
Agenzia per la protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici

Tecnologie di trattamento dei sedimenti contaminati

Marcella Roma

**Tutor: Ing. Giuseppe Marella
Ing. Laura D'Aprile**

NDICE

Introduzione	p. 1
1. Riferimenti normativi	p. 3
1.1. La Normativa Italiana	p. 3
1.2. La Normativa Statunitense	p. 4
1.3. La Normativa Olandese	p. 5
1.4. Convenzioni Internazionali	p. 6
2. Sedimenti e loro formazione	p. 9
2.1. Meccanica sedimentaria	p. 9
2.2. Leggi della sedimentazione	p. 11
2.3. Trasporto fluviale	p. 13
2.4. Cenni di Ecologia fluviale	p. 14
2.5. Componenti bentoniche dell'ecosistema acquatico	p. 17
3. Campionamento ed analisi sui sedimenti contaminati	p. 18
3.1. Introduzione	p. 18
3.2. Campionatori a benna	p. 18
3.3. Carotieri	p. 21
3.4. Trattamento e stoccaggio dei campioni	p. 23
4. Il dragaggio ambientale	p. 29
4.1. Introduzione	p. 29
4.2. Tecnologie di scavo	p. 30
4.3. Tecnologie di dragaggio	p. 31
4.3.1. Dragaggio meccanico	p. 31

4.3.2. Dragaggio Idraulico	p. 33
4.4. Fattori di selezione e problematiche legate al dragaggio	p. 35
4.5. Barriere di contenimento	p. 37
4.6. Stima dei costi	p. 39
4.7. Perdita dei contaminanti	p. 39
5. Tecnologie di stoccaggio	p. 41
5.1. Introduzione	p. 41
5.2. In acqua aperta	p. 41
5.2.1. Senza sconfinamento	p. 42
5.2.2. Capping sul fondo	p. 42
5.2.3. Confinamento e Capping	p. 45
5.3. Possibili reimpieghi	p. 46
5.4. Confinamento	p. 46
5.4.1. Discariche commerciali	p. 47
5.4.2. Vasche di colmata o CDF (Confined Disposal Facility)	p. 47
5.4.3. Stoccaggio temporaneo	p. 51
5.5. La situazione italiana	p. 52
6. Pretrattamenti	p. 54
6.1. Introduzione	p. 54
6.2. Tecnologie di essiccamento	p. 54
6.3. Tecnologie di separazione fisica	p. 58
7. Tecnologie di trattamento	p. 63
7.1. Introduzione	p. 63
7.2. Fattori selettivi	p. 64
7.3. Tecnologie di distruzione termica	p. 66

7.3.1. Incenerimento	p. 67
7.3.2. Pirolisi	p. 69
7.3.3. Ossidazione ad alta pressione	p. 70
7.3.4. Vetrificazione	p. 70
7.4. Tecnologie di desorbimento termico	p. 71
7.5. Tecnologie di immobilizzazione	p. 75
7.6. Tecnologie di estrazione	p. 77
7.7. Tecnologie di trattamento chimico	p. 86
7.8. Tecnologie di Bioremediation	p. 90
7.9. Phytoremediation	p. 94
Conclusioni	p. 97
Bibliografia	p. 99

INTRODUZIONE

La presente tesi di stage ha avuto come oggetto lo studio dei sedimenti con particolare attenzione alle modalità di caratterizzazione e movimentazione e alle tecnologie di trattamento.

Quella dei sedimenti contaminati è una problematica piuttosto recente, soprattutto nel nostro Paese, ricerche e risorse investite in tale settore risultano quindi molto limitate. I sedimenti rappresentano un comparto ambientale estremamente complesso, con modalità di formazione, caratteristiche chimico-fisiche, organismi viventi e tipi di contaminazione estremamente variabili.

La scarsa attenzione alle problematiche legate ai sedimenti, siano essi marini, lacustri o fluviali, è dovuta in gran parte all'assenza di una Normativa ad hoc che legiferi in materia. Contrariamente a quanto accade in altri Paesi (quali Stati Uniti, Olanda e Germania) infatti, in Italia non è stata ancora emanata una legge che regolamenti organicamente il problema dei sedimenti, pur se alcune indicazioni sono fornite dai Decreti vigenti in materia di rifiuti e di qualità dei corpi idrici, come verrà ampiamente illustrato in seguito. Questo testimonia la scarsa attenzione rivolta al problema e la diffusa tendenza ad assimilare il sedimento, più o meno contaminato, ad un comune rifiuto da conferire in discarica. Se si confronta la situazione italiana con i programmi d'intervento su larga scala realizzati in Olanda e negli Stati Uniti risulta evidente la necessità di porre i sedimenti al centro di specifici piani di recupero ambientale anche nel nostro Paese.

I contaminanti più diffusi che contaminano i sedimenti di mari, fiumi e laghi sono: gli idrocarburi policiclici aromatici, i pesticidi, gli idrocarburi clorinati (come i PCB), gli idrocarburi mononucleari aromatici (come il benzene ed i suoi derivati), i metalli, i nutrienti, i cianuri e gli organo-metalli.

Per quel che concerne i sedimenti marini, ed in particolare la gestione dei sedimenti di aree portuali, alcuni Paesi si rivelano all'avanguardia, con piani di dragaggio, trattamento e stoccaggio attivi già da molti anni. In Italia in un passato recente si tendeva a riversare al largo il materiale dragato nei porti (spesso fortemente contaminato), con evidenti danni per gli ecosistemi marini; negli ultimi anni questo materiale, a seconda dei livelli di contaminazione in esso presenti, viene stoccato in discarica o in apposite casse di colmata realizzate nei porti stessi o in aree limitrofe. Il sedimento viene quindi trattato alla stregua di un rifiuto e non è previsto alcun tipo di trattamento di recupero.

Sui sedimenti fluviali e lacustri negli USA sono attivi programmi di monitoraggio e trattamento, l'esempio più all'avanguardia è quello del bacino dei Grandi Laghi con 43 punti di intervento e trattamento. Sui fiumi e laghi italiani in pratica non si ha alcun tipo di intervento

sistematico, per alcune aree particolarmente a rischio si sono realizzate campagne di campionamento dei sedimenti che hanno evidenziato livelli di contaminazione a volte piuttosto elevati (Bormida, Dora Riparia, Tresa,...).

Il presente lavoro, oltre a riassumere brevemente il meccanismo di sedimentazione, fornisce alcune indicazioni sulle modalità di campionamento del sedimento. La raccolta dei campioni risulta infatti una fase estremamente importante al fine di ottenere dati standardizzati e confrontabili.

Attenzione è stata posta anche sulle tecnologie di dragaggio, oltre a fornirne una panoramica infatti, si sono sottolineati accorgimenti (barriere di contenimento) atti ad evitare la dispersione dei contaminanti in modo da ottenere il minimo impatto possibile sull'ambiente circostante.

Lo stoccaggio dei sedimenti in acqua aperta, in casse di colmata o CDF (Confined Disposal Facility), attraverso il capping o in discarica controllata, ha rappresentato per anni l'unico modo di gestire il materiale dragato. Nel presente lavoro si è cercato di fornire un quadro delle più diffuse tecnologie di stoccaggio sottolineando però anche i limiti che una gestione tipo "conferimento in discarica" implica.

La parte più corposa della tesi riguarda le tecnologie di trattamento dei sedimenti contaminati, dal momento che numerose ricerche e l'esperienza maturata in altri Paesi, mostrano un'elevata efficienza di bonifica da parte di molti diversi tipi di trattamento. Le tecnologie presentate sono tutte diffusamente impiegate per il recupero di suoli contaminati, la difficoltà sta nel mettere a punto le necessarie modifiche che le rendano applicabili con successo ai sedimenti.

Capitolo 1

RIFERIMENTI NORMATIVI

1.1. Normativa Italiana

Contrariamente a quanto accade in altri Paesi (quali Stati Uniti, Olanda e Germania), in Italia non è stata ancora emanata una norma che regolamenti organicamente il problema dei sedimenti, pur se alcune indicazioni sono fornite dai Decreti vigenti in materia di rifiuti e di qualità dei corpi idrici. Nel Decreto Legislativo n.22 del 5 febbraio 1997 (Decreto Ronchi) i sedimenti sono compresi tra le sostanze elencate nell'allegato A, e sono quindi classificati come rifiuti. A sua volta la Direttiva Ministeriale del 9 aprile 2002, *Indicazioni per la corretta e piena applicazione del regolamento comunitario n. 2557/2001 sulle spedizioni di rifiuti ed in relazione al nuovo elenco di rifiuti*, che recepisce la Decisione della Commissione Europea n. 2000/532/CE del 3 maggio 2000 e la successiva decisione n. 2001/573/CE del 23 luglio 2001, identifica i fanghi di dragaggio contaminati con i codici CER: 17 05 05 e 17 05 06, a seconda che contengano o meno sostanze pericolose.

Le possibilità di recupero dei sedimenti sono sancite dal Decreto Ministeriale del 5 febbraio 1998, *Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del D. Lgs. N. 22 del 5/2/1997*, che prevede alcuni reimpieghi per fanghi di dragaggio con: contenuto d'acqua minore dell'80%, idrocarburi totali minori di 30 mg/kg di SS, PCB minori di 0,01 mg/kg di SS, IPA minori di 1 mg/kg di SS, pesticidi organoclorurati minori di 0,01 mg/kg di SS, coliformi fecali minori di 20 MNP in 100 ml, salmonella assenti in 5000 ml. Le attività di recupero sono subordinate all'esecuzione di test di cessione sui sedimenti, i reimpieghi previsti sono la formazione di rilevati e sottofondi stradali, e l'esecuzione di terrapieni e arginature, ad esclusione delle opere a contatto diretto o indiretto con l'ambiente marino, previo essiccamento ed eventuale igienizzazione.

Il Decreto Legislativo n.152 dell'11 maggio 1999, all'articolo 35, *Immersione in mare di materiale derivante da attività di escavo e attività di posa in mare di cavi e condotte*, stabilisce che l'attività di immersione in mare è consentita solo quando sia dimostrata l'impossibilità di provvedere all'utilizzo del materiale di dragaggio per ripascimento o recupero, ovvero di effettuare lo smaltimento secondo le modalità che saranno stabilite dal non ancora emanato decreto attuativo previsto dallo stesso articolo 35. Nel frattempo, lo scarico a mare dei sedimenti o il loro utilizzo per il ripascimento di litorali è disciplinato dal Decreto Ministeriale del 24 gennaio 1996 (Allegato B1),

Direttive inerenti le attività istruttorie per il rilascio delle autorizzazioni di cui all'art. 11 della L. 10 maggio 1976, n. 319, e successive modifiche ed integrazioni, relative allo scarico nelle acque del mare o in ambienti ad esso contigui, di materiali provenienti da escavo di fondali di ambienti marini o salmastri o di terreni litoranei emersi, nonché da ogni altra movimentazione di sedimenti in ambiente marino.

Ulteriori indicazioni per la classificazione dei fanghi di dragaggio sono fornite dal *Protocollo recante criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia*, emanato dal Ministero dell'Ambiente il 28 aprile 1993 ai sensi dell'articolo 4, comma 6, della Legge 360/91, per far fronte all'emergenza determinatasi a Venezia a seguito dell'intervenuta necessità di dragare i sedimenti accumulatisi in grandi quantità nei rii del centro storico. Sebbene questo protocollo sia stato inizialmente esclusivamente riferito ad un caso singolare, e nonostante le misure ivi previste siano state definite a carattere sperimentale e valide per la durata di 12 mesi, esso fornisce utili indicazioni al fine dell'individuazione dei livelli di contaminazione accettabili e delle destinazioni del rifiuto. Le disposizioni del protocollo, a seguito dell'*Accordo di programma sulla chimica a Porto Marghera*, approvato dal Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri del 12 febbraio 1999, sono state estese anche ai canali di grande navigazione di Venezia.

1.2. Normativa Statunitense

Negli Stati Uniti il Water Resources Development Act n. 102-580 del 1992 è la Normativa quadro che si occupa di acque superficiali e sedimenti. Il materiale dragato è definito come qualsiasi materiale scavato o dragato dal fondo di acque navigabili degli Stati Uniti, e vengono considerati contaminati i sedimenti acquatici che contengono composti chimici in eccesso rispetto sia ai livelli geochimici e tossicologici idonei, che agli standard di qualità ammissibili, nonché quelli potenzialmente dannosi per la salute umana o per l'ambiente. Nell'iter di approvazione di un progetto di dragaggio sono previsti: la valutazione della necessità dell'intervento, degli effetti sulla salute e sul benessere dell'uomo, nonché sull'ecosistema marino (biodiversità, stabilità, produttività), sulle coste e le spiagge, la valutazione della persistenza e della permanenza degli effetti del dragaggio, la valutazione delle tecniche di dragaggio, delle modalità di stoccaggio, dei trattamenti e dei reimpieghi previsti. I rilasci in acque aperte del materiale dragato è consentito solo se esso risulti non pericoloso per la salute umana, per l'ecosistema marino e non comprometta le potenzialità economico-ricreative dell'area.

Una sezione dell'Act è dedicata ai CDF (Confined Disposal Facilities), le nostre vasche di colmata, che sono delle aree di stoccaggio per il materiale dragato. Per i CDF è prevista la realizzazione di un piano di gestione ad hoc per ciascun sito, che tenga conto delle caratteristiche peculiari dell'area, dei volumi da conferire, del contenuto d'acqua dei sedimenti, della concentrazione di contaminanti in essi contenuta e che includa un programma di monitoraggio a lungo termine. Il materiale dragato può essere stoccato in una vasca di colmata per non più di 5 anni, al termine dei quali dovrebbe essere conferito ad un sito di stoccaggio definitivo; se però si dimostra che il CDF non costituisce pericolo per la salute umana e per l'ambiente, esso può divenire il conferimento finale dei sedimenti.

Per quanto concerne la presenza di contaminanti nel materiale dragato, l'EPA (1999) ha operato la distinzione di questi in cinque diversi gruppi, rispettivamente costituiti da: nutrienti, metalli e metalloidi, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi alogenati (DDT, PCB, ...), sostanze organiche sospese (oli, grassi, ...).

1.3. Normativa Olandese

L'Olanda, per le sue caratteristiche geografiche e geomorfologiche, si trova ogni anno a dover gestire volumi enormi di materiale dragato, da ciò scaturisce l'esigenza di una Normativa completa e all'avanguardia in materia. Proprio negli ultimi anni (dopo il 2001) l'Olanda ha ridisegnato la propria Normativa con l'intento di non considerare più i sedimenti dragati come un rifiuto, ma come un materiale da trattare e riutilizzare. Negli anni scorsi una gran parte dei sedimenti veniva stoccata in innovative vasche di colmata (CDF) che subivano un processo di riqualificazione ambientale (divenivano parchi o isolotti), la nuova Normativa tende invece ad incrementare il quantitativo di sedimenti trattati e poi riutilizzati e a scoraggiare lo stoccaggio in CDF, soprattutto di sedimenti non contaminati. Per ottenere ciò il governo olandese ha messo a punto un approccio di tipo integrato basato sui seguenti punti:

- Una tassa ambientale sullo stoccaggio dei sedimenti “facilmente trattabili” in modo da scoraggiare il semplice stoccaggio di tali sedimenti;
- Dei provvedimenti che incoraggino il trattamento dei sedimenti “difficili da trattare” in modo da rendere più attrattive tecnologie di per sé molto costose;
- Un progetto pilota su larga scala in cui la costruzione di nuovi CDF è associata all'esecuzione del trattamento di grandi volumi di sedimenti, realizzato con una partnership pubblico/privata;
- La rimozione degli ostacoli normativi al reimpiego dei sedimenti per usi benefici.

La Normativa olandese risulta quindi una delle più complete e innovative in merito alla gestione dei sedimenti dragati.

1.4. Convenzioni Internazionali

Come è possibile notare dai paragrafi precedenti, non esiste uniformità tra le legislazioni dei diversi Paesi, negli ultimi anni si è percepita quindi l'esigenza di tracciare delle linee guida internazionali che fungano da riferimento per le Normative nazionali, le principali sono:

- limitazioni al dragaggio;
- incoraggiamento di reimpieghi utili del materiale dragato;
- monitoraggio e controllo dei siti di stoccaggio.

Negli anni Settanta sono stati redatti alcuni importanti protocolli sullo stoccaggio di materiale in mare, quello della Convenzione di Londra (London Dumping Convention, 1972), quello di Oslo (Oslo Convention for the Prevention of Marine Pollution by Dumping from Ships and Aircraft, 1972) e quello di Parigi (Paris Convention of the Prevention of Marine Pollution from land-based sources, 1974).

La Convenzione di Londra presenta dieci articoli principali che in larga parte si occupano dell'obbligo dei Paesi firmatari di assicurare che le caratteristiche del materiale da stoccare in mare siano conformi ai requisiti previsti dalla Convenzione stessa, invitano poi alla collaborazione tra i diversi Paesi, incoraggiano la stipulazione di accordi e la formazione di Agenzie locali; infine prevedono misure per prevenire e punire qualsiasi operazione che contravvenga le disposizioni della Convenzione. Nel 1996 la revisione della Convenzione di Londra ha dato vita ad un nuovo protocollo le cui principali novità sono la lista delle sostanze per le quali è consentito lo stoccaggio in acqua, misure per promuovere il reimpiego del materiale dragato e l'inclusione del fondale marino nella definizione di "ambiente marino", facendo sì che tutte le operazioni di dragaggio ricadano sotto il controllo della Convenzione. Con questo processo di revisione si è ottenuto quindi un maggior controllo sulle attività di stoccaggio ed un'adesione più globale (26 Paesi firmatari) alla Convenzione.

La Convenzione di Londra adotta un innovativo flowchart decisionale (riportato nella pagina seguente), per la gestione dei sedimenti dragati che ha lo scopo di fungere da guida per le varie Legislazioni nazionali.

Nel 1992 i protocolli di Oslo e di Parigi sono stati accorpati e rimaneggiati nella Convenzione OSPRAM che si articola in quattro parti:

- Allegato 1: prevenzione ed eliminazione dell'inquinamento proveniente da fonti su terra;
- Allegato 2: prevenzione ed eliminazione dell'inquinamento proveniente dallo stoccaggio;
- Allegato 3: prevenzione ed eliminazione dell'inquinamento proveniente da fonti costiere;
- Allegato 4: valutazione della qualità dell'ambiente marino.

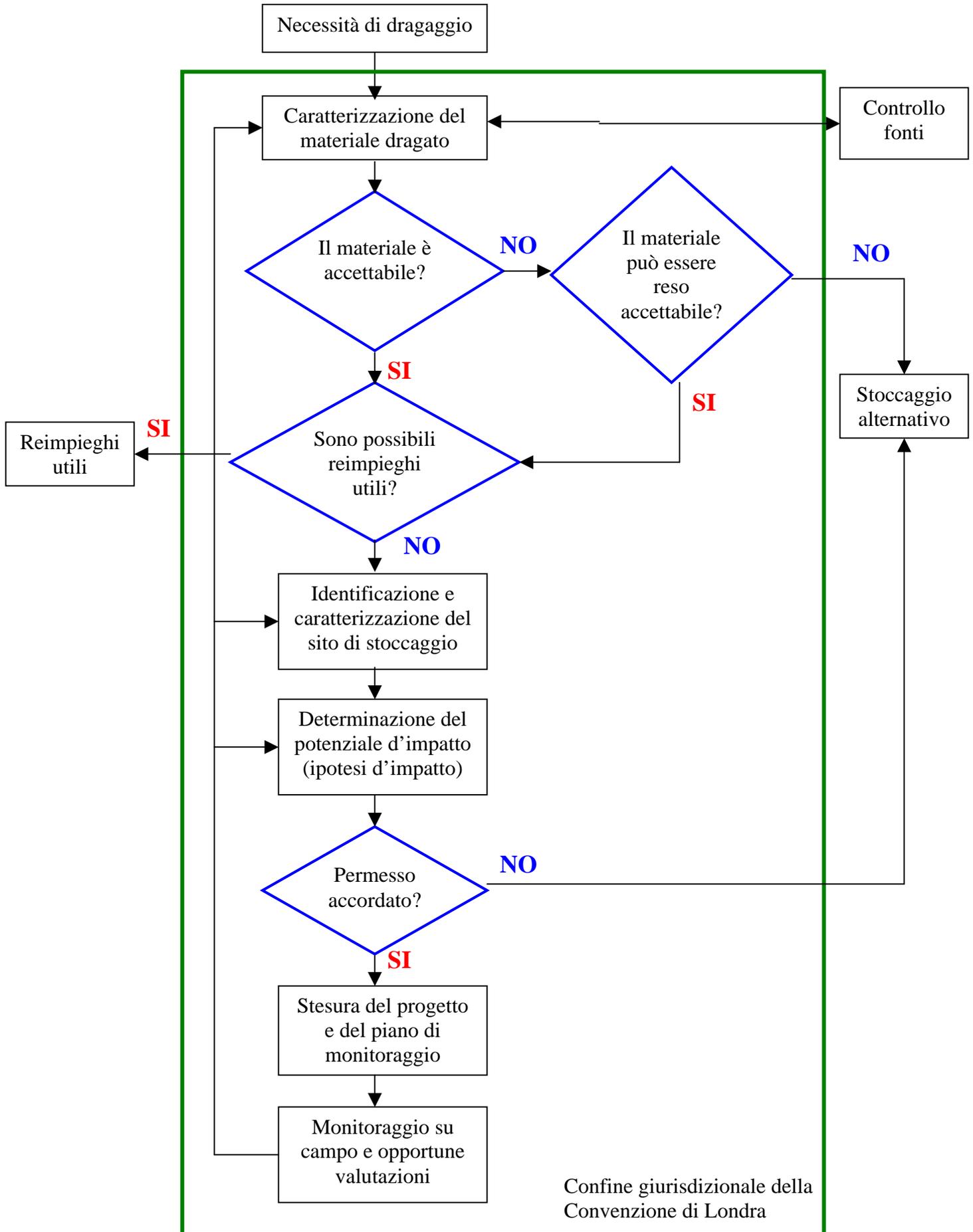


Fig. 1: Folwchart decisionale sul materiale dragato della Convenzione di Londra

Capitolo 2

SEDIMENTI E LORO FORMAZIONE

2.1. Meccanica sedimentaria

I materiali prodotti dalla degradazione meteorica (sia fisica che chimica), dall'erosione o formatesi direttamente per precipitazione chimica o per fissazione biogena, vengono trasportati dalla forza di gravità, dalle acque, dal vento o dai ghiacci in zone dove avviene la sedimentazione e l'accumulo. Lungo il tragitto che intercorre tra il luogo di provenienza e quello della deposizione finale si attuano normalmente vari processi, quali variazioni delle modalità di trasporto, della composizione e della tessitura del materiale.

Il trasporto ad opera delle acque è di gran lunga il più diffuso ed importante nella formazione dei sedimenti sia attuali che antichi, la meccanica sedimentaria è quindi regolata da leggi di idraulica e meccanica dei fluidi. Una particella giacente sul fondo inizia a muoversi quando la forza esercitata dalla corrente supera la forza di gravità e quella di coesione che tendono a tenerla ferma. Superata questa resistenza la particella inizia a rotolare e rimbalzare, trasportata dalla corrente e, se incontra fluttuazioni momentanee dirette verticalmente (moto turbolento), con velocità superiori a quella di sedimentazione della particella, questa viene risucchiata verso l'alto e trasportata in sospensione. Le forze che entrano in gioco sono la gravità, la spinta verso l'alto dei moti turbolenti e la forza trattiva (drag), la quale agisce parallelamente alla corrente.

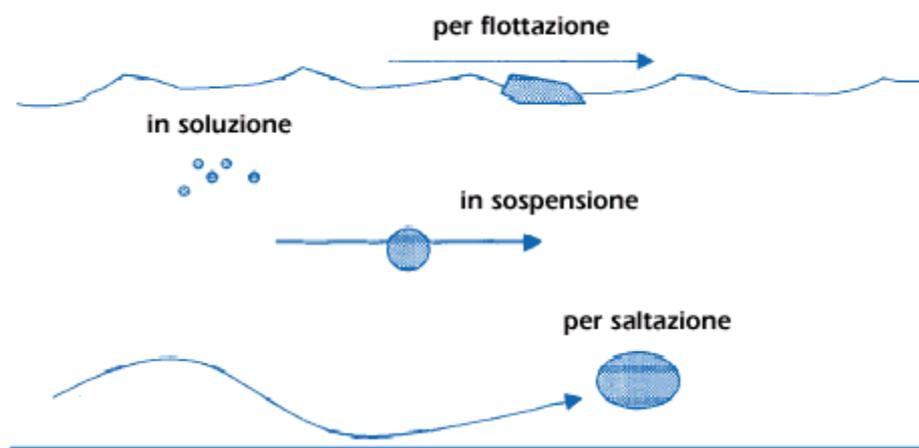


Fig. 1: Metodiche di trasporto dei sedimenti

Si è osservato che la sedimentazione è un processo selettivo, questo implica che, per velocità della corrente limitate, solo i grani più piccoli e leggeri iniziano a muoversi in modo irregolare a causa del contatto col fondo dei moti turbolenti che iniziano a formarsi; aumentando l'intensità del flusso, aumentano anche frequenza e grandezza dei vortici e particelle più grandi e pesanti sono messe in movimento.

Il diagramma di Hjulström mostra la soglia dinamica della messa in movimento della particelle, la curva presenta un minimo in corrispondenza delle dimensioni di 0,2-0,5 mm, ciò significa che particelle più piccole di tali dimensioni richiedono correnti più forti per essere messe in movimento.

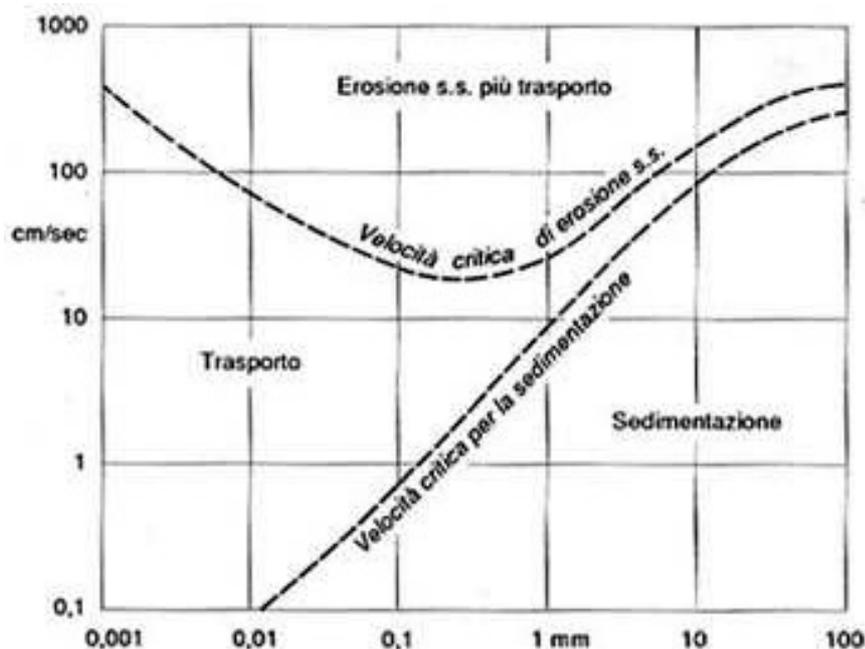


Fig. 2: Diagramma di Hjulström

Questo fatto è dovuto a varie cause, innanzi tutto al di sotto di certe dimensioni aumenta considerevolmente la coesione che tiene le particelle legate e fisse sul fondo, in secondo luogo le particelle più grosse (>0.5 mm), agendo come ostacoli e causando gorgi e vortici quando la corrente le investe, sono sottoposte a delle forze ascensionali che agiscono direttamente sul granulo e, oltre un certo valore critico, tendono a sollevarlo ed a metterlo in movimento. Se le particelle sono troppo piccole per provocare scie e vortici, l'energia spesa dalle correnti si distribuisce uniformemente sul fondo e si forma un sottile strato a flusso laminare che non è in grado di sollevare le particelle. Si può concludere quindi che per smuovere sabbie fini, silts e argille occorrono delle correnti più forti di quelle che sono necessarie per sabbie e granuli; se però aumentano le dimensioni (ghiaie), il peso prende gradualmente il sopravvento sulle altre forze

(coesione e turbolenza) e le velocità necessarie a smuovere il materiale risultano in relazione diretta con il diametro delle particelle.

Generalmente la selezione si effettua da monte a valle e dal centro del letto alla periferia di un corso d'acqua, tuttavia vari attori provocano la deposizione, in uno stesso punto del letto, di detriti di dimensioni diverse. Fra questi il regime del corso d'acqua che, con gli alterni periodi di piena e di magra, e quindi con le variazioni di velocità, potenza, portata, ... determina in uno stesso punto la sedimentazione, per esempio, di ciottoli e via via di sabbie e di limi; inoltre può provocare anche un'alternanza di periodi di accumulo e di periodi di erosione. I depositi fluviali che ne derivano presentano una tipica struttura lenticolare.

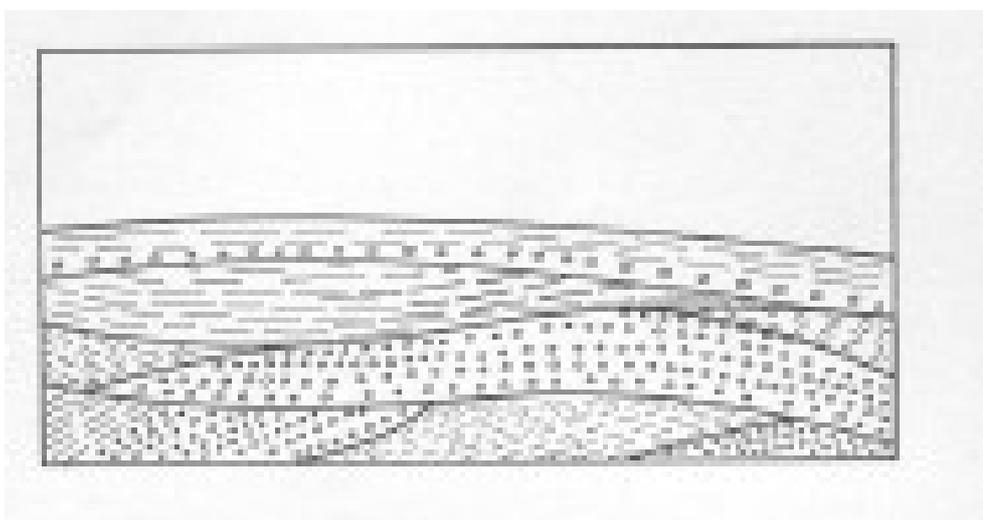


Fig. 2: Struttura lenticolare di un deposito alluvionale

2.2. Leggi della sedimentazione

Le modalità di deposizione delle particelle dipendono dalle dimensioni e dal peso di queste, dalla viscosità e dalla densità del fluido e infine dall'accelerazione di gravità. Considerando, come caso limite, l'annullamento istantaneo dell'energia cinetica della corrente, la velocità di sedimentazione dei detriti è espressa dalle seguenti due leggi.

- **Legge di Stokes:** valida per gli elementi di diametro inferiore a 0,1 mm.

$$v = 1/4 k \delta^2$$

- **Legge dell'impatto:** valida per elementi con diametri superiori a 0,1 mm.

$$v = 1/2 k \delta$$

ove v è la velocità di sedimentazione, δ il diametro della particella (considerata sferica), k una costante dipendente dall'accelerazione di gravità, dalla viscosità e densità del fluido e dal peso specifico della particella.

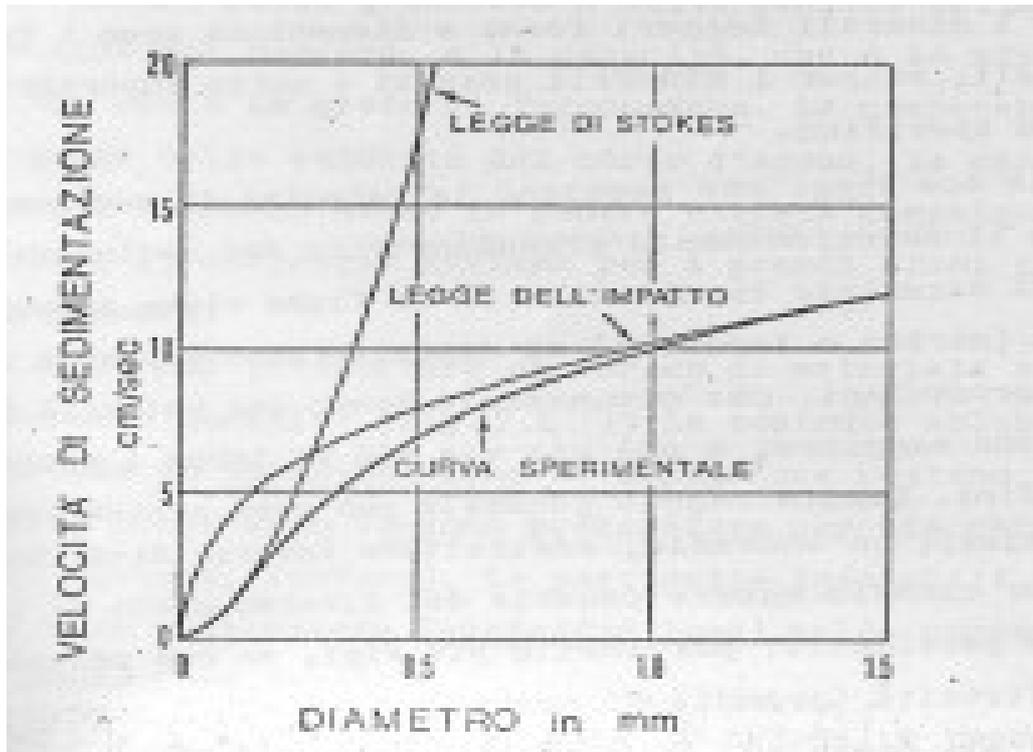


Fig. 2: Comparazione dei dati sperimentali sulla velocità di sedimentazione con le leggi di Stokes e dell'impatto

Nel diagramma che mostra le due leggi possiamo osservare che quella di Stokes risulta una parabola concava, mentre quella dell'impatto un paraboloide convesso. Il significato fisico di queste leggi è che argille e silt sedimentano sotto il diretto controllo della viscosità del mezzo, mentre sabbie e ghiaie ne sono indipendenti e cadono sul fondo in condizioni inerziali.

Per particelle non sferiche la velocità di sedimentazione si discosta da quella che si ricava con le leggi di Stokes e dell'impatto, e diminuisce proporzionalmente quanto più la particella si discosta dalla forma sferica.

Le leggi che regolano la velocità di sedimentazione mostrano come essa sia via via maggiore con l'aumentare delle dimensioni dei granuli sferici: l'abbandono del carico avviene perciò generalmente a partire dai materiali più grossolani, quelli più fini, abbandonati per ultimi, saranno perciò anche i più suscettibili a subire, prima della loro deposizione, un eventuale trasporto ad opera delle correnti del bacino.

2.3. Trasporto fluviale

La quantità totale di un materiale che viene trasportata da un corso d'acqua è il suo *carico* (load), la *competenza* invece è la misura della grandezza e della densità delle particelle che la

corrente può muovere, essa dipende soprattutto dalla velocità del corso d'acqua. La *capacità* è la misura del carico totale che la corrente è in grado di trasportare e dipende soprattutto dal volume del corpo idrico.

Un corso d'acqua può trasportare il carico di materiale secondo tre differenti modalità:

- In soluzione (sostanze solubili)
- In sospensione (suspended load)
- Sul fondo (bed load)

Il materiale più fine (<20-30 μm), sostenuto dalle spinte ascensionali dei vortici, è trasportato in sospensione e si muove pressappoco alla stessa velocità dell'acqua. La sabbia invece si muove prevalentemente sul letto del fiume come carico di fondo e va in sospensione soltanto per brevi tratti, compiendo una serie di salti (saltation). Particelle più grosse della sabbia, come ghiaia e ciottoli, si muovono in prevalenza per rotolamento (rolling) e trascinarsi (traction).

Una volta raggiunto il pieno carico, che dipende dalla velocità e dall'ampiezza del corso d'acqua e dal tipo di materiale trasportato, una corrente non è più in grado di trasportare altro materiale. Se diminuisce la velocità, diminuiscono anche la competenza e la capacità, e la corrente diviene sovraccaricata: le particelle più grosse, più pesanti o più sferiche iniziano a depositarsi. La corrente può divenire allora sottocaricata e spendere energia sulle particelle rimaste, ricominciando ad erodere e a trasportare altro materiale, può avvenire cioè una sostituzione di carico.

Il flusso nei canali fluviali può essere classificato, sulla base dei numeri di Reynolds e Froude, in turbolento-tranquillo e turbolento-veloce; questi due tipi di flusso corrispondono grosso modo ai cosiddetti regime di flusso inferiore e regime di flusso superiore (Simons) e tra i due esiste una fase di transizione. La distinzione è basata sulla configurazione del fondo, sulla modalità di trasporto del sedimento, sui processi dissipativi dell'energia e su relazioni di fase tra l'interfaccia sedimento-acqua e acqua-aria.

Nel regime inferiore la resistenza al flusso è grande ed il trasporto di sedimento abbastanza piccolo; il letto è costituito da cresse (ripples), dune o combinazioni delle due. Il trasporto del materiale avviene per grani, che si muovono rotolando sul dorso della cressa o della duna, quando ne superano le creste, rotolano nel solco finché la cressa o la duna, nel migrare verso valle, li sorpassano, allora iniziano un nuovo spostamento. Il movimento di gran parte del materiale di fondo avviene quindi per scatti successivi.

Nel regime superiore la resistenza al flusso è piccola ed il trasporto di sedimento è notevole; le configurazioni del letto sono generalmente letto piano ed antidune. La modalità di trasporto è per

rotolamento quasi continuo dei singoli grani. Il passaggio tra i due tipi di regime è irregolare e transitorio.

2.4. Cenni di Ecologia fluviale

La funzionalità ecologica di un corso d'acqua consiste nel metabolismo dell'"organismo fiume", legato a processi di colonizzazione macrobentonica, a modelli di approvvigionamento alimentare autoctono e alloctono, alle capacità di ciclizzazione e ritenzione della sostanza organica, alle relazioni trofiche tra gli organismi viventi, ... Rientrano tuttavia nella funzionalità fluviale anche funzioni non metaboliche quali quelle ctonali, il contributo alla diversità ambientale e alla biodiversità, i ruoli svolti come corridoi ecologici, nonché come regolatori dei deflussi e del trasporto solido.

Un corso d'acqua può essere considerato una successione di ecosistemi che sfumano gradualmente l'uno nell'altro e sono interconnessi con gli ecosistemi terrestri circostanti: dalla sorgente alla foce variano infatti i parametri morfologici, idrodinamici, fisici e chimici e, in relazione ad essi, i popolamenti biologici.

Il *River Continuum Concept* propone una visione unificante dell'ecologia fluviale che sottolinea la stretta dipendenza della struttura e delle funzioni delle comunità biologiche dalle condizioni geomorfologiche ed idrauliche medie del sistema fisico. La figura presente illustra le relazioni, proposte dal *River Continuum Concept*, tra le dimensioni del corso d'acqua e i graduali aggiustamenti nella struttura e nelle funzioni delle comunità lotiche.

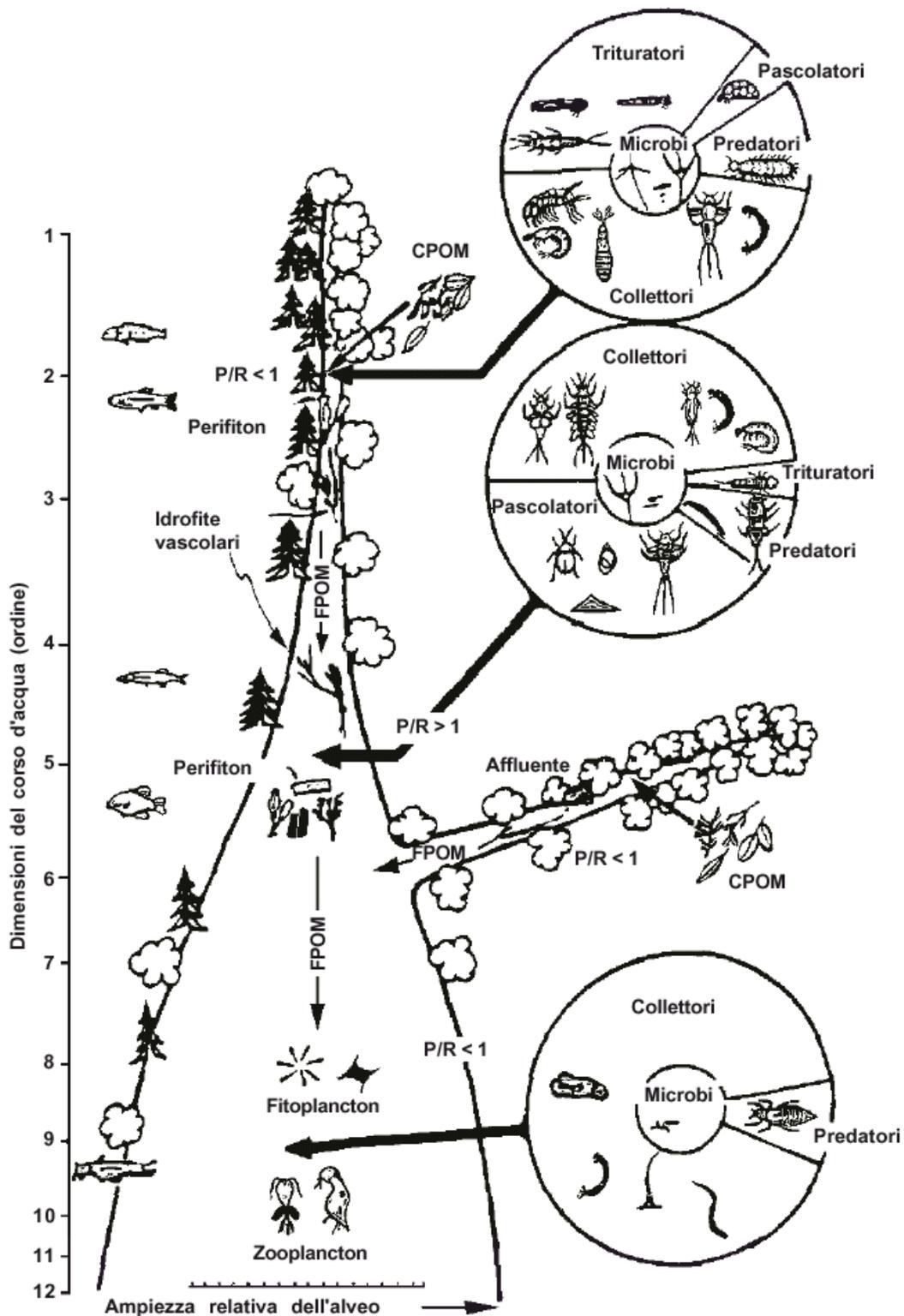


Fig. 5: Relazioni struttura corso d'acqua/variazioni della struttura e delle funzioni delle comunità lotiche

CPOM = Coarse Particulate Organic Matter (Materia organica particolata grossolana)

FPOM = Fine Particulate Organic Matter (Materia organica particolata fine)

P/R = Rapporto Fotosintesi/Respirazione

A differenza dei sistemi dotati di una struttura fisica poco variabile nel tempo (come ad esempio alcune foreste), nei quali la stabilità dell'ecosistema può essere mantenuta anche con una bassa diversità biologica, negli ecosistemi fluviali, caratterizzati da marcate variazioni fisiche, soprattutto di portata, il mantenimento della stabilità richiede una elevata diversità biologica, condizionata alla presenza di una elevata diversità ambientale.

Lo studio ecologico dei fiumi, sistemi interattivi per eccellenza, incorpora differenti livelli di risoluzione spaziale: microhabitat, sequenza buca-raschio, tratto fluviale, segmento vallivo, bacino, ciascuno dei quali è caratterizzato da proprie forme e processi, e richiede quindi una specifica analisi ecologica.

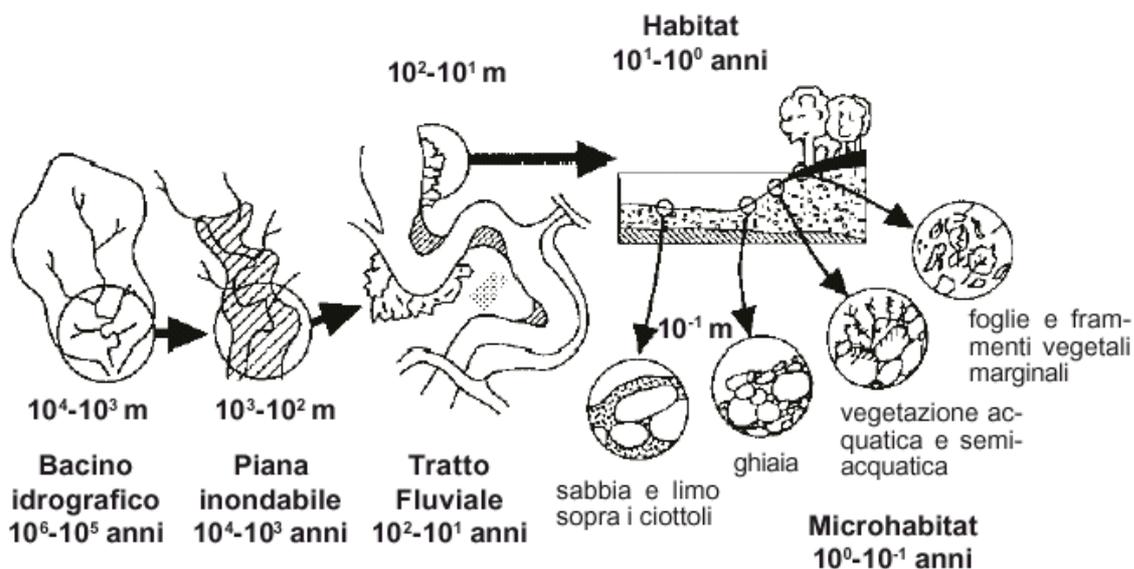


Fig. 6: Scala spaziale e temporale dell'organizzazione gerarchica di un sistema fluviale e dei suoi sub-sistemi di habitat

Particolare importanza rivestono alcune componenti ambientali (eterogeneità del substrato, sequenze buche-raschi, sinuosità del tracciato, vegetazione riparia, ecotoni acquatici/terrestri), riconducibili al principio unificante della diversità ambientale, riproposto a diverse scale spaziali. Alla scala minore, a livello di microhabitat, la diversità ambientale è rappresentata soprattutto dalla eterogeneità del substrato, densamente popolato da una grande varietà di macroinvertebrati. Poiché ciascuna specie presenta un optimum ed un proprio intervallo di tolleranza alle condizioni ambientali (legato alle esigenze fisiologiche, agli adattamenti morfologici e comportamentali, alle modalità di procacciamento del cibo, alle strategie riproduttive,...) quanto maggiore è l'eterogeneità del substrato, tanto maggiore è il numero di specie che possono convivere nell'ambiente. L'elevata diversità biologica, a sua volta, contribuisce ad una più pronta ed efficace risposta alle variazioni temporali del carico organico, ad una migliore efficienza depurante e ad una maggiore stabilità del sistema.

2.5. Componenti bentoniche dell'ecosistema acquatico

I macroinvertebrati bentonici occupano tutti i livelli dei consumatori nella struttura trofica degli ambienti di acque correnti, ove sono contemporaneamente presenti organismi erbivori, carnivori e detritivori, che adottano una vasta gamma di meccanismi di nutrizione in modo da sfruttare al massimo le risorse alimentari disponibili. Nel processo di trasferimento e di elaborazione della materia organica presente in un corso d'acqua, gli invertebrati bentonici hanno il duplice ruolo di un consumo diretto (alimentazione e respirazione) e di una frantumazione del particolato in sostanze più facilmente assimilabili dalla componente batterica. A loro volta i macroinvertebrati costituiscono l'alimento preferenziale per numerose specie di pesci.

Il complesso di attività trofiche che si svolge in un corso d'acqua ha la funzione di riportare l'ambiente allo stato di efficienza metabolica caratteristico per quella tipologia fluviale e può essere sintetizzato col termine "potere depurante". Una comunità macrobentonica diversificata, essendo capace di sfruttare più efficacemente l'intera gamma di apporti alimentari e di adattarsi meglio alle loro variazioni temporali, è garanzia di una buona efficienza depurativa. La composizione "attesa" o ottimale della comunità dei macroinvertebrati corrisponde a quella che, in condizioni di buona efficienza dell'ecosistema, dovrebbe colonizzare quella determinata tipologia fluviale. Infatti in un corso d'acqua dalla sorgente alla foce variano diversi fattori, quali velocità di corrente, caratteristiche del substrato, portata, temperatura, ossigenazione, nutrienti, durezza e, contestualmente, variano anche struttura e funzione delle biocenosi; le differenti tipologie che si succedono in un fiume costituiscono un utile esempio per dimostrare come la diversa organizzazione delle comunità risponda ad una precisa funzione trofica.

Capitolo 3

CAMPIONAMENTO

3.1. Introduzione

Molti sistemi di campionamento dei sedimenti sono ideati per isolare e recuperare uno specifico volume ed una determinata area superficiale, ad una profondità fissata sotto la superficie dei sedimenti stessi, cercando di preservare al meglio l'integrità del campione. L'accessibilità all'area da campionare ed il tipo di campione richiesto giocano un ruolo fondamentale nella scelta della modalità di campionamento più adatta. Le operazioni di campionamento possono essere condotte infatti da terra, via mare, attraverso strati di ghiaccio,...e per ciascun caso si possono impiegare apparecchiature specifiche, come verrà illustrato nel seguito.

Spesso il campionamento riguarda strati superficiali di sedimenti (10-15 cm di profondità), in questo caso si cercano informazioni sui sedimenti più recenti, sugli organismi bentonici che vi vivono e sulla distribuzione orizzontale dei diversi parametri d'interesse. Altre volte risulta più importante avere una colonna di sedimenti che fornisca informazioni sulla storia dei sedimenti, sui cambiamenti dei vari parametri nel tempo e sulla qualità del materiale in relazione alla profondità.

I due tipi più usati di campionatori soddisfano questi due obiettivi del campionamento, essi sono i campionatori a benna e i carotieri. Si potrebbe usare anche il dragaggio per la raccolta di campioni, ma questa procedura risulta inadatta per un campionamento rappresentativo, dato che non garantisce l'integrità dei sedimenti e della loro acqua interstiziale e provoca spesso anche la perdita di fini.

3.2. Campionatori a benna

Essi possono essere costituiti da benne a mascelle, le quali si chiudono nello strato di sedimenti, raccogliendo il materiale, o da appositi contenitori che ruotano nei sedimenti raccogliendoli. Queste apparecchiature vengono impiegate per il campionamento dei sedimenti superficiali e risultano maneggevoli, facili da usare e da trasportare, versatili e non molto costose. I tipi più usati sono il *Van Veen*, il *Ponar* ed il *Petersen*, essi trovano impiego in laghi, fiumi, estuari ed ambienti marini. In acque poco profonde e tranquille si possono adottare i campionatori *Birge-Ekman* anche se il loro uso è limitato al caso di sedimenti soffici. I campionatori *Van Veen* tradizionali e modificati (*Ted Young*) sono diffusamente impiegati per tutti i tipi di sedimenti, essi

infatti non sono disturbati dalla presenza di ostacoli, hanno perdite molto limitate e garantiscono una buona integrità del campione.

La capacità di questi campionatori varia tra 0.5 l e 75 l, e la profondità massima cui riescono a spingersi è di circa 30 cm, essa dipende dalla loro grandezza e peso e dalla consistenza dello strato di sedimenti. E' molto importante valutare la perdita ed il disturbo del materiale durante il campionamento: spesso i campionatori sono equipaggiati con reti che consentono il passaggio dell'acqua, ma che trattengono i sedimenti durante la risalita in superficie, in altri casi si impiegano lembi di gomma sulle mascelle delle benne per isolare al meglio il campione raccolto.

E' importante che il campionario non sia sovraccarico di materiale, dato che in questo caso non ci sarebbe spazio per lo strato d'acqua indispensabile per garantire l'integrità del campione, bisogna inoltre controllare che tale acqua superficiale non sia eccessivamente torbida (il che rivelerebbe un'eccessiva alterazione del campione). Le immagini e lo schema seguenti illustrano i più usati campionatori a pala ed il loro impiego a seconda dei sedimenti da campionare.



Fig. 1: Campionatore Ponar



Fig. 2: Pala Eckman



*Fig. 3: Campionatore
Birge-Eckman*



Fig. 4: Campionatore Van Veen



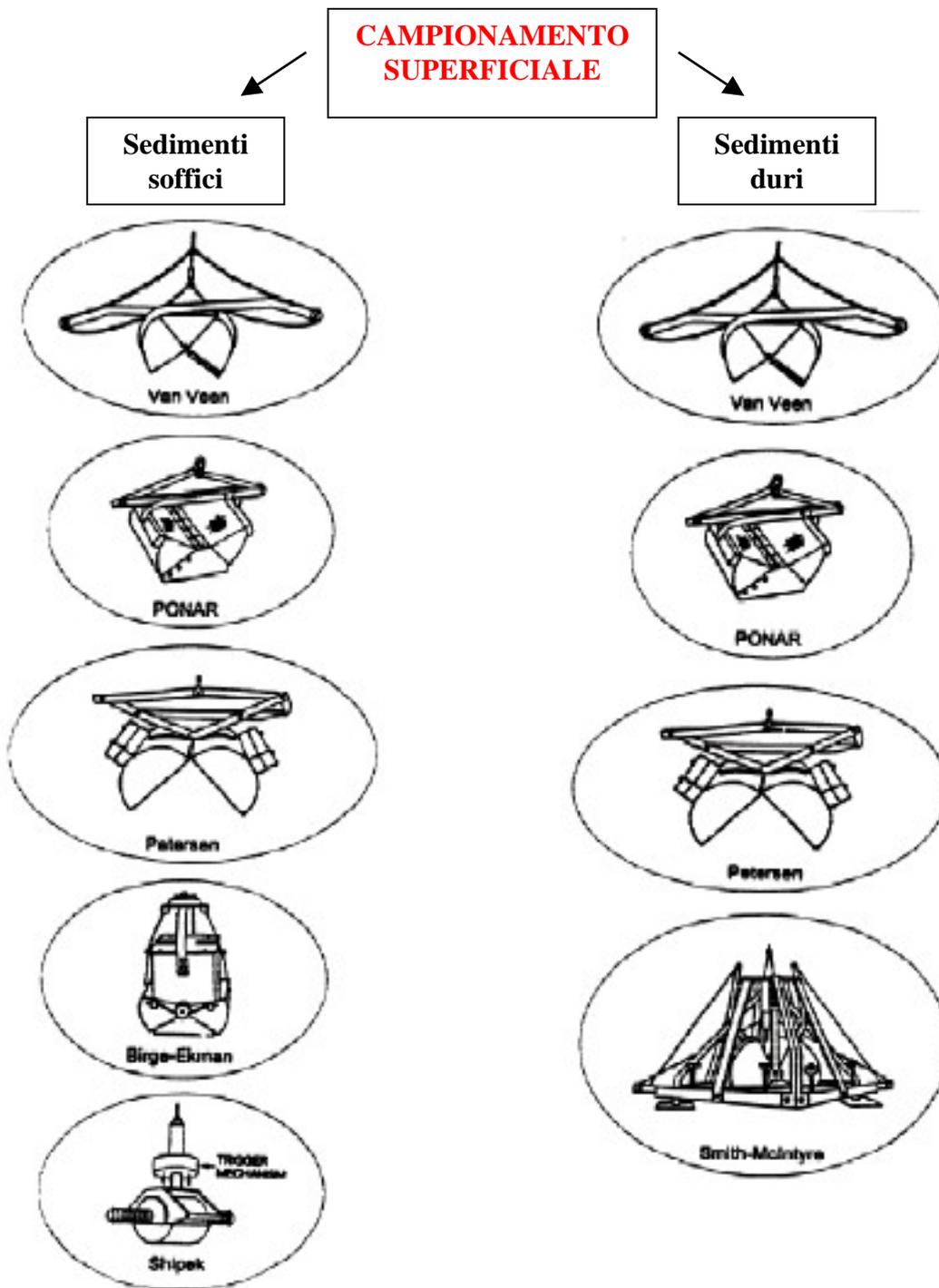
Fig. 5: Prelievo del campione da un campionatore Van Veen (modificato Ted Young)



Fig. 6: Campionamento usando un Van Veen (modificato Ted Young)



Fig. 7: Armatura di supporto di un campionatore Van Veen (modificato Ted Young).E' visibile la copertura mobile che permette il prelievo diretto del campione, che risulta ricoperto da un sottile strato d'acqua che ne garantisce l'integrità.



3.3. Carotieri

Questo tipo di campionatori è usato per ottenere una caratterizzazione geologica dei sedimenti, per studiare la storia di un contaminante in un ambiente acquatico e per determinare la profondità della contaminazione in un sito. Un campionamento tramite carotieri è raccomandato per analisi in cui è importante mantenere l'assoluta integrità del campione e un ambiente privo di ossigeno e quando si voglia campionare strati molto sottili di sedimenti. Un limite di queste

apparecchiature è di fornire un volume assai ridotto di materiale campionato per ciascuno strato, che potrebbe rivelarsi insufficiente per tutte le analisi da effettuare. Inoltre è possibile che il carotiere s'intasi, o che l'attrito del materiale con le sue pareti provochi un'alterazione del campione, ciò si verifica soprattutto con tubi di carotaggio di piccolo diametro e sedimenti argillosi compatti.

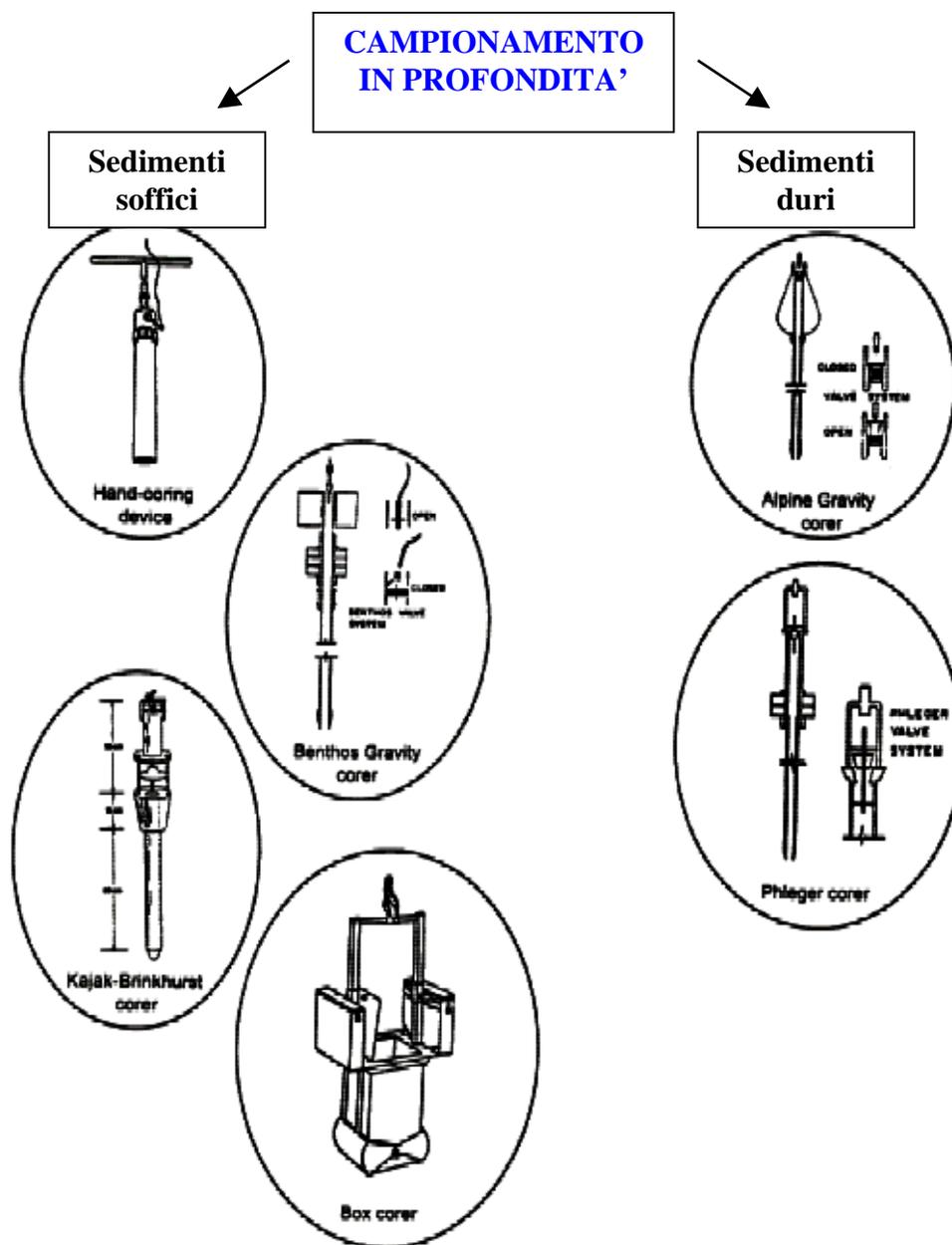
Esistono vari tipi di carotieri di diversa struttura, lunghezza e diametro, come mostra lo schema alla pagina seguente; solo pochi modelli possono essere impiegati senza l'ausilio di un organo meccanico (il *Kajak-Brinkhurst*, per sedimenti soffici e con materiale fine, e il *Phleger*, adatto per un'ampia gamma di sedimenti), i carotieri a gravità sono adatti per raccogliere carote al massimo di 3 m in sedimenti soffici e di materiale fine, infine i vibrocarotieri sono in grado di ottenere carote molto lunghe, con un'eccellente integrità, in qualsiasi tipo di sedimento.



Fig. 8-9 : Uso di vibrocarotieri, viene mostrata l'estrusione della carota ed il sottocampionamento

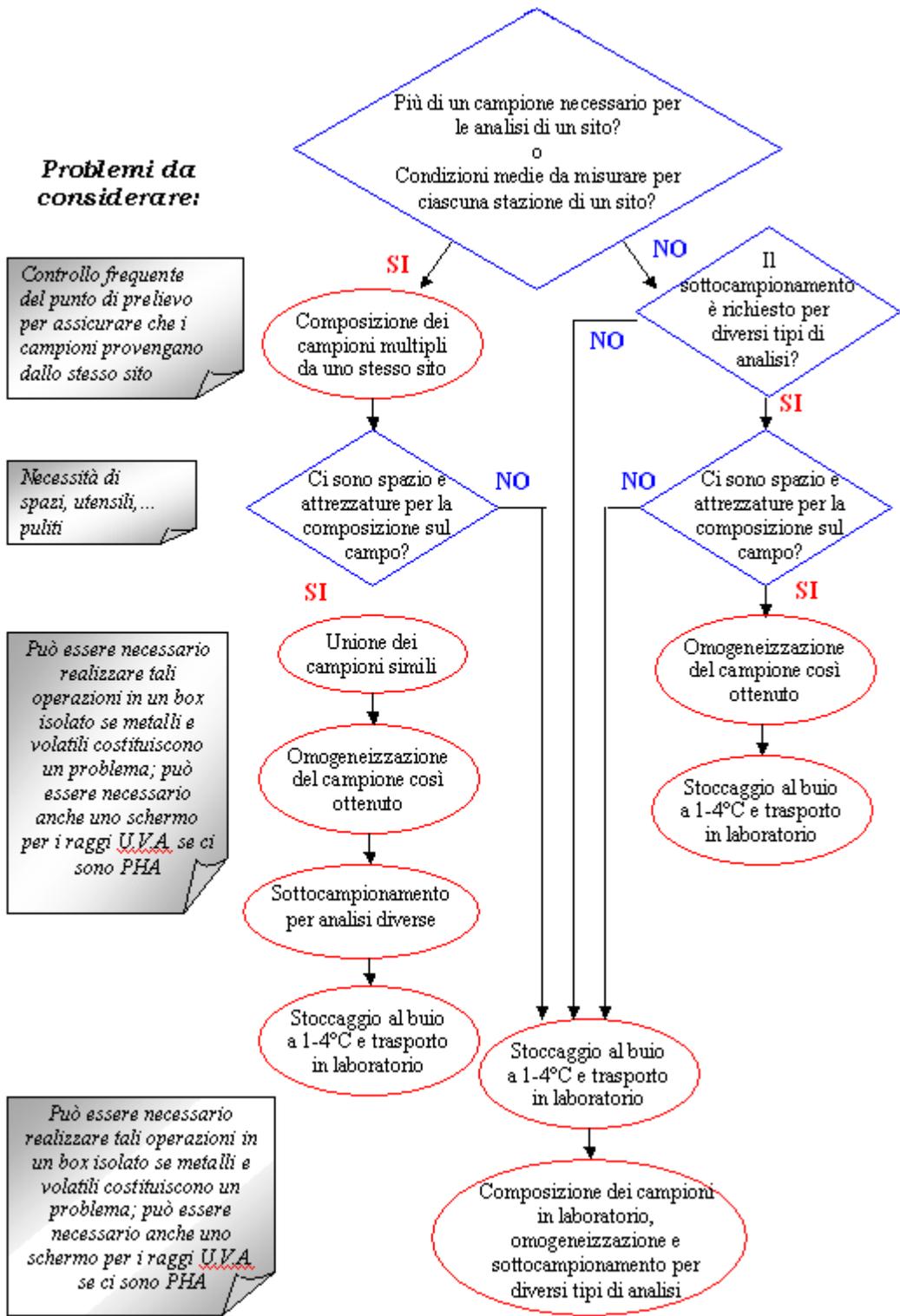


I vibrocarotieri presentano alla testa un sistema di vibrazione meccanica che applica migliaia di vibrazioni verticali al minuto per facilitare la penetrazione nello strato di sedimenti. La velocità di discesa del carotiere nei sedimenti deve essere controllata, specialmente durante la fase iniziale di penetrazione nei sedimenti, per evitare il disturbo della superficie dei sedimenti stessi e per minimizzare la compressione dovuta all'attrito laterale ai bordi del tubo di carotaggio. Spesso dopo l'estrusione della carota si provvede a sigillarla e registrarla opportunamente, quando si vogliono evitare fenomeni ossidativi lo spazio tra carota e tappo viene saturato di gas inerte.



3.4. Trattamento e stoccaggio dei campioni

Il flowchart riportato nella pagina seguente riassume i processi tipici di trattamento, composizione e stoccaggio dei campioni di sedimenti raccolti a seconda del tipo e del numero di analisi da effettuare.



I campioni vanno disposti in contenitori di materiale inerte come il polietilene ad alta densità (HDPE) o il politetrafluoroetilene (PTFE), risultano inadatti contenitori in PVC, gomma, nylon, polistirolo, metalli galvanizzati, ottone, rame, piombo, ... La tabella seguente riassume il tipo di contenitore più adatto, nonché tempi e condizioni di stoccaggio per i più comuni tipi di contaminanti.

Contaminante	Contenitore	Tempo di stoccaggio	Condizioni di stoccaggio
Ammoniaca	P, V	28 giorni	F, C
Solfuri	P, V	28 giorni	F, C
Solfati	P, V	28 giorni	F o NaOH; pH>9
Oli e grassi	V	28 giorni	HCl, pH<2
Mercurio	P, V	6 mesi	H ₂ SO ₄ pH<2 ; F
Metalli (eccetto Cr e Hg)	P, V	6 mesi	HNO ₃ pH<2 ; C
Organici estraibili (PCB, PAH, TCDD, pesticidi,...)	V, tappi ricoperti di PTFE	7 giorni (fino all'estrazione) 30 giorni (dopo l'estrazione)	F, C
Purgables	V, setti ricoperti di PTFE	14 giorni	F, C
Pesticidi	V, tappi ricoperti di PTFE	7 giorni (fino all'estrazione) 30 giorni (dopo l'estrazione)	F, C
Sedimenti tossici (a tossicità acuta o cronica)	P, PTFE	2 settimane	F, oscurità
Testanti il bioaccumulo	P, PTFE	2 settimane	F, oscurità

Legenda:

P : materiali plastici (HDPE)

V : vetro

PTFE : politetrafluoroetilene

F : frigorifero

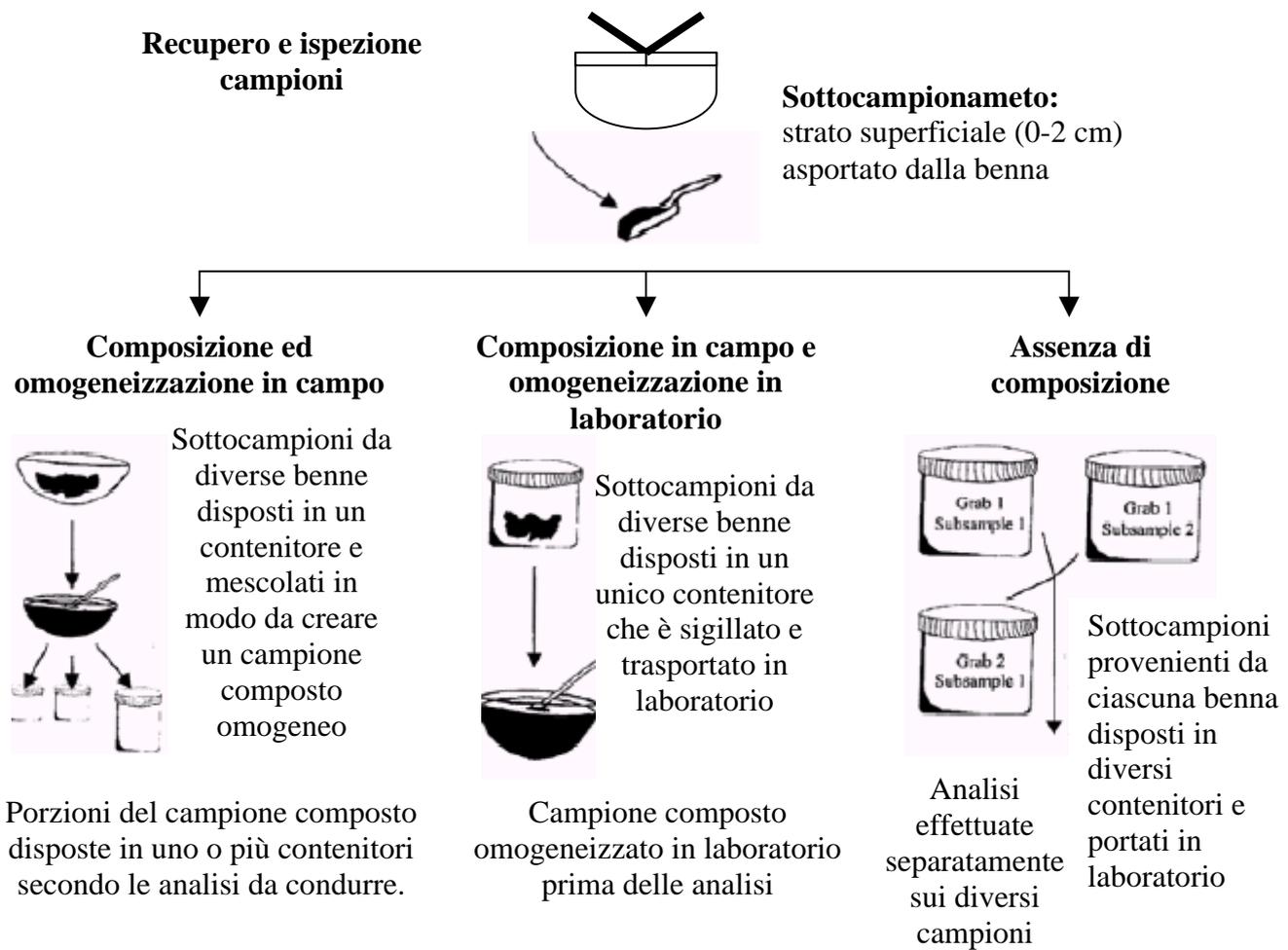
C : congelatore

La scelta di un sottocampionamento e/o di una composizione dei campioni dipende dagli obiettivi dello studio, dalla natura e dall'eterogeneità dei sedimenti, dal volume dei sedimenti necessario per le analisi e per la valutazione della tossicità e dal grado di risoluzione statistica accettabile; si tratta di operazioni che possono avvenire tanto sul sito come in laboratorio. Il sottocampionamento è utile per raccogliere sedimenti di una specifica profondità da una carota, per

dividere i campioni tra laboratori diversi, per ottenere duplicati di uno stesso campione e per formare un campione composto.

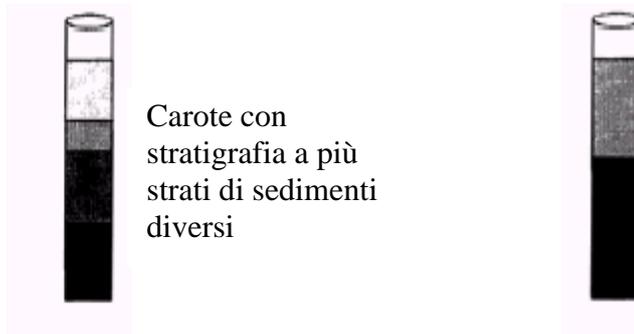
Gli schemi presenti nella pagina seguente mostrano le operazioni di recupero dei sedimenti, sottocampionamento e composizione di diversi campioni sia nel caso di campionatori a benna che in quello dei carotieri.

Sottocampionamento e composizione dei sedimenti da un campionatore a benna



Sottocampionamento e composizione dei sedimenti da un carotiere

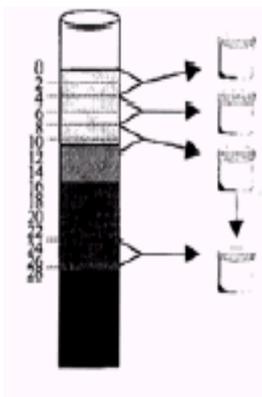
Recupero e ispezione campioni



Carote con stratigrafia a più strati di sedimenti diversi

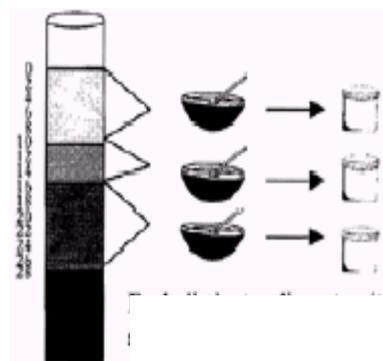
Carote con solo due strati di sedimenti diversi

Singolo sottocampionamento



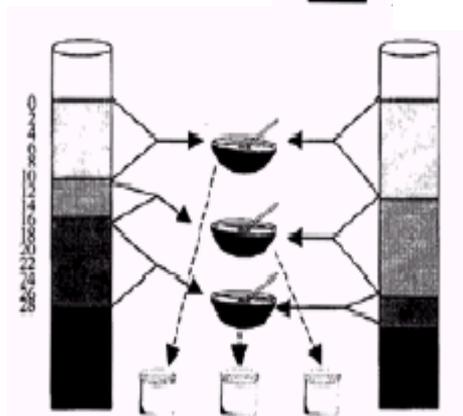
Sottocampioni prelevati ad intervalli di profondità uniformi, disposti in contenitori diversi ed analizzati separatamente

Campionamento e composizione (da una carota singola)



Ciascuna singola unità di sedimento è sottocampionata e omogeneizzata per creare campioni composti ad una data profondità, che poi verranno analizzati separatamente

Campionamento e composizione (da più carote)



Solo gli orizzonti con stratigrafia simile possono essere combinati per creare campioni composti omogenei per le analisi

L'omogeneizzazione dei campioni consiste in una energica miscelazione dei sedimenti fino ad ottenere una completa omogeneità delle proprietà chimico-fisiche prima di procedere con le analisi. Tale operazione può riguardare sia il singolo campione che quelli composti e può avvenire sia sul campo quanto in laboratorio. Prima di procedere con l'omogeneizzazione spesso si provvede a rimuovere i materiali non rappresentativi (soprattutto detriti grossolani), quindi si effettua la miscelazione che deve essere il più veloce ed efficiente possibile, dato che il prolungarsi di questa

operazione può alterare la composizione granulometrica del campione e causare l'ossidazione del sedimento, ciò altera la biodisponibilità di molti contaminanti (soprattutto dei metalli).



Fig. 10 : Omogeneizzazione di un campione composto con un mixer meccanico



Fig. 11 : Sottocampionamento di sedimenti per test di tossicità

Anche per il trasporto dei campioni è opportuno adottare speciali accortezze in modo da non compromettere la sua rappresentatività. Il volume dello strato d'acqua superficiale deve essere minimizzato, in modo da limitare fenomeni di risospensione dei sedimenti superficiali; le carote devono essere sigillate e trasportate in posizione verticale per non arrecare disturbo ai campioni; i campioni confezionati sul campo devono essere stoccati in appositi contenitori a 4 °C e trasportati al buio per minimizzare i cambiamenti nella biodisponibilità dei contaminanti; prima del trasporto le carote devono essere riempite di acqua del sito in entrambe le estremità, che devono poi essere sigillate.

Capitolo 4

DRAGAGGIO AMBIENTALE

4.1. Introduzione

Il dragaggio e lo scavo sono misure di rimozione dei sedimenti contaminati da un ambiente acquatico, sia nel caso in cui questi siano sommersi (dragaggio) che in quello in cui l'acqua sia preventivamente allontanata (scavo). Entrambi i metodi prevedono il trasporto dei sedimenti ad un sito di trattamento e/o di sconfinamento, che spesso consta anche di impianti di trattamento per le acque di lisciviazione.

La rimozione dei sedimenti contaminati può minimizzare l'incertezza associata alla stabilità della contaminazione in situ: allontanando gli inquinanti il rischio di trasporto e/o rilascio è praticamente annullato. Un altro importante vantaggio che si ha nel rimuovere i sedimenti è l'estrema flessibilità che questo comporta nei possibili impieghi dell'ambiente marino: non sono necessarie limitazioni al traffico marittimo, non si hanno diminuzioni di profondità come nel caso del capping sul fondo, sono previsti molti meno controlli istituzionali, dal momento che la contaminazione viene allontanata. Infine è importante sottolineare la relativa rapidità con cui le operazioni di scavo e di dragaggio vengono portate a termine.

Tra gli svantaggi della rimozione dei sedimenti si ha innanzi tutto la complessità e il costo di queste procedure ed il fatto che i siti di confinamento esistenti hanno ormai esaurito la propria capacità ed è sempre più difficile trovare siti dove realizzarne di nuovi. Un altro problema è costituito dalla contaminazione residua dopo la rimozione dei sedimenti, che risulta maggiore in presenza di ciottoli e materiale grossolano, a elevate profondità e quando il materiale contaminato è a contatto diretto con un fondo roccioso; tutte caratteristiche queste che rendono la rimozione molto più difficoltosa e costosa. Un altro grave svantaggio connesso alla movimentazione dei sedimenti è l'aumento della perdita dei contaminanti attraverso risospensione e volatilizzazione. Infine bisogna annoverare tra i contro l'inevitabile distruzione dell'ambiente bentonico, durante il dragaggio o lo scavo con conseguenti gravi ripercussioni sulla comunità acquatica.

4.2. Tecnologie di scavo

Lo scavo dei sedimenti contaminati generalmente comprende l'isolamento del materiale dall'acqua che avviene pompando via o separando l'acqua dall'area di scavo, ed il continuo

allontanamento di eventuali flussi d'acqua di falda dovuti allo scavo. Tipicamente l'escavazione dei sedimenti si realizza in acque poco profonde o in prossimità di porti.

Prima di pompare via l'acqua si procede ad isolare l'area di scavo attraverso palandole, dighe di terra, o si allontana l'acqua in modo temporaneo o definitivo attraverso dighe e tubazioni d'uscita. Le palandole vengono infisse sul fondo e quindi mal si adattano a fondali rocciosi o con strati particolarmente duri in prossimità della superficie. A volte si divide in due un corso d'acqua attraverso l'uso delle palandole e si escava prima una e poi l'altra parte del corso d'acqua, che deve essere di modesta portata per rendere fattibile questa operazione.

Una volta isolata l'area di scavo bisogna procedere a rimuovere l'acqua, compresa l'eventuale acqua di falda che si infiltra dal fondo, essa viene raccolta in appositi pozzi ed allontanata. Lo scavo si realizza con la normale attrezzatura di scavatori e macchinari per la movimentazione della terra. Al termine delle operazioni di scavo vengono rimosse le palancole e/o le dighe temporanee ed è ripristinata l'originaria situazione idraulica del sito.



Fig.1 Scavo in area isolata con palandole

Dove è possibile realizzarlo, lo scavo presenta alcuni vantaggi rispetto al dragaggio, con quest'ultimo infatti è difficile eseguire le varie operazioni senza poter osservarle direttamente dal momento che avvengono sott'acqua, inoltre si ha maggior pericolo di perdita dei contaminanti nell'acqua circostante e le condizioni del sito e dei sedimenti devono essere attentamente studiate e valutate. Comunque la preparazione del sito per lo scavo è un'operazione molto lunga e costosa rispetto a quanto avviene per la preparazione ad un dragaggio.

4.3. Tecnologie di dragaggio

La rimozione o lo scavo dei sedimenti da un ambiente acquatico è normalmente noto come dragaggio, che è un processo praticato comunemente in tutto il mondo. Il termine dragaggio ambientale si è sviluppato negli ultimi anni, per distinguere quelle operazioni che hanno lo scopo di ripristino ambientale dalla semplice rimozione di sedimenti. Il dragaggio dei sedimenti contaminati è realizzato avendo cura di minimizzare la perdita di sedimenti e/o il rilascio di contaminanti nell'ambiente acquatico. Dato che la maggior parte dei contaminanti è legata alle particelle fini, che sono le più facilmente risospensibili, si cerca di minimizzare la risospensione attraverso attrezzature innovative e controlli mirati, oltre che con barriere di vario genere (cortine e schermi limosi, galleggianti,...).

Il dragaggio può essere di tipo meccanico o di tipo idraulico, la principale differenza tra i due consiste nella forma in cui i sedimenti sono rimossi. Il dragaggio meccanico presenta il vantaggio di fornire materiale dragato circa con lo stesso contenuto di solidi presente in situ e ciò significa che il volume dei sedimenti è praticamente lo stesso prima e dopo il dragaggio. D'altro canto il dragaggio idraulico rimuove e trasporta i sedimenti in forma di fango e ciò determina un notevole incremento di volume del materiale dragato, dato il limitato contenuto di solidi in un fango.

4.3.1. Dragaggio meccanico

Il dragaggio meccanico rimuove i sedimenti dal fondo attraverso la diretta applicazione di una forza meccanica per spostare ed scavare il materiale. Il materiale è poi sollevato meccanicamente sulla superficie con una densità prossima a quella in situ, fatto questo che minimizza la quantità di materiale contaminato da trattare. Il dragaggio meccanico può essere particolarmente efficace: per quelle aree in cui i sedimenti dragati devono essere trasportati con una chiatta all'impianto di trattamento, per aree ristrette e per modesti volumi di materiale (moli, darsene,...) poiché la produttività di questo tipo di dragaggio è normalmente bassa.

I principali tipi di draghe meccaniche impiegate per i sedimenti contaminati sono:

- Benna Clamshell
- Scavatori

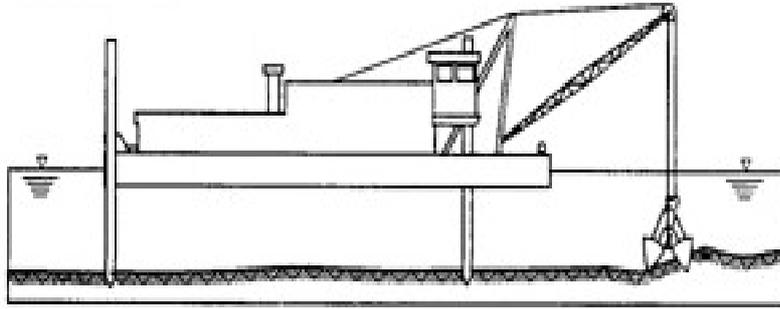


Fig.2 Schema di dragaggio meccanico

Benna mordente Clamshell: questa draga consiste semplicemente in una gru montata su di una chiatta (vedi Fig. 2), le benne sono classificate in base alla loro capacità che varia tra meno di 0,8 m³ a 40 m³ con un valore tipico di 1,5 - 7,5 m³.



Fig.3 Esempi di draga meccanica

Il funzionamento consiste nell'immergere la benna in acqua, permettendogli di affondare nei sedimenti, la benna carica viene poi sollevata, causando la chiusura delle mascelle, e riportata in superficie dove il materiale è stoccato sulla chiatta. Esiste la variante chiusa di benna Clamshell (Fig. 4) che è stata messa a punto per limitare il rovesciamento e le perdite dalla benna durante la risalita in superficie.

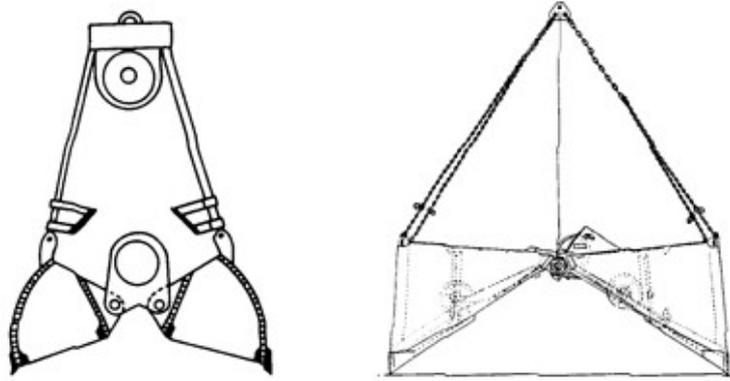


Fig.4 Schema di benna Clamshell chiusa

Scavatori : sono normalmente posizionate a terra, ma possono operare anche da una chiatta, ed hanno il vantaggio di dar luogo ad una moderata risospensione dei sedimenti.

4.3.2. Dragaggio idraulico

Si ha la rimozione ed il trasporto dei sedimenti in forma di fango; questo tipo di dragaggio è un modo piuttosto economico per rimuovere elevate quantità di materiale. La capacità della draga è definita dal diametro della pompa di scarico: piccola ($D= 10 - 36$ cm), media ($D= 41 - 56$ cm), grande ($D= 61 - 91$ cm). Il materiale dragato è normalmente pompato, attraverso una condotta, all'area di stoccaggio, con una percentuale in peso di solidi del 10 – 20 %. L'uniformità del fango è controllata da una punta tagliente che frantuma i sedimenti indirizzandoli alla bocca aspirante, minimizzando così le perdite. Possono impiegarsi anche getti d'acqua per allentare il materiale in situ ed ottenere una concentrazione uniforme del fango. L'imboccatura della condotta è progettata in modo da: mantenere velocità tali da frantumare i sedimenti in situ in pezzi che possano essere aspirati dalla pompa, e da minimizzare l'ingresso di materiale che provochi deleteri attriti. La pompa di dragaggio e la testa della draga devono lavorare in tandem, in modo che l'intero volume di sedimenti contaminati entri nel sistema, mantenendo la concentrazione di un fango che la pompa è in grado di trattare. La pompa deve conferire sufficiente energia al fango in modo che la velocità nella condotta sia tale da evitare sedimentazione. Opportuni accorgimenti realizzativi sono importanti infine per ridurre la risospensione dei sedimenti.

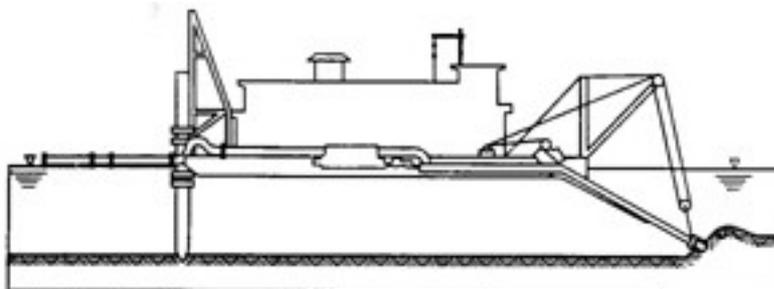


Fig.5 Schema di dragaggio idraulico

In una draga idraulica ci sono quattro componenti fondamentali:

- *Testa dragante*: è la parte immersa nei sedimenti; vari tipi di testa dragante sono stati messi a punto per facilitare l'allentamento iniziale ed il raccoglimento dei sedimenti dal fondo. I sistemi con testa tagliente vengono fatti oscillare con una traiettoria a zig zag sul fondo, mentre altri sistemi si avvalgono di getti d'acqua per facilitare il distacco dei sedimenti.

La figura seguente mostra tre diverse tipologie di testa dragante:

A= a trivella orizzontale;

B= a doppio vortice rotante;

C= a fresa oscillante



Fig.6 Teste draganti

- *Supporto alla testa dragante* che spesso è una draga a tazze, una semplice tubatura o un sofisticato braccio idraulico;
- *Pompa idraulica* che provvede all'aspirazione alla testa dragante e a spingere i sedimenti attraverso una condotta; le pompe quindi sono usate per convertire energia meccanica in energia trasmessa al fango necessaria per mantenere un'adeguata velocità nella condotta.
- *Condotta* che trasporta i sedimenti in forma fangosa.

4.4. Fattori di selezione e problematiche del dragaggio

Gli elementi chiave per un dragaggio efficace e che rispetti la sicurezza ambientale sono:

- 1) Selezione di un equipaggiamento compatibile con le condizioni del sito e con i vincoli di progetto;

- 2) Impiego di manodopera altamente specializzata;
- 3) Continuo ed attento monitoraggio delle operazioni di dragaggio.

Per scegliere il sistema di dragaggio più opportuno per ogni specifico caso vanno valutati:

- Contenuto di solidi dei sedimenti: a volte si preferisce impiegare un sistema di dragaggio che restituisca un materiale con alto contenuto di solidi, in modo da minimizzarne costi di trattamento e stoccaggio, si adotta così un dragaggio meccanico. Nel caso si impieghi un dragaggio idraulico il contenuto di solidi è decisamente minore, ma questo risulta vantaggioso nel caso che si voglia trasportare i sedimenti lontano dal sito di dragaggio.
- Grado di produzione: può essere deliberatamente ridotto in modo da minimizzare la risospensione dei sedimenti o per vincoli imposti dal trasporto, pretrattamento, trattamento e stoccaggio del materiale.
- Accuratezza di dragaggio: un dragaggio accurato sia orizzontalmente che verticalmente (soprattutto per strati sottili e/o irregolari) massimizza il volume di sedimenti contaminati rimossi e contemporaneamente minimizza il dragaggio di quelli non contaminati.
- Profondità di dragaggio: deve esserci un'opportuna altezza d'acqua, infatti, per bacini troppo poco profondi, devo procedere ad un dragaggio da terra, mentre, per quelli con profondità maggiori di 20 m, devo ricorrere a pompe sommerse.
- Rimozione detriti: tra i sedimenti si trovano normalmente molti detriti indesiderati, quelli più grandi possono essere rimossi meccanicamente dalle draghe meccaniche, ma ciò comporta elevata torpidità; i sistemi con testa dragante tagliente frantumano tali detriti e li rendono trasportabili dalle normali tubature per dragaggio idraulico.
- Risospensione dei sedimenti: in aree dove è presente un'alta concentrazione di contaminanti, elevata tossicità e mobilità è necessario porre particolare cura nel minimizzare la risospensione e la perdita di materiale.
- Limitazioni del sito: fattori come la larghezza del canale, ostacoli superficiali e/o sommersi, strutture sovrastanti come ponti, la presenza di tubazioni e di altre infrastrutture, limitazioni all'accesso al sito condizionano il tipo e la grandezza dell'attrezzatura da impiegare.
- Compatibilità: l'equipaggiamento del dragaggio deve essere compatibile con le necessità associate al trasporto, al trattamento e allo stoccaggio. In molti casi si preferisce utilizzare sistemi di dragaggio in grado di restituire materiale con elevato contenuto di solidi che non necessita di trattamenti preliminari lunghi e costosi.
- Distanza dal sito di stoccaggio: quando tale distanza è elevata è necessario ricorrere o a tubazioni che, grazie a pompe molto potenti, trasportano il materiale allo stato fangoso per

chilometri o a chiatte o imbarcazioni che trasportano i sedimenti con elevato contenuto di solidi.

Un opportuno programma di monitoraggio per operazioni di dragaggio ambientale dovrebbe essere previsto per valutare l'efficienza del dragaggio, delle eventuali barriere o di altre misure di protezione ambientale. Il monitoraggio può far parte anche di programmi di controllo della salute e della sicurezza atti a garantire che non vengano superati i livelli soglia di esposizione. Il monitoraggio deve fornire informazioni in tempo reale o comunque il più rapidamente possibile, è per questo che si privilegiano misure tempi, dirette ed istantanee soprattutto per valutare la torpidità e l'ossigeno disciolto.

Un punto critico della rimozione dei sedimenti è la precisione, sia verticale che orizzontale, del dragaggio. Il controllo verticale può essere particolarmente importante quando la contaminazione è concentrata in strati sottili e/o irregolari; in questo caso l'uso di video camere, di strumenti acustici e la misura della densità del fango guidano le operazioni di dragaggio. Per verificare l'accuratezza della rimozione si eseguono misurazioni batimetriche prima e dopo il dragaggio.

La posizione orizzontale del dragaggio deve essere monitorata in continuo, ciò avviene attraverso sistemi di posizionamento satellitare, come il sistema di posizionamento differenziale globale (DGPS); quando è richiesta una maggiore accuratezza si ricorre all'uso di sistemi laser. E' comunque importante sottolineare che, per quanta accuratezza si possa porre nel posizionamento, è impossibile rimuovere i sedimenti con precisione chirurgica, dal momento che sono troppe e troppo poco controllabili le variabili coinvolte: le condizioni del sito (correnti, maree, clima,...), le condizioni dei sedimenti (caratteristiche fisiche, batimetria,...), ed infine la perizia e l'abilità di chi esegue il dragaggio.

4.5. Barriere di contenimento

Nel dragaggio di sedimenti contaminati può essere consigliabile limitare la propagazione degli inquinanti attraverso barriere fisiche poste attorno al sito, ciò si rivela indispensabile per concentrazioni elevate dei contaminanti e/o per aree in cui si deve ridurre al minimo l'impatto del dragaggio. Determinare la necessità di una barriera può essere fatto basandosi su di una completa valutazione dei rischi relativi, sulla previsione di estensione e durata del rilascio di contaminanti e sui vantaggi a lungo termine previsti.

Barriere non strutturali vengono impiegate per ridurre la dispersione dei contaminanti durante il dragaggio, le tipologie più comuni sono schermi limosi, galleggianti di schiuma sintetica,

palandole e dighe di cassoni. Le barriere strutturali (palandole e dighe di cassoni) sono usate soprattutto per arginare l'acqua ed eseguire lo scavo in asciutto, questa è senz'altro la via più sicura per quanto riguarda il rilascio di contaminanti, ma anche la più costosa e lunga.

Gli schermi limosi sono barriere flessibili che pendono da galleggianti posti in superficie e sono ancorati sul fondo; essi possono essere rivestiti di nylon (*silt curtain*) ed in questo caso bloccano l'intera colonna d'acqua interessata, o possono essere costituiti da geotessili sintetici (*silt screen*), consentendo in questo caso il passaggio dell'acqua pur trattenendo i solidi sospesi.

I galleggianti in schiuma sintetica sono adatti per quei sedimenti che rilasciano oli durante la movimentazione, essi consistono in una serie di galleggianti in schiuma sintetica racchiusi in rivestimenti di tessuto collegati tra loro da cavi o catene.

La figura seguente illustra le diverse tipologie di disposizione tipiche degli schermi limosi di entrambi i tipi.

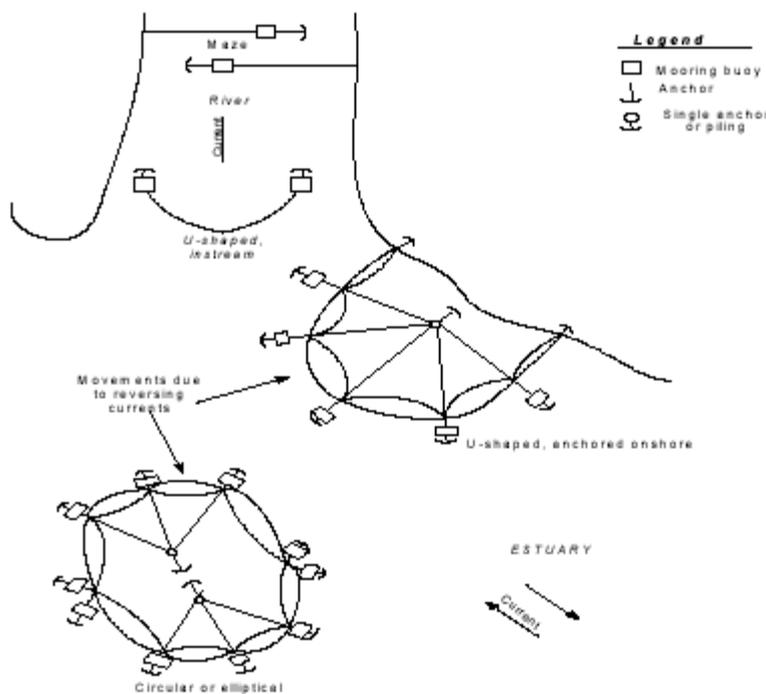


Fig.7 Configurazioni tipiche degli schermi limosi

L'efficacia delle barriere di contenimento è determinata principalmente dalla situazione idrodinamica del sito, condizioni che riducono l'efficienza di tali dispositivi sono:

- Forti correnti;
- Forti venti;
- Cambiamenti nel livello dell'acqua;

- Eccessiva altezza delle onde;
- Presenza di ghiaccio e detriti.

In generale si può concludere che le barriere non strutturali risultino efficaci in acque relativamente poco profonde e poco agitate; con l'aumentare della profondità, della turbolenza e del moto ondoso diviene molto più difficile isolare il sito del dragaggio dall'ambiente circostante.

L'efficacia di questi dispositivi è anche influenzata dalla quantità e dal tipo di solidi sospesi, da come sono fissate e dalle loro caratteristiche costruttive. Le barriere vengono disposte tutto intorno alla zona d'interesse e devono rimanere in opera fino al termine delle operazioni di dragaggio.

4.6. Stima dei costi

In sostanza tutti i costi associati alle operazioni di dragaggio sono dei costi capitali, diretti o indiretti:

- Mobilizzazione: trasporto dell'equipaggiamento per il dragaggio sul sito e sua messa a punto e finale smobilizzazione dello stesso.
- Dragaggio: tali costi dipendono dall'estensione dell'area da dragare e dai tempi previsti; infatti possono essere necessari tempi maggiori dovuti a: elevata precisione di dragaggio, bassa produttività per minimizzare la risospensione, più passaggi successivi per ottenere elevate rimozioni, uso di barriere, ...
- Barriere: il costo dipende dal tipo di barriera che si sceglie di adottare.
- Monitoraggio: può essere un costo significativo, dovuto essenzialmente a: perizie batimetriche, analisi dei sedimenti, monitoraggio della risospensione, ...
- Salute e sicurezza: la rimozione di materiale contaminato può essere un'operazione pericolosa e può richiedere dei dispositivi di protezione per gli operai che diminuiscono la produttività degli operai e aumentano i costi operativi.
- Decontaminazione: le attrezzature riutilizzabili che entrano in contatto con materiale contaminato devono subire un processo di decontaminazione prima di lasciare il sito.

4.7. Perdita di contaminanti

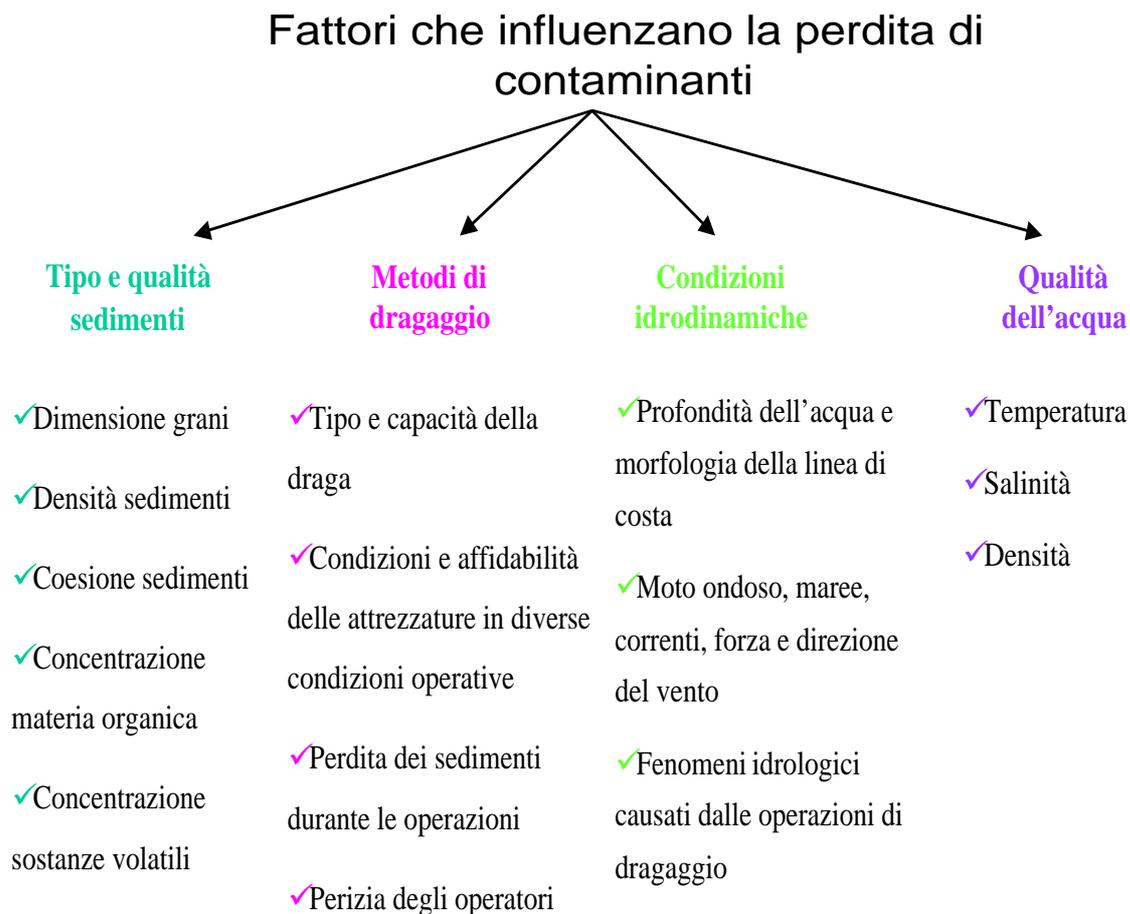
Può rivelarsi utile stimare la perdita dei contaminanti durante le operazioni di dragaggio: per confrontare e scegliere attrezzature di dragaggio, per valutare le perdite totali per le diverse

alternative di rimozione, per determinare la conformità ai requisiti di qualità dell'acqua, per stimare l'impatto a breve termine sulle risorse sensibili.

I principali meccanismi di rilascio dei contaminanti durante le operazioni di dragaggio sono:

- Rilascio di particolato: dipende dalle attrezzature e dalle operazioni di dragaggio nonché dalle caratteristiche dei sedimenti; studi sul campo hanno dimostrato che per limitare queste perdite è più importante l'accuratezza con cui si svolgono le operazioni che il tipo di equipaggiamento impiegato. Sedimenti fini e poco coesivi presentano un maggiore potenziale di risospensione.
- Rilascio di contaminanti disciolti: le operazioni di dragaggio espongono i sedimenti a cambiamenti nel potenziale redox e nel rapporto liquido/solido che possono determinare aumenti della solubilità di diversi inquinanti.
- Rilascio di volatili: gli elementi organici disciolti sono disponibili all'interfaccia aria/acqua dove può aver luogo volatilizzazione; tale fenomeno può essere contrastato con l'impiego di ricoprimenti plastici da disporre sulla superficie dell'acqua o a copertura delle arre di stoccaggio, ed effettuando il dragaggio nei periodi più freschi e con poco vento (spesso si preferiscono le ore notturne).

Lo schema seguente riassume i più importanti fattori che influenzano il rilascio di contaminanti durante le operazioni di dragaggio:

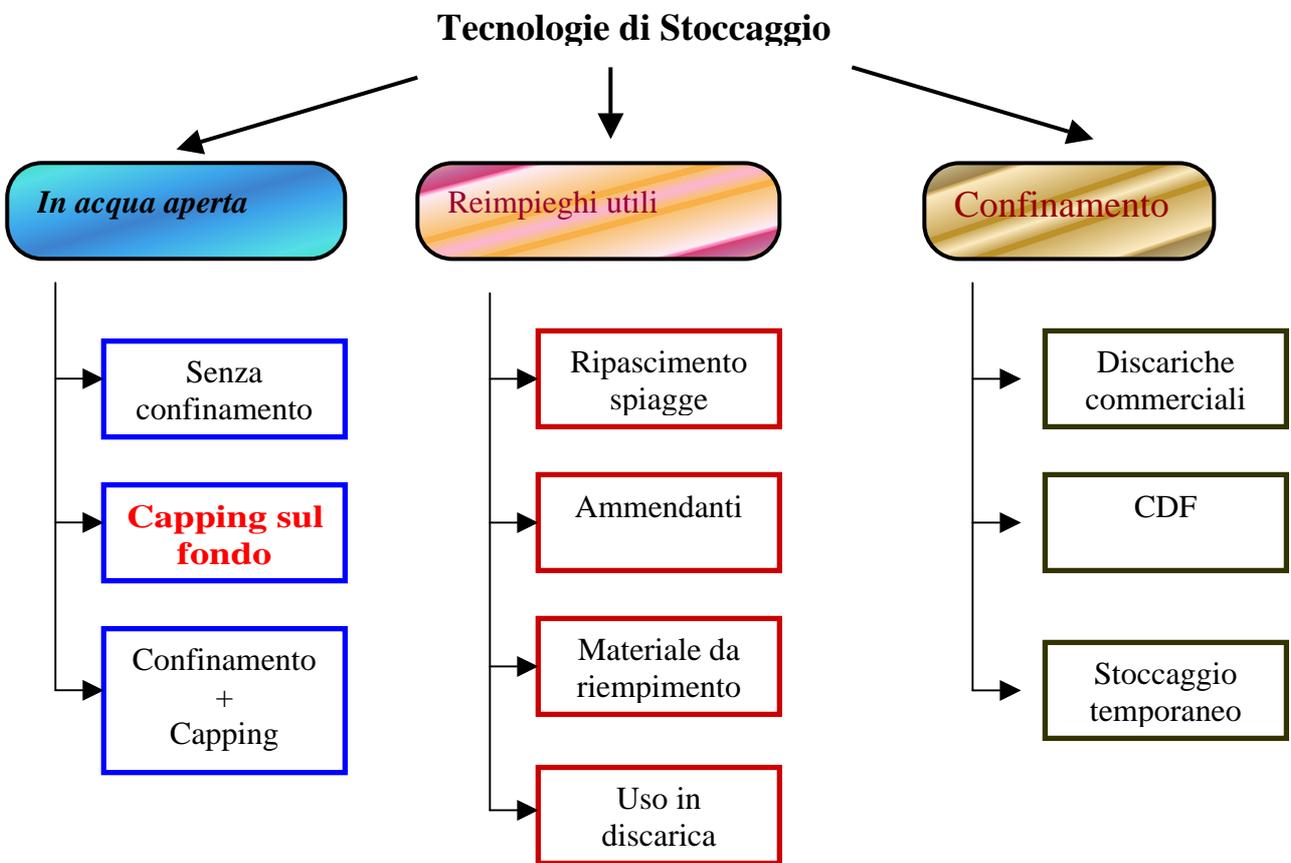


Capitolo 5

TECNOLOGIE DI STOCCAGGIO

5.1. Introduzione

Lo stoccaggio è la disposizione del materiale in un sito, una struttura o un bacino permanente. Lo stoccaggio può riguardare sia i sedimenti dragati che i residui da trattamenti preliminari e/o trattamenti dei sedimenti stessi. Lo schema seguente illustra le principali tecnologie di stoccaggio dei sedimenti contaminati, che verranno in seguito illustrate nel dettaglio.



5.2. In acqua aperta

I sedimenti dragati e i residui da pretrattamenti e trattamenti possono essere adatti per i diversi tipi di stoccaggio in acqua aperta.

5.2.1. Senza confinamento

Il materiale viene stoccato in acque basse (< 18m) a breve distanza dall'area di dragaggio; parte del materiale può essere stoccato vicino alla costa a protezione della costa stessa, o può essere impiegato per il ripascimento delle spiagge erose. I principali fattori di cui bisogna tener conto sono:

- correnti e moto ondoso;
- profondità dell'acqua e batimetria;
- potenziali cambiamenti di erosione e deposizione;
- caratteristiche chimiche e biologiche del sito;
- altri impieghi del sito che possono interferire con il confinamento.

Tale tecnologia è applicabile solo a sedimenti non contaminati o ai residui di trattamenti, essa ha il vantaggio di essere la meno costosa tra le alternative di stoccaggio. La figura seguente illustra le diverse metodiche di deposizione del materiale sul fondo:

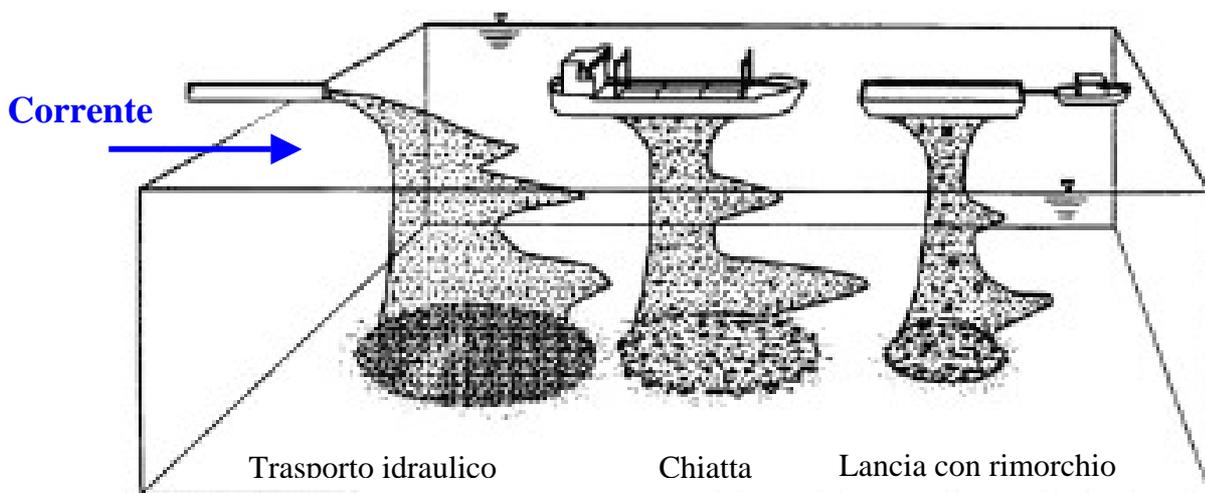


Fig. 1: Metodiche di disposizione del materiale sul fondo

5.2.2. Capping sul fondo

Il materiale contaminato (contaminazione moderata) viene disposto sul fondo, su una superficie piana a formare un cumulo, quindi si procede al ricoprimento con un "tappo" di materiale non contaminato al fine di isolare fisicamente e chimicamente la contaminazione. Le caratteristiche del materiale per il capping ed il suo spessore devono essere tali da garantire l'isolamento della contaminazione e da resistere al moto ondoso e all'erosione. Il capping determina una notevole

riduzione del rischio associato ai sedimenti, dal momento che fornisce un isolamento fisico di questi ultimi, li protegge dall'erosione, previene fenomeni di risospensione e trasporto ed infine costituisce un isolamento chimico, riducendo la dissoluzione ed il trasporto dei colloidi.

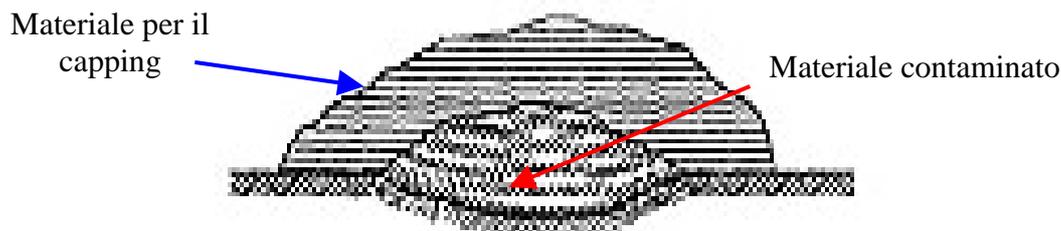


Fig. 2: Schema di capping sul fondo

I principali fattori di cui tener conto nel progetto di un capping sul fondo sono:

- caratteristiche dei sedimenti contaminati;
- caratteristiche del materiale usato per il capping;
- selezione del sito, dell'equipaggiamento e delle tecniche di realizzazione;
- spessore del capping;
- interventi di mantenimento e monitoraggio.

E' importante infatti che si abbia un basso potenziale di erosione e che il materiale del capping non venga disperso, né si mischi con i sedimenti contaminati; è quindi essenziale un'efficace sistema di monitoraggio per determinare l'effettivo isolamento dei sedimenti e per valutare la necessità di rinforzare il sistema di confinamento. Il capping è realizzato con materiale granulare non contaminato, come sabbia, sedimenti, terreno, a volte, per esigenze particolari, si realizzano capping più complessi con più strati di materiali diversi e con la presenza di geotessili che hanno lo scopo di impedire il mescolamento dei sedimenti contaminati con il materiale del capping. Di solito si preferisce l'impiego di sabbie naturali dal momento che queste presentano un'associazione di materiale fine e contenuto di carbonio organico che risulta molto efficace nell'isolamento chimico dei sedimenti contaminati.

Per fornire una protezione a lungo termine, il capping deve essere sufficientemente spesso da separare efficacemente i sedimenti contaminati dagli organismi acquatici che vivono e si nutrono nell'area d'interesse, ciò si realizza prevedendo anche l'impiego di misure che impediscano la colonizzazione ed il disturbo del sito da parte di questi organismi.

Nel progettare un capping bisogna tener conto della consolidazione, tale fenomeno riguarda sia il materiale granulare fine che costituisce il "tappo", che può subire consolidazione per effetto del proprio peso, sia soprattutto i sedimenti contaminati che si consolidano per effetto del peso del

capping sovrastante. E' importante quindi che lo spessore di progetto del sistema di confinamento tenga conto di tale fenomeno in modo da garantire uno spessore minimo dopo consolidazione.

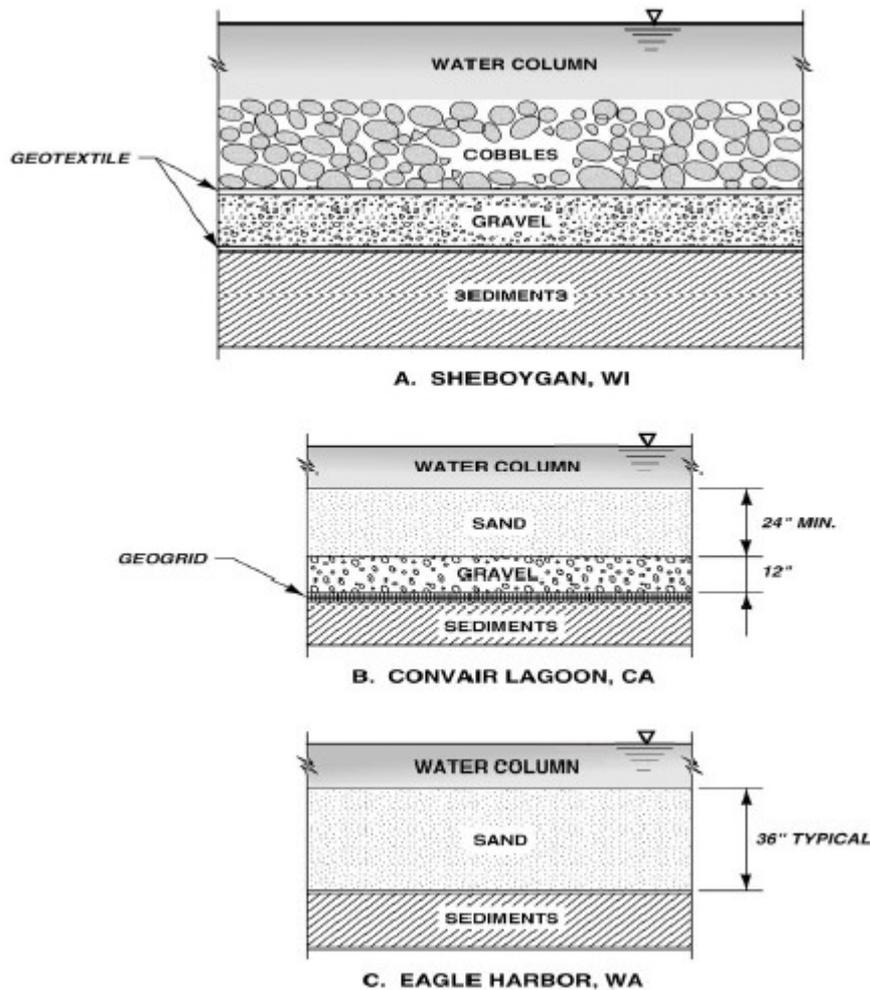


Fig. 3: Esempi di capping

I sedimenti contaminati sono generalmente materiale fine, spesso con un elevato contenuto d'acqua e con modesta resistenza al taglio; quest'ultima caratteristica influenza la capacità dei sedimenti a resistere a carichi localizzati e a slittamenti che possono provocare un'indesiderata mescolanza tra i sedimenti stessi ed il materiale del capping. Per migliorare le proprietà meccaniche dell'insieme "sedimenti+ capping" quest'ultimo va disposto lentamente, in modo graduale, su tutta l'area interessata: si eviteranno così spostamenti, cedimenti, mescolanze coi sedimenti e risospensione. Il materiale che costituisce il capping può essere collocato in opera o con metodi meccanici, quindi allo stato secco attraverso benne che rilasciano sul sito il materiale, o con metodi idraulici, allo stato di fango, trasportato attraverso tubazioni. Il metodo idraulico risulta il più preciso, anche se è necessario dissipare l'energia necessaria al trasporto prima della disposizione in situ del materiale per evitare l'indesiderata risospensione dei sedimenti contaminati.

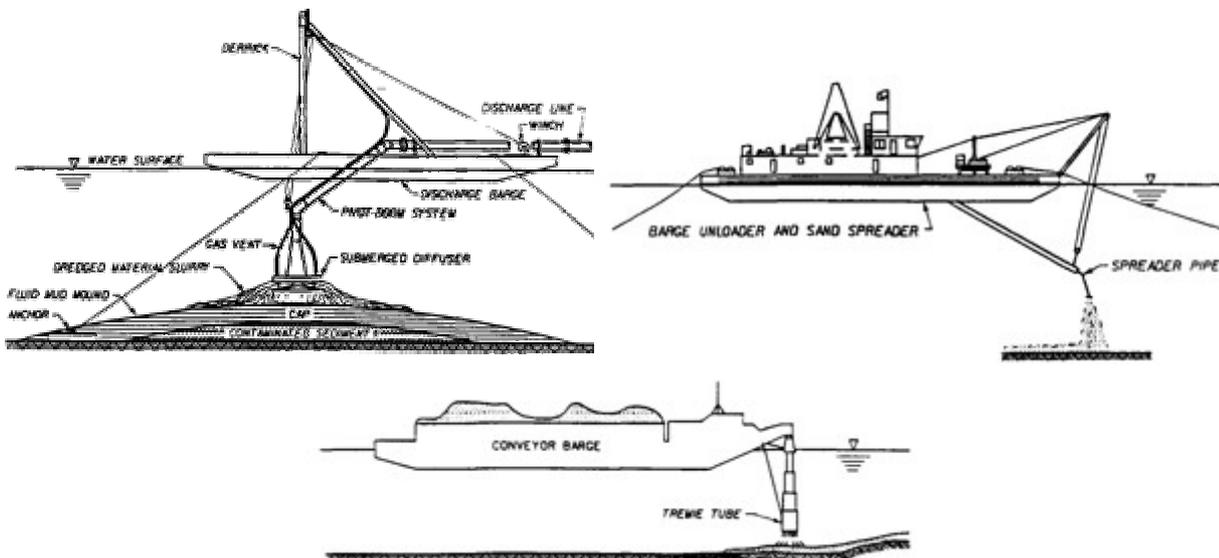


Fig. 4: Esempi di disposizione del capping

I costi elevati di tale tecnologia sono dovuti all’equipaggiamento specializzato, al materiale per il capping e al monitoraggio.

5.2.3. Confinamento e Capping

Il materiale contaminato viene collocato in depressioni e/o trincee naturali o artificiali che costituiscono il confinamento laterale dei sedimenti a cui si aggiunge un capping superficiale, che, non essendo sporgente al di sopra di un cumulo, è meno soggetto alle forze di erosione. Per la realizzazione del capping può essere impiegato anche il materiale non contaminato proveniente dallo scavo della fossa di sconfinamento. I fattori selettivi, le problematiche e l’analisi dei costi illustrate per il capping sul fondo sono perfettamente applicabili anche a questo tipo di confinamento. La figura seguente mostra un esempio tipico di confinamento e capping:

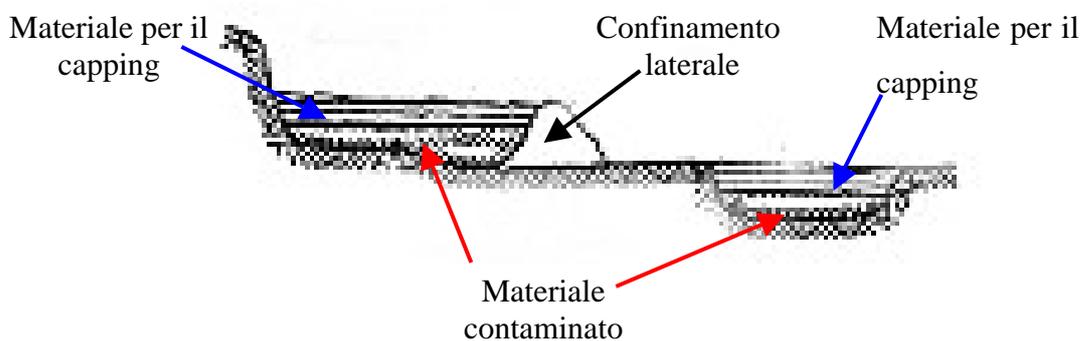


Fig. 5: Schema di confinamento+capping

5.3. Reimpieghi utili

I sedimenti dragati e i residui da pretrattamenti e trattamenti possono essere adatti per diversi impieghi utili che di norma non richiedono specifici equipaggiamenti e ulteriori costi, i più importanti sono:

Ripascimento spiagge : sedimenti dragati non contaminati o dopo aver subito trattamenti appositi, possono essere utilizzati per il ripascimento di spiagge erose o, se collocati in acque costiere poco profonde, possono impedire l'erosione del litorale. Questo materiale viene normalmente trasportato e collocato in opera idraulicamente. E' importante che la granulometria dei sedimenti stoccati sia uguale o maggiore a quella del materiale in situ.

Ammendanti : sedimenti dragati non contaminati o dopo aver subito trattamenti appositi, possono essere utilizzati per rimpiazzare suoli erosi o come ammendanti al fine di migliorare il drenaggio di un terreno o per apportarvi nutrienti. Anche in questo caso normalmente si ricorre al trasporto idraulico dei sedimenti. E' importante eseguire su tali sedimenti test di lisciviazione e di bioaccumulo in piante e animali per valutarne la tossicità.

Materiale da costruzione : a seconda delle caratteristiche fisiche e meccaniche, i sedimenti e i residui opportunamente trattati possono trovare impiego come materiale di riempimento per sottofondi stradali o come inerti per calcestruzzo. Anche in questo caso è opportuno eseguire test per la stima della lisciviabilità e del bioaccumulo.

Uso in discarica : i sedimenti e i residui opportunamente trattati possono essere utilizzati in discarica per la realizzazione di setti e ricoprimenti permanenti o per il giornaliero ricoprimento dei rifiuti abbancati. Molte discariche accettano solo materiale a basso contenuto di sostanza organica e sufficientemente essiccato, i sedimenti devono quindi subire alcuni pretrattamenti prima di poter essere impiegati in discarica. Alcune discariche offrono degli sconti sul costo di conferimento per quei sedimenti che possono essere impiegati per il ricoprimento giornaliero.

5.4. Confinamento

Il confinamento consiste nel collocare il materiale in siti o strutture progettati per contenere e controllare i sedimenti contaminati. Esistono tre tipologie di stoccaggio confinato, che sono di seguito illustrate.

5.4.1. Discariche commerciali

I sedimenti essiccati o i residui di pretrattamenti e trattamenti possono essere abbancati in discariche commerciali in modeste quantità e possono essere impiegati, come già osservato, per il ricoprimento giornaliero o per la costruzione di setti e coperture. Prima del conferimento è opportuno valutare:

- la concentrazione della contaminazione;
- la distanza e il costo del trasporto;
- la capacità residua della discarica;
- il contenuto di solidi dei sedimenti.

I costi di questo tipo di stoccaggio dipendono dal valore di mercato dello spazio in penalizza molto i sedimenti, che infatti presentano una densità decisamente superiore a quella dei normali rifiuti (1,4 - 1,6 kg/m³).

5.4.2. Vasche di colmata o CDF (Confined disposal facility)

Consiste nello stoccaggio, per un tempo indefinito, dei sedimenti maggiormente contaminati, seguito dal monitoraggio della fuoriuscita dei contaminanti; il grado di contenimento di questa struttura è estremamente elevato. Una vasca di colmata deve anche provvedere all'essiccamento dei sedimenti per avere una maggiore compattazione e massimizzare lo spazio. Nel caso di sedimenti dragati e trasportati meccanicamente il progetto di un CDF è realizzato sulla base del volume di materiale da stoccare; se si hanno invece dragaggio e trasporto idraulici il progetto deve tener conto di molte più variabili, come la produttività del dragaggio, l'area superficiale, la qualità dell'effluente,...

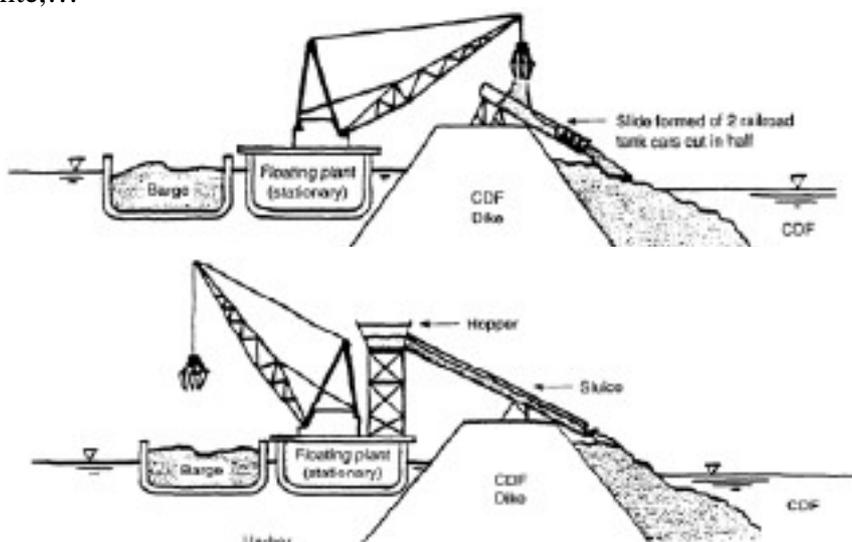
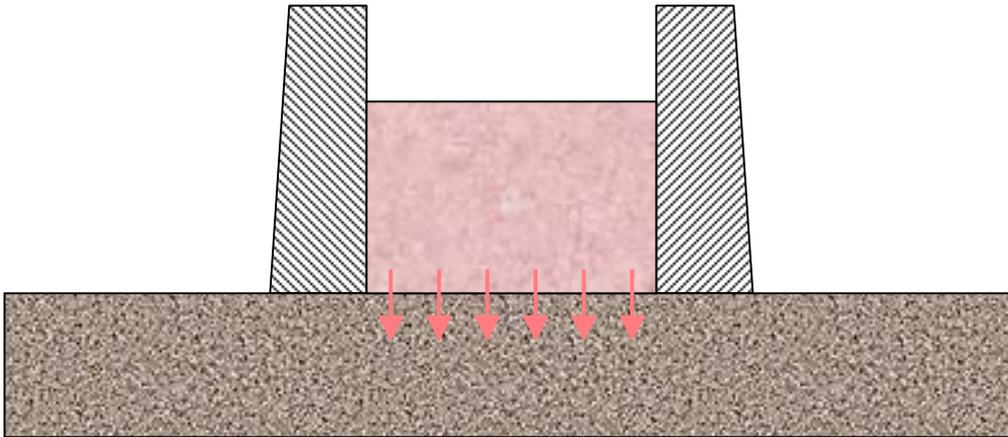


Fig. 6: Schemi di stoccaggio meccanico dei sedimenti in un CDF

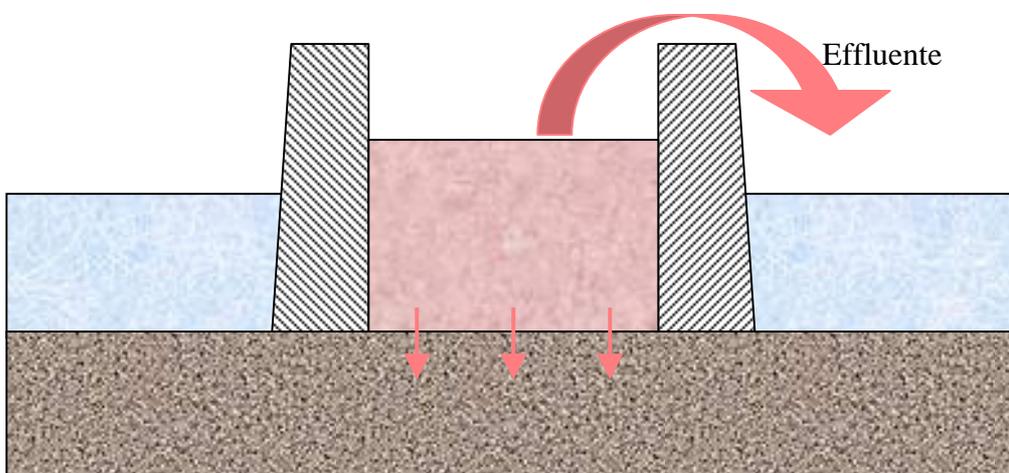
In seguito sono illustrati i diversi tipi di CDF:

- *CDF su terra (UCDF)*



Questo tipo di struttura è caratterizzato da una buona visibilità, che è un vantaggio dal punto di vista della sicurezza, d'altra parte però l'elevato impatto visivo crea scontento nell'opinione pubblica. E' fondamentale prevedere misure d'isolamento per ridurre il trasporto avvertivo dei contaminanti, nonché il rischio di lisciviazione; inoltre è opportuno garantire la presenza d'acqua nella vasca di colmata in modo da preservare condizioni anossiche in grado di impedire la mobilizzazione dei contaminanti. Il riempimento di questo tipo di CDF risulta piuttosto costoso, non si possono infatti usare sistemi idraulici, ma devo ricorrere a delle chiatte; d'altra parte però il monitoraggio è relativamente agevole.

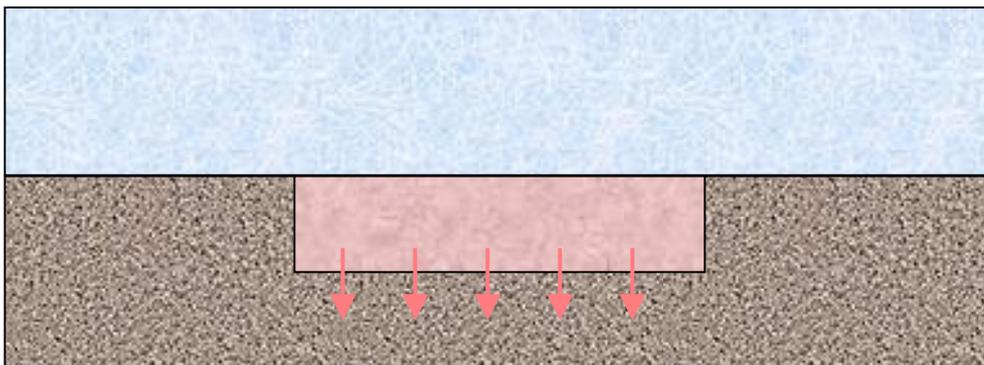
- *CDF isola/vicino costa (NICDF)*



Questo tipo di vasca di colmata garantisce una discreta visibilità, cui si associa però un elevato impatto visivo, inoltre se viene realizzato in un tratto di mare, fiume o lago aperto può determinare la chiusura di tale area alla navigazione. Finché l'acqua copre i sedimenti stoccati si hanno condizioni anossiche che impediscono la mobilizzazione dei metalli pesanti; si ha poi meno dispersione nell'acqua superficiale grazie alla presenza delle dighe laterali, l'unico scarico è costituito dall'effluente che deve essere opportunamente trattato. Si ha inoltre la possibilità di controllare la massa d'acqua sovrastante i sedimenti che è quella che regola il trasporto avvevivo dei contaminanti.

Per quanto riguarda i costi: quelli del riempimento risultano inferiori rispetto al CDF su terra, quelli dello scavo risultano inferiori rispetto a quelli per il CDF subacqueo ed anche il monitoraggio è più agevole ed economico.

- *CDF subacqueo (SCDF)*



L'essere invisibile rende questo tipo di vasca di colmata più tollerato dall'opinione pubblica, anche se la non visibilità può essere causa d'abbandono dell'opera, inoltre non provoca limiti alla navigabilità dell'area; subisce però fenomeni d'erosione da parte delle correnti marine. Grande vantaggio di questo tipo di CDF è che i sedimenti stoccati si trovano sempre in condizioni anossiche che fanno sì che i metalli pesanti rimangano immobili, annullando il pericolo di lisciviazione; d'altra parte però la superficie superiore a contatto con l'acqua costituisce un'ulteriore via di fuoriuscita dei contaminanti e inoltre non si ha la possibilità di controllare la forza dell'acqua attraverso il battente idrico sovrastante, come avveniva per i NICDF.

Per quanto concerne i costi quelli legati allo scavo sono senza dubbio superiori rispetto agli altri tipi di CDF, mentre quelli relativi al riempimento e al mantenimento risultano più contenuti.

Nel definire il progetto di una vasca di colmata è importante tener conto di:

- quantità di materiale da stoccare;
- modalità di dragaggio, trasporto e riempimento;
- proprietà fisiche dei sedimenti;
- contaminanti presenti e relativo potenziale di rilascio.

Per stimare l'impatto ambientale di un CDF bisogna valutare la qualità dell'acqua interstiziale dei sedimenti, i flussi in uscita dal CDF e infine dopo un certo tempo, attraverso criteri di dispersione, il volume dell'area circostante al CDF interessata dalla contaminazione per valutare l'impiego di misure di confinamento. Le principali misure di confinamento consistono nella riduzione del battente idraulico in modo da prevenire l'infiltrazione ed il trasporto avvertivo; nel rivestimento del fondo del CDF con materiale argilloso ricco di sostanza organica; nel rivestimento del fondo e delle pareti del CDF con uno strato sabbioso con elevato contenuto di sostanza organica.

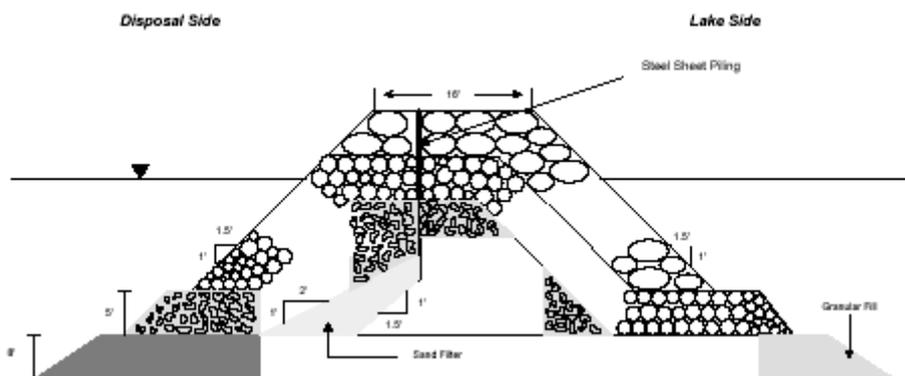


Fig. 7: Schema di diga di contenimento di un CDF

L'effluente proveniente dalle operazioni di trasporto e/o pompaggio e quello originato dall'essiccamento e dal consolidamento dei sedimenti nel CDF, presenta una contaminazione soprattutto sotto forma di particelle in sospensione, ricorrendo quindi a bacini di sedimentazione o ad impianti di flocculazione si riesce a ridurre significativamente il livello di contaminazione. Nell'effluente va tenuta sotto controllo anche la concentrazione di nutrienti, i quali provengono dal contatto con sabbia e argilla con elevato contenuto di sostanza organica e dal prolungato ristagno nella vasca di colmata. E' necessario ridurre la concentrazione di nutrienti nell'effluente al fine di evitare l'eccessivo consumo di ossigeno nelle acque circostanti, ciò avviene in appositi impianti di nitrificazione. La figura che segue illustra le principali vie di fuga dei contaminanti da un CDF:

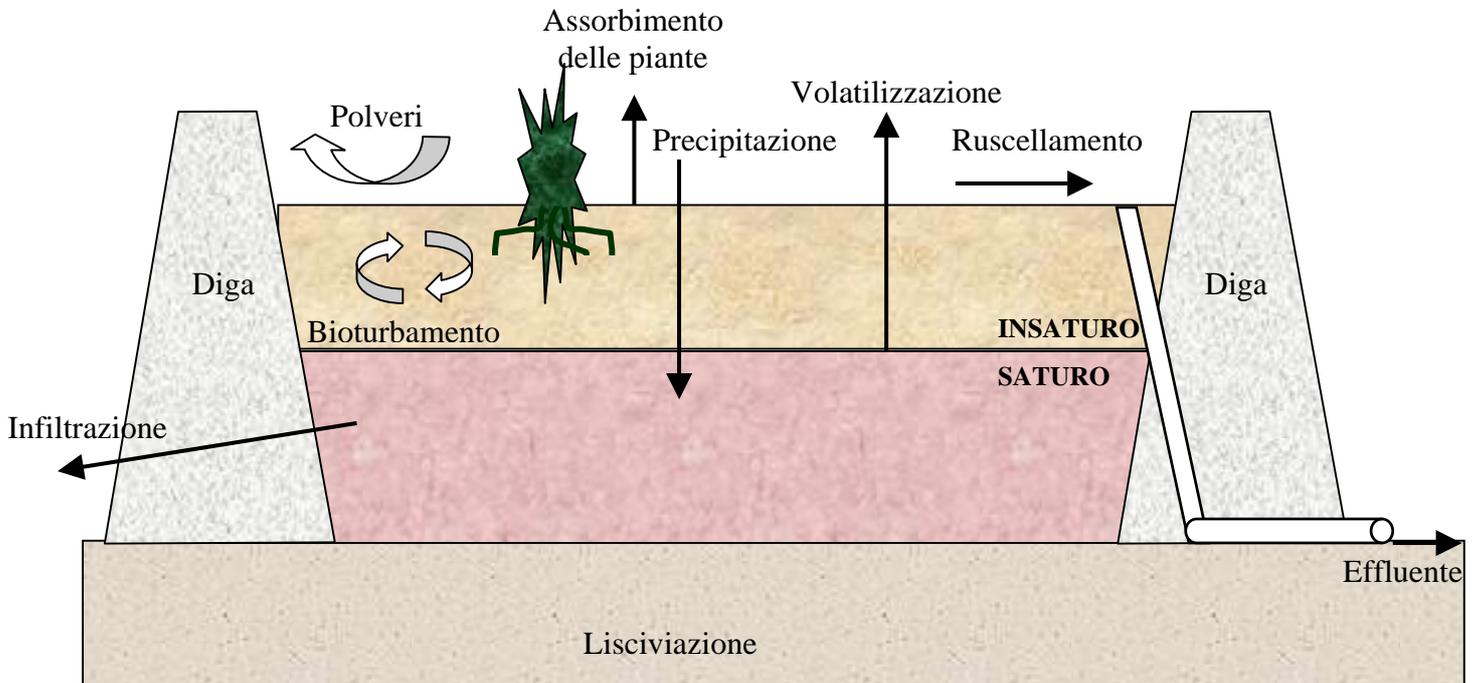


Fig. 8: Vie di fuga dei contaminanti

I principali elementi che costituiscono i costi capitali di un CDF sono:

- costi progettuali;
- terreni ed espropri;
- materiali per le dighe e per il controllo dei contaminanti;
- equipaggiamento per la costruzione e costo del lavoro.

5.4.3. Stoccaggio temporaneo

La necessità di uno stoccaggio temporaneo si ha per:

- Processi che non procedono di pari passo con il dragaggio;
- Residui che devono essere separati per differenti impieghi o confinamenti;
- Trattamenti che necessitano di un'area di stoccaggio ben confinata e sicura.

Nel caso di stoccaggio temporaneo si hanno problematiche del tutto analoghe a quelle viste per il CDF, i costi subiscono però un incremento dovuto alla demolizione delle strutture e alla decontaminazione del sito nel postesercizio.

5.5. La situazione Italiana

Come più volte ricordato il nostro Paese non dispone di una Normativa ad hoc per la gestione dei sedimenti contaminati e questo non ha favorito lo sviluppo di metodiche di stoccaggio ampiamente utilizzate in altri Paesi.

Il capping in Italia è di norma considerato solo come un intervento di messa in sicurezza temporanea che, essendo molto complesso e costoso, non viene realizzato. Da parte delle amministrazioni si ha la preoccupazione che, un mancato o inefficiente monitoraggio nel tempo, possa far divenire il capping una specie di bomba ecologica ingestibile.

Le vasche di colmata o CDF hanno trovato un ampio impiego sia in Europa (soprattutto in Olanda e Germania) che negli Stati Uniti, in particolare nel risanamento di porti sia marittimi che fluviali. In queste realtà internazionali il CDF non è solo una discarica temporanea, ma spesso è anche un'unità di trattamento per i sedimenti contaminati dragati. Nel nostro Paese le vasche di colmata risultano essere vere e proprie discariche per i sedimenti che spesso si inseriscono in realtà portuali da riqualificare. La necessità di dragaggio dei canali di accesso al porto e delle aree del porto stesso ed il bisogno di spazi e ampliamento delle banchine trovano nella realizzazione dei CDF un'efficace risposta.

Nel porto di Livorno è stata realizzata una vasca di colmata di tipo Near Shore, con un lato a terra e tre a mare, con pareti realizzate in terrapieni di inerti sciolti e con una capacità di 1600000 m³, che consente un notevole ampliamento della banchina. Il fondo e le pareti sono impermeabilizzati con una geomembrana in HDPE, in modo da raggiungere un coefficiente di permeabilità equivalente di 10⁻⁷ cm/s.

A questo CDF conferiscono sia i sedimenti del porto di Livorno, che quelli provenienti dal porto di Piombino, però non la totalità dei sedimenti dragati in queste aree (circa 500000 m³ annui), ma solo quelli con concentrazioni entro il 90% dei limiti previsti dalla colonna B della tabella 1 dell'Allegato 1 del D.M. 471/99, per quella parte di sedimenti che eccede tali limiti si ha il conferimento in discarica controllata.



Fig. 9: Area portuale di Livorno

Una vasca di colmata del tutto simile è stata realizzata nel porto di La Spezia, in testa al molo Garibaldi. Questo CDF ha una capacità complessiva di 400000 m^3 , ed è delimitato da diaframmi verticali (palancole metalliche), sormontate da una trave di coronamento in cemento armato, ed infisse fino alla profondità di 27 m, in modo da garantirne l'immorsamento nello strato impermeabile del fondale del porto. Il fondo e le pareti sono impermeabilizzati con una geomembrana in HDPE, in modo da raggiungere un coefficiente di permeabilità equivalente di 10^{-7} cm/s . Anche in questo caso vengono conferiti solo i sedimenti con concentrazioni entro il 90% dei limiti previsti dalla colonna B della tabella 1 dell'Allegato 1 del D.M. 471/99, per quella parte di sedimenti che eccede tali limiti (circa 50000 m^3 di secco) si ha il conferimento in discarica controllata.

Capitolo 6

PRETRATTAMENTI

6.1. Introduzione

I trattamenti preliminari sono una componente di un sistema di bonifica, nella quale i sedimenti sono modificati e/o condizionati prima di passare al trattamento vero e proprio e/o allo stoccaggio.

Le principali ragioni per pretrattare i sedimenti contaminati sono:

- ❖ Modificare il materiale in modo da renderlo conforme ai requisiti necessari per il trattamento e/o lo stoccaggio. Molte tecnologie di trattamento prevedono un materiale di alimentazione omogeneo e con caratteristiche fisiche ben precise; per adeguare i sedimenti contaminati a tali requisiti si impiegano trattamenti preliminari.
- ❖ Ridurre il volume e/o il peso dei sedimenti che richiedono trasporto, trattamento e/o confinamento. I pretrattamenti di separazione isolano infatti frazioni di sedimenti che possono essere reimpiegate o stoccate senza confinamento, determinando la concentrazione della contaminazione in una minore frazione di sedimenti.

Molte conoscenze, apparecchiature e progetti di pretrattamento provengono dal trattamento dei reflui urbani e degli scarichi industriali nonché da processi minerari; anche per la stima dei costi ci si è basati su dati provenienti da queste fonti, ma è necessario considerare dei rincari dovuti all'adattamento di tali tecnologie al caso specifico dei sedimenti. Bisogna sottolineare inoltre che spesso è possibile affittare l'equipaggiamento necessario ai pretrattamenti o addirittura comprare il servizio da società specializzate.

Ai sedimenti contaminati si applicano essenzialmente due tipi di pretrattamento: essiccamento e separazione fisica.

6.2. Tecnologie di essiccamento

Tali tecnologie sono impiegate per ridurre il contenuto d'acqua dei sedimenti in modo da prepararli per successivi trattamenti o stoccaggi; infatti, questi ultimi presentano dei vincoli piuttosto stringenti sul contenuto d'acqua del materiale in ingresso. Come già osservato nel paragrafo sul dragaggio, i sedimenti dragati e trasportati meccanicamente presentano un contenuto di solidi prossimo a quello in situ (circa il 50% in peso) e quindi normalmente non necessitano di

trattamenti di essiccamento; mentre per il materiale dragato e trasportato idraulicamente si ha una consistenza fangosa con un basso contenuto di solidi (circa il 10-20% in peso), l'essiccamento in questo caso provvede ad allontanare l'acqua in eccesso e a rendere uniforme il contenuto di solidi.

Un'altra funzione dell'essiccamento è la riduzione del volume e del peso dei sedimenti da trattare, con conseguente diminuzione dei costi di trasporto, trattamento e/o stoccaggio; ciò è particolarmente evidente per i sedimenti dragati e trasportati meccanicamente. L'acqua allontanata attraverso processi di essiccamento può essere contaminata e richiede quindi opportuni trattamenti di depurazione.

Esistono tre principali tipi di tecnologie di essiccamento:

- **Passivo** : sono trattamenti che consistono nell'evaporazione naturale e nel drenaggio per gravità o attraverso pompe; essi normalmente vengono realizzati all'interno dei CDF, richiedono ampi spazi e sono più efficaci se i sedimenti vengono disposti in strati sottili. Le perdite di contaminanti associate a questi pretrattamenti sono dello stesso ordine di grandezza di quelle relative al semplice confinamento in CDF.
 - *Drenaggio superficiale*: le dighe di contenimento dei CDF vengono realizzate in materiale granulare che risulta permeabile, consentendo il drenaggio dell'acqua che confluisce così a pozzi di raccolta, ma trattenendo i sedimenti.
 - *Essiccamento per evaporazione*: tale essiccamento determina la formazione di una crosta superficiale sullo strato dei sedimenti. Il processo consta di due stadi, nel primo tutta l'acqua libera viene eliminata dalla superficie, il grado dei vuoti corrispondente a questo stadio è il grado dei vuoti iniziale, che corrisponde ad un contenuto d'acqua pari circa a 2,5 volte il limite di liquidità di Atterberg per il materiale in esame. Nel secondo stadio il materiale raggiunge il grado dei vuoti del limite di essiccamento, il cui contenuto d'acqua corrisponde a circa 1,2 volte il limite di plasticità di Atterberg.
 - *Drenaggio sotto la superficie*: questo sistema consiste nel disporre tubi finestrati al di sotto ed intorno al perimetro del CDF che drenano l'acqua ed il percolato in appositi pozzi di scarico.
 - *Dreni artificiali*: sono strisce verticali di polimeri che costituiscono una via preferenziale per il trasporto capillare dell'acqua interstiziale che si trova in pressione per il peso del materiale sovrastante.
- **Meccanico** : sono sistemi largamente impiegati per il trattamento dei fanghi provenienti dai reflui civili ed industriali, essi generalmente possono provocare un incremento del contenuto di

solidi fino al 70% in peso. Le prestazioni di questi sistemi meccanici vengono misurate attraverso: il dosaggio di condizionanti chimici (massa condizionante/massa solido secco), la cattura dei solidi (massa secca di solidi essiccati/massa secca dei solidi in alimentazione) e il contenuto di solidi del materiale essiccato. Il dosaggio di condizionanti organici (polimeri) è di solito modesto (< 0,1% in peso), mentre quello dei condizionanti inorganici risulta sostanzialmente più elevato (attorno al 20% in peso). E' necessaria un'elevata cattura dei solidi, dal momento che la perdita di solidi coincide con una perdita di contaminanti. La maggior parte dei trattamenti di essiccamento meccanici porta il contenuto di solidi a valori prossimi a quelli in situ (circo il 50% in peso), ma spesso hanno la necessità di lavorare con materiale omogeneo e con grado di alimentazione costante, ciò rende a volte indispensabile lo stoccaggio temporaneo del materiale per equalizzarne il flusso e le concentrazioni. Le perdite di contaminanti sono dovute essenzialmente a fenomeni di volatilizzazione, di dispersione e di spillamento; per sedimenti ricchi di volatili e semivolatili è importante cercare di catturare e trattare le emissioni, mentre per quanto riguarda dispersione e spillamento bisogna cercare di catturare tali perdite e convogliarle in appositi impianti di depurazione. Le figure seguenti mostrano i più importanti sistemi di essiccamento meccanico:

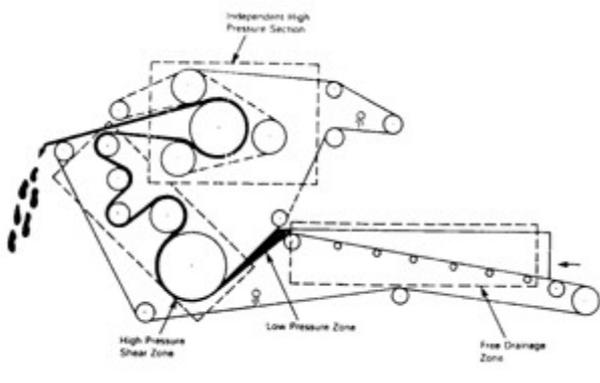


Fig.1: Filtrapressa a cinghia

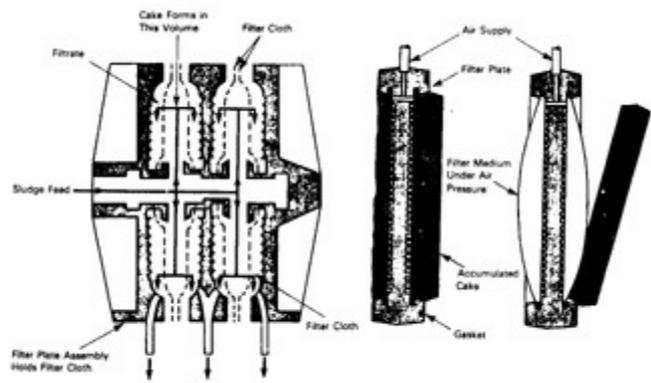


Fig. 2: Filtro a piastre

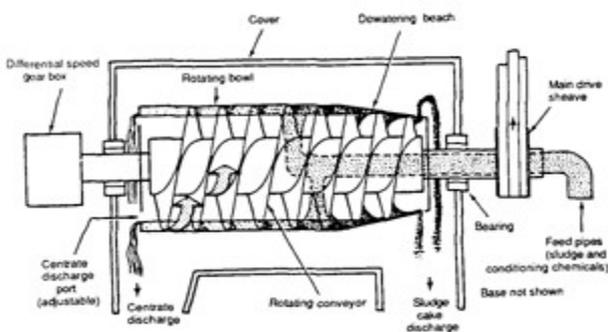


Fig.3: Centrifuga

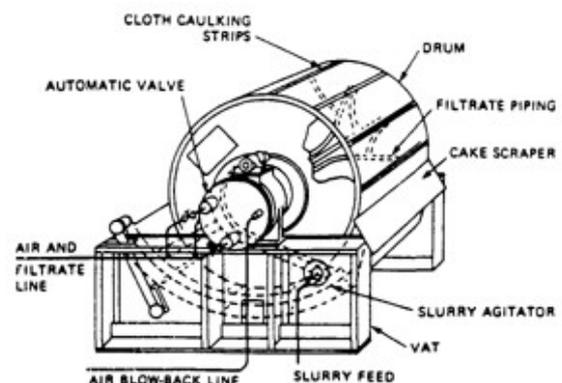


Fig. 4: Filtro sotto vuoto

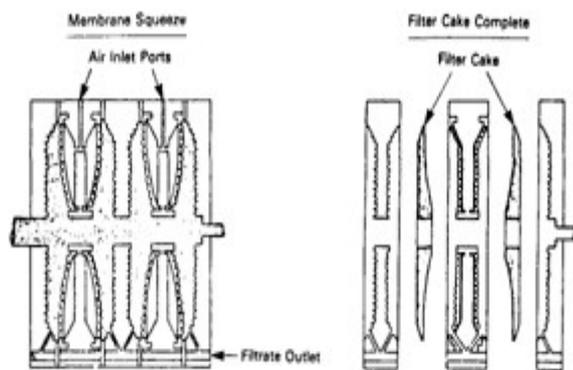


Fig.5: Filtro a diaframmi

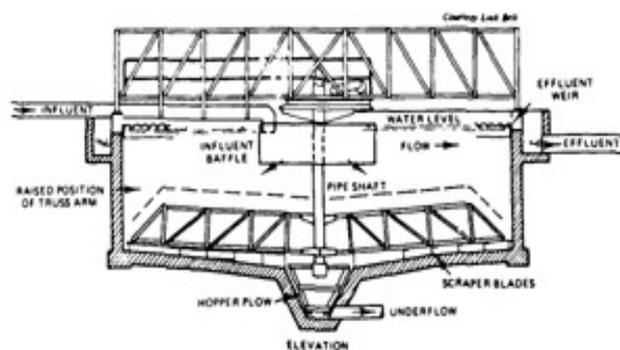


Fig. 6: Ispessitore a gravità

Abbiamo già osservato come questi trattamenti siano mutuati dal trattamento fanghi, ma è importante rilevare che esistono sostanziali differenze tra fanghi e sedimenti: i questi ultimi infatti sono meno compressibili, presentano un minore contenuto organico, ed un maggiore contenuto di solidi (15-25% in peso contro il 3-6% in peso dei fanghi), spesso contengono rocce e frammenti grossolani che possono danneggiare i macchinari ed infine presentano un'alimentazione discontinua, che si protrae per brevi intervalli di tempo.

- **Ad evaporazione attiva** : non sfruttano l'energia solare per riscaldare i sedimenti, ma fonti di energia artificiali, sono quindi le tecnologie di essiccamento più costose, ma anche le più efficaci, determinando una rimozione di quasi tutta l'acqua associata al sedimento, raggiungendo contenuti di solidi attorno al 90% in peso. Il meccanismo di perdita dei contaminanti principale è la volatilizzazione, dovuto al riscaldamento dei sedimenti.

L'impiego di processi di essiccamento comporta la scelta tra un approccio passivo ed uno meccanico, le tecnologie ad evaporazione attiva infatti vengono impiegate solo come stadio successivo, nel caso che si voglia ottenere un materiale estremamente secco. Nel caso che per i sedimenti sia previsto il confinamento in CDF, l'essiccamento può essere condotto in modo passivo direttamente all'interno del CDF stesso. Un essiccamento meccanico è invece adottato quando non sia disponibile un'area per lo stoccaggio temporaneo o un CDF, la scelta del tipo di trattamento da realizzare viene condotta a seconda degli steps successivi di trattamento e/o stoccaggio.

Le tecnologie di evaporazione rappresentano il tipo di essiccamento più costoso e normalmente non vengono impiegate per i sedimenti, se non come primo stadio di trattamenti termici veri e propri. Con l'evaporazione si hanno infatti emissioni di inquinanti volatili e

semivolatili, come PCB, idrocarburi policiclici aromatici e mercurio; risultano quindi indispensabili unità di trattamento dei gas esausti, aumentando in modo significativo i costi del processo.

6.3. Tecnologie di separazione fisica

Tali tecnologie vengono impiegate per rimuovere materiali fuorimisura e detriti in modo da ottenere un materiale in alimentazione accettabile per successivi trattamenti. Si ricorre a questi sistemi anche per separare i sedimenti in due o più frazioni, in base alle proprietà fisiche dei materiali, in modo da ridurre le quantità di sedimenti da trattare e/o da stoccare.

Se l'obiettivo della separazione è quello di rimuovere quei materiali che potrebbero interferire negativamente con le successive fasi di trattamento e/o stoccaggio, i fattori di selezione del processo saranno proprio le richieste in alimentazione degli steps successivi. Mentre se la separazione ha come scopo principale quello di dividere i sedimenti in due o più frazioni, i fattori di selezione del processo saranno la distribuzione dei contaminanti nei sedimenti, nonché la loro separabilità sulla base delle caratteristiche fisiche. La scelta della tecnologia di separazione più adatta in ciascun caso si individua a partire dai dati di dimensione dell'alimentazione massima e dai target di separazione caratteristici di ciascun processo. Risultati migliori si ottengono se la scelta del pretrattamento viene eseguita sulla base di una profonda conoscenza delle caratteristiche fisiche e chimiche dei sedimenti in esame. E' infine importante sottolineare che i processi di separazione non comportano la rottura di legami chimici, ma determinano solo la separazione di particelle fisicamente distinte.

Molte tecnologie di separazione provengono dall'industria mineraria, le più importanti sono:

- # Tecnologie di rimozione dei detriti: è importante rimuovere i detriti grossolani prima di qualsiasi altro pretrattamento o trattamento vero e proprio dato che questi possono ostruire le tubazioni idrauliche e provocare la mal chiusura delle benne determinando quindi un aumento della risospensione dei sedimenti. A questo scopo è possibile impiegare draghe speciali che, trascinando una sorta di rastrello sul fondo, rimuovono i detriti grossolani; altrimenti può essere adottata una rimozione con scavatori o benne. Il materiale grossolano così raccolto deve essere decontaminato, ciò normalmente avviene attraverso lavaggio con acqua o vapore. Le perdite di contaminanti sono dovute essenzialmente allo sgocciolamento dei sedimenti durante il trasporto, alla volatilizzazione e all'acqua di lavaggio.

- # Vagli e classificatori: vagli, vagli rotanti, vagli vibranti e classificatori meccanici sono sistemi diffusamente impiegati sia nell'industria mineraria, che nella selezione dei rifiuti; essi

possono costituire il primo step in unità di separazione complesse o essere l'unico sistema in processi semplici. Nel trattamento dei sedimenti vengono impiegate griglie per la rimozione di detriti con dimensioni maggiori di 5 cm; i vagli rotanti separano materiale grossolano con diametro di 1-10 cm, ma, per sedimenti con elevata frazione argillosa, rischiano di venir ostruiti dalla formazione di tappi di argilla, necessitando quindi di un periodico controlavaggio. I vagli vibranti ed i classificatori meccanici sono adatti a classificare materiale di dimensioni più fini ($D= 4-10 \mu\text{m}$), si preferiscono i secondi quando è richiesto un elevato contenuto di solidi nel materiale in uscita. I classificatori meccanici sono molto sensibili a variazioni nel contenuto di solidi del materiale in alimentazione, e richiedono quindi un grado di alimentazione costante. I contaminanti vengono persi soprattutto per fenomeni di volatilizzazione, spillamento e per schizzi sulle griglie. Le immagini seguenti mostrano i più comuni tipi di vagli e classificatori:

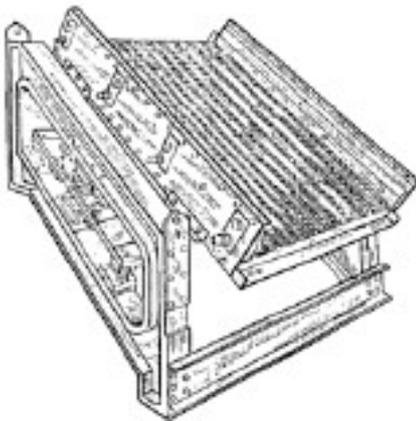


Fig.9: Vaglio vibrante

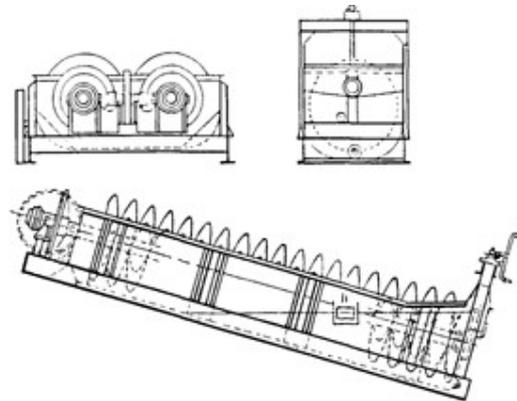


Fig. 10: Classificatore a spirale

- # **Idrocycloni:** è un sistema per la classificazione granulometrica, che separa accuratamente i sedimenti in frazione grossolana e fine. Come mostra la figura seguente un idrociclone è costituito da un vaso conico con una sezione cilindrica, in cui entra tangenzialmente il materiale in alimentazione, all'interno dell'idrociclone una corrente a mulinello trasporta le particelle più leggere in alto, da dove escono, mentre quelle più pesanti sedimentano rapidamente sul fondo e vengono allontanate. Il diametro dell'idrociclone fornisce il diametro di separazione delle particelle; normalmente si utilizzano più idrocycloni identici per ottenere la capacità desiderata. Dato che le particelle fini trasportano la maggior parte della contaminazione, risulta fondamentale minimizzare la perdita di fini attraverso l'acqua in uscita dall'idrociclone.

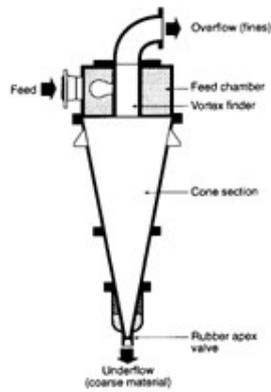


Fig. 11: Idrociclone

Separazione per gravità: tali sistemi separano particelle a diversa densità. I contaminanti organici sono normalmente legati alla sostanza organica e ai detriti, quindi ad una frazione con una densità minore di quella delle particelle minerali dei sedimenti; le particelle cui si legano i metalli pesanti invece presentano una densità decisamente maggiore: questo ne favorisce la separazione. Risulta evidente quindi, come per ottenere una separazione efficace sia importante che la contaminazione si trovi in una fase di diversa gravità specifica rispetto alla matrice dei sedimenti. La perdita di contaminanti associata a questo processo è molto bassa e dovuto soprattutto a fenomeni di volatilizzazione.

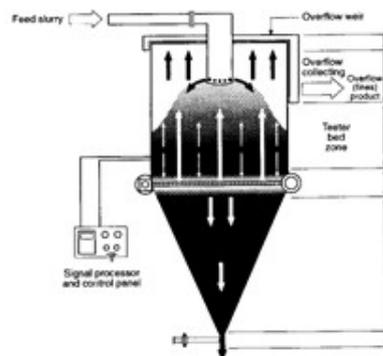


Fig. 12: Separazione per gravità

Flottazione: il processo si basa sulla manipolazione delle proprietà superficiali dei minerali attraverso l'impiego di reagenti che rendono idrofobica la superficie del minerale che si vuole isolare; vengono quindi introdotte bolle d'aria a cui questi minerali aderiscono, venendo trasportati così in superficie. Quando si ha a che fare con un contaminante oleoso devo ricorrere ad un surfactante che si comporta come un detergente, riducendo l'idrofobicità della fase oleosa che in questo modo viene bagnata e staccata dalla fase solida. Bisogna sottolineare che spesso la flottazione risulta un trattamento molto costoso e ciò soprattutto a causa dei reagenti impiegati nel processo. L'efficacia della flottazione è garantita quando la

maggior parte della contaminazione si trova in una fase diversa rispetto alla massa dei sedimenti; l'applicazione più promettente sembra essere nel caso di contaminanti in fase oleosa, in cui i surfactanti vengono impiegati per staccare gli inquinanti organici dalle particelle dei sedimenti. Per valutare la flessibilità del processo di flottazione bisogna innanzi tutto identificare le fasi presenti, e quindi eseguire dei test su scala pilota per determinare le condizioni operative ed il surfactante ottimali. Anche in questo caso le maggiori perdite di contaminanti si hanno per fenomeni di volatilizzazione.

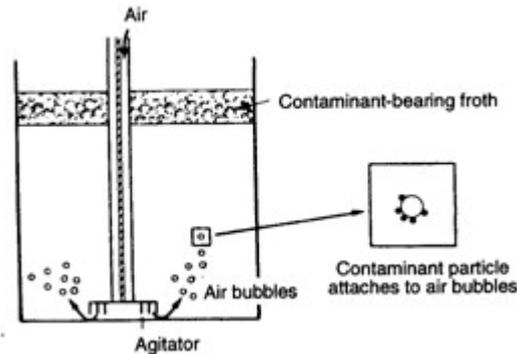


Fig. 13: Flottazione

Separazione magnetica: esistono due tipi di separazione magnetica a seconda dell'intensità del campo magnetico indotto (o della suscettibilità magnetica dei minerali che devono essere separati). I separatori a bassa intensità normalmente utilizzano magneti permanenti, e sono spesso impiegati per materiali grossolani, con elevata suscettibilità magnetica (come i minerali di Fe). I separatori ad elevata intensità si avvalgono di elettromagneti e risultano molto più versatili e capaci di separare minerali arrugginiti da altri più puri, completamente non magnetici. Per quanto riguarda l'applicabilità ai sedimenti contaminati di questa tecnologia è importante sottolineare che si possono impiegare solo i separatori a bassa intensità, che possono lavorare con materiale umido. A questo processo sono associate ridotte perdite di contaminanti, dal momento che non sono previsti né riscaldamento dei sedimenti né insufflazioni d'aria.

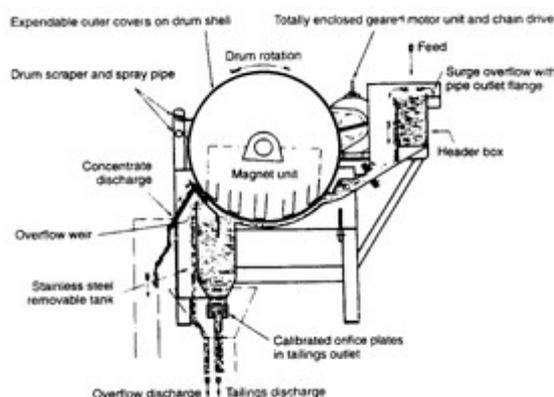


Fig. 14: Separazione magnetica

Capitolo 7

TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO

7.1. Introduzione

Esistono numerose tecnologie di trattamento dei sedimenti contaminati da inquinanti di diversa natura, molte delle quali sono state sviluppate per la bonifica dei suoli e poi applicate anche al materiale dragato. Quello dei sedimenti è un problema piuttosto recente e sia in termini di Normativa, che di trattamenti di bonifica non esistono interventi ad hoc, ma normalmente si cerca di adattare le Norme e le tecnologie messe a punto per rifiuti, fanghi e suoli. Questo, come abbiamo già avuto modo di osservare, implica la necessità di tutta una serie di analisi preliminari, di test su scala pilota e spesso di pretrattamenti per rendere il materiale dragato il più possibile adatto ai trattamenti studiati per i rifiuti o per i suoli. .

Le tecnologie di trattamento riducono la concentrazione dei contaminanti, la loro mobilità e/o la loro tossicità attraverso uno o più dei seguenti interventi:

- Distruzione dei contaminanti o loro conversione in forme meno tossiche;
- Separazione o estrazione dei contaminanti dai sedimenti solidi;
- Riduzione del volume di materiale contaminato attraverso la separazione delle particelle con maggiore affinità per i contaminanti da quelle più pulite;
- Stabilizzazione fisica e/o chimica dei contaminanti nel materiale dragato in modo che essi siano resistenti alle perdite per lisciviazione, erosione, volatilizzazione,...

La riduzione del volume da trattare attraverso la separazione del materiale contaminato da quello a minore concentrazione di inquinanti è stata illustrata nella sezione dedicata ai trattamenti preliminari. In base agli altri tre principi di funzionamento dei trattamenti si possono classificare le varie tecnologie come mostrato nello schema seguente:



- ✓ Distruzione termica
- ✓ Trattamenti chimici
- ✓ Bioremediation



- ✓ Trattamenti estrattivi
- ✓ Desorbimento termico



- ✓ Immobilizzazione

7.2. Fattori selettivi

Si vuole in questo paragrafo fornire una panoramica dei principali parametri di cui si deve tener conto nella scelta della metodica di trattamento più adatta per un materiale dragato; esistono tre categorie di fattori da valutare:

- Target dei contaminanti: la selezione del trattamento migliore per un particolare sedimento contaminato deve tener conto degli inquinanti presenti e dell'efficacia di ciascuna tecnologia nel distruggerlo, rimuoverlo o immobilizzarlo, la tabella seguente mostra l'efficacia di ciascuna tecnologia nei riguardi dei contaminanti più comuni:

Tecnol. Trattamento	Contaminanti Organici					Contaminanti Inorganici		
	PCB	PAH	Pesticidi	Idrocarburi del petrolio	Composti fenolici	Cianuro	Mercurio	Altri metalli pesanti
Incenerimento convenzionale	D	D	D	D	D	D	xR	pR
Incenerimento innovativo	D	D	D	D	D	D	xR	I
Pirolisi	D	D	D	D	D	D	xR	I
Vetrificazione	D	D	D	D	D	D	xR	I
Ossidazione in acqua supercritica	D	D	D	D	D	D	U	U
Ossidazione in aria umida	pD	D	U	D	D	D	U	U
Desorbimento termico	R	R	R	R	U	U	xR	N
Immobilizzazione	pI	pI	pI	pI	pI	pI	U	I
Estrazione con solventi	R	R	R	R	R	pR	N	N
Soil washing	pR	pR	pR	pR	pR	pR	pR	pR
Declorinazione	D	N	pD	N	N	N	N	N
Ossidazione	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	U	xN
Bioremediation	N/pD	N/D	N/D	D	D	N/D	N	N

D : contaminante effettivamente distrutto;

N : no effetti significativi;

R : contaminante effettivamente rimosso;

U : effetti sconosciuti

I : contaminante effettivamente immobilizzato;

N/D : effetto dipendente dal tipo di contaminante in ciascuna classe;

x : può causare rilascio di altri contaminanti

p : parziale

• Caratteristiche dei sedimenti: la granulometria è la caratteristica più importante, la presenza di fini infatti influenza negativamente tutti i tipi di trattamento ed aumenta le perdite di contaminanti; anche il contenuto di solidi è un parametro significativo, un contenuto in solidi del 30-60 % è quello tipico del materiale in situ e lo ritroviamo quindi per sedimenti dragati e trasportati meccanicamente, valori del 10-30% sono invece tipici di sedimenti dragati e trasportati idraulicamente e rendono tali sedimenti più difficili da trattare. Si deve considerare infine anche la contaminazione prevalente: elevato contenuto di composti organici è favorevole in trattamenti di Incenerimento e Ossidazione per i quali invece un'elevata concentrazione di metalli pesanti è dannosa. La tabella seguente riassume l'influenza delle caratteristiche dei sedimenti sui processi di trattamento:

Tecnol. Trattamento	Granulometria predominante			Contenuto di solidi		Elevate concentrazioni contaminanti	
	Sabbia	Limo	Argilla	Elevato	Basso	Composti organici	Metalli
Incenerimento convenzionale	N	X	X	F	X	F	X
Incenerimento innovativo	N	X	X	F	X	F	F
Pirolisi	N	N	N	F	X	F	F
Vetrificazione	F	X	X	F	X	F	F
Ossidazione in acqua supercritica	X	F	F	X	F	F	X
Ossidazione in aria umida	X	F	F	X	F	F	X
Desorbimento termico	F	X	X	F	X	F	N
Immobilizzazione	F	X	X	F	X	X	N
Estrazione con solventi	F	F	X	F	X	X	N
Soil washing	F	F	X	N	F	N	N
Declorinazione	U	U	U	F	X	X	N
Ossidazione	F	X	X	N	F	X	X
Bioslurry	N	F	N	N	F	X	X
Compostaggio	F	N	X	F	X	F	X
Trattamento in CDF	F	N	X	F	X	X	X

F : caratteristica favorevole

X : Caratteristica che può impedire l'applicazione del processo o aumentarne i costi

U : effetto sconosciuto

N : caratteristica sfavorevole

- Problemi realizzativi: esistono alcuni fattori realizzativi che influenzano le tecnologie di trattamento: realizzabilità a piena scala, conformità alla Normativa, accettabilità da parte della comunità, necessità di spazi, stoccaggio dei residui, trattamento delle acque reflue, controllo delle emissioni gassose.

7.3. Tecnologie di distruzione termica

Tali processi consistono nel riscaldare i sedimenti a centinaia o migliaia di gradi, ottenendo così un'efficace distruzione dei composti organici (PCB, PAH, diossine, furani, idrocarburi del petrolio, pesticidi) pur con un costo assai elevato. I metalli pesanti non vengono distrutti, in alcuni di questi trattamenti vengono immobilizzati in una matrice vetrosa (Vetrificazione); i metalli volatili, ed in particolare il mercurio, vengono rilasciati con i gas esausti che necessitano quindi di un'unità di trattamento. Lo schema seguente illustra i principali processi di distruzione termica riassumendo vantaggi e svantaggi di ognuno:

	PRO	CONTRO
Incenerimento convenzionale	<ul style="list-style-type: none"> •Trattamento di volumi elevati •Ampia disponibilità •Raggiunge distruzioni dei composti organici > 99% •Applicabile ad una vasta gamma di contaminanti 	<ul style="list-style-type: none"> •Elevato volume di gas esausti da trattare •Volatilizzazione dei metalli pesanti (soprattutto Mercurio) e aumento della loro lisciviabilità nei solidi trattati •Possibile produzione di diossine e furani •Necessità di trattamenti preliminari (essiccamento, vagliatura,...) •Forte opposizione dell'opinione pubblica
Incenerimento innovativo	<ul style="list-style-type: none"> •Efficienze di distruzione e rimozione superiori all'incenerimento tradizionale •Produzione di scorie inerti, resistenti alla lisciviazione 	<ul style="list-style-type: none"> •Tecnologie ancora in fase di studio, problemi tecnici e difficoltà ad ottenere permessi •Necessità di trattamenti preliminari (essiccamento, vagliatura,...) •Tecnologia più costosa di quella tradizionale

Pirolisi	<ul style="list-style-type: none"> • Efficienze di distruzione e rimozione superiori all'incenerimento tradizionale • Produzione di scorie inerti 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologie ancora in fase di studio, problemi tecnici e difficoltà ad ottenere permessi • Necessità di trattamenti preliminari (essiccamento, vagliatura,...) • Tecnologia più costosa di quella tradizionale
Ossidazione ad alta pressione	<ul style="list-style-type: none"> • Essiccamento dei sedimenti non necessario • Minori costi rispetto all'incenerimento • Acqua di ossidazione in condizioni supercritiche efficace per molti composti organici 	<ul style="list-style-type: none"> • Aria di ossidazione umida non efficace su alcuni composti organici • Ossidazione con acqua supercritica è ancora in fase di studio
Vetrificazione	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di scorie inerti resistenti alla lisciviazione 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologie ancora in fase di studio, problemi tecnici e difficoltà ad ottenere permessi • Tecnologia più costosa dell'incenerimento tradizionale • Non applicabile a sedimenti con elevato contenuto di metalli conduttori • Prodotti fusi possono impiegare mesi, anni per raffreddarsi

7.3.1. Incenerimento

È il processo più usato per la distruzione dei contaminanti organici, consiste nel riscaldare il materiale in presenza di Ossigeno per bruciare o ossidare la sostanza organica, è indispensabile quindi un sistema di controllo dei gas esausti. L'applicazione di questa tecnologia a materiali umidi come i sedimenti è poco comune, tutte le tracce d'acqua devono infatti essere rimosse prima di far bruciare i solidi, questo comporta elevati consumi energetici che si traducono in costi assai elevati.

L'incenerimento non determina la rimozione dei metalli pesanti, al contrario spesso ne incrementa la lisciviabilità attraverso processi ossidativi, tale fenomeno può considerarsi vantaggioso solo nel caso che le ceneri prodotte vengano opportunamente trattate con un sistema di estrazione dei metalli.

Le tecnologie di Incenerimento possono essere suddivise in due categorie: convenzionali e innovative. Le prime (forni a letto rotante, a letto fluido,...) riscaldano il materiale in alimentazione a 650-980°C e prevedono una camera di post-combustione per la completa distruzione dei composti volatili; il prodotto finale sono le ceneri secche. L'incenerimento innovativo, progettato appositamente per materiali tossici e pericolosi, lavora a temperature più alte, presentando quindi

costi più elevati, e generalmente raggiunge maggiori efficienze di distruzione e rimozione; i residui del processo sono loppa densa e solidi vetrificati che hanno il vantaggio di non essere lisciviabili.



Inceneritore a forno rotante: è costituito da una camera di combustione primaria, da un cilindro rotante rivestito di materiale refrattario, da una post-combustione e da un'unità di controllo delle emissioni. Nella camera di combustione primaria si raggiungono temperature di 650°-980°, con tempi di ritenzione da 15 minuti ad alcune ore; nella camera secondaria si hanno temperature attorno ai 1300° con tempi di residenza di due secondi.



Fig.1 : Inceneritore a forno rotante

Inceneritore a letto fluido: consiste in una camera cilindrica verticale rivestita di materiale refrattario, contenente inerti granulari (sabbia) in un apposito piatto metallico. L'aria di combustione è introdotta dal fondo dell'inceneritore facendo sì che il letto di sabbia sia fluidizzato, le temperature raggiunte sono nel range 760-870 °C. I gas esausti e i composti volatili passano attraverso una camera di combustione secondaria, in cui permangono per due secondi.



Fig.2 : Inceneritore a letto fluido

Inceneritore ad infrarossi: è costituito da una camera di combustione primaria ad infrarossi, da una camera di post-combustione alimentata a propano, da un sistema per il controllo delle emissioni e da un'unità di monitoraggio e gestione. Le temperature raggiungono valori di 1010 °C, con tempi di residenza di 10-180 minuti, nella prima camera, e di 1200-1300 °C nella seconda.

7.3.2. Pirolisi

A differenza dell'Incenerimento, la Pirolisi consiste nel riscaldare il materiale in assenza di Ossigeno: si ha una camera di combustione, una camera di post-combustione ed un dispositivo di controllo. Le elevate temperature, comprese tra 540 e 760 °C, determinano la decomposizione di molecole grandi e complesse in altre più semplici; i gas prodotti sono convogliati nella camera di post-combustione a 1200 °C.



Fig.3 : Impianto di pirolisi

7.3.3. Ossidazione ad alta pressione

Questa categoria comprende due trattamenti: l'ossidazione ad aria umida e l'ossidazione in acqua supercritica; entrambi i processi sfruttano la combinazione di elevata temperatura e pressione per rompere i composti organici. L'ossidazione ad aria umida può operare a pressioni pari ad un decimo di quelle raggiungibili per l'ossidazione in acqua supercritica. La prima tecnologia è in grado di degradare idrocarburi (compresi i PAH), alcuni pesticidi, composti fenolici, cianuri ed altri composti organici, mentre la distruzione dei composti organici alogenati (come ad esempio i PCB) risulta scarsa; per migliorare l'efficienza del processo si può ricorrere all'uso di catalizzatori.

Il processo di ossidazione in acqua supercritica è una tecnologia abbastanza recente, le cui applicazioni sono limitate a scala di laboratorio e pilota e testimoniano la distruzione completa dei PCB e di altri composti stabili.



Fig.4 : Impianto di ossidazione ad alta pressione

7.3.4. Vetrificazione

La vetrificazione è una tecnologia emergente che impiega l'elettricità per riscaldare il materiale, distruggere i composti organici ed immobilizzare i contaminanti inerti. Un'unità tipica consiste in una camera di reazione divisa in due sezioni: quella superiore introduce il materiale di alimentazione contenente gas e prodotti pirolitici, mentre quella inferiore contiene un doppio strato

di zona fusa per i metalli ed i componenti silicei. I contaminanti vengono vetrificati attraverso il passaggio di elevate correnti elettriche attraverso il materiale, gli elettrodi infatti sono inseriti nel materiale stesso con un rivestimento superficiale di grafite per aumentarne la conducibilità elettrica. Viene applicata una elevata corrente che determina un rapido riscaldamento del materiale e la fusione dei componenti silicei. Il prodotto finale è un solido di consistenza simile al vetro estremamente resistente alla lisciviazione. Sono necessarie temperature intorno ai 1600 °C.

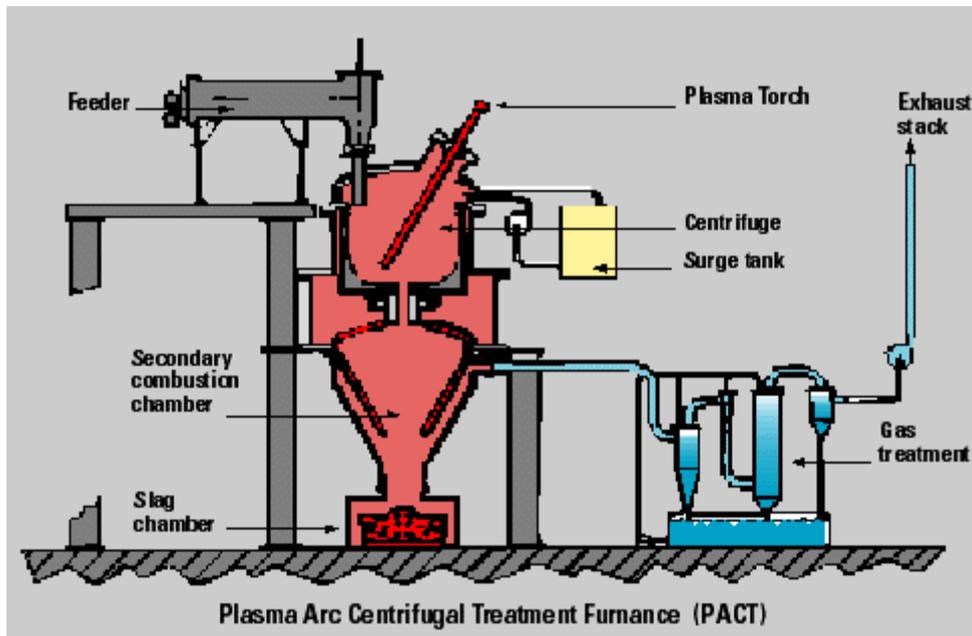
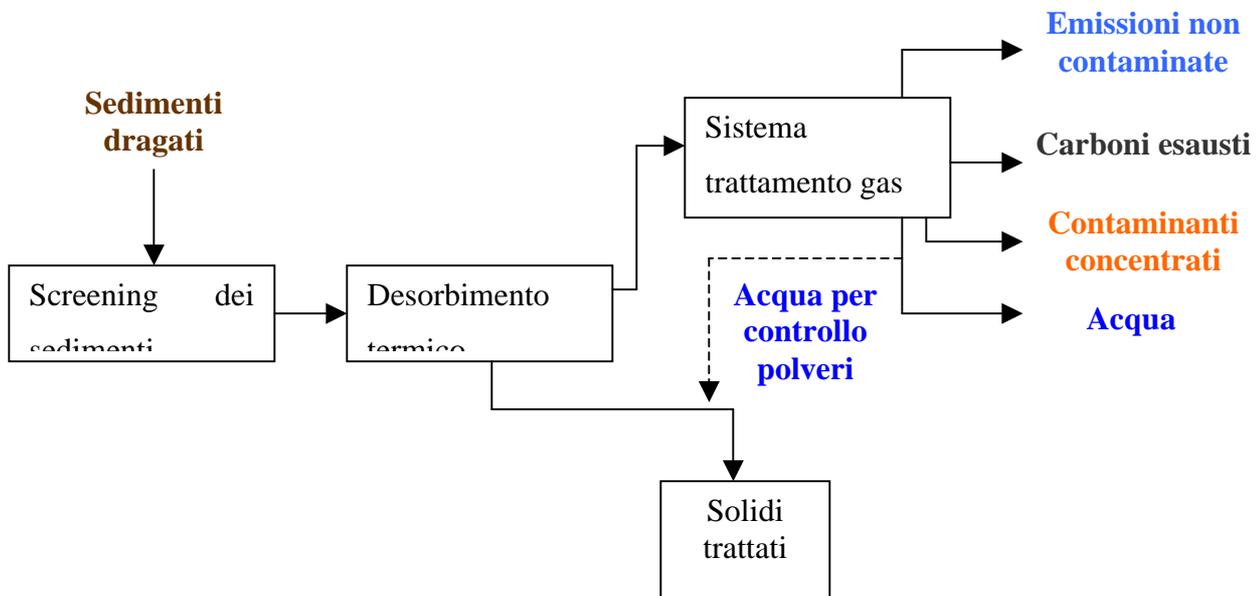


Fig.5 : Impianto di vetrificazione

7.4. Tecnologie di desorbimento termico

È un processo che separa fisicamente i composti volatili e semivolatili dai sedimenti, portandoli a temperature comprese tra 90° e 540°. L'acqua, i composti organici ed alcuni metalli volatili sono vaporizzati nel processo di riscaldamento e successivamente condensati e raccolti in forma liquida attraverso adsorbimento su carboni attivi e/o distrutti in camere di postcombustione. Durante la fase di riscaldamento è di norma mantenuta un'atmosfera inerte per minimizzare l'ossidazione dei composti organici, per evitare la formazione di sostanze come le diossine ed i furani. Queste tecnologie offrono diversi vantaggi rispetto ai processi di distruzione termica: minori richieste energetiche, minori emissioni tossiche, minori volume di emissioni gassose. Tra gli svantaggi c'è però la necessità di prevedere unità di trattamento dei composti organici volatilizzati.



I principali fattori che influiscono su di un processo di desorbimento termico sono:

- # *Tipo di sedimenti:* elevate concentrazioni di argilla o limo aumentano le emissioni di polveri dopo il processo. Le argille coesive possono formare aggregati che riducono l'efficacia del desorbimento dei contaminanti e possono formare incrostazioni che danneggiano i macchinari.
- # *Contenuto di solidi:* bassi contenuti di solidi aumentano l'energia necessaria per portare i sedimenti alle temperature per il desorbimento; il contenuto di solidi dovrebbe essere normalmente maggiore del 40%.
- # *Presenza di metalli volatili:* i metalli volatili, come il mercurio, volatilizzano durante il processo di desorbimento termico e devono quindi essere catturati da un sistema di controllo delle emissioni.
- # $5 < pH < 11$: effetti corrosivi sui macchinari del processo.
- # *Temperatura operativa:* i contaminanti con un più elevato punto di ebollizione richiedono processi in grado di raggiungere temperature più elevate.
- # *Grandezza delle particelle:* le particelle troppo grandi devono essere rimosse o frantumate prima dell'ingresso al processo (massima dimensione tollerata 5 cm).
- # *Infiammabilità dei contaminanti:* dovrebbe essere mantenuta un'atmosfera con carenza di ossigeno per evitare l'accensione dei composti volatili durante le operazioni di riscaldamento.

Di seguito sono riportate alcune tra le più importanti tecnologie di desorbimento termico su sedimenti contaminati.

Processore Termico ad elevata temperatura

Il processore termico ad elevata temperatura si avvale di un essiccatore, che è un convettore termico a vite, per riscaldare i sedimenti e convogliare fuori il vapore acqueo, i composti organici e altre sostanze volatili. Le viti del convettore sono riscaldate attraverso un amalgama di sali (miscuglio di sali, soprattutto nitrato di potassio) che circola attraverso le diverse componenti delle viti sesse, la massima temperatura raggiungibile è di 450°. Il movimento delle viti mescola i sedimenti, assicurando un buon trasferimento del calore, e li convoglia nell'essiccatore. I gas esausti sono controllati da cicloni, condensatori e carboni attivi. Questa tecnologia presenta un'efficacia variabile tra il 42% ed il 96%.



Fig.6: Processore Termico ad elevata temperatura

Sistema di trattamento termico a bassa temperatura

Il sistema di trattamento termico a bassa temperatura si avvale di essiccatori simili a quelli visti per il processore termico ad elevata temperatura, con la differenza però che il fluido riscaldante è un olio termico, scaldato in un'unità separata, che può raggiungere temperature di 350°, che consentono di portare i sedimenti fino a 290° (per la completa rimozione dei PCB sono necessarie temperature più elevate). I vapori esausti vengono fatti passare attraverso filtri o colonne a carboni attivi e richiedono un post-trattamento.

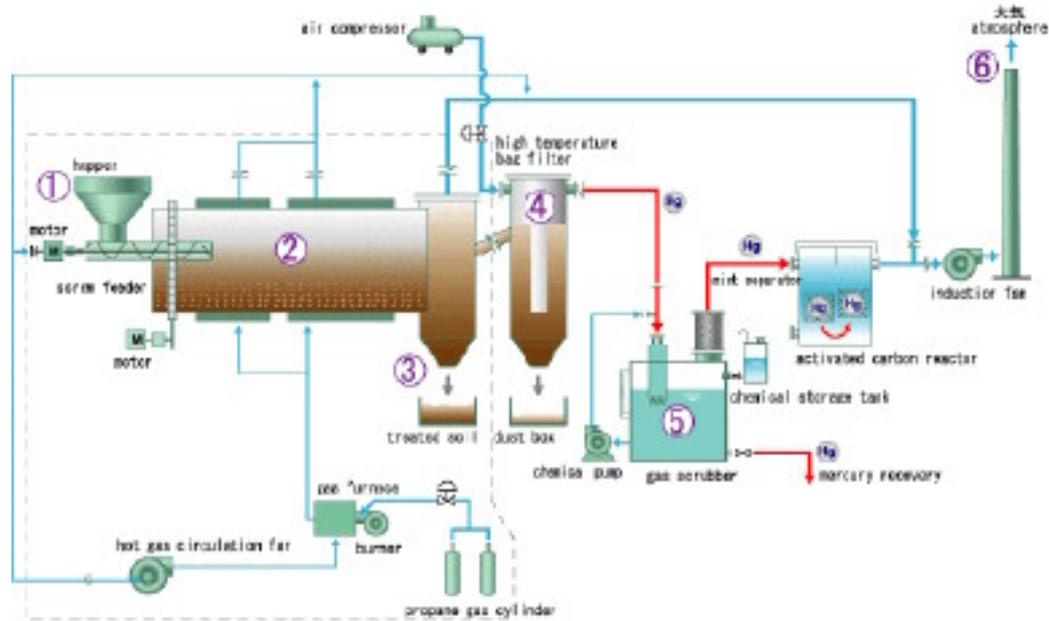


Fig.7 : Sistema di trattamento termico a bassa temperatura

- 1): sedimenti contaminati entrano nel sistema e vengono miscelati con appositi additivi;
- 2): sedimenti riscaldati a 300°C in forno rotante (Hg in essi contenuto vaporizza);
- 3): trattamento completato, sedimenti in uscita puliti;
- 4): rimozione delle ceneri dai gas esausti
- 5): rimozione del Hg vaporizzato con trattamenti termici in scrubber
- 6): emissione dei gas esausti puliti

Sistema X*TRAX

Il sistema di desorbimento termico X*TRAX utilizza un forno esterno per riscaldare i sedimenti a temperature comprese tra 90° e 480°. L'acqua ed i composti organici volatilizzati formati durante il processo sono trasportati ad un sistema di trattamento gas, in cui inizialmente filtri ad alta energia rimuovono le particelle di polveri ed il 10-30% dei composti organici; i gas sono quindi . Circa il 90-95% dei gas trattati è di nuovo riscaldato e riciclato nel forno, il restante 5-10% è fatto passare attraverso un filtro a carboni attivi e quindi rilasciato in atmosfera. E' opportuno prevedere un pre-trattamento di vagliatura o frantumazione per ridurre le dimensioni dei sedimenti in alimentazione (minori di 5 cm) ed un post-trattamento delle condense e dei carboni esausti. Sono state osservate efficienze di rimozione di circa il 99% per composti organici volatili, PCB e pesticidi.

Sistema DAVES (estrazione con desorbimento e vaporizzazione)

Questo processo impiega letti fluidi mantenuti a temperature di circa 160° e correnti d'aria calda a 540°-760° provenienti da una caldaia a gas. Quando il materiale entra nell'essiccatore,

l'acqua e i contaminanti sono rimossi dai sedimenti per contatto con l'aria calda; i gas esausti dall'essiccatore vengono opportunamente trattati per la rimozione del particolato, dell'acqua e dei composti organici.

Sistema ad aerazione termica a bassa temperatura

Il sistema si avvale di essiccatori rotanti che possono portare il materiale in alimentazione fino a temperature di 430°C. La corrente di gas proveniente dall'essiccatore subisce trattamenti per la rimozione del particolato, i composti organici sono distrutti in camere di post-combustione o filtrati in unità a carboni attivi. Il processo è particolarmente efficace per la rimozione di idrocarburi policiclici aromatici e di composti volatili.

Processore termico anaerobico

Questo sistema consta di quattro zone di processo: i sedimenti contaminati vengono alimentati in una zona di preriscaldamento, dove vengono mantenuti a temperature di 200°-340° e vapore e composti organici leggeri sono separati dai solidi. I solidi quindi sono inviati ad una zona a serpentina, a 480°-620°, dove vengono vaporizzati i composti organici pesanti e vengono scissi termicamente gli idrocarburi, con formazione di coke e gas a basso peso molecolare. I solidi pesanti (coke) passano quindi ad una zona di combustione (650°-790°) dove vengono combusti. La zona finale è una camera di refrigerazione per i gas esausti. I vapori organici sono raccolti per la rimozione del particolato e per l'adsorbimento su carboni attivi.

7.5. Tecnologie di immobilizzazione

L'immobilizzazione altera le caratteristiche fisico-chimiche dei sedimenti in modo da ridurre il potenziale di rilascio dei contaminanti che avviene soprattutto attraverso lisciviazione in acque di falda e/o in acque superficiali. Questi processi prendono il nome di Stabilizzazione/Solidificazione.

I principali fattori che influenzano l'efficacia del processo di stabilizzazione sono:

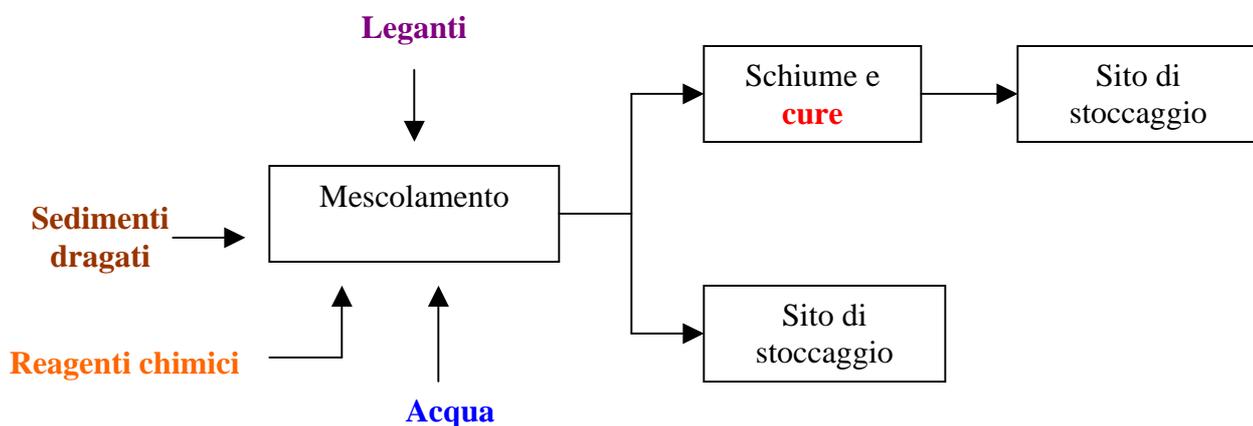
- # *Composti organici*: interferiscono con i legami del materiale contaminato.
- # *Oli e grassi*: interferiscono con l'idratazione del cemento, riducendone la forza ed interferendo con i legami tra le particelle di materiale.
- # *Cianuri*: interferiscono con i legami del materiale contaminato.
- # *Sali inorganici*: riducono la forza del solido prodotto e ne influenzano il grado di essiccamento.

- # *Grandezza delle particelle*: particelle piccole possono ricoprire quelle più grandi indebolendone i legami.
- # *Composti organici volatili*: possono produrre emissioni nocive per il riscaldamento dovuto alla reazione.
- # *Contenuto di solidi*: basso contenuto di solidi richiede maggiori quantità di reagenti.

La stabilizzazione fisica migliora le proprietà meccaniche dei sedimenti (la resistenza a compressione, la capacità portante, la resistenza all'uso e all'erosione, la permeabilità,...), formando un materiale solido che riduce l'accessibilità dei contaminanti all'acqua e intrappola o microincapsula i contaminanti solidi in una matrice stabile, spesso cementizia. Dato che molti contaminanti presenti nel materiale dragato sono saldamente legati al particolato, la stabilizzazione fisica è un importante meccanismo di immobilizzazione. Il processo di solidificazione può anche ridurre le perdite di contaminanti legando l'acqua libera presente nel materiale dragato in un solido idratato.

La stabilizzazione chimica consiste nell'alterazione della forma chimica dei contaminanti in modo da renderli resistenti alla lisciviazione da parte dell'acqua; la solubilità dei metalli è minimizzata attraverso il controllo del pH e dell'alcalinità, gli anioni, che sono più difficili da legare in composti insolubili, possono essere immobilizzati attraverso cattura o microincapsulamento, mentre la stabilizzazione chimica dei composti organici necessita ancora di ulteriori studi.

I leganti utilizzati per immobilizzare i contaminanti nei sedimenti sono: i cementi, le pozzolane ed i termoplastici; spesso vengono impiegati anche specifici reagenti per migliorare l'efficacia del processo, che può essere valutata solo con test di lisciviabilità in laboratorio.



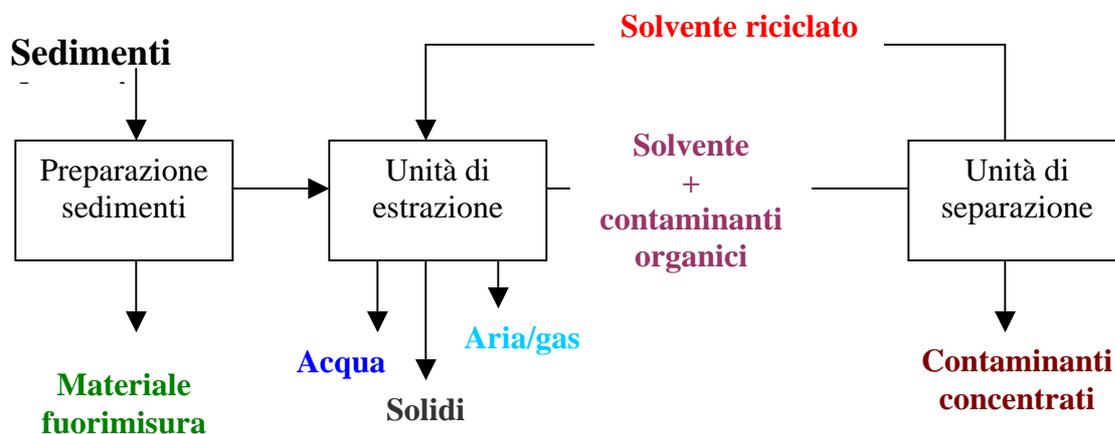
7.6. Tecnologie di estrazione

I processi di estrazione con solventi sono usati per separare i sedimenti contaminati in tre frazioni: particolato solido, acqua e composti organici concentrati. I contaminanti sono disciolti o separati fisicamente dal particolato solido usando un solvente che è miscelato minuziosamente con i sedimenti contaminati; molti processi estrattivi non distruggono o detossificano i contaminanti dalla massa dei sedimenti, ma si limitano a ridurre il volume di materiale contaminato che dovrà poi essere ulteriormente trattato e/o stoccato. E' possibile ridurre il volume di materiale contaminato fino a oltre 20 volte, secondo la concentrazione iniziale di contaminanti estraibili nel materiale in alimentazione, e dell'efficienza di separazione dei composti organici concentrati dal vapore e dall'acqua evaporata durante il processo. Un ulteriore vantaggio della riduzione del volume di materiale da trattare è che la maggior parte dei contaminanti vengono così trasferiti dalla fase solida a quella liquida, che risulta più facilmente trattabile.

La principale applicazione dell'estrazione con solventi è la rimozione dei contaminanti organici come PCB, composti organici volatili, solventi alogenati e idrocarburi del petrolio. Tale processo può essere impiegato anche nell'estrazione dei metalli e dei composti inorganici, ma queste applicazioni, che normalmente prevedono l'estrazione acida, risultano potenzialmente più costose di quelle che interessano i contaminanti organici. I solventi impiegati in queste tecnologie sono estremamente costosi ed è per questo che risulta di primaria importanza il loro recupero e reimpiego in altri processi estrattivi. Normalmente sono previsti diversi cicli in modo da ridurre la concentrazione dei contaminanti a valori che rientrino nei limiti di legge.

I principali pretrattamenti necessari prima di procedere con l'estrazione con solventi sono: grigliatura e/o riduzione dimensionale per eliminare le particelle grossolane dai sedimenti in alimentazione al processo (massima dimensione raccomandata= 0,5 cm). Un ampio range di contenuto di solidi è invece accettabile in alimentazione.

I processi estrattivi possono avvenire in batch o in continuo, i sedimenti ed i solventi vengono mescolati insieme in un estrattore, dal quale vengono allontanati i composti organici estratti che sono convogliati in un'unità di separazione in cui si separano i solventi e i contaminanti dall'acqua e poi i contaminanti dai solventi attraverso cambiamenti di temperatura e/o pressione o attraverso differenze di densità. I contaminanti organici concentrati sono di norma associati alla fase oleosa che viene rimossa nel separatore con dei post-trattamenti. I solventi vengono riciclati e rinviiati nell'estrattore per successivi cicli di estrazione.



I principali fattori che influenzano l'efficacia di un processo di estrazione con solventi sono:

- # *Grandezza delle particelle:* risulta più difficoltoso estrarre i contaminanti da materiale fine, d'altra parte però le particelle più grossolane potrebbero ostruire e danneggiare l'equipaggiamento del processo nonché interferire con il pompaggio dei sedimenti in forma di fango. Le dimensioni ammissibili dipendono dal tipo di trattamento, ma di norma i valori massimi sono 0,5-2,5 cm.
- # *Contenuto di solidi:* dipende molto dal processo considerato e dal solvente impiegato, la maggior parte richiede 20-60% in solidi.
- # *Caratteristiche dei solventi:* molti solventi organici sono volatili, e richiedono quindi un controllo delle emissioni; alcuni possono essere tossici per diversi organismi, richiedendo quindi un'accurata separazione del solvente dai sedimenti prima dello stoccaggio.
- # *pH:* dipende molto dal tipo di trattamento e dal solvente impiegato.
- # *Presenza di detersivi e/o emulsionanti:* influiscono negativamente sulla separazione oli/acqua, trattengono i contaminanti in competizione con i solventi e le schiume ostacolano la separazione e la sedimentazione.
- # *Metalli:* i metalli nei sedimenti a granulometria fine non sono facilmente estraibili attraverso trattamenti con solventi; i metalli legati organicamente possono essere estratti, ma divengono così una componente della miscela organica contaminata, provocando ulteriori limitazioni allo stoccaggio.
- # *Tipi di composti organici:* l'estrazione con solventi è meno efficace per composti organici ad elevato peso molecolare e per le sostanze molto idrofobiche data la loro forte affinità per le particelle fini.
- # *Reattività:* alcuni contaminanti risultano incompatibili con certi solventi, con i quali possono reagire negativamente. Ciò evidenzia la necessità di accurati test di laboratorio per individuare il solvente più adatto ad un particolare contaminante.

Di seguito sono brevemente illustrate le principali tecnologie di estrazione.

Processo B.E.S.T.

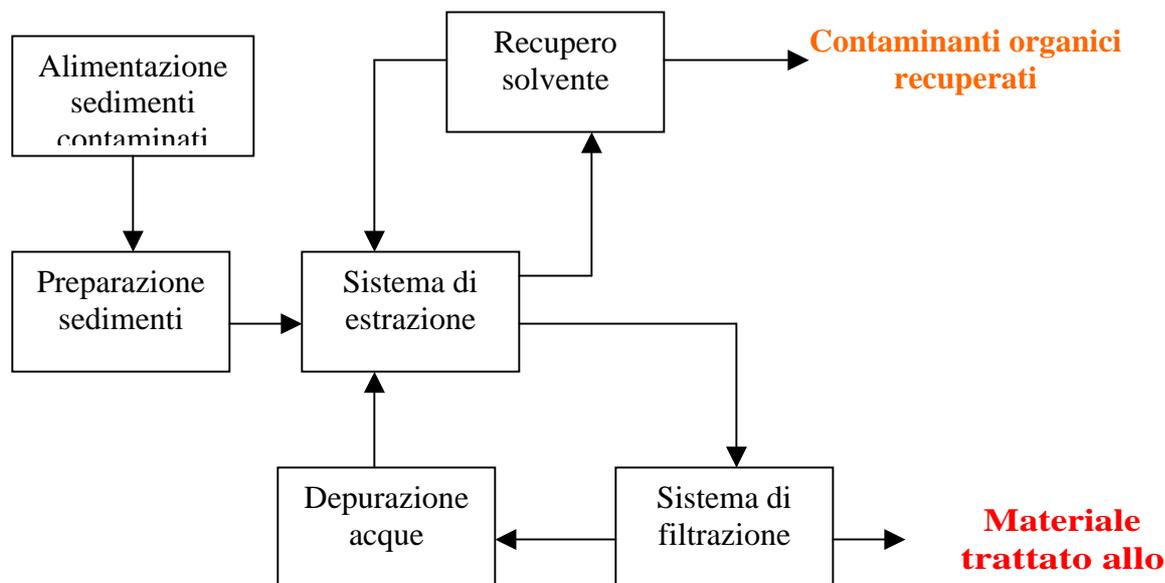
Il Basic Extractive Sludge Treatment Process impiega come solvente una combinazione di ammine terziarie (trietilammina) per separare dai sedimenti oli, grassi, PCB e idrocarburi policiclici aromatici. La chiave del successo di tale tecnologia è la miscibilità inversa della trietilammina: questa ammina per temperature inferiori a 15 °C è solubile in acqua, mentre non lo è a temperature superiori. Il processo avviene in due step: si ha prima un'estrazione a freddo, seguita da una a caldo. Inizialmente ai sedimenti opportunamente vagliati ($d < 0,5$ cm) viene aggiunta la trietilammina a temperatura inferiore a 4 °C e pH maggiore di 10: si ha così la formazione di una miscela non omogenea costituita da solidi liberi, oli solvatati, solvente e acqua (che vengono rimossi attraverso evaporazione e successiva condensazione). I solidi, separati per decantazione e centrifugazione, vengono inviati ad un essiccatore a vapore in cui viene aggiunta trietilammina a temperature più elevate (intorno ai 54 °C) in modo da rimuovere i contaminanti organici non estratti a freddo. I solidi rimasti nell'essiccatore contengono residui di trietilammina per eliminare i quali si procede a delle iniezioni di vapore che li volatilizzano. I prodotti del processo sono quindi: solidi, acqua oli concentrati contenenti i contaminanti organici.

La trietilammina viene recuperata e riutilizzata per successive estrazioni. Diversi studi pilota condotti sui sedimenti di alcuni fiumi americani (Grand Calumet, Buffalo, Saginaw,...) hanno evidenziato per questa tecnologia percentuali di rimozione estremamente elevate (95-99%) sia nei confronti dei PCB che degli idrocarburi policiclici aromatici. I costi stimati si aggirano intorno a 250 \$/tonnellata di sedimenti trattati.

Sistema d'estrazione CF

Questa tecnologia si avvale di gas liquefatti per estrarre dai sedimenti contaminanti organici volatili e semivolatili, PCB, idrocarburi policiclici aromatici e, pentaclorofenoli. I gas liquefatti sotto pressioni elevate presentano una bassa viscosità, bassa densità e bassa tensione superficiale che ne fanno degli ottimi solventi. Come è illustrato nello schema seguente, i sedimenti in alimentazione devono essere opportunamente vagliati in modo da rimuovere le particelle più grossolane e successivamente vengono inviati al trattamento in forma di fango in modo continuo. Normalmente come solvente viene impiegato propano che è miscelato ai sedimenti a temperatura ambiente, ma sotto pressioni molto elevate; i contaminanti organici vengono così estratti dai sedimenti, i vapori di solvente e contaminanti vengono rimossi. Il propano è separato dai contaminanti, riducendo la pressione e permettendogli di gassificare, a questo punto il gas viene

ricompresso e rinviato all'unità di estrazione per successivi trattamenti. Tre o più stadi di estrazione sono di norma necessari per ottenere percentuali di estrazione intorno al 90-98%.



Sistema d'estrazione Carter-Greenfield

Si tratta di un processo fisico che può essere adottato per separare dai sedimenti composti organici solubili negli oli. Il materiale in alimentazione viene miscelato con oli con punto di ebollizione attorno ai 204 °C, si aggiungono da 5 a 10 kg di olio per kg di sedimenti e si procede ad agitare il miscuglio (possono essere necessari tre o più stadi di estrazione), che viene poi trasferito in un essiccatore, in cui si allontana l'acqua. Gli oli sono separati dai solidi secchi prima attraverso centrifugazione e poi con processi di idroestrazione che usano azoto gassoso per strappare l'olio rimanente. I contaminanti vengono separati per distillazione dagli oli, che a questo punto sono riutilizzati per nuovi processi estrattivi.

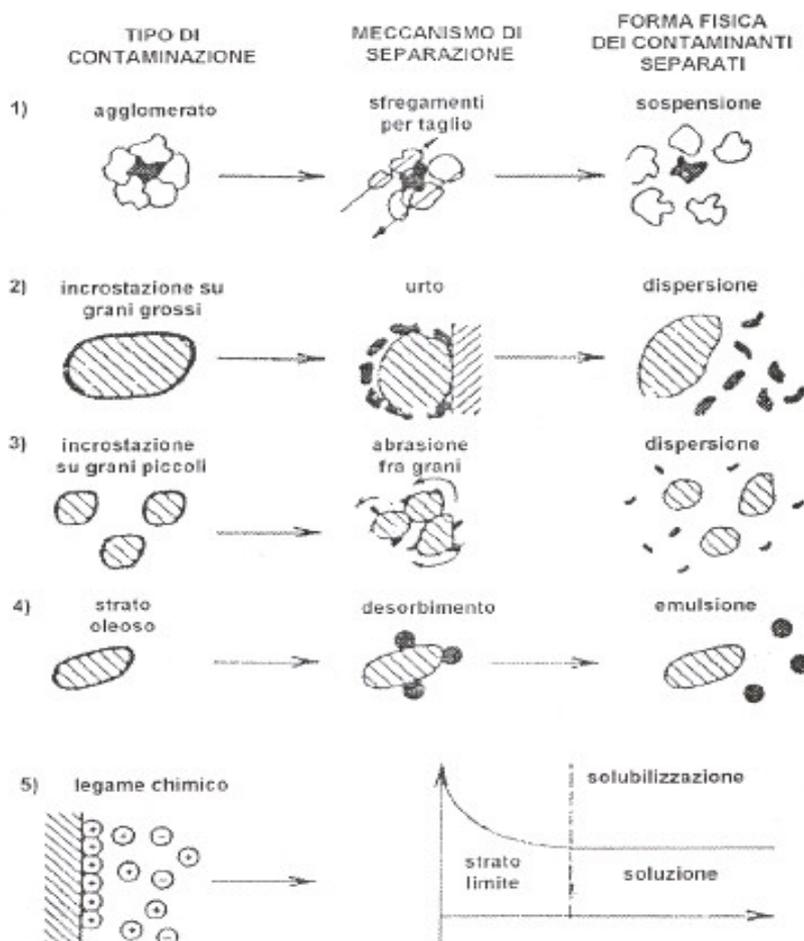
Per questo processo il contenuto di solidi non risulta vincolante, mentre lo è la dimensione dei sedimenti in alimentazione, che deve essere inferiore a 0,5 cm.

Soil washing

Tali tecnologie sono basate su processi il cui fine è l'allontanamento del contaminante dai sedimenti, utilizzando un mezzo di estrazione che, una volta esercitata la sua funzione chimico-fisica a contatto con la matrice contaminata, viene convogliato verso un sistema avente lo scopo di concentrare e/o trattare il contaminante e, possibilmente, recuperare il mezzo di estrazione per una successiva fase di rimozione del contaminante.

In generale il meccanismo di lavaggio non è basato esclusivamente sul passaggio in soluzione del contaminante una volta avvenuto il contatto con acqua o con un'apposita soluzione estraente, ma il contaminante può essere veicolato anche in forma dispersa o sotto forma di micelle

o adsorbito su particelle microniche e sub-microniche di sedimenti, infatti per la maggior parte dei contaminanti il 90% del carico inquinante è concentrato nella frazione granulometrica di dimensioni inferiori ai 2 mm. Nella fase di mobilizzazione dei contaminanti intervengono una serie di meccanismi fisici (azioni di attrito che favoriscono il distacco del contaminante dalla superficie delle particelle dei sedimenti) e chimico-fisici (desorbimento ottenuto utilizzando i tensioattivi o modificando le condizioni del pH; solubilizzazione impiegando agenti complessanti) come illustrato in figura.



Tale trattamento deve essere preceduto dalla separazione granulometrica dei sedimenti da trattare, poiché la maggior parte dei contaminanti si adsorbe preferenzialmente sui materiali a granulometria più fine, in particolare nella frazione minore di 2 mm, come argille e sostanze umiche, e dunque risulta più vantaggioso avviare al trattamento vero e proprio solo tale frazione.

Vediamo ora i principali stadi in cui si articola il Soil Washing:

1. *Scavo e Stoccaggio:* i sedimenti contaminati vengono escavati e trasportati in un'area di stoccaggio che può essere lontana dal sito in esame (*off site*) o sul sito stesso (*on site*).

2. *Separazione della frazione fine*: i sedimenti vengono sottoposti ad una serie di vagliature o di altri processi di separazione dimensionale per rimuovere inquinanti macroscopici ed isolare la frazione grossolana che è quella priva di contaminazione e che può essere ricollocata in situ o impiegata per altri usi, senza ulteriori trattamenti.
3. *Lavaggio*: la frazione fine viene introdotta nella sezione di lavaggio dove viene trattata con la soluzione estraente in un reattore batch. Dopo tale lavaggio la soluzione estraente viene rimossa, eventualmente ricircolata e trattata per separare i contaminanti dalla fase liquida e così rigenerarla; i sedimenti sono risciacquato con acqua distillata.
4. *Trattamento delle acque*: i solidi vengono separati dalle acque mediante sedimentatori e presse a nastro. Le acque vengono poi trattate con modificatori del pH, flocculanti e processi di filtrazione. Ci si avvale quindi di tutti quei trattamenti normalmente utilizzati nella depurazione delle acque reflue di origine industriale; generalmente si tratta di trattamenti a ciclo chiuso che permettono il riutilizzo delle acque di processo.
5. *Trattamento dell' aria*: durante il processo ed in particolare nella fase di separazione, può verificarsi un elevato arricchimento dell'aria di polveri e di composti volatili eventualmente presenti nel terreno. Ciò rende necessario il trattamento delle emissioni prima del rilascio in atmosfera, trattamento che può essere condotto con biofiltri, filtri a carbone attivo, torri di lavaggio e con sistemi di depolverizzazione a secco.
6. *Analisi dei Sedimenti*: dopo aver fatto depositare le particelle più pesanti, si procede all'analisi dei sedimenti trattati per determinare la concentrazione residua dei contaminanti.

Alla luce delle caratteristiche di un trattamento di washing, le informazioni che vengono considerate fondamentali per valutarne l'applicabilità sono: la distribuzione granulometrica, il tipo di sedimenti, le sue caratteristiche di scavabilità e facilità di movimentazione, la tessitura, il contenuto di acqua e di sostanza organica, il pH, la capacità di scambio cationico e quella tampone. Dall'analisi di tali informazioni è possibile stabilire se un sito è idoneo ad un trattamento di washing; fattori limitanti sono:

- l'abbondante presenza di frazioni argillose e umiche,
- la presenza di più tipologie di inquinanti che renderebbe difficoltosa l'identificazione dell'agente estraente ottimale e potrebbe portare a problematiche interazioni dell'estraente con alcuni contaminanti;
- la presenza di contaminazioni non recenti che potrebbero determinare inquinamento degli strati più profondi dei sedimenti e un perpetrato assorbimento da parte degli apparati radicali delle piante acquatiche e degli organismi bentonici;
- difficoltà nel depurare la soluzione estraente (nel demobilizzare i contaminanti).

Questo tipo di trattamento risulta affidabile quindi soprattutto per sedimenti caratterizzati da un contenuto del 50-70% in sabbia; se il contenuto di fini (limi e argille, in generale particelle di dimensioni inferiori a 63-74 μm) è pari al 30-50 % il trattamento di washing è comunque applicabile, ma potrebbe non essere economicamente conveniente.

Passiamo ora ad illustrare le diverse soluzioni di lavaggio che possono essere impiegate nel Soil Washing.

- **Acqua fredda o calda:** solo la frazione dei contaminanti facilmente solubili viene disciolta in acqua. L'impiego di acqua moderatamente calda (circa 50°) determina l'incremento della solubilità dei contaminanti liquidi in fase libera; l'effetto della temperatura è quello di ridurre la viscosità, aumentandone così la mobilità e la solubilità in acqua.
- **Acqua con Tensioattivi:** i tensioattivi sono ioni o molecole caratterizzati dall'avere una parte idrofobica (coda) e l'altra idrofilica (testa). La parte idrofobica è in genere costituita da catene organiche contenenti non meno di 12 atomi di carbonio. La parte idrofilica può essere ionica (COO^- , SO_4^{2-} , ...) o non ionica ($-\text{NH}_2$, ...). I tensioattivi tendono a concentrarsi all'interfaccia aria-acqua con la sola parte idrofilica che viene idratata; all'aumentare della concentrazione e superato un dato valore critico, i tensioattivi tendono a ridurre ulteriormente il contatto tra le code idrofobiche e l'acqua: si formano così le cosiddette micelle all'interno delle quali si dispongono per l'appunto le code, mentre le teste idratate si dispongono all'esterno, formando una superficie all'incirca sferica.

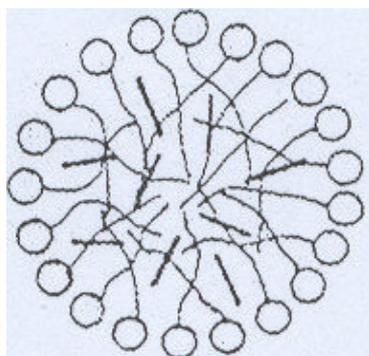


Fig.8 : Struttura di un tensioattivo

La concentrazione critica al di sopra della quale si formano le micelle dipende dal tipo di tensioattivo, dal fatto che sia ionico o meno e dalla presenza in acqua di sali. Le soluzioni di acqua e tensioattivi nelle quali la concentrazione di questi è superiore a quella

critica sono caratterizzate da una considerevole fase non polare costituita dall'interno delle micelle stesse, che è in grado di dissolvere composti poco solubili in acqua come PCB, solventi organici, pesticidi,...

- **Soluzioni Acide:** tale agente estraente è usato soprattutto per contaminazioni da metalli pesanti, che sono generalmente presenti sotto forma di adsorbiti idrati e di precipitati (idrossidi, solfuri, carbonati, ...). In presenza di frazioni organiche o argillose i metalli possono legarsi elettrostaticamente a tali matrici, oltre che chimicamente; una quota parte, generalmente trascurabile, si trova disciolta all'equilibrio nell'acqua interstiziale. L'utilizzo di soluzioni acide di HCl, CaCl₂, CH₃COOH, H₂SO₄ e HNO₃ consente di mobilizzare i metalli grazie alla risolubilizzazione dei precipitati (idrossidi, carbonati, ossidi, solfuri) ed alla limitazione del fenomeno di adsorbimento (pH fortemente acidi). La concentrazione degli acidi nella soluzione di lavaggio dipende dalle caratteristiche della matrice solida. Lo svantaggio nell'utilizzo di queste soluzioni è la loro forte aggressività chimica nei confronti della matrice solida, che, a pH minore di 2, viene disgregata con conseguente solubilizzazione nelle acque di lavaggio degli elementi maggiori in essa contenuti (Si, Al, Fe) che dovranno essere abbattuti in fase di trattamento di quest'ultime. Rilevante è anche l'effetto corrosivo degli acidi sui macchinari utilizzati durante il processo.
- **Soluzioni Alcaline:** soluzioni di NaOH o di Na₂CO₃ possono essere usate su terreni a matrice argillosa nei quali l'elevata densità di carica superficiale contribuisce a trattenere contaminanti quali soprattutto i cianuri; l'incremento del pH favorisce la mobilizzazione del contaminante.
- **Solventi Organici:** l'utilizzo di etanolo, alcol isopropilico e acetone è uno strumento importante per la bonifica di siti contaminati da sostanze poco solubili in acqua e resistenti alla dispersione come gli idrocarburi policiclici aromatici. E' preferibile che i solventi siano solubili in acqua per non dover ricorrere ad una fase preliminare di essiccazione dei sedimenti; la necessità di post-trattare i sedimenti ed i costi elevati dei reagenti sono uno svantaggio notevole di tali soluzioni estraenti.
- **Agenti Chelanti:** lo ione metallico in fase acquosa può associarsi a ioni o molecole di vario genere, si determina così la complessazione del metallo. I più stabili composti che possono formarsi sono i chelati, in cui lo ione metallico è legato chimicamente ad almeno due siti del chelante, si forma così una struttura ad anello caratterizzata da grande stabilità. Sul processo di chelazione torneremo in seguito per descriverlo più nel dettaglio. Alcuni agenti chelanti sono inorganici, come ad esempio i fosfati, la maggior parte però sono organici e solubili in acqua: EDTA, Acido Citrico, acidi organici,....I composti chelati non precipitano, rimanendo

in soluzione e gli ioni metallici possono essere liberati solo grazie all'azione di ossidanti molto forti, ad alta temperatura od in condizioni di pH molto alto.

A seconda quindi del tipo di sedimento e soprattutto del tipo di contaminante da trattare si sceglie la soluzione di lavaggio più idonea al caso in esame.

Vediamo ora i principali e più frequenti svantaggi di tale tecnologia di bonifica. Di norma i sedimenti presentano un elevato contenuto di limo, argilla e/o sostanze umiche che determinano basse efficienze di rimozione; la disomogenea concentrazione dei contaminanti nei sedimenti e la presenza di una miscela di contaminanti, condizioni assai frequenti nei sedimenti portuali, limitano la percentuale di rimozione del processo. C'è da osservare che i contaminanti idrofobi sono difficilmente separabili dalle particelle dei sedimenti, e che i solventi ed i tensioattivi impiegati non sono facilmente recuperabili.

Ultimo problema è quello dei residui del processo che sono di varia natura; la frazione fine contaminata va o ulteriormente trattata o conferita in apposite discariche, le acque di lavaggio che devono subire processi di neutralizzazione o di assorbimento su carboni attivi, di flocculazione, di scambio ionico, di sedimentazione e di ispessimento. Bisogna poi trattare i fanghi di processo, nonché l'aria arricchita di contaminanti volatili e vapori.

7.7. Tecnologie di trattamento chimico

Questi processi sono caratterizzati dall'aggiunta di reagenti chimici ai sedimenti con lo scopo di distruggere i contaminanti in essi presenti. Come abbiamo avuto modo di illustrare nei paragrafi precedenti, anche l'immobilizzazione, le tecnologie di estrazione e quelle termiche prevedono l'impiego di sostanze chimiche, che però avevano soprattutto lo scopo di cambiare la fase dei contaminanti, facilitandone la rimozione. I trattamenti chimici possono distruggere completamente i contaminanti, possono alterarne la forma in modo da renderli disponibili per ulteriori trattamenti, o possono essere impiegati per ottimizzare le condizioni operative di un altro processo. I sedimenti così trattati possono essere stoccati permanentemente in discarica o in un CDF o possono essere usati per reimpieghi utili, secondo le concentrazioni residue di contaminanti e di sostanze chimiche in essi presenti. In seguito verranno presentate le più comuni tecnologie di trattamento chimico dei sedimenti contaminati.

Processo di Chelazione

La chelazione non è altro che un particolare tipo di reazione di complessazione, cioè di una reazione in cui uno ione o una molecola con un atomo contenente una coppia di elettroni spaiata, o con un atomo sufficientemente elettronegativo, si sostituisce ad una molecola di solvente coordinata ad uno ione metallico in soluzione, con formazione di una specie complessa. Un agente chelante è quindi un legante polidentato che può formare, mediante il processo di chelazione appunto, diversi gruppi coordinati con uno ione metallico, dando luogo così ad una struttura ciclica che avvolge come una tenaglia il metallo, da qui il nome “chelante” che deriva dal greco “chela” cioè pinza.

Di solito si formano una serie di complessi successivi, caratterizzati ciascuno dalla relativa costante di equilibrio, si hanno così diverse costanti parziali, che però hanno valori poco diversi tra di loro.

I leganti che formano complessi attraverso un solo atomo donatore prendono il nome di leganti monodentati, un esempio dei quali è l'atomo di azoto dell'ammoniaca. Se in una molecola sono presenti più atomi donatori contemporaneamente, la reazione di complessazione procede secondo un unico stadio e si forma un complesso che può dar luogo alle già citate strutture ad anello particolarmente stabili. A seconda del numero di coordinazione, cioè del numero di atomi donatori nella molecola, si parla di leganti bidentati, tridentati, e in genere, polidentati (posso avere da due a dodici punti di attacco chelante-metallo). Il legame che si forma tra agente chelante e ione metallico è di tipo covalente, non dà quindi luogo a dissociazione.

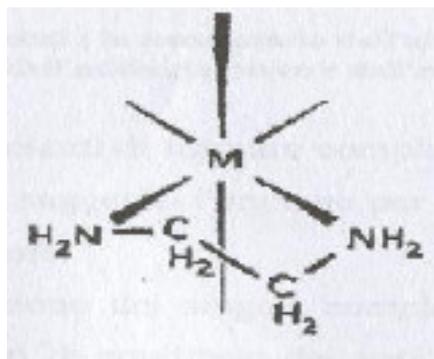


Fig.9 : Struttura di EDTA

Quando la quantità totale di metalli pesanti supera la solubilità dei loro idrossidi, carbonati e/o idrossicarbonati corrispondenti ad un dato valore del pH, i metalli precipitano come solidi, rimanendo intrappolati nel suolo o nei sedimenti. Inoltre il suolo è ricco di costituenti minerali ed umici che contengono gruppi idrossilici e carbossilici, le cui caratteristiche acido-base contribuiscono alla formazione sulla superficie del suolo, di gruppi elettricamente carichi importanti nella ritenzione di ioni metallici e complessi.

Il pH della soluzione, influenzando le reazioni d'equilibrio acido-base dei gruppi superficiali, influenza anche la ritenzione dei metalli attraverso adsorbimento e complessazione; l'entità di tale influenza dipende dal pH_{zpc} , cioè dal pH del punto di carica zero. Se il pH della soluzione è maggiore del pH_{zpc} la superficie delle particelle di suolo tenderà ad avere un maggior numero di siti negativi e i cationi quindi tenderanno ad essere maggiormente adsorbiti attraverso reazioni di scambio cationico.

Per essere adatti all'estrazione dei metalli pesanti dal suolo, gli agenti chelanti devono soddisfare i seguenti criteri:

1. Gli agenti chelanti, con o senza il metallo chelato, devono essere compatibili con le schiume del soil washing e non devono mostrare effetti negativi sulla loro stabilità;
2. I leganti devono mostrare una spiccata preferenza nel complessare i metalli pesanti e di transizione e non i cationi sferici come Ca e Mg. La relativa grandezza della costante d'equilibrio della complessazione verso i metalli pesanti è un indicatore di ciò.
3. I leganti che contengono zolfo e azoto come donatori di atomi sono generalmente da preferirsi per la loro maggiore selettività nei confronti dei metalli d'interesse, che sono metalli di transizione (ad esempio Cu, Ni) e cationi di tipo B (Zn, Cd, Pb, Hg).
4. I leganti multidentati sono caratterizzati da siti di coordinazione multipli che li rendono capaci di formare più complessi stabili con i metalli, essi sono per questo da preferirsi rispetto ai monodentati.

La selettività degli agenti chelanti nei confronti dei metalli pesanti può essere qualitativamente valutata sulla base del Grado di Selettività:

$$SR = ML_{tot} / CdL_{tot} \quad \text{o} \quad SR = ML_{tot} / CuL_{tot}$$

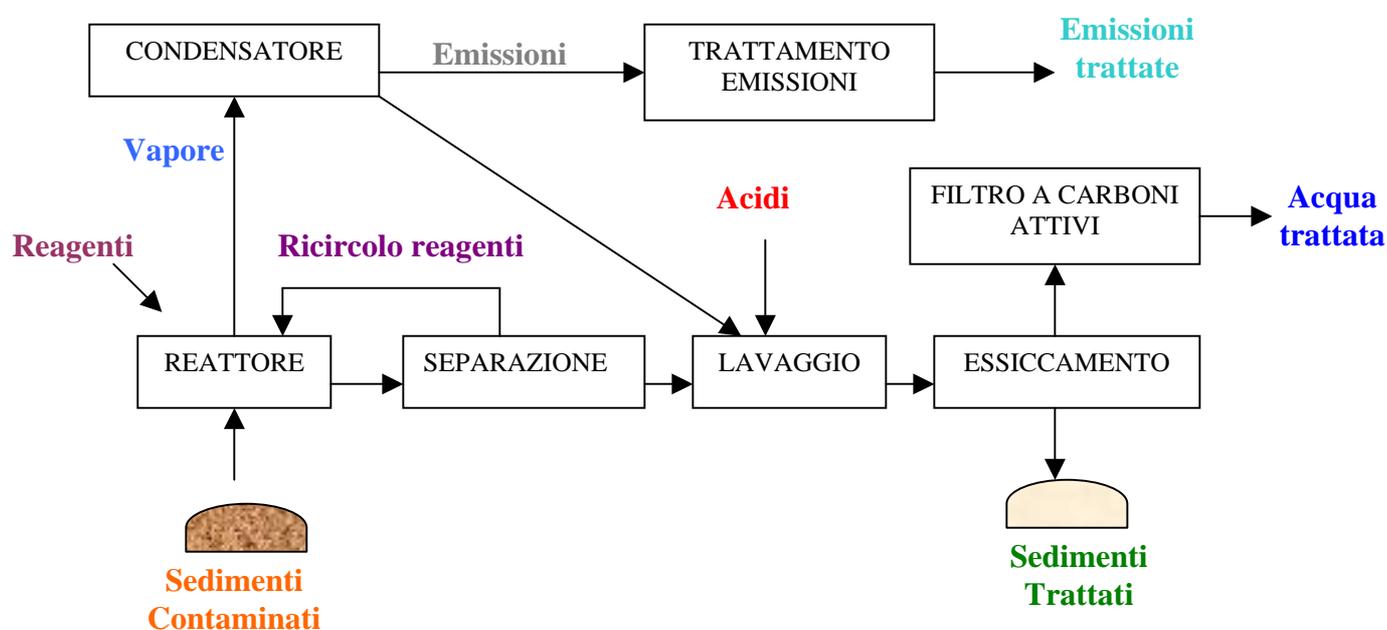
Definito come il rapporto tra la solubilità dei metalli pesanti nella loro totalità e quella di alcuni cationi, Cd e Cu nel caso in esame. Un alto Grado di Selettività per i metalli pesanti indica una forte preferenza da parte dei chelanti per questi ultimi.

La letteratura scientifica è ricca di studi improntati sulla rimozione di contaminanti inorganici di vario genere attraverso l'impiego di diversi agenti chelanti, i principali sono: acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), acido citrico, acido nitrilotriacetico (NTA), acido gluconico, acido fosforico, acido ossalacetico.

Processo di Declorazione

Tale processo rimuove le molecole di Cloro da contaminanti come i PCB, le diossine e i pentaclorofenoli attraverso l'aggiunta di reagenti in condizioni alcaline e ad elevate temperature: i prodotti di reazione così ottenuti sono molto meno tossici dei contaminanti di partenza.

Normalmente i reagenti chimici vengono miscelati ai sedimenti a temperature comprese tra 110 °C e 340 °C, il miscuglio viene tenuto in agitazione per alcune ore, nella quali si ha il rilascio dei contaminanti volatili e semivolatili, che vengono fatti condensare e poi trattati in un sistema a carboni attivi. Il materiale trattato viene opportunamente lavato per eliminare le tracce dei reagenti e infine, prima dello stoccaggio, è essiccato; a volte è necessario anche un aggiustamento del pH. Questa tecnologia produce reflui acquosi che vanno opportunamente trattati, risulta evidente che più basso è il contenuto di solidi dell'alimentazione, maggiore sarà il volume di acque reflue da trattare. Uno dei processi più usati è il trattamento di dealogenazione chimica con APEG per la rimozione dei composti alogenati aromatici (PCB, alogenati, pesticidi). L'idrossido di potassio è di norma usato con il glicol etilene (PEG) con cui forma un polymeric alkoxide (KPEG); a volte può essere previsto anche l'impiego di dimetilsolfuro (DMSO) per accelerare la cinetica della reazione. I prodotti di tale tecnologia sono un glycol ether e/o un composto idrossilato ed un sale di metallo alcalino solubile in acqua. Lo schema del processo è di seguito illustrato.



Un altro processo impiegato soprattutto per la rimozione dei composti alogenati in fase liquida (PCB) è quello che utilizza il KGME, che è un particolare reagente attivo nella reazione di dechlorinazione.

Per quanto riguarda la dechlorinazione catalizzata invece, l'aggiunta di reagenti chimici è associata ad elevate temperature, il meccanismo è simile a quello di una reazione di idrogenazione. La fonte di idrogeno è costituita da un olio ad elevato punto di ebollizione e da un catalizzatore, che quando vengono portati a temperature attorno ai 300°C, liberano atomi d'idrogeno molto reattivi,

che rimuovono i quei composti chimici che rendono tossici i sedimenti. Questo processo è applicabile sia a matrici solide che liquide, non necessita di temperature o pressioni molto elevate, né di reagenti particolarmente costosi.

La detossificazione ad ultrasuoni utilizza un solvente aprotico, altri reagenti ed radiazioni ad ultrasuoni, che hanno lo scopo di fornire calore alla reazione; la dechlorinazione dei PCB si ha probabilmente per una reazione di sostituzione nucleofila.

Processo di Ossidazione

Queste tecnologie prevedono l'uso di additivi chimici per trasformare, degradare o immobilizzare contaminanti organici; i reagenti più usati, singolarmente o in combinazione con raggi ultravioletti, sono l'ozono, il perossido d'idrogeno, il per ozono (combinazione di ozono e perossido d'idrogeno), il permanganato di potassio, il nitrato di calcio e l'ossigeno. L'ossidazione, per definizione, consiste nell'aggiunta di ossigeno o nella perdita di elettroni da parte di un composto; l'ossidazione è usata per trasformare o per scindere un composto in altri meno tossici, mobili e biologicamente disponibili. Un adeguato controllo del pH, della temperatura e del tempo di contatto è fondamentale per prevenire la formazione, per ossidazione incompleta, di composti intermedi pericolosi, come i tialometani.

Processi ossidativi vengono comunemente impiegati per il trattamento delle ammine, dei fenoli, dei clorofenoli, dei cianuri, dei composti alifatici alogenati, dei mercaptani e di alcuni pesticidi. L'ossidazione è un non selettiva, quindi tutti i materiali ossidabili chimicamente risultano in competizione tra loro. Alcuni composti, come i PCB e le diossine, che non reagiscono con l'ozono da solo, richiedono l'uso di raggi ultravioletti, che però riescono a penetrare con difficoltà nei sedimenti (sono più adatti per contaminanti in fase acquosa).

Trattamenti chimico-biologici

Questo tipo di processo combina l'ossidazione chimica ed i trattamenti biologici con lo scopo di migliorare l'efficienza della biodegradazione. Il processo fornisce ossigeno per uso biologico, per l'ossidazione dei contaminanti organici e per l'alterazione della matrice dei sedimenti, si hanno così prodotti chimici intermedi che risultano sia più biodegradabili che maggiormente biodisponibili; questo è un grande vantaggio per le contaminazioni ad elevata concentrazione che possono risultare tossiche per i microrganismi.

7.8. Tecnologie di Bioremediation

La bioremediation è un trattamento nel quale processi biologici sono utilizzati per degradare o trasformare i contaminanti in forme non tossiche o in ogni caso meno tossiche di quelle di partenza. La degradazione di sostanze naturali nei suoli e nei sedimenti fornisce il cibo necessario allo sviluppo della popolazione microbica in tali mezzi, le tecnologie di Bioremediation sfruttano questi processi naturali per incrementare la produzione enzimatica e la crescita microbica, necessarie per convertire i contaminanti in prodotti finali non tossici. La struttura chimico-fisica dei composti organici influenza l'abilità dei microrganismi ad utilizzarli come fonte di cibo.

Compound class	Example	
Straight-chain hydrocarbon compounds	$ \begin{array}{cccccccc} H & H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & & & & \\ H & H & H & H & H & H & H & H \end{array} $ <p>Octane</p>	<p>High potential</p>
Aromatic compounds	$ \begin{array}{c} \text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad // \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{CH} \\ \end{array} $ <p>Benzene</p>	
Chlorinated straight-chain compounds	$ \begin{array}{c} H \quad \quad Cl \\ \backslash \quad / \\ C = C \\ / \quad \backslash \\ Cl \quad \quad Cl \end{array} $ <p>Trichloroethylene (TCE)</p>	
Chlorinated aromatic compounds	$ \begin{array}{c} X \quad X \quad X \quad X \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ X \quad X \quad X \quad X \\ X = H \text{ or } Cl \end{array} $ <p>Polychlorinated biphenyl (PCB)</p>	

Fig.10 : Potenziale di Biodegradazione di composti organici

Molti dei contaminanti ambientali più persistenti, come i PCB e gli idrocarburi policiclici aromatici, risultano persistenti alla degradazione microbica dato che:

- Molti composti risultano tossici per i microrganismi;
- I microrganismi presentano maggiore affinità per altre sostanze;

- Spesso i microrganismi presentano la mancanza della capacità genetica di usare tali contaminanti come fonte di carbonio e di energia;
- Condizioni ambientali sfavorevoli impediscono la diffusione di alcune specie microbiche.

L'alterazione delle condizioni ambientali può spesso stimolare lo sviluppo delle famiglie microbiche in grado di degradare i composti organici, ciò avviene attraverso aggiustamenti della concentrazione dei composti, del pH, della concentrazione di ossigeno e della temperatura, attraverso l'aggiunta di nutrienti o di popolazioni microbiche già acclimatate.

La biodegradazione di specie refrattarie è un processo abbastanza diffuso in natura, ma esso si compie nell'arco di molti anni, risulta indispensabile quindi accelerarlo per avere tecnologie di bonifica applicabili ed efficienti.

Questo tipo di trattamento potrebbe essere applicato anche *in situ*, anche se, data la complessità dell'ecosistema sedimento-acqua, le difficoltà nel controllare i processi fisici, chimici e biologici nei sedimenti e la necessità d'aggiustamenti delle condizioni ambientali nei vari stadi del processo, ne limitano fortemente l'effettiva applicabilità *in situ*.

La biodegradazione può avvenire sia per via aerobica che per via anaerobica. La respirazione aerobica è un processo metabolico con produzione di energia in cui l'accettore terminale di elettroni è l'ossigeno molecolare (affinché la reazione avvenga deve essere presente ossigeno libero), ed i prodotti finali risultano CO₂ e acqua. La respirazione anaerobica è un processo metabolico con produzione di energia in cui l'accettore terminale di elettroni è un solfato, un nitrato, la CO₂, i tipici prodotti finali sono il metano, i solfuri e gli acidi organici. I processi aerobici generalmente procedono più velocemente e danno luogo ad un'ossidazione più completa rispetto a quelli anaerobici. Alcuni composti (PCB più clorinati) però possono essere degradati solo da microrganismi anaerobici.

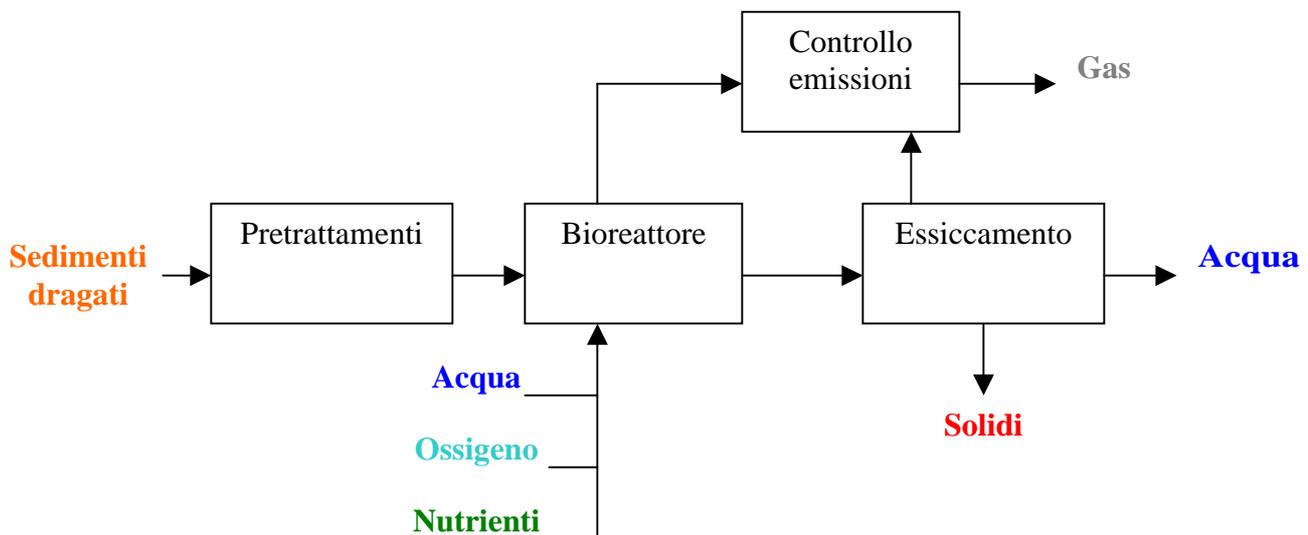
Uno dei principali vantaggi della Bioremediation è che le caratteristiche fisiche e chimiche di base dei sedimenti trattati sono del tutto analoghe a quelle dei sedimenti in alimentazione, consentendo un'ampia gamma di possibilità di reimpiego per il materiale trattato.

Reattori Bioslurry

Si tratta di una tecnologia ancora in fase di studio, della quale si hanno numerose applicazioni pilota, ma solo poche installazioni vere e proprie. I materiali a granulometria fine sono i più adatti per questi trattamenti, dato che possono facilmente essere mantenuti in sospensione; infatti in un reattore bioslurry la fanghiglia sedimento-acqua (contenuto di solidi 15-40%) è continuamente miscelata con opportuni nutrienti sotto condizioni controllate. Il trattamento aerobico è il più impiegato, esso prevede l'insufflazione di aria o di altre fonti di ossigeno, possono

ottenersi però anche condizioni anaerobiche o una successione di stadi aerobici e anaerobici, a seconda del tipo di processo.

Viene di norma prevista un'unità di controllo delle emissioni dato che molti contaminanti volatilizzano durante la fase di miscelazione e/o di aerazione. Lo schema seguente riassume le principali unità di un trattamento bioslurry.



Normalmente si tratta di sistemi che lavorano in batch, con tempi di residenza di 2-12 settimane, al termine delle quali i solidi vengono separati dall'acqua e stoccati.

Landfarming

Consiste in unità di trattamento confinate (costruzioni, serbatoi, ...) in cui i sedimenti, miscelati con opportuni ammendanti, vengono collocati. La chiusura di tali unità protegge il materiale dalle precipitazioni e dai cambiamenti di temperatura, consente il controllo dell'umidità e consente di controllare le emissioni di sostanze volatili. Lo strato di sedimenti trattato ogni volta è di circa 15-20 cm e la sua regolare coltivazione, l'aggiunta di nutrienti ed in alcuni casi inoculi di batteri, sono pratiche normalmente richieste per ottimizzare le condizioni per una rapida biodegradazione.

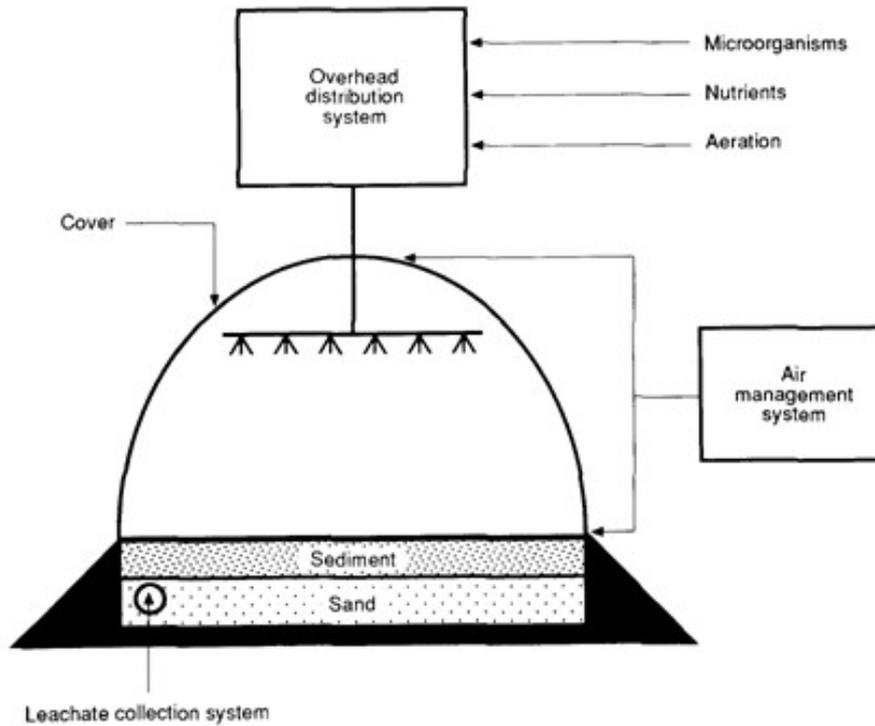


Fig.11 : Schema di un'unità di landfarming

Compostaggio

Materiale come trucioli di legno, cortecce, paglia, ...vengono aggiunti ai sedimenti per assorbirne l'umidità, aumentarne la porosità e per fornire una fonte di carbonio degradabile. Acqua, ossigeno e nutrienti sono necessari per facilitare la crescita batterica. Le tecniche di compostaggio normalmente impiegate sono i cumuli statici aereati,, cumuli rivoltati e reattori chiusi. Quando la volatilizzazione dei contaminanti risulta pericolosa si provvede a chiudere l'aia di compostaggio o ad aspirare l'aria dai cumuli in maturazione. L'uso del compostaggio nel trattamento dei sedimenti ne aumenta la permeabilità e consente un più efficace trasferimento dell'ossigeno e dei nutrienti ai microrganismi.

Bioremediation in CDF

Le vasche di colmata (o CDF) possono essere impiegate come unità di trattamento per la biodegradazione dei sedimenti, ciò è possibile anche se, la grandezza del CDF e la profondità dei sedimenti (1,5-5 m), possono impedire un buon controllo delle condizioni del processo. L'ossigeno, i nutrienti e gli altri additivi vengono introdotti nel CDF proprio come se si trattasse di un reattore biologico, in esso avviene la degradazione dei contaminanti organici; ciò costituisce una valida alternativa al solo stoccaggio in una normale vasca di colmata.

7.9. Phytoremediation

La fitodepurazione consiste nell'uso delle piante per rimuovere, contenere o rendere innocui contaminanti ambientali. Tale definizione si applica a tutti i processi biologici, chimici e fisici che sono influenzati dalle piante e che contribuiscono alla bonifica e al recupero di ambienti o matrici contaminati. Nel campo della bonifica dei siti contaminati, le piante possono essere utilizzate sia per mineralizzare ed immobilizzare composti organici tossici nella zona radicale, che accumulare e concentrare metalli ed altri composti inorganici estratti dal suolo nella porzione aerea. Tale tecnica risulta essere spesso più conveniente da un punto di vista economico e, soprattutto, di minore impatto ambientale.

La phytoremediation si basa in particolare su alcuni processi naturali:

- *Fitoestrazione*: piante ad elevata capacità di accumulo estraggono i contaminanti dal suolo e li concentrano nelle radici e nella porzione aerea, che può essere raccolta una volta raggiunta una condizione di equilibrio tra pianta e substrato esterno, in corrispondenza della quale cessa l'assorbimento;
- *Rizofiltrazione*: processo specifico per le acque con percolati; utilizza piante iperaccumulatrici ad apparato radicale particolarmente diffuso, in grado di assorbire e concentrare i metalli nelle radici, nonché di promuovere la precipitazione a seguito di processi di essudazione di fosfati;
- *Fitodegradazione*: consiste nella trasformazione di molecole organiche complesse in molecole semplici e nell'eventuale accumulo dei cataboliti non tossici nei tessuti vegetali;
- *Fitostabilizzazione*: produzione di composti chimici da parte della pianta, in grado di tollerare elevati livelli di metalli, che immobilizzano i contaminanti all'interfaccia radici-suolo
- *Fitostimolazione* o biodegradazione rizosferadipendente: consiste nello stimolo della degradazione microbica attraverso il rilascio di essudati carboniosi ed enzimi nella rizosfera;
- *Fitovolatilizzazione*: trasformazione di alcuni metalli e di alcune sostanze organiche contaminanti in forme chimiche volatili, che vengono quindi rilasciate in atmosfera.

La capacità delle piante usate nella fitoestrazione di iperaccumulare metalli sembra essere un acclimatemento ecofisiologico allo stress ed una delle manifestazioni di resistenza ai metalli. La pianta tal quale può arrivare a contenere il metallo fino a concentrazioni di alcune unità percentuali. La biomassa contaminata raccolta deve essere smaltita come rifiuto pericoloso o, se incenerita, può essere sfruttata per recuperare i metalli.

Sono state finora utilizzate diverse tipologie di piante nella fitoestrazione: specie arboree, alcune specie erbacee e coltivazioni specifiche.

La phytoremediation è stata finora applicata in studi di campo o di laboratorio su diversi tipi di contaminanti. metalli pesanti, radionuclidi, solventi clorurati, IPA, pesticidi, nutrienti, tensioattivi. Le migliori condizioni di applicabilità di tale tecnologia si hanno nel caso di contaminazione del suolo superficiale, nonché di poco lisciviabili e che non possono di conseguenza migrare verso altri comparti ambientali, quali le acque di falda. In particolare, tali trattamenti si applicano a siti con contaminazione di livello medio-basso estesa su vaste aree.

Tale tecnologia di bonifica è ancora a livello di ricerca e di limitati studi pilota e le attuali stime sui costi variano quindi fortemente. Nel valutare i costi non vanno trascurati quelli relativi al trattamento e allo smaltimento finale della biomassa generata, soprattutto nel caso di metalli tossici e radionuclidi.

CONCLUSIONI

Il lavoro svolto in questa tesi di stage ha evidenziato come il considerare i sedimenti normali rifiuti da conferire in discarica sia un'approssimazione estremamente grossolana, che non tiene conto della reale natura e delle potenzialità di riutilizzo dei sedimenti stessi. A tutt'oggi confrontarsi con il problema sedimenti si riduce nel dragaggio e nel conferimento in discarica controllata del materiale proveniente da aree portuali. Gli unici interventi italiani sono la realizzazione, nei porti di Livorno e di La Spezia, di grandi casse di colmata per il conferimento del materiale con concentrazioni di contaminanti ritenute "non pericolose", mentre il materiale maggiormente inquinato viene trasportato in discariche per rifiuti speciali. I CDF (Confined Disposal Facility), come il capping, non sono altro che interventi di confinamento del materiale, in realtà delle vere e proprie discariche che appartengono ad una mentalità di gestione del problema ormai superata.

E' importante inoltre che le operazioni di dragaggio siano condotte con le modalità e gli accorgimenti (barriere di contenimento) atti ad evitare la dispersione dei contaminanti e con il minimo impatto possibile sull'ambiente circostante.

I successi ottenuti in molti Paesi con diversi tipi di trattamento testimoniano la possibilità di gestire i sedimenti come una risorsa che, dopo opportuni interventi, può tornare a far parte dell'ecosistema d'origine o essere utilizzato per altri scopi (rinascimento spiagge, ammendanti, materiale da costruzione,...). Molte delle tecnologie di trattamento dei sedimenti sono mutate dal trattamento dei suoli contaminati, ad esse si apportano opportune modifiche per tener conto delle caratteristiche peculiari dei sedimenti (contenuto d'acqua elevato, massiccia presenza di sostanza organica,...). Particolare attenzione va attribuita ai trattamenti in situ che nel caso di sedimenti risultano molto spesso di fatto irrealizzabili, ciò è dovuto alla presenza della colonna d'acqua sovrastante, alle condizioni a contorno poco controllabili, al confinamento dell'area estremamente difficoltoso. Si ha un pericolo di migrazione dei contaminanti molto elevato, anche a causa delle correnti, che spesso scoraggia l'impiego di questo tipo di tecnologie.

Nelle ricerche degli ultimi anni le tecnologie più tradizionali come quelle di distruzione termica, di immobilizzazione e di estrazione, hanno lasciato il posto a trattamenti maggiormente "ecocompatibili" come la Bioremediation e la Phytoremediation che sono risultate particolarmente promettenti per alcuni contesti di bonifica.

In Italia a parte il caso del Tevere e del Cecina, che sono stati scelti dal Ministero dell'Ambiente come corpi idrici di riferimento, non esistono programmi di campionamento sistematici dei sedimenti fluviali e lacustri. Campagne di campionamento sono state realizzate sui

sedimenti di alcuni corsi d'acqua (Dora Riparea, Bormida, Tresa,...) particolarmente a rischio di inquinamento, riscontrando in effetti concentrazioni molto elevate per alcuni contaminanti (PCB, metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici,...). Non è possibile però fornire un giudizio di qualità oggettivo su tali campioni dal momento che non esistono né limiti di legge per i contaminanti nei sedimenti, né un campione di riferimento standard per questi ultimi. Bisogna comunque osservare che esistono delle difficoltà oggettive nel creare un campione di riferimento per il sedimento che sia rappresentativo a livello nazionale data l'estrema variabilità nelle sue origini, nella sua composizione granulometrica, nel contenuto di sostanza organica,... Sembrerebbe quindi più opportuno individuare dei bacini con caratteristiche geomorfologiche, idrodinamiche e sedimentarie simili in cui creare standard di riferimento interni.

D'altra parte la necessità di una Normativa in materia di sedimenti è ormai impellente. L'intervento legislativo oltre a fornire dei limiti specifici sul contenuto di contaminanti nei sedimenti, dovrebbe fornire anche indicazioni per una gestione integrata del problema. Un esempio di Normativa all'avanguardia è quello Olandese che oltre a scoraggiare il conferimento in discarica del materiale facilmente trattabile (con tasse ambientali ad hoc), incentiva con contributi pubblici la bonifica dei sedimenti ed infine promuove il reimpiego di questi ultimi per usi benefici. Prendendo spunto da tali lungimiranti esempi, nonché dalle numerose Convenzioni Internazionali in materia, è auspicabile nel nostro Paese la realizzazione di un intervento normativo che faccia ordine in una questione quanto mai confusa e intricata.

BIBLIOGRAFIA

- **Stum ,Morgan** “*Acquatic Chemistry*” Willey interscience 1996
- **Misiti** “*Fondamenti di ingegneria ambientale*” La Nuova Italia Scientifica , Roma 1994
- **Vismara** “*Ecologia Applicata*” HOEPLI , Milano 1992
- **Panizza** “*Elementi di Geomorfologia*” Pitagora editrice , Bologna 1973
- **Mackay** “*Multimedia environmental models: the fugacità approach*” Lewis Publishers , Chelsea Michigan 1991
- “*Remediation and Beneficial reuse of contaminated sediments*” The first International Conference on Remediation of Contaminated Sediments Venice , 10-12 Ottobre 2001 Battelle Press
- **Wang , Chen , Forsling** “*Modelling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model*“ ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY 31 , 1997
- **Cuypers , Grotenhuis , Joziase , Rulkenns** “*Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavability in soils and sediments*” ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY 34 , 2000
- **Johnson , Weber** “*Rapid prediction of long-term rates of contaminant desorption from soils and sediments*” ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY 35 , 2001
- **Cantwell , Burgess , Kester** “*Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension*” ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY 36 , 2002
- **Lin , Pedersen , Suffet** “*Influence of aeration on hydrofobic organic contaminant distribution and diffusive flux in estuarine sediments*“ ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY 37 , 2003
- **Lyytikainen , Hirva , Minkkinen , Hamalainen , Rantalainen , Mikkelson , Paasivirta , Kukkonen** “*Bioavability of sediment-associated PCDD/Fs and PCDEs : relative importance of contaminant and sediment characteristics and biological factors*” ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY 37 , 2003
- **Wang , Chen , Chen , Forsling** “*Surface properties of natural aquatic sediments*“ WATER RESOURCES RESEARCH 31 , 1997

-
- **Lau , Chu** “*The significance of sediment contamination in a costal wetland, Hong Kong, China*” WATER RESOURCES RESEARCH 34 , 2000
 - **Lau** “*The significance of temporal variability in sediment quality for contamination assessment in a costal wetland*” WATER RESOURCES RESEARCH 34 , 2000
 - **Argese , Ramieri , Bettiol , Pavoni , Chiozzotto , Sfriso** “*Pollutant exchange at the water/sediment interface in Venice canals*” WATER , AIR AND SOIL POLLUTION 99 , 1997
 - **Alcorlo , Diaz , Lacalle , Baltanàs , Florin , Guerrero , Montes** “*Sediment features, primary producers and food web structure in two shallow temporary lakes (Montenegros, Spain)*” WATER , AIR AND SOIL POLLUTION 99 , 1997
 - **Bordas , Bourg** “*A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediment to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load*” WATER , AIR AND SOIL POLLUTION 103 , 1998
 - **Nowack , Kari , Kruger** “*The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal–EDTA complexes*” WATER , AIR AND SOIL POLLUTION 125 , 2001
 - **Bordas , Bourg** “*Effect of Solid/Liquid ratio on the remobilisation of Cu, Pb, Cd, Zn from polluted river sediment*” WATER , AIR AND SOIL POLLUTION 128 , 2001
 - **Fischer , Bipp** “*Removal of heavy metals from soil components and soils by natural chelating agents*” WATER , AIR AND SOIL POLLUTION 138 , 2002
 - **Basheer , Obbard , Lee** “*Persistent organic pollutants in Singapore’s coastal marine environment: Part II, Sediments*” WATER , AIR AND SOIL POLLUTION 149 , 2003
 - **Sarda , Burton** “*Ammonia variation in sediments: spatial, temporal and Method-related effects*” ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY 14, 1995
 - **Stephens , Alloway , Parker , Carter , Hodson** “*Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation*” ENVIRONMENTAL POLLUTION 114 , 2001
 - **Allen** “*Beneficial use of dredged material from the firth of Clyde*” TERRA ET AQUA 61 , 1995

-
- **Burt , Fletcher** “*Dredged material disposal in the sea*“ TERRA ET AQUA 66 , 1997
 - **Kussmaul , Groengroeft , Koethe** “*Emissions of porewater compounds and gases from the subaquatic sediment disposal site “Rodewischhafen”, Hamburg Harbour*” TERRA ET AQUA 69 , 1997
 - **Sakamoto** “*Cement and soft mud mixing technique using compressed air-mixture pipeline: efficient solidification at a disposal site*” TERRA ET AQUA 73 , 1998
 - **Mieghem , Aerts , Thues , De Vlieger , Vandycke** “*Building on soft soil*” TERRA ET AQUA 75 , 1999
 - **Paipai** “*The need for harmonisation in European Practices on the disposal and reuse of dredged material* “ TERRA ET AQUA 75 , 1999
 - **Gentilomo** “*Mechanical treatment of dredged material. The Malcontenta plant in the Lagoon of Venice*” TERRA ET AQUA 76 , 1999
 - **Riddell** “*Dredging: opportunities and challenges for 2000 and beyond*” TERRA ET AQUA 78 , 2000
 - **Balchand , Rasheed** *Assessment of short term environmental impacts on dredging in a Tropical esuary*” TERRA ET AQUA 79 , 2000
 - **Pieters , Parys , Dumon , Speleers** “*Chemical monitoring of maintenance dredging operations at Zeebrugge*” TERRA ET AQUA 86 , 2002
 - **Paipai** “*Beneficial uses of dredged material: yesterday, today and tomorrow*” TERRA ET AQUA 92 , 2003
 - **Christennsen** “*Metals, acid-volatile sulfides, organics and particle distributions of contaminated sediments*” WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY 37 , 1998
 - **Abumaizar , Smith** “*Heavy metal contaminants removal by soil washing* “ JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS B70 , 1999
 - **Grcman , Velikonja-Bolta , Vodnik , Kos , Lestan** “*EDTA enhanced heavy metal phytoextraction : metal accumulation , leaching and toxicity* “ PLANT AND SOIL 235 , 2001
 - **Camiolo , Chiericato , Di Luise , Gambera** “*La tecnologia del soil washing : principi e impieghi* “ SITI CONTAMINATI 1 , 2001
 - **Grcman, Velikonja-Bolta, Kos & Lestan** “*EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity* “ PLANT AND SOIL 235 , 2001

- **Cesaro , Giordano , Stante , Pirozzi , Bortone** “*Primi risultati sulla trattabilità biologica di sedimenti marini della laguna di Venezia contaminati da IPA e olii minerali*” INGEGNERIA AMBIENTALE 9 , 2003
- **Andreottola , Bertanza , Collivignarelli** “*Tecnologie in situ: stabilizzazione/solidificazione e trattamenti termici*”
- **Renholds** “*In situ treatment of contaminated sediments*” National Network of Environmental Management Studies Fellow , 1998
- **White , Bolattino** “*Realizing remediation: a summary of contaminated sediment remediation activities in the great lakes basin*”
- Water quality – Sampling – Part 12: “*Guidance on sampling of bottom sediments*” International Standard ISO 5667-12
- **Andreottola , Bertanza , Collivignarelli** “*Tecnologie in situ: stabilizzazione/solidificazione e trattamenti termici*”

Siti internet :

- Ambiente Diritto <http://www.ambientediritto.it> (9/11/2003)
- APAT <http://www.sinanet.apat.it> (10/12/2003)
- Ministero dell’Ambiente <http://www.mambiente.it> (10/11/2003)
- Center for Public Environmental Oversight (CPEO) <http://www.cpeo.org> (10/10/2003)
- EPA <http://www.epa.gov> (19/12/2003)
- Science Server <http://periodici.caspur.it> (10/10/2003)
- ICRAM <http://www.icram.org> (10/11/2003)
- Istituto Superiore di Sanità <http://www.iss.it> (28/11/2003)
- Consiglio Nazionale delle ricerche <http://www.cnr.it> (18/12/2003)
- Gazzetta Ufficiale <http://www.gazzettaufficiale.it> (10/12/2003)
- Unione Europea <http://europa.eu.int/eur-lex/it/index.html> (10/12/2003)
- Federal Register <http://www.gpoaccess.gov/fr/index.html> (10/12/2003)
- International Association of Dredging Companies <http://www.iadc-dredging.com> (15/12/2003)
- World Health Organization <http://disei.who.int> (19/12/2003)
- European Sediment Research Network (Sednet) <http://www.sednet.org> (19/12/2003)