ma anche da IPA e PCB mediante metodi biologici con lo scopo del ricircolo delle acque di lavaggio stesse.

Pertanto ipotizzando il trattamento di soil washing dei sedimenti era necessario anche verificare la possibilità di sottoporre le acque risultanti dal lavaggio ad un trattamento poco costoso ed efficiente. A questo scopo si è studiato il trattamento delle acque risultanti dal soil washing in reattore biologico aerobico inoculato con il consorzio microbico autoctono. Due consorzi microbici opportunamente selezionati e predisposti, "Sestri Ponente" e "Marghera", sono stati impiegati come inoculo in bioreattore per la decontaminazione delle acque di lavaggio risultanti da precedenti trattamenti di washing effettuati sui sedimenti in esame.

Per il consorzio "Sestri P." si è utilizzato un bioreattore della capacità di 5 L, caricato con 1,5 L di acque di lavaggio e 1,5 L di inoculo batterico.



Il consorzio microbico era costituito da quattro ceppi batterici opportunamente selezionati, A1, A2, A5, *Pseudomonas* sp. A6. L'inoculo è stato coltivato in terreno generico Nutrient Broth fino al raggiungimento della tarda fase esponenziale, quindi utilizzato tal quale per allestire il bioreattore.

Come detto il primo tentativo di trattamento biologico è stato condotto allestendo un bioreattore contenente 1,5 litri di inoculo di microrganismi autoctoni precedentemente isolati e accresciuti e 1,5 litri d'acqua di lavaggio mista. Quest'ultima derivava da *soilwashing* su sedimento del porto di Sestri Ponente effettuato con "Biorecoil 4" alla concentrazione di 1g/l e 25°C e con β -ciclodestrine alla concentrazione di 1g/l e 25°C. Il bioreattore è stato tenuto sotto costante agitazione e insufflazione di ossigeno ed è stato arricchito periodicamente (1 volta la settimana) con glucosio al 2% v/v come fonte ausiliaria di carbonio e nitrato di ammonio quale fonte di azoto.

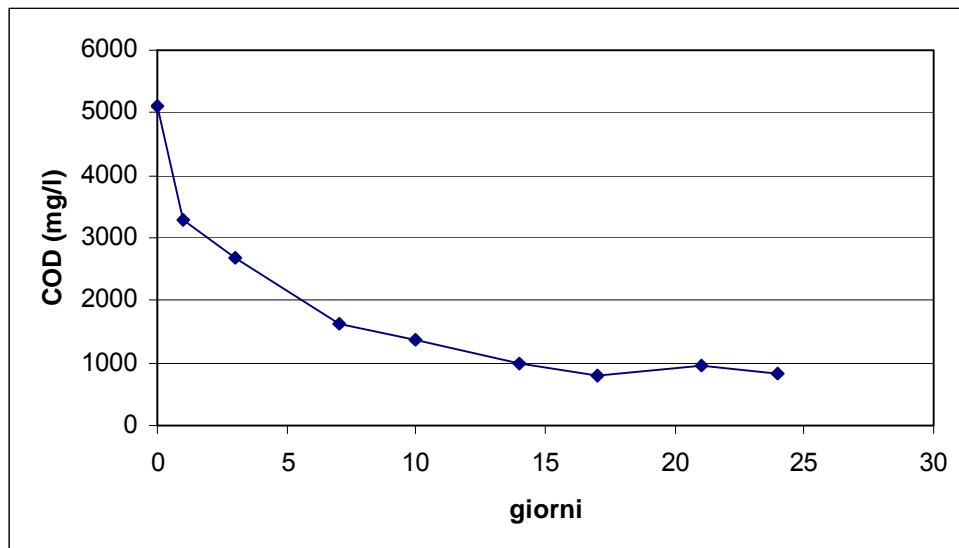
Sono stati effettuati, due volte la settimana, campionamenti per monitorare il COD della soluzione, la densità ottica e il peso della biomassa microbica presente.

L'esperimento è stato seguito per circa 30 giorni mostrando buoni risultati per quanto concerne la crescita dei microrganismi, ma scarsi risultati riguardo il tasso di degradazione e quindi diminuzione di COD. Questo fatto si può presumibilmente imputare al considerevole apporto di glucosio fornito alla soluzione in rapporto alla modesta quantità di organici asportati con il lavaggio.

Si è quindi deciso di allestire un nuovo bioreattore utilizzando la biomassa precedentemente accresciuta ed effettuando un *soilwashing* su sedimento proveniente dal canale industriale di Marghera e, quindi, maggiormente contaminato rispetto al precedente ed in particolare contenente circa 5100 mg/kg di idrocarburi pesanti e sul quale si è dimostrata una certa capacità estrattiva del Biorecoil. L'esperimento di *soilwashing* è stato condotto utilizzando un rapporto acqua/sedimento di 1:10 e con concentrazione di tensioattivo (β -ciclodestrine) pari a 2 g/l.

Sono stati introdotti nel bioreattore 2 litri di soluzione di *soilwashing* e circa 0,5 litri di biomassa, ottenuta per sedimentazione nel precedente bioreattore, e quindi contenente glucosio residuo.

I dati sicuramente più interessanti per valutare la fattibilità del processo sono quelli riguardanti i valori del COD riportati in figura.



Questi sembrano essere incoraggianti: mostrano una diminuzione e, quindi, una degradazione microbica in atto fino al 17° giorno.

Dalle esperienze sopra descritte si ricava che i microrganismi selezionati nei sedimenti in esame ed opportunamente accresciuti hanno dimostrato capacità di degradazione del COD ma che questo COD non è composto dagli elementi più pericolosi quali IPA e PCB ma probabilmente dalla componente organica "diversa" (alcuni idrocarburi, grassi, oli, etc.) presente nei sedimenti.

Dal punto di vista quindi della messa a punto di un eventuale processo biologico di degradazione non vi sono risultati apprezzabili dal punto di vista cinetico, poiché la velocità di degradazione del COD non appare sufficientemente elevata, anche se si può affermare che la popolazione microbica presente se opportunamente stimolata può contribuire significativamente alla degradazione dei composti estraibili dal sedimento.

Ipotesi per un impianto di trattamento

Sulla base dei risultati acquisiti, limitatamente ai campioni in esame, si può dedurre che una ipotesi di processo di decontaminazione deve considerare sia le sostanze organiche che le sostanze inorganiche. Si deve quindi considerare la contemporanea presenza di metalli quali Piombo, Cadmio e Cromo, con Idrocarburi Policiclici Aromatici, Policloro bifenili e Idrocarburi; questi ultimi legati in modo significativo con la frazione più fine dei sedimenti come dimostra l'inefficienza della estrazione con tensioattivi biocompatibili.

In linea di principio, per poter riutilizzare i sedimenti è necessario allontanare i contaminanti per poter rientrare nei limiti di concentrazione sopra evidenziati sia per i metalli che per gli organici.

Una ipotesi di processo quindi deve prevedere la separazione granulometrica a 2 mm, la sezione di trattamento dei metalli e la sezione di trattamento degli organici.

Il trattamento dei metalli può essere previsto in termini di estrazione o di fissazione a seconda se si voglia rientrare nella possibilità di ripascimento o riutilizzo secondo il D.Lgs 152/06 oppure di riutilizzo come rifiuto non pericoloso. Le prove di estrazione con acido

citrico si sono dimostrate efficienti con concentrazioni almeno dell'ordine del 5 % in acido citrico il che, considerando un rapporto acqua/ sedimento da 1:5 a 1:10, implica un consumo molto elevato di reagente e di acqua e per conseguenza un costo altrettanto elevato che si può giustificare se dopo il trattamento si potesse individuare un riutilizzo con ritorno economico anche modesto e se non fossimo in presenza di nessun altro contaminante .

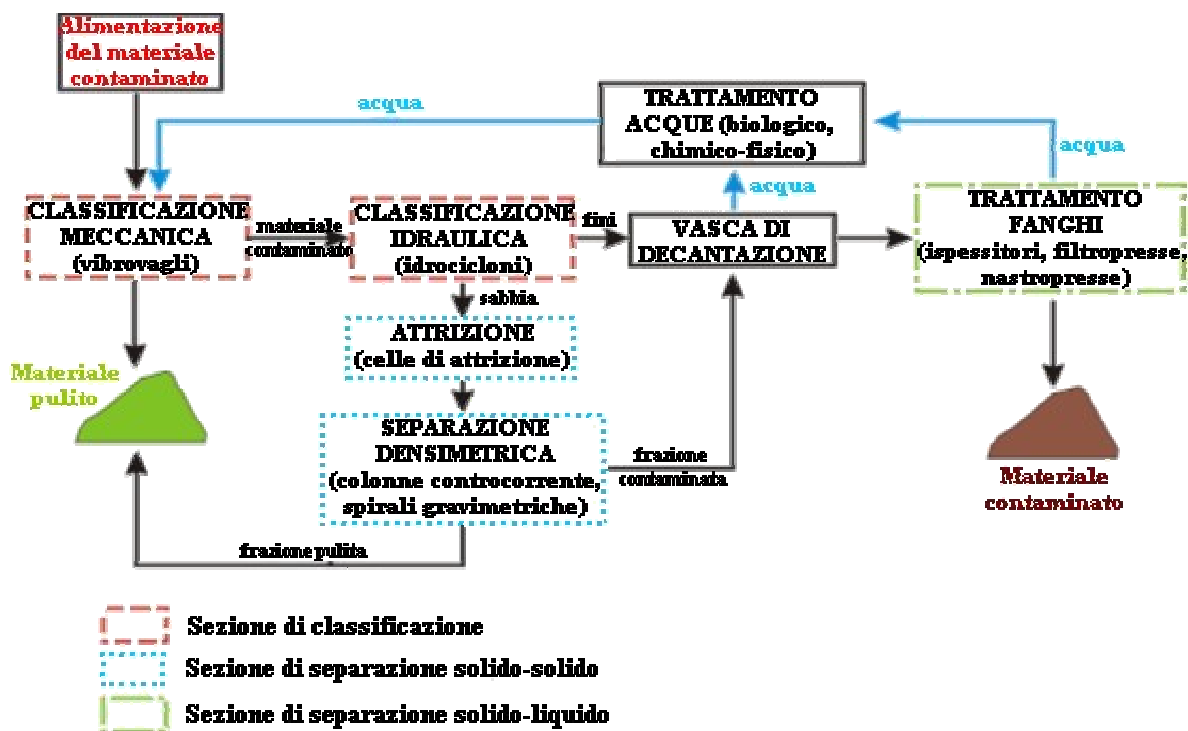
Tra i processi consolidati appare meno costoso e generalmente meno impattante il metodo di fissazione chimica attraverso pirofosfatazione a freddo (Fissamet o Ecobond) che rende sicuramente i sedimenti (considerati rifiuti non pericolosi) riutilizzabili come riempimenti , sottofondi etc,.

Per quanto riguarda la frazione organica i metodi di allontanamento, visti gli scarsi risultati ottenuti nelle prove di estrazione con sostanze biocompatibili (ramnolipidi, e beta ciclo destrine) risultano essenzialmente l'estrazione con solvente e il desorbimento termico , entrambe tecnologie consolidate e sicuramente efficienti per riportare la concentrazione di IPA e PCB a valori decisamente inferiori ai limiti.

Con queste premesse lo schema di processo puo' essere il seguente :

fase 1 – classificazione del materiale e suddivisione nella frazione > 2mm destinata al riutilizzo e la frazione < 2mm destinata al trattamento;

Lo schema di principio della fase 1 può essere riassunto come segue :



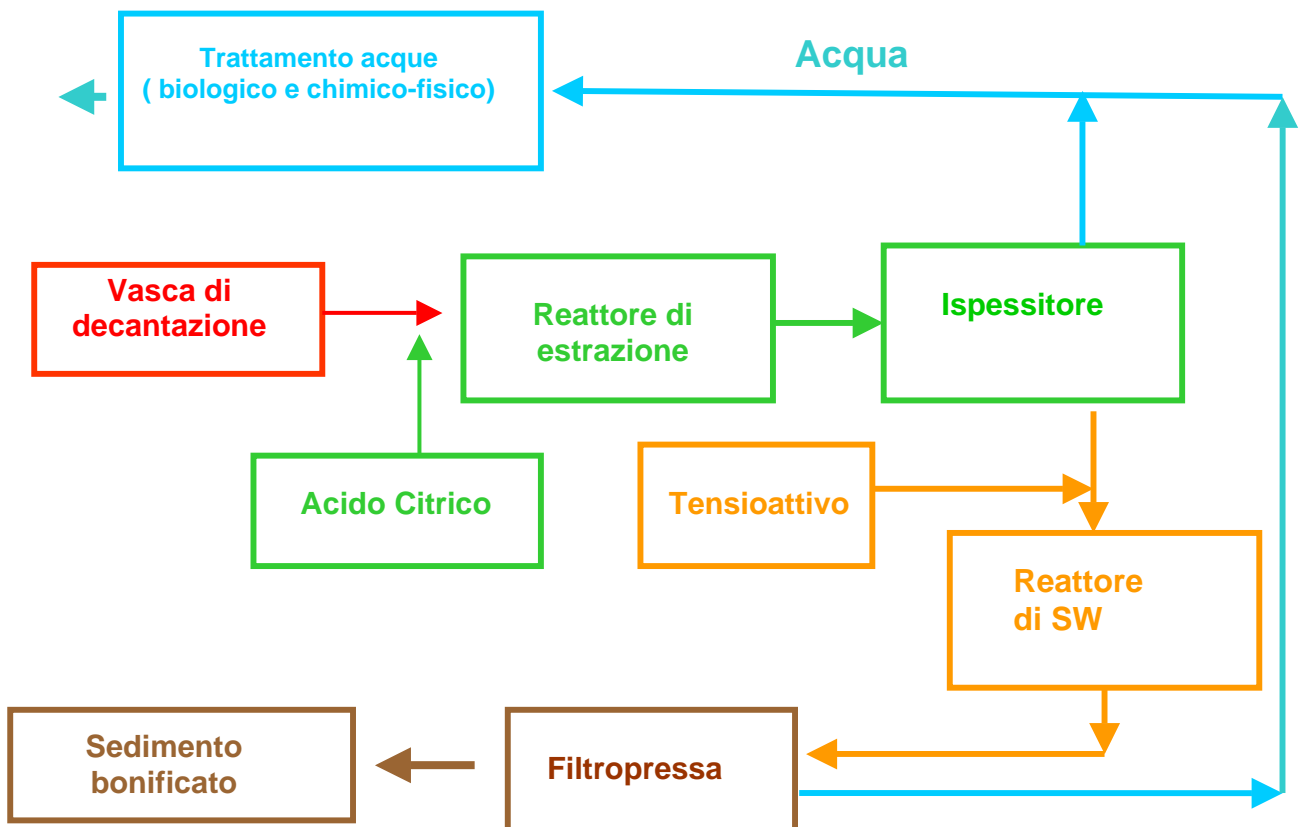
Come si vede da questa fase si ottengono tre diversi flussi in uscita e cioè materiale pulito (frazione grossolana) , materiale contaminato (frazione fine) e acqua di ricircolo convenientemente trattata ; questa parte di impianto è necessaria per ridurre le quantità di

acqua in gioco , infatti senza ricircolo il trattamento sarebbe improponibile dati gli elevati consumi d' acqua.

Il sedimento fine (contaminato) sarà filtropressato se destinato direttamente al lavaggio con solventi o al desorbimento per l'allontanamento della frazione organica mentre sarà trattato a umido se destinato al soil washing.

La struttura della successiva fase di trattamento dipende ovviamente dal processo scelto che, se ipotizziamo la presenza contemporanea di metalli e sostanze organiche persistenti, può essere rappresentato come segue :

fase 2- sezione di trattamento della frazione fine



Per quanto riguarda il costo del processo di trattamento è chiaro che questo dipende dalla serie di operazioni e , in modo significativo, dalle dimensioni dell'impianto cioè dalla capacità complessiva di trattamento che gioca un ruolo fondamentale nell'economia del processo.

A titolo esemplificativo sulla base di quanto verificato su impianti industriali esistenti , con tecnologia consolidata, riferiti nel capitolo apposito, il trattamento di estrazione con solventi ha un costo indicativo di 80 Euro/ton, il trattamento di fissazione chimica a freddo è

accreditata di un costo di circa 35 Euro / ton mentre il soil washing con estraenti chimici presenta un costo di circa 50 Euro/ton.

A questi costi si deve aggiungere il costo della operazione di classificazione granulometrica indicata in circa 20 Euro / ton per cui il costo complessivo minimo per un processo a tre stadi è di circa 140/160 Euro/ton.

Naturalmente la ottimizzazione dei costi si può effettuare conoscendo le quantità in gioco , le caratteristiche dei sedimenti e la destinazione degli stessi dopo il trattamento.

Un corretto approccio al problema deve quindi seguire lo schema seguente:

- analisi granulometrica e geochimica dei sedimenti;
- analisi dei sedimenti secondo quanto disposto da DM 367/03, D.Lgs. 152-2006, DM 5/02/98, tabelle ICRAM;
- individuazione dei possibili riutilizzi sulla base delle caratteristiche del sedimento e della situazione sito specifica;
- definizione dei trattamenti eventualmente necessari per raggiungere le caratteristiche di riutilizzo;
- sperimentazioni di trattamento;
- analisi dei sedimenti dopo trattamento;
- valutazione dei costi;
- progetto di riutilizzo

Considerazioni finali sulla riutilizzazione dei sedimenti

Come già descritto in precedenza il tema della riutilizzazione de sedimenti è da affrontate su piani diversi e secondo normative diverse poiché è assente una normativa specifica sull'argomento.

In seguito all'attuale carenza di riferimenti normativi che disciplinino le attività di ripascimento in Italia, la Regione Liguria ha predisposto dei criteri specifici in merito, grazie anche alla notevole autonomia che la legislazione vigente ha concesso alle Regioni. ARPA Liguria (ARPAL) ha messo a punto il protocollo tecnico di supporto alle indicazioni regionali, contenente le specifiche per l'attività di campionamento e valutazione del materiale da destinare a ripascimento.

In particolare per quanto riguarda i metalli si deve tenere in considerazione il background naturale dovuto alla natura geochimica del sito; il tenore dei metalli pesanti non deve essere superiore a quello che può essere rilevato naturalmente nei sedimenti dei bacini afferenti l'unità fisiografica.

Inoltre sono descritte le risultanze derivanti da un approfondito studio di ICRAM che prende in considerazione una serie di dati a livello internazionale (linee guide NOA, linee guide Canadesi) per definire le concentrazioni limite definito "livello chimica di base" per alcuni contaminati organici nelle sabbie utilizzabili come ripascimento .

L'analisi in questi termini dei casi reali in esame dell'area ligure porta a concludere che, per quanto riguarda il contenuto di metalli pesanti, tutti i campioni potrebbero essere riutilizzati come ripascimento di arenili mentre, al contrario, per quanto riguarda il contenuto di sostanze organiche, nessuno dei sedimenti è riutilizzabile.