



Componente T3 - Sviluppo di strategie di gestione e trattamento dei sedimenti di dragaggio contaminati

**Prodotto T3.2.1 –
Report procedure gestione e trattamento sedimenti**

Acronimo del Progetto	GRRinPORT
Titolo del Progetto	Gestione sostenibile dei rifiuti e dei reflui nei porti
N. Convenzione	UniCa – Prot. N. 0082843 del 09/05/2018 – [Classif. III/19]
CUP	
Programma	INTERREG ITALIA-FRANCIA MARITTIMO 2014-2020
Asse prioritario	2
Obiettivo Specifico	6C2
Data avvio Progetto	01.04.2018
Durata	36 mesi
Prodotto No.	T 3.2.1
Nome del Documento	Report procedure gestione e trattamento sedimenti
Revisione/Approvazione del (data)	
Componente	
Data sottomissione prodotto da Progetto approvato	T3 - SVILUPPO DI STRATEGIE DI GESTIONE E TRATTAMENTO DEI SEDIMENTI DI DRAGAGGIO CONTAMINATI
Data sottomissione effettiva	
Autore Principale	Isabella Pecorini
Istituzione	Università di Pisa
E-mail	isabella.pecorini@unipi.it
Abstract	Il report contiene le caratteristiche quali-quantitative generali dei sedimenti di dragaggio ed elenca i casi di buona pratica e le eventuali criticità gestionali rilevati a livello europeo.
Keywords	Sedimenti di dragaggio, buone pratiche, trattamenti

Autori

Nome	Istituzione	Contatto
Isabella Pecorini	Università di Pisa	isabella.pecorini@unipi.it
Renato Iannelli	Università di Pisa	renato.iannelli@unipi.it
Alessio Ceccarini	Università di Pisa	alessio.ceccarini@unipi.it
Daniele Castagna	Università di Pisa	danicasta@hotmail.it
Fabiano Pilato	ISPRA	fabiano.pilato@isprambiente.it

Revisore

Nome	Istituzione	Contatto

Indice

Autori	2
Revisore	2
Indice	3
1 Premessa	5
2 Caratteristiche quali-quantitative generali dei sedimenti di dragaggio in Europa	6
2.1 Porti della Manica	6
2.1.1 Caratterizzazione sedimenti – Porti della Manica	6
2.2 Caratterizzazione sedimenti – Porto del Pireo	8
2.2.1 Gestione sedimenti – Porto del Pireo	10
2.3 Caratterizzazione sedimenti – Porto di Algeciras	10
2.3.1 Gestione sedimenti – Porto di Algeciras	13
2.4 Porto di Barcellona	13
2.4.1 Caratterizzazione sedimenti – Porto di Barcellona	14
2.4.2 Gestione sedimenti – Porto di Barcellona	17
2.5 I Porti in Normandia	17
2.5.1 Caratterizzazione sedimenti Normandia	17
2.6 Confronto fra le caratterizzazioni dei sedimenti prelevati dai porti Europei	22
3 Movimentazione dei sedimenti marini	27
3.1 Operazioni di dragaggio all'interno dei Sin	27
3.2 Dragaggio e tecnologie di trattamento di recupero e/o riutilizzo dei sedimenti marini	28
3.3 Sistemi di dragaggio	30
3.3.1 Draghe meccaniche	31
3.3.2 Draghe idrauliche	32
3.3.3 Draghe d'altro tipo	34
3.4 Dragaggio ambientale	35
3.4.1 Draghe meccaniche di tipo “ambientale”	35
3.4.2 Draghe idrauliche di tipo “ambientale”	37
3.5 Trattamento e decontaminazione per i sedimenti dragati	39
4 Soluzioni di decontaminazione	41

4.1	Pretrattamento	41
4.2	Trattamenti chimico-fisici	41
4.3	Trattamenti biologici.....	43
4.4	Trattamenti termici	45
4.5	Trattamenti elettrocinetici.....	45
4.5.1	Possibili utilizzi dei sedimenti di dragaggio contaminati.....	46
5	Decontaminazione elettrocinetica: basi teoriche e applicazioni.....	49
5.1	Teoria dei fenomeni elettrocinetici.....	49
5.2	Formazione e struttura del doppio strato elettrico	50
5.3	Decontaminazione elettrocinetica	54
5.4	Esempi di applicazioni di EK.....	57
5.4.1	Porto Marghera (Venezia).....	57
5.4.2	Spiaggia di Augusta (Sicilia)	59
5.4.3	Porto di Nam Hang (Corea del Sud)	61
5.4.4	Vasca di colmata del porto di Livorno (Toscana).....	62
6	Sintesi circa i casi di buona pratica.....	67
6.1	Tecniche di buona pratica.....	67
7	Bibliografia.....	71

1 Premessa

Il report contiene le caratteristiche quali-quantitative generali dei sedimenti di dragaggio ed elenca i casi di buona pratica e le eventuali criticità gestionali rilevati a livello europeo.

In questo studio è stato esaminato lo stato dei fondali marini riguardanti alcuni porti europei nell'intento tracciare un quadro generale che riporti le caratteristiche medie di un campione di sedimento. Un'intensa ricerca bibliografica ha consentito di raccogliere un certo numero di caratterizzazioni chimiche e fisiche che hanno permesso di evidenziare le proprietà medie dei sedimenti dragati. Tutte le realtà portuali trattate hanno caratteristiche simili sotto l'aspetto del traffico e delle attività marittime.

L'indagine mira ad individuare e inquadrare ogni singola realtà portuale trattata, in modo da evidenziare le metodologie di approccio alle caratterizzazioni dei sedimenti e al loro dragaggio e gestione. Essendo ad oggi ogni attività di gestione completamente autonoma e dipendente dal quadro normativo in vigore in ogni paese, si è cercato di individuare le modalità messe in atto in ogni contesto trattato, in modo da potervi attingere nel caso si tenti di individuare un diverso trattamento per future iniziative. In questo senso tra il materiale presente in letteratura sono stati identificati casi di buona pratica nella gestione dei sedimenti contaminati, che possono essere considerati un'indicazione per future applicazioni.

L'indagine ha permesso di individuare le varie metodologie utilizzate in interventi di risanamento fino alla media scala e ritenute efficaci per matrici solide costituite per lo più da materiale fino, contenenti idrocarburi policiclici aromatici e metalli pesanti. Non sono state considerate le numerose attività di laboratorio presenti in letteratura in quanto si ritiene che impianti in scala maggiore siano maggiormente rappresentativi dell'efficacia di un trattamento di bonifica.

2 Caratteristiche quali-quantitative generali dei sedimenti di dragaggio in Europa

Di seguito si riportano i risultati di una ricerca in letteratura scientifica circa la caratterizzazione di sedimenti provenienti da differenti porti in Europa, con lo scopo di identificare gli inquinanti prevalenti.

2.1 Porti della Manica

Il Canale della Manica è un canale naturale che divide la Gran Bretagna dal continente europeo (vedi figura 1). Questo tratto di mare notoriamente soggetto ad intenso traffico marittimo ospita varie realtà portuali, in cui sono stati eseguiti prelievi di sedimenti, analisi e caratterizzazioni in modo da chiarire lo stato dei fondali e capire come l'inquinamento può incidere sull'ambiente acquatico. I risultati permetteranno di conseguire una politica di sostenibilità di trattamento e riutilizzo dei sedimenti marini [1]. Nel prossimo paragrafo verranno riportati i risultati delle analisi e le informazioni derivanti dallo studio dei fondali di alcuni dei porti che si affacciano sul Canale, facenti parte sia della costa francese che inglese.



Figura 1: Canale della Manica

2.1.1 Caratterizzazione sedimenti – Porti della Manica

Il campionamento dei sedimenti è stato eseguito in nove località differenti (vedi figura 2). La modalità di prelievo è stata condizionata localmente dalla disponibilità di mezzi atti allo scopo. Nell'insieme sono stati utilizzati tre metodi: una benna, un tecnico subacqueo o una draga aspirante. I campionamenti sono stati eseguiti tra il 2010 e il 2011, la posizione è stata georeferenziata al momento, insieme alla profondità, che si assesta tra i 4 e gli 11 metri [1].

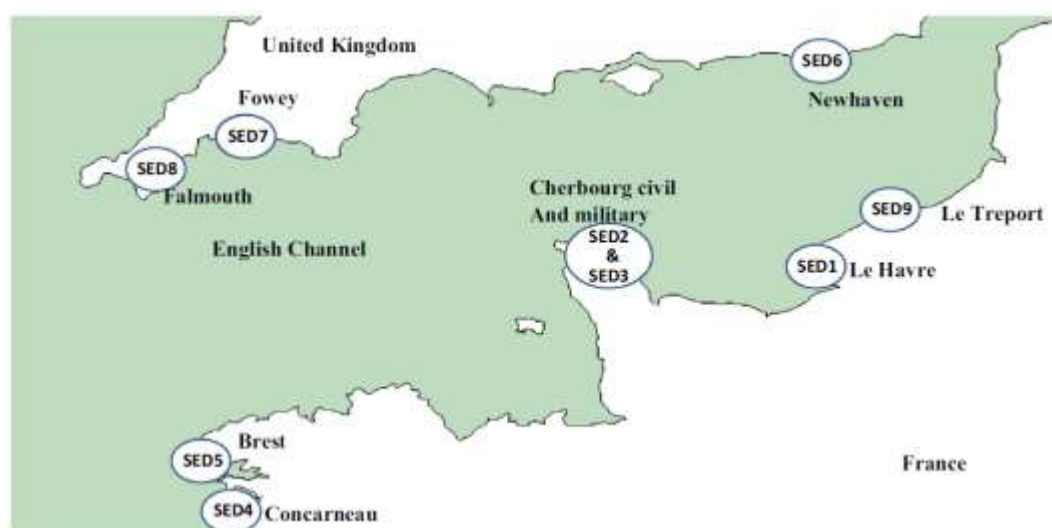


Figura 2: Stazioni di campionamento nel Canale della Manica

Le analisi sono state eseguite su campioni prima omogeneizzati, poi essiccati all'aria per quattro giorni e setacciati manualmente con setaccio in nylon avente maglie da 500µm. Si è poi passati alla caratterizzazione chimica che è stata possibile una volta eseguita la fusione alcalina per l'estrazione dell'Al e la digestione acida con microonde per l'estrazione degli altri metalli (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). Tutte le soluzioni di percolato sono state analizzate con ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) e i risultati sono stati espressi in media su cinque analisi [1]. Per ogni stazione di prelievo sono stati eseguiti tre campionamenti. In tabella 1 si possono osservare i risultati delle analisi di cui è stata eseguita la media e relativa deviazione standard.

		Le concentrazioni di As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn sono espresse in mg kg ⁻¹ , mentre quelle di Al e Si in g kg ⁻¹				
Località	Campionamento	Al	As	Cd	Cr	Cu
Port of Le Havre	Sed1	24,6 ±0.3	42 ±3	4,1 ±0.1	74 ±0.4	10,3 ±0.4
Port of Cherbourg civil ad military	Sed2	17 ±2	10 ±2	1,2 ±0.1	19 ±0.3	18,6 ±0.2
Port of Cherbourg civil ad military	Sed3	20 ±3	17 ±1	1,8 ±0.1	28 ±1	59 ±1
Port of Concarneau	Sed4	25 ±3	16,2 ±0.2	2,6 ±0.2	46 ±0.2	113 ±0.2
Port of Brest	Sed5	15 ±1	27 ±1	1,6 ±0.1	18 ±2	254 ±23
Port of Newhaven	Sed6	13 ±1	37 ±2	2,3 ±0.3	9 ±1	31 ±4
Port of Fowey	Sed7	21 ±1	6,5 ±0.2	2,2 ±0.1	17 ±1	15,3 ±0.5
Port of Falmouth	Sed8	15,4 ±0.8	21 ±1	3,9 ±0.1	38 ±1	101 ±2
Port of Le Treport	Sed9	20 ±1	6 ±3	1,5 ±0.2	27 ±1	54 ±2
CONCENTRAZIONI LIMITE E SOGLIA DI CONTAMINAZIONE	D.M. 173/2016	L1 [mg kg ⁻¹] s.s.	12	0,3	50	40
		L2 [mg kg ⁻¹] s.s.	20	0,8	150	52
	D.Lgs. 152/2006	A [mg kg ⁻¹] s.s.	20	2	150	120
		B [mg kg ⁻¹] s.s.	50	15	800	600
Località	Campionamento	Ni	Pb	Si	Zn	
Port of Le Havre	Sed1	27,1 ±0.3	37,2 ±0.2	114 ±18	194 ±0.4	
Port of Cherbourg civil ad military	Sed2	9,1 ±0.1	32 ±1	73 ±2	97 ±1	
Port of Cherbourg civil ad military	Sed3	14,1 ±0.5	263 ±6	160 ±21	316 ±9	
Port of Concarneau	Sed4	21 ±0.2	75,5 ±0.2	73 ±1	327 ±0.4	
Port of Brest	Sed5	9,6 ±0.5	57 ±5	60 ±7	241 ±21	
Port of Newhaven	Sed6	12 ±1	36 ±5	80 ±5	109 ±14	
Port of Fowey	Sed7	14 ±1	9 ±0.3	10 ±1	24 ±1	
Port of Falmouth	Sed8	23 ±1	39 ±1	37 ±2	123 ±4	
Port of Le Treport	Sed9	18 ±0	51 ±1	71 ±2	226 ±3	
CONCENTRAZIONI LIMITE E SOGLIA DI CONTAMINAZIONE	D.M. 173/2016	L1 [mg kg ⁻¹] s.s.	30	30		100
		L2 [mg kg ⁻¹] s.s.	75	70		150
	D.Lgs. 152/2006	A [mg kg ⁻¹] s.s.	120	100		150
		B [mg kg ⁻¹] s.s.	500	1000		1500

Tabella 1: Caratterizzazione chimica Porti della Manica

Per avere un immediato riscontro con la realtà del nostro Paese i valori sono stati confrontati con quelli relativi alle colonne A e B del D.Lgs. 152/2006 e con le colonne L1 e L2 del D.M. 173/2016. Si nota che le concentrazioni relative ai metalli As, Cd e Zn oltrepassano i livelli delle concentrazioni soglia di contaminazione previste della colonna A e quindi anche i limiti di concentrazione L1, mentre le concentrazioni elevate di Pb risultano localizzate per lo più a Port De Cherbourg, anche se comunque restano superiori ai valori delle concentrazioni limite previste dalla colonna L1 in quasi tutti i campioni analizzati. Per contro in nessun caso vengono superate le concentrazioni della colonna B con l'arsenico che in ogni caso presenta le concentrazioni maggiori.

2.2 Caratterizzazione sedimenti – Porto del Pireo

Il campionamento dei sedimenti è stato effettuato in nove stazioni presenti all'interno del porto del Pireo e nelle sue vicinanze. Stazioni che sono costantemente monitorate dall'Organizzazione del porto del Pireo, sia per il controllo della qualità dell'acqua che per il controllo della qualità dei sedimenti [2]. I campioni sono stati dapprima sottoposti ad una caratterizzazione visiva, dove ne è stato valutato il colore, la composizione, l'odore e la presenza di organismi marini; poi sono state collocati in contenitori plastici dotati di coperchio ermetico e trasportati in laboratorio per le successive analisi. La posizione dei prelievi è stata georeferenziata e ne è stata registrata la profondità grazie a misure con dispositivi sonar.

Il contenuto di umidità dei campioni era compreso tra il 33 e il 49% mentre il contenuto di solidi volatili (organici) era nell'intervallo di 2.7 – 16.7%. È inoltre stato osservato che i campioni aventi un contenuto organico maggiore presentavano anche un'alta percentuale di materiale fine, superiore al 73% (passante al setaccio con maglie da 74µm) e una maggiore concentrazione di contaminanti [2].

Tabella 2 Caratterizzazione sedimenti porto del Pireo

Campione	Solidi secchi totali [g/g campione]	Sostanze volatili [%]	Umidità [%]	Materiale fine <74 µm [%]
1	0,5101	12,03	49	81
2	0,5747	7,34	42,5	46
4	0,5812	8,07	41,9	38
5	0,583	7,02	41,7	-
7	0,5596	16,65	44	73
10	0,5244	8,31	47,6	-
13	0,614	3,06	38,6	-
45	0,5602	6,98	33,1	-
50	0,6715	2,73	32,9	-

Tabella 3 Caratterizzazione sedimenti porto del Pireo

				Concentrazioni espresse in mg Kg ⁻¹ di s.s.						
Stazione				Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd	Hg
1				359,8	264,3	504,3	84	92,4	<20	0,5
2				199,6	147,2	387,7	52	67,4	<20	0,48
4				196,4	206,5	273,8	46,1	57,4	<20	0,5
5				161,1	362,2	730,2	64,5	71,4	<20	0,75
7				257,5	1628,8	768,8	46,1	59	<20	10,2
10				291,7	724,8	827,9	61,1	74,7	<20	1,4
13				129,8	377,6	922,8	44	67,7	<20	0,3
45				58,3	135,8	815,2	136,4	107,8	<20	0,51
50				127,1	261,6	824	42,6	52,1	<20	0,07
target values				36	85	140	35	100	0,8	0,3
Intervention values				190	530	720	210	380	12	10
CONCENTRAZIONI LIMITE E SOGLIA DI CONTAMINAZIONE	D.M. 173/2016	L1	[mg kg ⁻¹] s.s.	40	30	100	30	50	0,3	0,3
		L2	[mg kg ⁻¹] s.s.	52	70	150	75	150	0,8	0,8
	D.lgs. 152/2006	A	[mg kg ⁻¹] s.s.	120	100	150	120	150	2	1
		B	[mg kg ⁻¹] s.s.	600	1000	1500	500	800	15	5

Osservando la tabella 2 si nota immediatamente che i sedimenti risultano fortemente contaminati da metalli pesanti, fatta eccezione per il cromo. I campioni 7 e 10 risultano essere i maggiormente inquinati in quanto tre elementi superano i livelli di intervento. Si fa inoltre presente come l'alta concentrazione di Zn sia imputabile alle operazioni di sabbatura degli scafi delle navi [2].

2.2.1 Gestione sedimenti – Porto del Pireo

La gestione dei sedimenti nel porto del Pireo prevede tre opzioni in base alla qualità del sedimento stesso. Vengono considerati i risultati di tre test di qualità per decidere se riimmettere in mare i sedimenti, mandarli in discarica oppure confinarli in appositi ambienti conterminati [2].

Il primo test prevede di effettuare la caratterizzazione chimica, ottenendo in questo modo le concentrazioni di metalli pesanti e le confronta con le concentrazioni limite proposte dal Ministero olandese “delle Abitazioni, della Pianificazione Territoriale e l'Ambiente” (VROM), oggi conosciuto come “Ministero delle Infrastrutture e della Gestione delle Risorse Idriche”. In base a tali valori limite è concessa la riimmissione in mare dei sedimenti oppure un riutilizzo virtuoso degli stessi, ma solo se i valori delle concentrazioni sono al di sotto dei valori Target. Se le concentrazioni di metalli pesanti sono tali da superare anche il livello di soglia di Intervento allora c'è il concreto rischio di tossicità, per cui si renderebbe necessario considerare uno smaltimento.

Gli ulteriori due test, quello di cessione e quello di tossicità, permettono di individuare la successiva fase di gestione più appropriata. Sono test che vengono riservati a quei campioni che presentano da subito una contaminazione più marcata in base ai livelli di concentrazione sopra menzionati. Il test di cessione mostra il livello di desorbimento dei metalli a contatto con l'acqua, mentre il test di tossicità valuta il rischio potenziale per l'ambiente marino [2].

L'opzione di gestione in discarica dei sedimenti viene presa in considerazione quando il test di cessione evidenzia il pericolo di tossicità nel surnatante. Il valori di concentrazione in questo caso vengono confrontati con quelli della direttiva 2003/33/CE, che permette di classificare il materiale come pericoloso, non pericoloso o inerte e può quindi essere inviato all'opportuna discarica.

Infine l'opzione di confinamento in appositi ambienti conterminati previsti nei pressi del porto viene considerata una volta preso visione dei risultati di tutti i test e si ritiene che non vi siano rischi per l'ambiente marino. In quanto ricordiamo che tali ambienti sono nei pressi della costa e sono comunque bacini confinati ma aperti ed è quindi concesso al surnatante di tracimare finendo in mare.

I valori limite trattati in termini di massima concentrazione di metalli in acqua salata sono quelli presenti nel US Environmental Protection Agency (EPA).

2.3 Caratterizzazione sedimenti – Porto di Algeciras

Il campionamento dei sedimenti è stato effettuato in cinque punti situati nella baia di Algeciras (A1-A5) ed uno lungo il litorale in una zona priva di inquinamento (R) per essere usato come campione di controllo. Ogni postazione di prelievo è stata georeferenziata ed è poi stato eseguito un doppio campionamento con benna Van Veen che ha permesso di prelevare i primi 5cm di fondale [3].



I campioni sono poi stati disposti in contenitori ermetici mantenuti ad una temperatura costante di 4°C e trasportati in laboratorio, dove sono stati suddivisi in due aliquote per effettuare la caratterizzazione fisica e quella chimica. La frazione destinata alla caratterizzazione fisica è stata lasciata al naturale, quella destinata alla caratterizzazione chimica è stata scaldata ad una temperatura di 60°C e poi setacciata (setaccio con maglie di 63µm) in vista di eseguire le analisi sulle concentrazioni dei metalli, sul contenuto di carbonio totale e i saggi di tossicità. L'estrazione dei metalli è stata effettuata con il trattamento in acqua regia come previsto dal Community Bureau of Reference (BCR) [4], mentre la frazione biodisponibile è stata valutata come frazione solubile in acido, sempre come previsto dal BCR .

La caratterizzazione fisica ha mostrato come i sedimenti di campionamento siano composti per lo più da sabbie di diverse dimensioni, infatti i campioni A1, A2, A4 e il campione di controllo R, sono risultati composti da sabbia fine, mentre il campione A3 da sabbia media ed infine il campione A5 da sabbia grossolana dovuta per lo più alla presenza di biodegriti come alghe calcaree e conchiglie [4].

La caratterizzazione chimica che può essere osservata in tabella 3 è stata effettuata eseguendo l'estrazione dei metalli sia in acqua regia che in acido.

Tabella 4: Caratterizzazione sedimenti – Porto di Algeciras

Limiti secondo Long at. al [10]		Limiti CEDEX [9] (Equivalente APAT - ARPA)		Concentrazioni limite e soglia di contaminazione			
				Tabella D.M. 173/2016		Tabella 1 D.Lgs. 152/2006	
				L1	L2	A	B
ERL	ERM	AL1	AL2	[mg kg ⁻¹] s.s.		[mg Kg ⁻¹] s.s.	
150	410	500	3000	100	150	150	1500
34	270	100	400	40	52	120	600
1.2	9.6	1.0	5.0	0,3	0,8	2	15
46.7	218	120	600	30	70	100	1000
–	–	–	–				
8.2	70	80	200	12	20	20	50
0.15	0.71	0.6	3.0	0,3	0,8	1	5
–	–	–	–				
20.9	51.6	100	400	30	75	120	500
81	370	200	1000	50	150	150	800
ERL	ERM	AL1	AL2				
150	410	500	3000	100	150	150	1500
34	270	100	400	40	52	120	600
1.2	9.6	1.0	5.0	0,3	0,8	2	15
46.7	218	120	600	30	70	100	1000
–	–	–	–				
–	–	–	–				
20.9	51.6	100	400	30	75	120	500
81	370	200	1000	50	150	150	800

Nome campionamento e concentrazioni espresse in [mg/Kg s.s]												Limiti secondo Long at. al [10]		Limiti CEDEX [9] (Equivalente APAT - ARPA)			
R	A1		A2		A3		A4		A5								
Estrazione in acqua regia														ERL	ERM	AL1	AL2
Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS				
Zn	38 ±0.6%	39 ±2.9%	154 ±1.6%	43 ±0.5%	51 ±4.4%	46 ±4.8%	150	410	500	3000							
Cu	5.6 ±5.7%	8.5 ±2.4%	54 ±0.7%	8.9 ±8.7%	11 ±3.2%	9.4 ±8.4%	34	270	100	400							
Cd	0.3 ±1.8%	0.4 ±13.4%	0.5 ±9.7%	0.4 ±12.4%	0.7 ±8.1%	0.4 ±14.8%	1.2	9.6	1.0	5.0							
Pb	6.1 ±8.7%	7.2 ±2.2%	23 ±9.7%	7.8 ±8.6%	16 ±6.8%	7.9 ±2.2%	46.7	218	120	600							
Fe	22 ±0.4%	21.4 ±4.5%	24.2 ±3.5%	21.7 ±2.5%	26.2 ±0.1%	22.5 ±1.4%	–	–	–	–							
As	3.7 ±8.7%	3.9 ±9.6%	7.8 ±4.6%	4.2 ±6.3%	4.3 ±4.1%	4.2 ±7.1%	8.2	70	80	200							
Hg	0.10 ±7.2%	0.12 ±11.0%	0.17 ±1.7%	0.13 ±6.0%	0.27 ±14.4%	0.14 ±8.4%	0.15	0.71	0.6	3.0							
Mn	410 ±0.7%	410 ±1.6%	460 ±4.8%	324 ±0.5%	368 ±3.1%	350 ±2.1%	–	–	–	–							
Ni	4.0 ±7.4%	19 ±6.4%	50 ±1.7%	20 ±7.6%	82 ±6.3%	50 ±8.5%	20.9	51.6	100	400							
Cr	14 ±4.5%	25 ±0.8%	95 ±4.3%	28 ±3.7%	134 ±4.5%	80 ±2.3%	81	370	200	1000							
Estrazione in acido														ERL	ERM	AL1	AL2
Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS	Misura	DS				
Zn	1.7 ±6.1%	2.5 ±2.0%	13 ±6.5%	3.1 ±3.9%	6.1 ±7.1%	3.6 ±9.9%	150	410	500	3000							
Cu	0.6 ±2.9%	1.2 ±10.7%	6.5 ±9.2%	1.2 ±8.7%	2.0 ±2.0%	1.4 ±9.6%	34	270	100	400							
Cd	0.03 ±3.8%	0.04 ±1.1%	0.06 ±1.2%	0.04 ±5.6%	0.11 ±9.9%	0.06 ±12.2%	1.2	9.6	1.0	5.0							
Pb	1.0 ±6.3%	1.4 ±13.7%	6.9 ±3.4%	0.7 ±2.2%	2.7 ±11.6%	1.0 ±3.3%	46.7	218	120	600							
Fe	264 ±3.5%	257 ±2.5%	436 ±4.5%	412 ±1.0%	550 ±0.5%	360 ±2.4%	–	–	–	–							
Mn	119 ±2.7%	119 ±1.9%	161 ±2.8%	94 ±0.7%	121 ±0.7%	109 ±0.5%	–	–	–	–							
Ni	0.44 ±2.4%	2.7 ±7.7%	9.0 ±1.1%	3.6 ±1.3%	17 ±3.6%	6.5 ±9.1%	20.9	51.6	100	400							
Cr	1.1 ±7.9%	2.5 ±6.7%	15 ±13.6%	2.7 ±0.1%	27 ±14.4%	10 ±10.5%	81	370	200	1000							
T.O.C [%]	1.2 ±4.7%	1.5 ±8.5%	5.0 ±2.8%	1.8 ±5.8%	4.0 ±8.7%	2.4 ±0.9%											

L'estrazione in acqua regia mostra che i campioni con la più alta concentrazione di metalli sono A2 (Cu, Zn, Pb, As e Mn) e A4 (Ni, Cr, Cd e Hg), il primo è localizzato nei pressi della città di Algeciras e del porto, mentre il secondo nella zona industriale. I campioni A1 e A3 invece mostrano concentrazioni di metalli minori. Il campione R utilizzato come controllo, prelevato in una zona di litorale ritenuta non inquinata, mostra come atteso, le più basse concentrazioni di metalli osservate nei vari campionamenti. Si nota come i valori di fondo naturale risultino sensibilmente più elevati rispettivamente per il Fe e Mn, per cui le concentrazioni di tali metalli risultano meno rilevanti per quantificare il livello di contaminazione.

2.3.1 Gestione sedimenti – Porto di Algeciras

La gestione dei sedimenti nel Porto di Algeciras è condizionata dalla qualità degli stessi, in tabella 3 i valori sono stati confrontati con i limiti proposti da Long et. al [3] e con quelli proposti dal Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). I criteri con cui tali limiti sono stati determinati si basa sul potenziale di indurre effetti tossici sugli organismi marini. A tal proposito per quanto riguarda i limiti previsti da Long. Et. al [3] sono state individuate due soglie: Effect Range-Low (ERL) e Effect Range-Mediated (ERM). L'ERL è riferito a quei valori di concentrazione per cui gli effetti tossici sono stati identificati al di sotto del decimo percentile per ogni sostanza chimica analizzata. L'ERM segue la stessa logica ma si basa sul cinquantesimo percentile. In ogni caso nei porti spagnoli per decidere come gestire i sedimenti di dragaggio si fa riferimento ai criteri proposti dal CEDEX, secondo il quale quando le concentrazioni dei metalli sono al di sotto del Action Level 1 (AL1) i sedimenti sono considerati non contaminati e possono essere scaricati direttamente in mare aperto. Se contrariamente la concentrazione di un qualsiasi metallo risulta compresa tra AL1 e Action Level 2 (AL2) allora il sedimento è definito moderatamente contaminato e deve essere scaricato in aree opportunamente individuate, rendendosi anche necessario uno studio per valutare l'impatto ambientale e il monitoraggio, in quanto, il materiale fine può essere trasportato dalle correnti. Se le concentrazioni di qualsiasi metallo oltrepassano i valori AL2, il sedimento viene classificato come altamente contaminato, per cui si rende necessario giustificare qualsiasi trattamento prima dello smaltimento e confinamento.

Alla luce di tali precisazioni tra i sedimenti prelevati dalla baia di Algeciras il campione A2 supera gli ERL per ZN, Ni, Cr, Cu e Hg e la stazione A4 superano ERL per CR e ERM per Ni. Mentre invece per il campione di controllo nessuno dei criteri di qualità viene superato. In conclusione poiché nessun campione oltrepassa la prima soglia indicata dal CEDEX i sedimenti trattati potrebbero essere scaricati direttamente in mare senza alcuna precauzione [4].

2.4 Porto di Barcellona

La città di Barcellona capoluogo della Catalogna, situata nella parte orientale della penisola iberica, ospita uno dei maggiori porti del Mediterraneo, che movimentata un volume di merci di oltre 3 milioni di TEU e oltre 2 milioni di passeggeri. Il porto si estende per quasi 400 ettari con due decine di chilometri tra pontili e banchine. Il porto può ritenersi suddiviso in due parti, quella più interna che è stata denominata Port Vell ("porto vecchio" in catalano) che ospita il porto turistico e l'avamposto (vedi figura 6).



Figura 3: Porto di Barcellona

2.4.1 Caratterizzazione sedimenti – Porto di Barcellona

La caratterizzazione dei sedimenti è stata condotta dal CEDAX nel 2002, con lo scopo di fornire la granulometria, il contenuto di carbonio organico totale e il contenuto di IPA. Sono inoltre state determinate le concentrazioni di TBT nelle stesse stazioni di campionamento ma in uno studio successivo [5]. Sono stati eseguiti quindici campionamenti nella parte più interna del porto adibita a porto turistico (Port Vell) e cinque nell'avamposto. Le caratteristiche fisiche e chimiche dei campioni analizzati sono state riportate in tabella 5 e 6.

Tabella 5: caratterizzazione chimica porto di Barcellona

Inner harbour (Port Vell)													Concentrazioni limite e soglia di contaminazione Tabella D.M. 173/2016 Tabella 1 D.Lgs. 152/2006			
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11						
g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹						
µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.	µg kg ⁻¹ s.s.						
Gravel (>2mm)	8	5	10	23	17	3	7	2	1	10	12					
Sand (63µm-2mm)	39	41	54	45	41	67	46	78	22	62	32					
Mud (<3µm)	53	53	37	32	42	29	47	20	77	28	56					
TOC	61	42	28	25	26	18	18	15	53	22	53					
Naphthalene	50	40	50	40	40	40	30	130	110	240	130					
Acenaphthylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	30	30	30	30					
Acenaphthene	20	10	20	10	10	10	10	20	20	30	20					
Fluorene	30	30	30	30	15	30	n.d.	60	40	80	50					
Phenanthrene	180	140	190	180	150	150	50	300	230	430	260					
Anthracene	50	40	50	50	40	40	20	100	60	150	70					
Fluoranthene	320	210	280	310	230	240	60	380	320	540	310					
Pyrene	430	400	430	440	290	300	70	420	370	550	500					
Benzo(a)anthracene	220	140	190	190	150	170	30	200	140	250	310					
Chrysene	250	120	170	180	160	160	30	180	110	190	120					
Benzo(b)fluoranthene	260	190	280	270	180	200	60	390	330	600	450					
Benzo(k)fluoranthene	150	130	190	170	120	120	30	210	160	300	200					
Benzo(a)pyrene	270	240	360	330	240	240	80	510	390	650	440					
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	230	210	290	280	210	220	50	310	190	490	290					
Benzo(g,h,i)perylene	260	220	310	280	210	200	50	330	230	420	260					
Dibenzo(a,h)anthracene	110	100	130	110	70	40	20	30	20	50	50					
Σ16 PAH _s	2830	2220	2970	2870	2130	2160	580	3600	2750	5000	3490					
TBT	2314	n.a	n.a	n.a	n.a	326	n.a	359	n.a	4702	n.a					

⁽¹⁾ riferito al solo TBT

⁽²⁾ riferito alla sommatoria di MBT, DBT, TBT;

Tabella 5: caratterizzazione chimica porto di Barcellona

	Inner harbour					Outer harbour				
	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	Concentrazioni limite e soglia di contaminazione Tabella 1 D.Lgs. 152/2006 Tabella D.M. 173/2016
Gravel (>2mm)	20	3	14	4	0	0	1	1	0	[mg kg ⁻¹] s.s. 900
Sand (63µm-2mm)	22	64	30	61	64	39	31	30	35	
Mud (<3µm)	58	38	56	36	36	61	68	69	64	5 ⁽¹⁾
TOC	73	26	36	20	19	21	27	28	24	[mg kg ⁻¹] s.s. 4000
Naphthalene	160	250	140	60	40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Acenaphthylene	30	30	15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[mg kg ⁻¹] s.s. 72 ⁽²⁾
Acenaphthene	20	30	30	10	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Fluorene	50	90	50	30	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[mg kg ⁻¹] s.s. 900
Phenanthrene	300	570	320	140	100	30	20	30	20	
Anthracene	110	60	100	40	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[mg kg ⁻¹] s.s. 4000
Fluoranthene	470	850	460	170	140	50	30	60	40	
Pyrene	670	1590	560	320	170	40	30	80	40	[mg kg ⁻¹] s.s. 900
Benzo(a)anthracene	220	470	240	120	100	30	30	50	30	
Chrysene	180	320	190	60	90	30	30	70	40	[mg kg ⁻¹] s.s. 4000
Benzo(b)fluoranthene	630	1480	540	300	170	50	30	50	30	
Benzo(k)fluoranthene	310	760	290	140	100	20	20	40	20	[mg kg ⁻¹] s.s. 900
Benzo(a)pyrene	690	1800	670	350	210	50	30	60	20	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	360	1120	450	160	140	40	30	60	30	[mg kg ⁻¹] s.s. 4000
Benzo(g,h,i)perylene	400	830	430	180	170	40	30	50	40	
Dibenzo(a,h)anthracene	20	70	30	30	50	20	20	30	20	[mg kg ⁻¹] s.s. 900
Σ16 PAH _s	4620	10320	4515	2110	1550	400	300	580	330	
TBT	n.a	1968	4012	n.a	259	178	150	98	250	[mg kg ⁻¹] s.s. 900

⁽¹⁾ riferito al solo TBT

⁽²⁾ riferito alla sommatoria di MBT, DBT, TBT;

Dalle tabelle 5 e 6 si osserva immediatamente che i campioni prelevati nell'avamposto erano per lo più caratterizzati da materiale fine, che comunque è risultato presente anche nei prelievi effettuati nella parte più interna del porto, anche se in percentuale minore. Per quanto riguarda le concentrazioni di IPA in alcuni casi i valori hanno superato quelli della colonna A del D.Lgs. 152/2006 soprattutto per quanto riguarda i campioni che compresi tra il C-10 e il C-14, comunque in nessun caso ci sono state concentrazioni che avvicinassero a quelle della colonna B del suddetto decreto. Contrariamente invece il valore delle concentrazioni dei TBT non solo oltrepassava il valore L1 (di 5 µg/kg) previsto dal D.M 173/2016 ma addirittura da solo è risultato andare ben oltre il valore L2 (72µg/kg) che di per se è rappresentato dalla sommatoria dei MBT DBT e TBT. Ciò resta motivo di preoccupazione per l'ambiente marino in quanto ritenuto negativamente correlato alla salute del benthos [5]. Comunque nonostante questo studio si sia concentrato per lo più sulla determinazione di idrocarburi policiclici aromatici e del tributilstagno è noto che nel porto di Barcellona siano presenti anche metalli pesanti [5].

2.4.2 Gestione sedimenti – Porto di Barcellona

La gestione dei sedimenti nel porto di Barcellona ad oggi è soggetta allo stesso iter già visto per il porto di Algeiras al quale si rimanda.

2.5 I Porti in Normandia

La Normandia è una regione francese situata sulla costa di nord-ovest. Di cui fa parte la porzione di litorale che interessa la baia della Senna (vedi figura 7). La Senna è uno dei corsi d'acqua francesi principali e rappresenta un'aliquota importante del traffico fluviale. Il suo percorso interessa una parte del territorio fortemente urbanizzata con popolazione pari a circa il 26% del totale, comprendendo aree strategiche di attività economica e di raffinazione del petrolio. È facile quindi immaginare come nei decenni la Senna abbia potuto trasportare una serie di microinquinanti tra cui vari metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e policlorobifenili (PCB)[6]. Va anche considerata l'importanza commerciale del porto di Le Havre che ogni anno movimentava oltre 2.8 milioni di TEU oltre ad essere un nodo turistico strategico per chi è intenzionato ad andare oltremarina.



Figura 4: Normandia

2.5.1 Caratterizzazione sedimenti Normandia

La caratterizzazione dei sedimenti è stata eseguita su campioni prelevati in periodi diversi tra il 2001 e il 2003. I punti di campionamento che sono stati considerati in

questo studio sono cinque, tre sull'estuario della Senna (porto di Le Havre, uno lato opposto dell'estuario e un altro poco più a monte), due in siti marini, di cui uno nei pressi di Mon Saint Michel e l'altro nella zona occidentale della baia, sulla penisola del Cotentin (vedi figura 8).

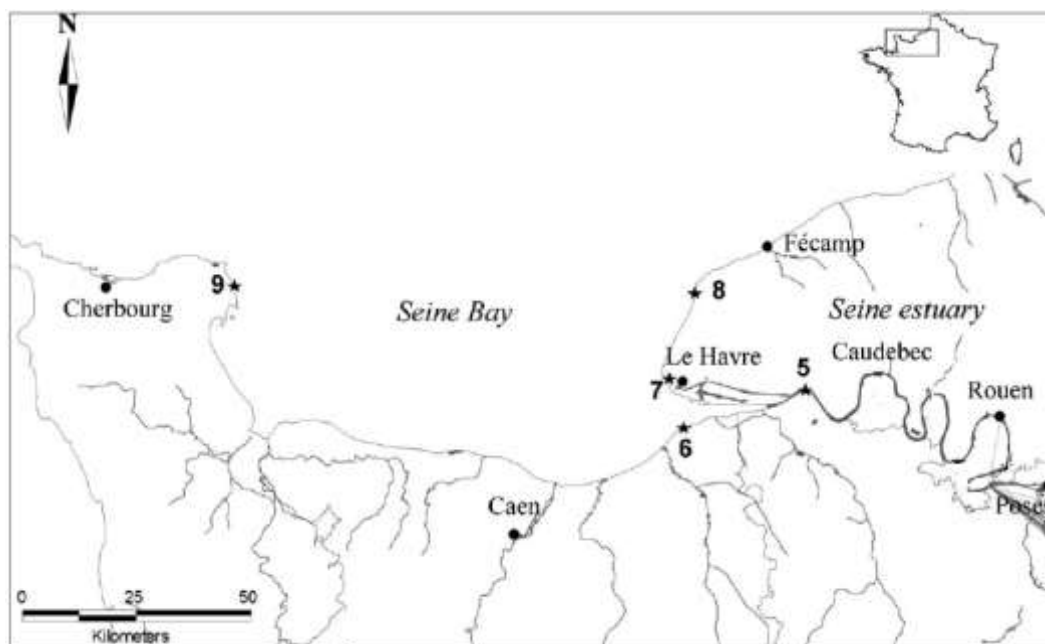


Figura 5 Stazioni di campionamento in Normandia

Tabella 6 Caratterizzazione fisica e chimica in Normandia

Caratterizzazione fisica						
	Quillebauf	Villerville	Le Havre	Antifer	Le Montard	Le Vivier/Mer
Dimensione particelle <63µm (%) 2001	100	100	98,2	93,3	83,8	100
Dimensione particelle <63µm (%) 2003						
Caratterizzazione chimica metalli e T.O.C.						
Composto	[mg kg ⁻¹] ± s.					
Cr	nd	51	<10	<10	3,3	nd
Cd	nd	6,3	2,5	2,6	1,5	nd
Ni	nd	15,2	6,4	3,9	3,4	nd
As	nd	8,6	5,6	5	2,5	nd
Cd	nd	0,2	0,1	<0,1	0,1	nd
Hg	nd	1,4	1	0,9	0,2	nd
Pb	nd	27,4	26,5	7,7	5,2	nd
Cu	nd	13,8	9,1	1,5	1,7	nd
Zn	nd	79,9	43,8	17,6	9,2	nd
TOC %	1,2	1,35	0,08	0,06	0,35	0,35

Concentrazioni limite e soglia di contaminazione Tabella 1 D.M. 173/2016			
L1	L2	A	B
[mg kg ⁻¹] ± s.			
50	150	150	800
30	75	120	250
12	20	20	50
0,3	0,8	2	15
0,3	0,8	1	5
30	70	100	1000
40	52	120	600
100	150	150	1500

maggiormente tossico, per una superficie di circa cento metri quadri per ogni stazione. I campioni sono poi stati conservati a temperature di circa -20°C per essere poi analizzati. I campionamenti e le analisi sono state eseguite sia nel 2001 che nel 2003 e i risultati sono visibili in tabella 6 che in tabella 7.

La caratterizzazione fisica dei sedimenti ha messo in evidenza che i campioni erano per lo più caratterizzati da particelle fini. In tabella 7 viene mostrato come tutti i campioni siano risultati costituiti da elevate percentuali di materiale di dimensioni <63µm.

Tabella 7 Caratterizzazione chimica in Normandia

Caratterizzazione chimica P.A.H. e P.C.B.										Concentrazioni limite e soglia di contaminazione			
										Tabella D.M. 173/2016			
										Tabella 1 D.Lgs. 152/2006			
										L1	L2	A	B
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			
										[µg kg ⁻¹] s.s.			

La caratterizzazione chimica mostrata in tabella 6 e in tabella 7 ha evidenziato la presenza in tutti i campioni di concentrazioni variabili di metalli, idrocarburi policiclici aromatici e PCB. Per avere un quadro dello stato ambientale dei fondali delle stazioni in cui sono stati effettuati i prelievi, le concentrazioni dei contaminanti sono state confrontate con le concentrazioni limite di contaminazione previste dal D.Lgs. 152/2006 e con le concentrazioni limite del DM 173/2016. Si può osservare come le concentrazioni dei metalli siano risultate piuttosto contenute, fatta eccezione per il cromo e per il mercurio che rispettivamente nella stazione di Villerville e in quelle di Le Havre e Le Moulard hanno oltrepassato i limiti L1 e L2 ma comunque sono risultate sempre lontane dai valori della colonna B. Anche per quanto riguarda le concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici e dei policlorobifenili i siti di Villerville e quello di Le Havre sono risultati i maggiormente contaminati, con concentrazioni che vanno ben oltre il livello L2 attestandosi tra i valori delle colonne A e B.

2.6 Confronto fra le caratterizzazioni dei sedimenti prelevati dai porti Europei

L'elaborazione d'insieme, dei dati relativi ai siti sopra menzionati, ha permesso di evidenziare in un unico quadro quelle che possono essere ritenute le caratteristiche chimiche medie di una matrice solida prelevata da un ambiente marino, esposto ad agenti inquinanti dovuti ad attività antropiche. I casi raccolti condividono una realtà che vede l'inquinamento come prodotto delle attività portuali, del traffico marittimo ed in taluni casi legato ad attività industriali o ad altre cause a monte localizzate lontano dal luogo di campionamento.

I valori medi, ottenuti dall'elaborazione dei dati di ricerca, hanno permesso una visione del quadro d'insieme dello stato dei fondali esaminati. Per avere un riscontro i valori sono stati confrontati con le concentrazioni limite previste dall'attuale Tabella 1 (col. A e B) del D.Lgs. 152/2006 e con i valori di concentrazione limite previsti dal D.M. 173/2016. In questo modo è emerso che le concentrazioni di alcuni metalli pesanti superano quella soglia del suddetto decreto almeno per i limiti previsti dalla colonna A. È stato inoltre rilevato che anche la somma degli idrocarburi policiclici aromatici risulta piuttosto elevata come mostrato in tabella. I valori medi delle concentrazioni dei metalli pesanti che superano quelle della colonna A riguardano l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il piombo, lo zinco e sono stati evidenziati in giallo.

Le tabelle 8, 9 e 10 sono state redatte indicando per ogni località di prelievo i metodi di estrazione e analisi degli inquinanti, unitamente si è indicato anche il grado di salinità in quanto non tutti i campioni sono stati prelevati in mare, ma anche in foce ed in un caso in acque interne. Si è inoltre indicato il numero di campioni su cui è stata eseguita la media e la deviazione standard. Nell'ultima colonna della Tabella 9 è stata calcolata la sommatoria dei metalli considerati cancerogeni secondo IARC. Si è inoltre riportato il contenuto di carbonio organico totale (TOC), della sommatoria degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), del tributilstagno (TBT) e dei policlorobifenili (PCB). Nonostante la tabella mostri come le concentrazioni medie in alcuni casi superino la colonna A della tabella 1 del D.Lgs. 152/2006 (per As, Pb, Zn e IPA), è stato comunque osservato che le concentrazioni non raggiungono in nessun caso i valori della colonna B della suddetta.

Purtroppo, non è stato possibile effettuare lo stesso studio per la caratterizzazione fisica, in quanto in tutte le casistiche esaminate i metodi utilizzati per classificare il materiale sono risultati disomogenei e non è stata fornita la distribuzione granulometrica. Per cui non aveva senso parlare di caratteristica fisica media.

Tabella 8 Caratterizzazione dei porti europei - Metalli

					Le concentrazioni sono espresse in mg Kg ⁻¹ di s.s.											
					Al		As		Cd		Co		Cr		Cu	
Riferimenti					Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
Canale della Manica	Port of Le Havre	H. Hamdoun et al., 2015	ICP-AES	3	24600	300	42	3	4.1	0.1			74.4	0.4	10.3	0.4
	Port of Cherbourg civil ad military		ICP-AES	3	17000	2000	10	2	1.2	0.1			18.5	0.3	18.6	0.2
	Cherbourg civil ad military		ICP-AES	3	20000	3000	17	1	1.8	0.1			28	1	59	1
	Port of Concarneau		ICP-AES	3	25000	3000	16.2	0.2	2.6	0.2			45.5	0.2	112.9	0.2
	Port of Brest		ICP-AES	3	15000	1000	27	1	1.6	0.1			18	2	254	23
	Port of Newhaven		ICP-AES	3	13000	1000	37	2	2.3	0.3			9	1	31	4
	Port of Fowey		ICP-AES	3	21000	1000	6.5	0.2	2.2	0.1			17	1	15.3	0.5
	Port of Falmouth		ICP-AES	3	15400	800	21	1	3.9	0.1			38	1	101	2
	Port of Le Treport		ICP-AES	3	20000	1000	6	3	1.5	0.2			27	1	54	2
Grecia	Porto del Pireo	A. Katsiri et al., 2009	AVS/SEM, EPA Method 3052	9					<20				72.21	17.76	197.92	92.91
Spagna	Porto di Algeciras	J. A. Usero et al., 2016	Estrazione in Acqua regia	5			4.88	1.64	0.48	0.13			72.40	46.32	18.36	19.95
	Porto di Algeciras	J. A. Usero et al., 2016	Estrazione in Acido	5					0.06	0.03			11.44	10.16	2.46	2.28
	Port Vell (Barcellona) inner harbour	X. Martínez-Lladó et al., 2007	Procedure previste dal CEDAX	15												
	Port Vell (Barcellona) outer harbour	X. Martínez-Lladó et al., 2007	Procedure previste dal CEDAX	5												
Normandia	Porto di Le Havre	J. Cachot et al., 2006	ICP-MS, GC-MS, GC-ECD				5.6		0.1		2.5		<10		9.1	
	Golfo della Senna	J. Cachot et al., 2006	ICP-MS, GC-MS, GC-ECD	2			3.75	1.77	0.08	0.04	2.05	0.78	6.05	3.89	1.6	0.14
Italia	Porto di Piombino	Progetto GRRinPORT		3			96.33	40.33	4.76	1,001			131.33	36.11	147	30.11
	Porto di Livorno	Progetto GRRinPORT					23.8	2.4					15.7	3.3	7.2	1
Media e SD generale					Media 9 valori		Media 14 valori		Media 14 valori		Media 2 valori		Media 15 valori		Media 16 valori	
					Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
					17100.00	7205.1	22.65	24.44	1.91	1.53	2.28	0.32	38.97	34.78	64.98	77.12
					Al		As		Cd		Co		Cr		Cu	
CONCENTRAZIONI LIMITE E SOGLIA DI CONTAMINAZIONE							12		0.3				50		40	
							20		0.8				150		52	
							20		2		20		150		120	
							50		15		250		800		600	

Report procedure gestione e trattamento sedimenti – T 3.2.1

Tabella 9 Caratterizzazione dei porti europei - Metalli

				Le concentrazioni sono espresse in mg Kg ⁻¹ di s.s.														Metalli cancerogeni secondo IARC. Σmetal (As,Cd,Co,Cr,Hg,Ni,Pb)	
				Fe		Hg		Mn		Ni		Pb		Si		Zn			
		Riferimenti	n. campioni	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD		
Canale della Manica	Port of Le Havre	H. Hamdoun et al., 2015	3							27.1	0.3	37.2	0.2	114000	18000	194.4	0.4	184.80	
	Port of Cherbourg civil ad military		3							9.1	0.1	32	1	73000	2000	97	1	70.80	
	Cherbourg civil ad military		3							14.1	0.5	263	6	160000	21000	316	9	323.90	
	Port of Concarneau		3							21	0.2	75.5	0.2	73000	1000	327.1	0.4	160.80	
	Port of Brest		3							9.6	0.5	57	5	60000	7000	241	21	113.20	
	Port of Newhaven		3							12	1	36	5	80000	5000	109	14	96.30	
	Port of Fowey		3							14	1	9	0.3	10000	1000	24	1	48.70	
	Port of Falmouth		3							23	1	39	1	37000	2000	123	4	124.90	
	Port of Le Treport		3							18	0	51	1	71000	2000	226	3	103.50	
Grecia	Porto del Pireo	A. Katsiri et al., 2009	9			1.64	3.23			64.09	30.19	456.53	473.9			672.74	226.68	594.47	
Spagna	Porto di Algeciras	J. A. Usero et al., 2016	5	23200	1998	0.17	0.06	382.40	53.51	44.20	26.06	12.38	6.96			66.60	49.05	134.51	
	Porto di Algeciras	J. A. Usero et al., 2016	5	403000	107172			120.80	24.88	7.76	5.73	2.54	2.55			5.66	4.33	21.80	
	Port Vell (Barcellona) inner harbour	X. Martínez-Lladó et al., 2007	15																
	Port Vell (Barcellona) outer harbour	X. Martínez-Lladó et al., 2007	5																
Normandia	Porto di Le Havre	J. Cachot et al., 2006				1				6.4		26.5				43.8		42.1	
	Golfo della Senna	J. Cachot et al., 2006	2			0.55	0.49			3.65	0.35	6.45	1.77			13.4	5.94	18.6	
Italia	Porto di Piombino	Progetto GRRinPORT	3							65.27	25.68	536	114.59			2234.33	631.27	833.69	
	Porto di Livorno	Progetto GRRinPORT								13.2	1.6	37.8				95	12	90.50	
Media e SD generale				Media 2 valori		Media 4 valori		Media 2 valori		Media 16 valori		Media 16 valori		Media 9 valori		Media 16 valori		Media 16 valori	
				Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
				142066.7	226272.4	0.84	0.63	167.73	195.47	22.03	19.30	104.87	164.95	67800.0	42848.57	299.31	542.70	185.16	223.53
				Fe		Hg		Mn		Ni		Pb		Si		Zn			
CONCENTRAZIONI LIMITE E SOGLIA DI CONTAMINAZIONE	D.M. 173/2016	L1	[mg kg ⁻¹] s.s.			0.3				30		30				100			
		L2	[mg kg ⁻¹] s.s.			0.8				75		70				150			
	D.Lgs. 152/2006	A	[mg kg ⁻¹] s.s.			1				120		100				150			
		B	[mg kg ⁻¹] s.s.			5				500		1000				1500			

Tabella 10 Caratterizzazione dei porti europei – altri inquinanti

		Riferimenti	Tipo Caratterizzazione	n. campioni	T.O.C. [%]		Σ IPA [μg kg ⁻¹ s.s.]		TBT [mg Kg ⁻¹ s.s.]		PCB [μg Kg ⁻¹ s.s.]	
					Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
Canale della Manica	Port of Le Havre	H. Hamdoun et al., 2015	ICP-AES	3								
	Port of Cherbourg civil ad military		ICP-AES	3								
	Cherbourg civil ad military		ICP-AES	3								
	Port of Concarneau		ICP-AES	3								
	Port of Brest		ICP-AES	3								
	Port of Newhaven		ICP-AES	3								
	Port of Fowey		ICP-AES	3								
	Port of Falmouth		ICP-AES	3								
	Port of Le Treport		ICP-AES	3								
Grecia	Porto del Pireo	A. Katsiri et al., 2009	AVS/SEM, EPA Method 3052	9								
Spagna	Porto di Algeciras	J. A. Usero et al., 2016	Estrazione in Acqua regia	5								
	Porto di Algeciras	J. A. Usero et al., 2016	Estrazione in Acido	5	2.94	1.50						
	Port Vell (Barcellona) inner harbour	X. Martínez-Lladó et al., 2007	Procedure previste dal CEDAX	15	3.44	1.79	3470 ⁽³⁾	2210	2,28 ⁽⁷⁾	1.81		
	Port Vell (Barcellona) outer harbour	X. Martínez-Lladó et al., 2007	Procedure previste dal CEDAX	5	2.38	0.38	632 ⁽³⁾	520	0.19	0.07		
Normandia	Porto di Le Havre	J. Cachot et al., 2006	ICP-MS, GC-MS, GC-ECD	2			1763 ⁽⁴⁾				21,4 ⁽⁸⁾	
	Golfo della Senna	J. Cachot et al., 2006	ICP-MS, GC-MS, GC-ECD				51,5 ⁽⁴⁾	37.47			0,55 ⁽⁸⁾	0.21
Italia	Porto di Piombino	Progetto GRRinPORT		3	1.9	0.3	46586,67 ⁽⁶⁾	3723.68			890	130
	Porto di Livorno	Progetto GRRinPORT			8.1	0.45					<1	
			Media e SD generale		Media 5 valori		Media 5 valori		Media 2 valori		Media 3 valori	
					Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
					3.75	2.4987	10500.63	20214.799	1.23	1.47997	303.983	507.61
							Σ 16IPA [μg kg ⁻¹ s.s.]		TBT [μg Kg ⁻¹ s.s.]		PCB [μg Kg ⁻¹ s.s.]	
		CONCENTRAZIONI LIMITE E SOGLIA DI CONTAMINAZIONE	D.M. 173/2016	L1			900		5 ⁽¹⁾		8	
				L2			4000		75 ⁽²⁾		60	
			D.lgs. 152/2006	A								
				B								

⁽¹⁾Riferito al solo TBT

⁽²⁾Riferito alla sommatoria di MBT,DBT,TBT

⁽³⁾Somma di 16 IPA come previsto dal D.M. 173/2016

⁽⁴⁾Somma di 21 IPA

⁽⁵⁾Somma di 15 IPA

⁽⁶⁾Somma di 10 IPA

⁽⁷⁾ Media di 6 campioni

⁽⁸⁾Somma di 7 PCB

3 Movimentazione dei sedimenti marini

Data l'assenza di una normativa nazionale relativa alla caratterizzazione ed alla movimentazione dei sedimenti marini, nel 2007 è stato redatto da APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici) e da ICRAM (Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare), su incarico del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, il "Manuale per la movimentazione di sedimenti marini".

Questo Manuale, anche se non rappresenta una legge vera e propria, si delinea come un vero e proprio punto di riferimento per le varie Amministrazioni, con l'intento di dare delle linee guida per tutto il territorio nazionale per quel che riguarda il campionamento, la gestione e le analisi sul materiale dragato. Più precisamente il Manuale definisce le linee guida tecniche necessarie per campionamento, analisi e classificazione qualitativa del sedimento [7].

Il campionamento deve essere rappresentativo e si devono prevedere tre tipologie di aree unitarie, ciascuna da contrassegnare con un solo punto di campionamento. Per quanto riguarda l'analisi invece, il Manuale elenca una serie di parametri da dover analizzare, dando molta importanza alle analisi eco-tossicologiche, che consentono di stimare in modo corretto il rischio ambientale. Eseguite le analisi il passo successivo è la classificazione qualitativa del sedimento. Il Manuale propone un confronto tra i valori dei parametri chimico-fisici ed eco-tossicologici, ottenuti nella fase precedente di analisi, con valori di riferimento. Risulta quindi possibile distinguere 6 classi differenti (A1, A2, B1, B2, C1, C2 - contaminazione crescente) e per ciascuna di esse il Manuale definisce le possibili opzioni di gestione. Le classi C1 e C2 sono quelle più contaminate e di qualità peggiore. È necessario, quindi, definire i parametri di riferimento con i quali paragonare i dati delle analisi. Essi sono il Livello Chimico di Base (LCB), il Livello Chimico Limite (LCL) e i saggi eco-tossicologici. Il LCB rappresenta un requisito chimico per i sedimenti da riutilizzare tal quali in ambito marino mentre il LCL è invece un requisito per i sedimenti destinati al riutilizzo in ambito portuale.

3.1 Operazioni di dragaggio all'interno dei Sin

Nei Siti di Interesse Nazionale (art. 252 D.lgs. 152/2006) le operazioni di dragaggio possono essere svolte in contemporanea alla programmazione del progetto relativo alle attività di bonifica e si devono basare su tecniche che minimizzano o evitano la dispersione del materiale. Il progetto di dragaggio è presentato dall'Autorità Portuale al Ministero delle Infrastrutture, che lo approva in modo preliminare entro 30 giorni e lo trasmette al Ministero dell'Ambiente per l'approvazione definitiva.

Il materiale, prima di essere dragato, deve essere caratterizzato dal punto di vista chimico, fisico, microbiologico ed eco-tossicologico secondo quanto stabilito dall'Allegato A del DM 7/11/2008 (*"Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale, ai sensi dell'articolo 1, comma 996, della legge 27 dicembre 2006, n. 296"*).



Figura 7: Modalità gestione sedimenti provenienti dal dragaggio nei SIN [8]

Dunque possiamo definire le modalità di gestione dei sedimenti provenienti dal dragaggio nei SIN in base alla loro caratterizzazione:

- Se i materiali dragati presentano delle caratteristiche chimico-fisiche-microbiologiche analoghe al sito di prelievo e idonee al sito di destinazione, se non risultano positive al test eco-tossicologico → possono essere rimessi in mare o riutilizzati ad esempio per il ripascimento di arenili;
- Se i materiali dragati, anche se contaminati, sono classificati quindi come “non pericolosi”, all’origine o a seguito di specifico trattamento → possono essere collocati all’interno di apposite strutture di contenimento (come ad esempio le vasche di colmata);
- Se i materiali dragati risultano contaminati e pericolosi, anche in seguito ad eventuali operazioni di trattamento, devono essere trattati e gestiti come rifiuti secondo quanto previsto dal T.U.A.

3.2 Dragaggio e tecnologie di trattamento di recupero e/o riutilizzo dei sedimenti marini

Un porto è una “struttura naturale o artificiale posta sul litorale marittimo o sulla riva di un lago o di un corso d'acqua, atta a consentire l'approdo e l'ormeggio a natanti, imbarcazioni e navi, e la loro protezione dalle avverse condizioni delle acque. Ha pure la funzione di consentire e facilitare il carico e lo scarico di merci e l'imbarco e lo sbarco di persone” [9].

La normativa italiana vigente (legge 28 gennaio 1994, n.84), distingue i porti in due categorie: 1° categoria contenente porti finalizzati alla difesa militare ed alla sicurezza dello Stato e 2° categoria contenente tutti gli altri porti, che possono avere varie funzioni, suddivisi in tre classi (I, II, III) in base alla loro rilevanza economica [9].

La presenza di una struttura portuale determina un'alterazione del flusso longitudinale dei sedimenti, con successivo accumulo degli stessi sul litorale sopraflutto e con una conseguente erosione sul litorale sottoflutto. In questi casi è indispensabile effettuare dragaggi, con trasferimento della sabbia dalla zona di sopraflutto a quella di sottoflutto, tenendo presente che questa operazione deve essere eseguita in maniera quanto più tempestiva possibile: infatti se l'intervento non è fatto in tempo debito, il progressivo accumulo dei sedimenti sopraflutto può portare ad una riduzione dei fondali davanti al molo foraneo e quindi alla formazione di una barra davanti all'imboccatura del porto (vedi figura 2). Le sabbie che si accumulano all'imboccatura del porto giungono quasi sempre dal mare aperto ed il probabile grado di contaminazione è basso e può risultare conveniente, a seguito di indagini di qualità da effettuare sui sedimenti, destinarle al ripascimento delle spiagge vicine.

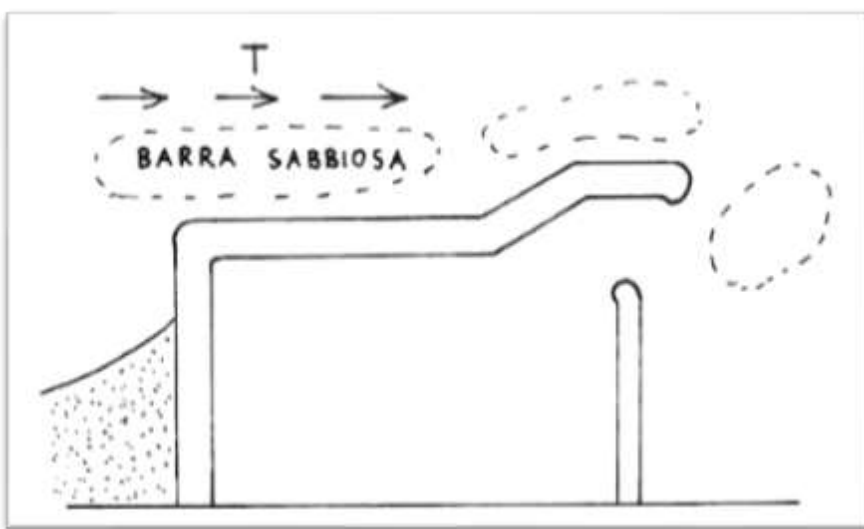


Figura 8: Schematizzazione del trasporto solido nelle vicinanze di un porto [6]

L'entità della barra sabbiosa che si potrebbe formare davanti all'imboccatura potrebbe essere accentuata dalle mareggiate provenienti dalla direzione opposta rispetto a quella del trasporto netto (indicato con "T" in figura 2). Tali mareggiate possono quindi sospingere parte dei sedimenti della barra all'interno del bacino portuale con ovvi effetti negativi: si potrebbero quindi venire a formare degli accumuli di materiale in determinate zone dell'area portuale con conseguente riduzione del fondale tale da generare tiranti idrici non più sufficienti alla navigazione di determinate classi di imbarcazioni. Quindi per mantenere le profondità navigabili di darsene o canali portuali, è necessario rimuovere il materiale accumulatosi (dragaggi di manutenzione).

Infine, all'interno dei porti, poiché le imbarcazioni che circolano e stazionano al loro interno rilasciano nel bacino sostanze contaminanti che vanno ad inquinare il materiale del fondale, le operazioni di dragaggio *"sono diventate interventi specifici atti a garantire il mantenimento di adeguati standard di qualità dell'ambiente acquatico"* (Manuale ICRAM, 2007). Il materiale dragato può presentare degli elevati livelli di contaminazione per lo più da idrocarburi e metalli pesanti, precludendo lo scarico non controllato in mare (art. 109 D.lgs. 152/2006).

Di tutte e tre le motivazioni sopra riportate, i dragaggi più “critici” cioè quelli da effettuare con maggiore urgenza, sono quelli che riguardano la problematica della modificazione della linea di riva con conseguente accumulo di materiale sopraflutto ed erosione sottoflutto, altrimenti verrebbe compromessa l’agibilità del porto. Inoltre l’estrema urgenza con la quale deve essere eseguita l’operazione di dragaggio, fa sì che manchi il tempo necessario per effettuare le analisi dei sedimenti e quindi, anche se essi fossero di qualità idonea per il ripascimento dei litorali, non possono essere utilizzati a tal fine.

Risulta molto importante andare ad identificare le fasi che sono comuni alla maggior parte dei progetti di dragaggio. Le fasi sono [10]:

Escavazione o rimozione – in cui si ha la rimozione di sedimenti dal fondo. La draga viene utilizzata per questi scopi tramite un’azione meccanica, idraulica o con la combinazione delle due. Durante questa fase si verificano alcuni effetti ambientali significativi come ad esempio l’aumento dei sedimenti sospesi, il mescolamento degli strati e la diluizione (presente nel caso di dragaggio idraulico in cui viene aggiunta acqua nella fase di aspirazione per agevolare la rimozione del materiale);

Sollevamento – il materiale escavato viene sollevato in superficie e questa operazione può essere effettuata sia in maniera meccanica (mediante l’utilizzo di una benna) che idraulica (mediante l’utilizzo di draghe idrauliche che usano un tubo di aspirazione). I rischi in questo caso sono ad esempio il rilascio di sedimenti sospesi (nel caso di scavo meccanico con benna) oppure problemi legati alla densità del materiale sollevato (nel caso di dragaggio idraulico in quanto è un metodo che prevede l’aggiunta di acqua al fine di ottenere una miscela che abbia densità adeguata al pompaggio per agevolare la rimozione del materiale);

Trasporto – è la terza fase di un progetto di dragaggio e consiste appunto nel dislocamento del materiale asportato dal fondo dalla zona di dragaggio a quella di deposito/trattamento. In genere il materiale è trasportato nella stiva delle draghe stesse, pompato attraverso tubazioni oppure mediante l’utilizzo di autocarri o nastri trasportatori. Tra i vari effetti ambientali ci sono la sicurezza (se si utilizzano chiatte aperte per il trasporto, l’equipaggio per esempio può venire a contatto con il materiale dragato e, se contaminato, può rappresentare una fonte di pericolo per la salute umana) e la fuoriuscita (ovvero la perdita di materiale dalle chiatte stesse o dalle giunzioni tra le condotte);

Collocamento – è la fase finale e consiste nel ricollocamento del materiale dragato nella sua destinazione finale oppure in un sito intermedio per le operazioni di disinquinamento. Alcuni effetti ambientali sono l’occupazione di spazi, la dispersione del materiale depositato e l’eventuale problematica legata alla qualità delle acque sotterranee (se il materiale dragato è inadeguatamente protetto).

3.3 Sistemi di dragaggio

Le draghe possono essere sia operanti in acqua che a terra, sono di diversi tipi e dimensioni e vengono scelte in base al tipo di materiale da scavare, alle condizioni di

agitazione del mare nella zona di sollevamento e alla quantità di materiale da asportare.

Per il dragaggio ed il travaso dei sedimenti le pratiche tecniche possono essere suddivise in base ai mezzi utilizzati: draghe meccaniche, idrauliche e di altro tipo.

3.3.1 Draghe meccaniche

Le draghe meccaniche vengono utilizzate in aree di dimensioni limitate per rimuovere le matrici solide più dure e consistenti. Il materiale viene dragato utilizzando sistemi di escavazione quali la benna mordente, cucchiai meccanici o secchie e viene poi trasportato mediante pontoni o chiatte. Un vantaggio di questo tipo di dragaggio è che il materiale escavato e trasportato rimane in genere intatto, mantenendo la densità che aveva in sito. Le principali draghe meccaniche sono di tre tipi [10]:

Draghe a secchie (BLD – “Bucket ladder dredgers”): utilizzano una serie di contenitori, chiamati “secchie dentate”, montate su un nastro semovente per prelevare il materiale dal fondo. Una volta arrivata sul fondale il materiale ricade dentro la secchia e viene poi portato verso la superficie e convogliato in una betta affiancata alla draga. Oggi non si utilizzano più a causa della bassa velocità di prelievo e dell’elevata dispersione del materiale nella colonna d’acqua durante la risalita delle secchie [10];

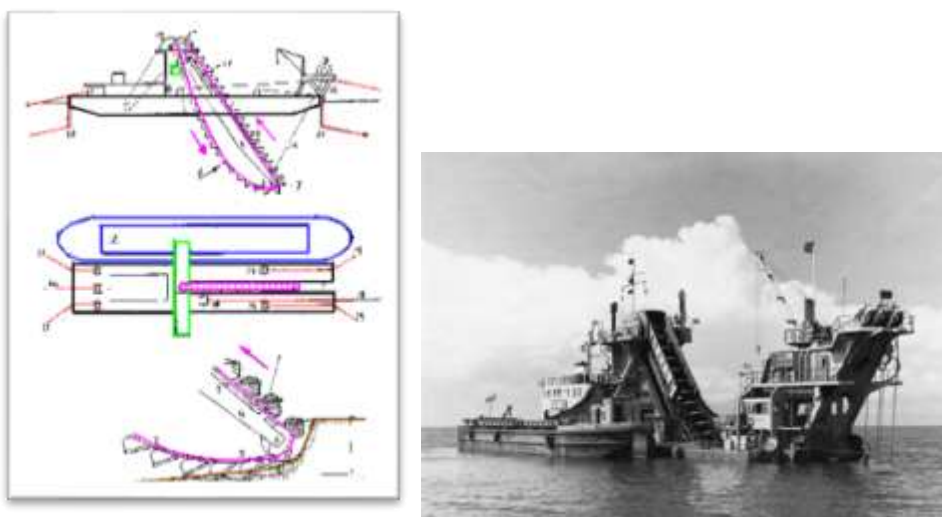


Figura 9: Draga a secchie (BLD)

Draghe a cucchiaio (BHD – “Backhoe dredgers”): sono costituite da un escavatore idraulico a cucchiaio installato sul ponte di un’imbarcazione che scava il materiale il quale viene poi convogliato in una betta affiancata alla draga [7];



Figura 10: Draga a cucchiaino (BHD)

Draghe a benna mordente (GD – “grab dredgers”): sono costituite da una gru a cavi montata sul pontone ed equipaggiata con una benna mordente. La benna viene fatta scendere sul fondale, poi viene chiusa e successivamente fatta risalire la superficie dove il suo contenuto viene sversato su una betta semovente affiancata alla draga;



Figura 11: Draga a benna mordente (GD)

3.3.2 Draghe idrauliche

Le draghe di tipo idraulico sollevano ed allontanano, mediante pompaggio in tubi di aspirazione, il materiale rimosso dal fondale in forma fangosa o liquida. Viene attribuita la definizione di draghe idrauliche anche a quelle draghe il cui funzionamento è composto da un sistema di escavazione tradizionale meccanico e da un sistema di trasporto idraulico. Il materiale dragato viene trasportato nell’area di deposito/trattamento o mediante tubazioni oppure viene introdotto nella stiva della draga stessa, dalla quale può essere successivamente scaricato. I principali tipi di draghe idrauliche sono:

Draghe stazionarie aspiranti (SD – “Suction dredgers”): sono costituite da una tubazione aspirante che viene calata da un pontone. Un limite di questo tipo di draghe è quello di produrre scavi poco profondi e per questo sono raramente utilizzate per la costruzione di porti [7];



Figura 12: Draghe aspiranti stazionarie (SD)

Draghe stazionarie aspiranti con disgregatore (CSD – “cutter suction dredgers”): sono costituite da una testa fresante a rotazione che aumenta notevolmente la capacità di rimozione della draga. Durante il dragaggio la testa descrive archi semicircolari che provocano nel fondale incisioni profonde all’incirca qualche decina di centimetri. Il materiale viene poi aspirato nella tubazione mediante una pompa centrifuga e trasportato successivamente nell’area di scarico [7];



Figura 13: Draghe stazionarie aspiranti con disgregatore (CSD)

Draghe a strascico aspiranti semoventi (TSHD – “trailing suction hopper dredgers”): sono costituite da una tubazione aspirante dotata di un’apposita testa dragante, che viene abbassata fino al livello del fondale per poi essere trascinata con il movimento della draga stessa. L’ultimo tratto della tubazione è costituito da una testa dotata di alcuni denti rivolti verso il fondo in modo da incidere il banco sabbioso [7];



Figura 14: Draghe a strascico aspiranti semoventi (TSHD)

Nella tabella sottostante sono riassunti i principali vantaggi e svantaggi tra il dragaggio meccanico e quello idraulico.

Tipologia	Vantaggi	Svantaggi
<u>Dragaggio idraulico</u>	Bassa risospensione del materiale	Elevata diluizione del materiale scavato (70-80%)
	Facilità di trasporto per lunghe distanze	Costi elevati ed utilizzo per grandi volumetrie di scavo
<u>Dragaggio meccanico</u>	Bassa percentuale di acqua nel sedimento dragato	Elevata risospensione del materiale
	Raggiungimento di profondità elevate	Inutilizzabile per sedimento molto idratati

Tabella 11: Vantaggi e svantaggi dei vari tipi di dragaggio

3.3.3 Draghe d'altro tipo

Sono delle draghe che non rientrano nelle due categorie precedentemente elencate. Sono anche definite draghe “a turbolenza” poiché con questa tecnica di dragaggio non c'è bisogno di sollevare il materiale in superficie prima che sia trasportato in quanto il trasporto orizzontale infatti è ottenuto tramite forze naturali, in un modo meno controllato però rispetto agli altri metodi sopra descritti [7]:

Draghe ad iniezione idraulica (WID – “Water injection dredgers”): operano gettando una grande quantità di acqua in pressione sugli strati superficiali del fondale. Di conseguenza il materiale che si trova negli strati superiori si solleva leggermente ed inizia a muoversi in modo naturale fino al raggiungimento dello stato di equilibrio. Anche nel caso in cui la pendenza di fondo risulti piccola, il materiale viene trasportato per distanze elevate. Uno svantaggio di questo tipo di attrezzature è che non possono essere utilizzate per dragaggi di tipo ambientale in quanto non rimuovano il materiale ma lo spostano in un altro posto, spesso in maniera non totalmente controllata [7].



Figura 15: Draghe ad iniezione idraulica (WID)

Draghe a vomero subacqueo (UWP – “Underwater plough”): sono costituite da un grande telaio, equipaggiato con lame che raschiano il fondale, che viene trascinato sul fondo da un rimorchiatore. Il sedimento rimane davanti al telaio e viene spinto in avanti fino a completo riempimento del raccoglitore. Per le stesse motivazioni esposte precedentemente nel caso delle draghe ad iniezione idraulica, anche questa tipologia di draga non può essere utilizzata per dragaggi di tipo ambientale [7].

3.4 Dragaggio ambientale

Nel caso di dragaggio di sedimenti contaminati e pericolosi, differentemente dalle attività volte semplicemente a rimuovere i sedimenti per garantire profondità idonee alla navigazione, è necessario un tipo di approccio che abbia l'obiettivo di ridurre quanto più possibile l'impatto sull'ambiente. Questo dragaggio è denominato di tipo “ambientale”.

Questo dragaggio deve rispettare dei requisiti fondamentali per ridurre l'impatto sull'ambiente circostante, quali:

Elevata selettività: l'attività di dragaggio deve essere preceduta da un'accurata campagna di caratterizzazione del sedimento, in modo da differenziare i volumi di sedimento con differenti caratteristiche di inquinamento e individuare eventuali lenti;

Precisione nel posizionamento: è fondamentale la presenza di un monitoraggio della posizione in tempo reale della testa dragante, al fine di operare in maniera quanto più precisa possibile e rimuovere in maniera selettiva i sedimenti, riducendo il volume del materiale dragato ;

Prevenzione della perdita di materiale (“spill”): nelle operazioni di dragaggio si deve evitare o almeno ridurre il più possibile la perdita di sedimento nella colonna d'acqua;

Prevenzione dell'incremento della torbidità: la testa dragante deve essere progettata al fine di recare il minor disturbo possibile al sedimento (si possono attuare anche delle misure aggiuntive, come ad esempio le panne anti-torbidità);

“Ottimizzazione dell'estrazione”: durante le operazioni di dragaggio si deve minimizzare la quantità d'acqua rimossa, cercando quindi di prelevare un materiale con densità prossima alla densità del sedimento in sito in modo da ridurre il volume dragato ed i costi futuri di gestione (dato che, in genere, l'acqua contenuta nel fango deve essere trattata in quanto contaminata anch'essa).

Sono stati quindi sviluppati nel tempo dei sistemi di rimozione che rispettano il più possibile i requisiti sopra elencati, sia migliorando con alcuni accorgimenti tecnici alcune draghe già esistenti, sia progettando delle vere e proprie “draghe di tipo ambientale”.

3.4.1 Draghe meccaniche di tipo “ambientale”

Il dragaggio meccanico di tipo “ambientale” è ottenuto andando a modificare le varie tipologie di draghe meccaniche “classiche”, attraverso l'uso di alcuni accorgimenti costruttivi, mirati a ridurre quanto più possibile la risospensione del materiale nella colonna d'acqua e l'alterazione della densità mediante l'aggiunta di acqua al materiale

dragato. Per queste tipologie di draghe a rimozione meccanica, il grado di riempimento della benna, del cucchiaio o delle secchie, è un fattore fondamentale per minimizzare il più possibile l'impatto ambientale: infatti esso non deve essere né sovrabbondante, per evitare perdite di materiale nella colonna d'acqua durante la risalita, né troppo basso, per evitare una percentuale di acqua elevata nel materiale e scongiurare quindi problemi di gestione dei sedimenti nelle fasi successive [7]. Di seguito vengono elencate le principali modifiche apportate alle draghe meccaniche per l'esecuzione di lavori di dragaggio ambientale.

Draghe a secchie (BLD)

<u>Cause di torbidità</u>	<u>Modifiche</u>
Lavaggio del materiale attaccato alla secchia	Posizionamento, nella parte inferiore delle secchie, di un contenitore di raccolta
Risospensione dovuta al contatto della secchia con il fondale	Riduzione della velocità di movimento delle secchie
Perdita del materiale durante la risalita	Controllo del grado di riempimento delle secchie

Tabella 12: Principali modifiche nelle draghe a secchie

Draghe a cucchiaio (BHD)

<u>Cause di torbidità</u>	<u>Modifiche</u>
Lavaggio del materiale attaccato alla benna/cucchiaio	Disposizione di una guaina di chiusura del cucchiaio, in modo da ridurre la perdita di sedimento durante la risalita
Risospensione dovuta al contatto della benna/cucchiaio con il fondale	Utilizzo di uno speciale tipo di cucchiaio: ECOBUCKET, provvisto di una visiera girevole che chiude il cucchiaio prima della risalita
Perdita del materiale durante la risalita della benna/cucchiaio	

Tabella 13: Principali modifiche nelle draghe a cucchiaio

Draghe a grappo (GD)	
<u>Cause di torbidità</u>	<u>Modifiche</u>
Lavaggio del materiale attaccato al grappo	Utilizzo di una benna a chiusura ermetica
Risospensione dovuta al contatto del grappo con il fondale	Utilizzo di una benna la cui apertura/chiusura può essere controllata
Perdita del materiale durante la risalita del grappo	

Tabella 14: Principali modifiche nelle draghe a grappo

3.4.2 Draghe idrauliche di tipo “ambientale”

Le draghe idrauliche, mediante un sistema di pompaggio, sollevano e trasferiscono nella zona di deposito il materiale rimosso. In generale queste draghe non sono utilizzate per eseguire dei dragaggi di tipo ambientale poiché durante la fase di aspirazione del materiale viene aggiunta molta acqua al sedimento asportato, causando elevate difficoltà nelle successive fasi di gestione (disidratazione, etc.). Inoltre nelle CSD (draghe aspiranti stazionarie con disgregatore) e nelle TSHD (draghe a strascico aspiranti semoventi) si ha un’elevata produzione di torbidità.

Quindi nel corso degli anni sono state progettate nuove draghe idrauliche, di tipo ambientale, che mirano ad aumentare la densità del fango di dragaggio e a minimizzare la quantità di materiale rilasciato nell’ambiente circostante. Tali draghe sono:

Disgregatore ambientale a disco (“disc bottom dredger”): è una draga stazionaria attrezzata però con un “disgregatore a tamburo”, con fondo chiuso e con lame che ruotano intorno ad un asse verticale. È inoltre presente un rivestimento verticale mobile necessario per ridurre in maniera significativa la produzione di torbidità e ottenendo un fango di dragaggio di elevata densità. La bocca aspirante è collocata all’interno del disgregatore così da ridurre le perdite localizzate [7];

Scoop dredger: rappresenta la modifica della classica draga con disgregatore, con una testa di dragaggio che è stata appositamente studiata e costruita per asportare sedimenti di densità simile a quella in situ. Inoltre grazie alla particolare testa raccogliitrice si riesce ad ottenere una bassa produzioni di torbidità [7];



Figura 16: Scoop dredger

Draga *BLANI* [38]: è simile ad una draga idraulica con disagregatore nella quale però il disagregatore è stato modificato in modo da adattarsi allo spessore del sedimento da rimuovere e ridurre fenomeni di torbidità e di densità del fango in entrata. Il disagregatore è quindi dotato di due coperture che ruotano intorno allo stesso asse teorico;



Figura 17: Draga BLANI

Pneuma System: sono sistemi che funzionano ad aria compressa, senza la presenza quindi di “parti rotanti o qualsiasi tipo di meccanismo, a contatto con la miscela da dragare”. Tutto questo consente di effettuare le operazioni con scarsa produzione di torbidità, riuscendo inoltre ad ottenere un fango con contenuto solido elevato. L'impianto è costituito da un corpo pompa, un compressore d'aria, un gruppo distributore e tutte le tubazioni necessarie. Il sistema prevede il trascinamento tramite cavo sul fondale, di un corpo pompa. Quest'ultimo, completamente chiuso, è immerso sul fondale marino: una volta raggiunto il fondo viene aperta la bocca del corpo pompa che consente al sedimento di entrare grazie alla contropressione dovuta al battente idrico (FASE I). Non appena si riempie il corpo pompa, in maniera automatica la valvola di ingresso si chiude e successivamente viene fornita dal compressore l'aria compressa, che agisce come un pistone, forzando il fango ad uscire (FASE II). Non appena il corpo pompa si svuota, l'aria compressa viene liberata nell'atmosfera mediante il distributore (FASE III) ed il ciclo riparte con la fase I;



Figura 18: Pneuma System

3.5 Trattamento e decontaminazione per i sedimenti dragati

Le tecnologie di trattamento per i sedimenti dragati contaminati sono molte ed hanno lo scopo fondamentale di ridurre la concentrazione dei contaminanti presenti oppure di confinarli in una matrice artificiale in modo da diminuirne la mobilità. Quindi, poiché ogni sedimento è “unico nel suo genere”, non esiste un’unica tecnologia di trattamento ed è pertanto necessario effettuare specifiche analisi e valutazione per ogni tipo di terreno da decontaminare. Di conseguenza può occorrere più di un singolo processo di trattamento, soprattutto se si vuole trattare e disinquinare matrici solide composte da più contaminanti in diverse proporzioni, come i metalli pesanti, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i composti organici e i policlorobifenili (PCB). Nella scelta della tipologia di decontaminazione interviene anche l’aspetto economico: si deve perciò confrontare la scelta della tecnica che meglio si addice a determinati sedimenti, in funzione dei contaminanti e delle caratteristiche del terreno stesso, con l’esborso economico che ne consegue. La molteplicità delle tecniche di bonifica presenti rende difficile eseguire un confronto tra l’una e l’altra per scegliere la tecnologia in cui si riesca a massimizzare l’efficacia del trattamento e minimizzare i relativi costi. per questo motivo sono stati comunque creati software capaci di indirizzare il progettista nella scelta più opportuna.

Di seguito si riporta una tabella, tratta da “ISPRA Ambiente” che mostra l’efficacia delle principali tecniche utilizzate per la bonifica di terreni che contengono gli inquinanti più comuni.

	Composti Inorganici					Composti Organici												Tempi	Necessità di manutenzione/ monitoraggio a lungo termine	Impatti a breve e lungo termine sulle risorse naturali																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
	Arsenico	Cadmio	Cromo	Piombo	Mercurio	Zinco	Altri metalli e composti inorganici	Iidrocarburi Aromatici	Iidrocarburi Policiclici Aromatici	Iidrocarburi Alifatici clorurati cancerogeni	Iidrocarburi Alifatici clorurati non cancer.	Iidrocarburi Alifatici alogenati cancer.	Nitrobenzeni	Clorobenzeni	Fenoli non clorurati	Fenoli clorurati	Ammine aromatiche				Fitofarmaci	Diossine e furani																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Suolo, sedimenti																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
- trattamento biologico in situ																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
- Bioventing	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G

Tabella 15: Efficacia delle principali tecniche di decontaminazione dei terreni [38]

I processi di trattamento possono essere separati in: pre-trattamento, fisico-chimici, biologici, termici ed elettrocinetici.

4 Soluzioni di decontaminazione

Ad oggi sono presenti molte tecnologie per il trattamento dei sedimenti di dragaggio contaminati, le quali presentano come scopo fondamentale la riduzione di concentrazione dei contaminanti presenti all'interno dei sedimenti oppure il confinamento di quest'ultimi in una matrice artificiale al fine di ridurne la mobilità. Data l'estrema variabilità dei sedimenti, sono state ideate più tecnologie di trattamento, la cui scelta ideale viene effettuata in funzione di specifiche analisi e valutazioni effettuate preventivamente.

Ulteriore possibilità è la necessità di processi di trattamento multipli, soprattutto se l'obiettivo è il trattamento e la rimozione di matrici solide con composizione di contaminanti variabile (metalli pesanti, IPA, PCB, ecc.). La scelta di trattamento decontaminante deve tener conto anche dell'aspetto economico, ciò rende necessario un confronto tra il rendimento della tecnologia migliore disponibile per l'obiettivo di decontaminazione desiderato e il costo derivante dall'applicazione della stessa. Data l'estrema difficoltà di questo confronto, derivante dalla molteplicità di tecniche presenti e dalla forte eterogeneità della matrice, al fine di ottenere i risultati migliori possibili, i confronti vengono effettuati attraverso specifici software che permettono l'indirizzamento del progettista verso la scelta più opportuna.

I processi di trattamento per le matrici contaminate sono distinguibili in: pretrattamento, trattamenti fisico-chimici, trattamenti biologici, trattamenti termici e trattamenti elettrocinetici.

4.1 Pretrattamento

Lo scopo è "ridurre il volume del materiale dragato contaminato. Sono tecniche che sfruttano la capacità di adesione dei contaminanti alla parte più fine dei sedimenti in modo che, se la parte più fine può essere separata, la parte più grossolana può essere smaltita in sicurezza" [11]. I processi di separazione avvengono in modo meccanico solo se questo risulta conveniente, nel caso in cui la componente grossolana sia limitata, il trattamento non viene effettuato. Alcune tipologie di pretrattamento sono:

Bacini di separazione: consistenti nella separazione della componente grossolana del materiale da quella fine mediante lavaggio con getti d'acqua;

Galleggiamento: consistente nella separazione tra le particelle e la massa liquida sfruttando la differenza di densità;

Separazione magnetica: basata sull'utilizzo di potenti magneti necessari per la rimozione di materiali magnetici nelle operazioni di bonifica di terreni contaminati.

4.2 Trattamenti chimico-fisici

Sono tecnologie basate sul passaggio di fase dei contaminanti, in modo da semplificarne la rimozione o la neutralizzazione nelle successive fasi del processo [12].

Questi trattamenti presentano, al netto di tempi d'azione moderatamente brevi, le maggiori efficienze di rimozione dei contaminanti; sono generalmente più costosi e portano ad una variazione delle caratteristiche originarie del materiale.

Di seguito sono descritti tre dei principali trattamenti chimico fisici:

Soil and sediment washing, molto efficace in caso di terreni a matrice prevalentemente sabbiosa ma inadeguato in caso di matrici limose-argillose; consiste in un lavaggio intensivo della matrice trattata attraverso acqua o una soluzione a base di acqua additivata. La funzione di questa tecnica è trasferire i contaminanti verso le frazioni fini, permettendo il recupero della frazione inerte con granulometria maggiore che risulta così riutilizzabile. La mobilitazione dei contaminanti avviene grazie alla dissoluzione nella soluzione di lavaggio (quella additivata è costituita da acqua e tensioattivi, i quali facilitano il desorbimento degli inquinanti adesi alle particelle della matrice trattata) e grazie alla sospensione interna di quest'ultima per l'effetto abrasivo tra le particelle stesse. Come scritto poc'anzi, le tecniche di soil and sediment washing sono differenziabili in base alle soluzioni di lavaggio utilizzate, le quali sono:

Acqua semplice, dove è l'incremento della temperatura a causare un aumento della mobilità e della solubilità dei contaminanti;

Soluzioni acide, le condizioni di acidità riducono il potenziale di adsorbimento da parte delle particelle, facilitando la rimozione dei contaminanti (in particolar modo i metalli pesanti), di contro è necessario prestare attenzione alla possibile degradazione della matrice solida a causa delle condizioni acide;

Acqua con tensioattivi, dove quest'ultimi favoriscono il rilascio dei contaminanti da parte della matrice, in particolar modo i composti organici a bassa solubilità (PCB, pesticidi, ecc.)

La soluzione contaminata poi, dopo il successivo trattamento di depurazione, può essere riciclata e riutilizzata.

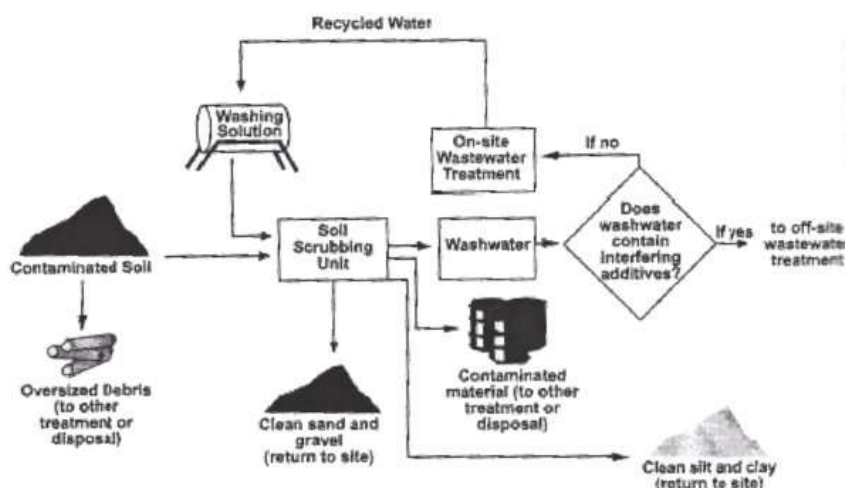


Figura 19 Processi presenti all'interno del processo di decontaminazione [38].

Ossidazione chimica: finalizzata alla riduzione dei contaminanti organici come gli idrocarburi, si basa sull'immissione di agenti ossidanti nel suolo (i più usati sono ozono, permanganato di potassio, perossido di idrogeno e persolfato di sodio). Affinché sia efficace deve essere effettuata una preliminare fase di studio della matrice da decontaminare, in quanto si ottiene la piena efficacia solo in caso di omogeneità stratigrafica e buona permeabilità. Alla fine del trattamento i prodotti sono quelli dell'ossidazione, ovvero acqua e anidride carbonica;

Soil Vapour Extraction (SVE): specifica per i suoli, utilizzata per la rimozione dei composti organici volatili (COV) e degli idrocarburi, vengono realizzati pozzi di aspirazione mantenuti in leggera depressione, grazie alla quale si ottiene la volatilizzazione e la cattura dei contaminanti in questione. Nel caso in cui la contaminazione sia presente anche sotto il livello di falda, a questa tecnica è associata l'*Air Sparging*, la quale *“consiste nell'insufflare aria in falda al fine di permettere lo strippaggio dei contaminanti volatili disciolti in acqua. Il gas si sposta verso l'alto e viene captato in corrispondenza della zona insatura del terreno”* [58].

4.3 Trattamenti biologici

Sono basati sull'attività metabolica dei microrganismi (batteri, funghi, piante). Dato l'effetto tossico di metalli pesanti e sostanze non biodegradabili per la popolazione microbica della rizosfera, queste tecniche non sono efficaci per il trattamento di matrici contenenti questi inquinanti in elevate concentrazioni. Sono trattamenti che necessitano di ossigeno e, rispetto ai precedenti, maggiore tempo, presentando inoltre efficienze di rimozione minori. L'aspetto positivo di questi processi è il minimo impatto sulle caratteristiche originali del sito. Nella pratica progettuale sono individuabili vari trattamenti biologici, di seguito sono descritti la *phytoremediation* e il trattamento di *landfarming*.

La *phytoremediation* è un processo che sfrutta specie vegetali, le quali captano e degradano alcune tipologie di contaminanti. L'apparato radicale immobilizza e mineralizza composti organici tossici, mentre metalli ed altri composti inorganici sono accumulati e concentrati nell'apparato apicale [9]. Le radici fungono come “sistema di captazione” degli inquinanti, il quale cresce e si amplia con il tempo, incrementando l'efficienza del sistema stesso. Il processo si basa essenzialmente su 3 meccanismi:

Rizodegradazione, derivante dalla simbiosi tra piante e microrganismi circostanti, induce un aumento del numero dei batteri nella rizosfera migliorandone la capacità biodegradativa;

Fitoestrazione, meccanismo proprio di determinate piante che permette la migrazione dei metalli assorbiti dal terreno tramite l'apparato radicale verso l'apparato fogliare;

Fitodegradazione, un processo di degradazione di alcuni contaminanti assorbiti grazie a reazioni catalizzate da enzimi all'interno della pianta.

Questo trattamento biologico oltre ad essere economico è caratterizzato da una notevole semplicità di configurazione dell'impianto, in quando necessita esclusivamente di piantumazione di un sito e relativa irrigazione. Lo svantaggio è

invece determinato dalla limitata estensione dell'apparato radicale, il che fa preferire questa tecnologia per contaminazioni a profondità ridotta e ad elevata superficie.

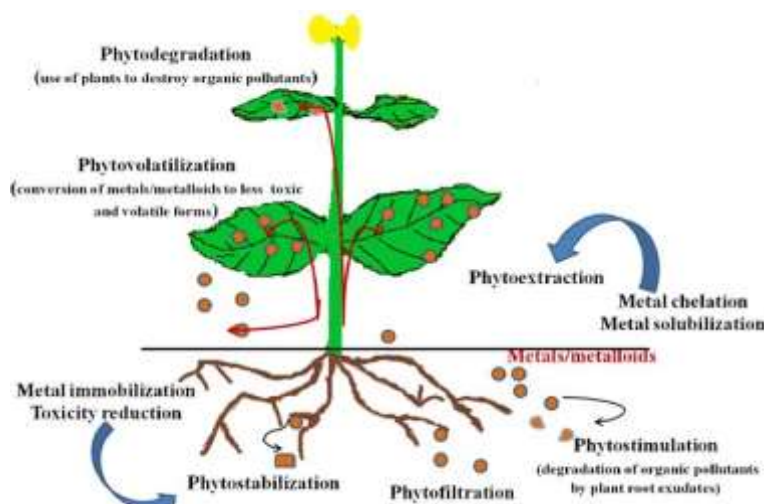


Figura 20 Processi prendenti parte alla phytoremediation dei metalli pesanti [32]

Il *landfarming* sfrutta microrganismi selezionati per l'intervento, i quali individuano determinati contaminanti organici come substrato per l'ossidazione biologica. Affinché tale tecnica risulti valida i processi metabolici aerobici sono incentivati, *“garantendo un'opportuna esposizione del terreno all'ossigeno atmosferico ed ottimizzando le condizioni operative (in termini di nutrienti, umidità e temperatura)”* [31]. Tali incentivazioni sono effettuate tramite pretrattamenti come la rimozione di materiali grossolani, il dosaggio dei nutrienti (se non sufficienti, vanno aggiunti azoto e fosforo) ed il controllo del pH. Infine, per velocizzare il processo, all'interno del terreno vengono inoculati i batteri desiderati, come quelli appartenenti ad esempio a fanghi derivanti da acque reflue civili. Il *landfarming* avviene solo previa strutturazione stratigrafica, al di sopra di un sottile strato di terreno contaminato viene steso un letto drenante di sabbia o ghiaia, il quale permette la penetrazione e diffusione dell'aria all'interno della matrice. Al di sotto dei due strati è disposto uno strato impermeabile, che può essere in materiale plastico (PVC) oppure uno strato argilloso, al fine di impedire il percolamento nel terreno sottostante [12].

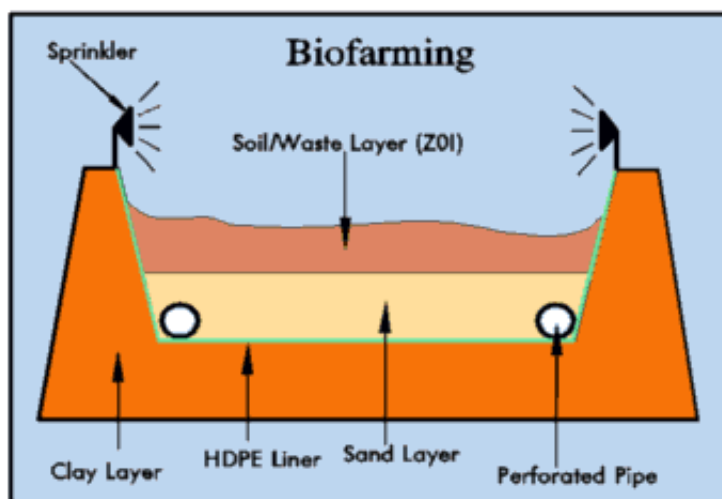


Figura 21 Sezione verticale di un bacino di landfarming

4.4 Trattamenti termici

Sono basati sullo sfruttamento di elevate temperature al fine di ossidare il contaminante o favorirne il passaggio di fase. Nel caso di trattamenti su grandi quantità di matrice, sono necessari grandi quantitativi di energia e, in generale, sono processi che comportano l'emissione di sostanze chimiche derivanti dal riscaldamento del materiale, le quali comportano la necessità di controlli adeguati [12]. I trattamenti termici tradizionalmente utilizzati sono l'incenerimento (termodistruzione) e il desorbimento termico:

Incenerimento: usato principalmente nel passato, raccomandato solo in caso di contaminanti organici. I processi di incenerimento sono distinguibili come tradizionali (forno a letto fluido o a letto rotante) e innovativi (con l'obiettivo di incrementare l'efficacia dei materiali più tossici), i quali non sono ancora pienamente sviluppati. I processi tradizionali a forno rotante sfruttano temperature intorno a 1200°C ed alta pressione, in modo da rimuovere anche i composti più stabili come PCB e diossine [12]. Gli svantaggi derivanti dall'utilizzo di questa tecnologia sono notevoli, essa lascia inalterati i metalli pesanti, i quali permangono nelle ceneri che però, riducendosi di volume, presentano concentrazioni più elevate, motivo per cui richiedono uno smaltimento controllato; inoltre l'elevato quantitativo di energia necessario comporta costi elevati; infine i gas emessi necessitano di trattamenti di post-combustione.

Desorbimento termico: consistente nell'incremento di temperatura del suolo, è indicato per terreni poco permeabili e caratterizzati da una buona umidità. L'incremento di temperatura permette la volatilizzazione di contaminanti volatili e semivolatili, i quali a temperatura ambiente risulterebbero difficilmente removibili; questi vengono contemporaneamente rimossi attraverso sistemi di respirazione analoghi a quelli utilizzati nel *soil venting*. I composti trasformati in fase gassosa, tra cui l'acqua, vengono condensati e filtrati per adsorbimento tramite impianti a carboni attivi [28]. L'incremento di temperatura induce anche alcuni effetti secondari, difatti l'evaporazione dell'acqua presente nel terreno porta ad un incremento della porosità riducendo la probabilità di solubilizzazione dei contaminanti in fase liquida. La temperatura raggiunta permette di distinguere due tipologie di trattamento, a 90°C è individuato il desorbimento termico a bassa temperatura, mentre a 540°C si ha il desorbimento termico ad alta temperatura. L'energia può essere fornita attraverso una differenza di potenziale, con il terreno che funge da resistore dissipante energia per effetto Joule; radiofrequenze tra 6 MHz e 2.4 GHz, con conseguente incremento dell'energia vibrazionale del terreno; iniezione di aria calda o vapore, con l'ausilio di un tubo di immissione e uno di estrazione.

4.5 Trattamenti elettrocinetici

Tali trattamenti sono stati considerati una delle tecnologie più efficaci ed efficienti per la decontaminazione dei sedimenti marini di dragaggio, a differenza della maggior parte dei trattamenti individuati in precedenza. I fondamenti scientifici su cui è basata questa tecnica, insieme ai suoi vantaggi e svantaggi, sono ampiamente descritti nel capitolo successivo.

4.5.1 Possibili utilizzi dei sedimenti di dragaggio contaminati

In seguito al trattamento, correttamente individuato attraverso un'adeguata caratterizzazione, i sedimenti marini vengono analizzati e, se le concentrazioni risultano idonee, possono essere considerati non più come rifiuti bensì come risorse, definite dal quadro normativo nazionale "materie prime secondarie"; essi sono recuperabili e riutilizzabili in modo da evitarne la messa a dimora in discarica o in vasca di colmata. L'utilizzo di questi sedimenti dipende dalle loro caratteristiche chimico-fisiche-biologiche, come forma delle particelle, dimensioni granulometriche, resistenza, porosità, coefficiente di frantumazione, ecc.

La destinazione d'uso difatti è strettamente dipendente dalle dimensioni, sabbia e ghiaia vengono riutilizzate soprattutto nell'ambito del ripascimento dei litorali, come aggregati per la fabbricazione di calcestruzzi e malte oppure per la costruzione di strade. Materiali più fini, come silt, limi e argille, non sono facilmente ed immediatamente riutilizzabili in campo edilizio, essi necessitano infatti di trattamenti speciali per minimizzare i contaminanti in essi presenti e per ottenere un miglioramento delle proprietà meccaniche e strutturali. Al tal fine, sono spesso utilizzati leganti specifici che rendono il materiale idoneo per la produzione di mattoni, per il riutilizzo come sottofondo stradale o come materiale di riempimento per i calcestruzzi non strutturali. A causa della loro granulometria non risultano utilizzabili per il ripascimento dei litorali, in quanto una granulometria fine comporterebbe sospensioni indesiderate del materiale stesso. Nel caso in cui i livelli di contaminazione siano minimi e non si abbiano condizioni di tossicità, i sedimenti sono utilizzabili anche come ammendanti agricoli, se ne presentano le caratteristiche (contenuto in nutrienti).

Data la provenienza della matrice utilizzata nei test di elettrocinesi oggetto di questa tesi, sono di seguito approfondite le destinazioni di riutilizzo e di valorizzazione in ambito civile ed industriale dei sedimenti derivanti dalle operazioni di dragaggio dei porti:

Produzione del clinker di Cemento Portland: destinazione dovuta in considerazione degli alti tenori di silice, allumina, ossidi di calcio e ferro contenuti nel materiale dragato, tutti elementi importanti per la preparazione del cemento. Un progetto di ricerca americano [13] ha studiato proporzioni e miscele dei sedimenti dragati sulle qualità del cemento. Le conclusioni sono state positive, al fine di ottenere un buon cemento è stata evidenziata la necessità di variare le condizioni operative del forno in funzione del tenore di silice in ingresso; il problema principale individuato è l'alta presenza di cloruri all'interno dei sedimenti, in quanto risultano problematici nel processo di lavorazione del clinker e responsabili della riduzione della resistenza del calcestruzzo. I cloruri causano problematiche all'impianto di produzione, attraverso la deposizione sulle pareti del forno, l'accumulo nella polvere del forno di cemento e la formazione di un residuo su alcuni dispositivi di controllo delle emissioni, richiedendo, anche in questo caso interventi di manutenzione addizionale; inoltre, i cloruri portano ad una riduzione delle prestazioni meccaniche del calcestruzzo, in quanto ne riducono la resistenza e accelerano la corrosione dell'armatura, motivo per cui come unica soluzione è stato individuato un pretrattamento in modo da rimuoverli dai sedimenti.

Produzione di laterizi tramite trattamenti termici: uno studio tedesco ha esaminato la produzione di mattoni attraverso sedimenti marini provenienti dal Porto di Bremen. I risultati di tutti i test da loro effettuati mostrano come i laterizi presentino caratteristiche costruttive idonee all'utilizzo come mattoni da costruzione secondo le specifiche tedesche; inoltre le concentrazioni dei fumi degli impianti di emissione sono risultate conformi ai limiti di emissione della normativa tedesca (ad eccezione dell' SO_2). Dai test di percolazione in funzione di variazioni di pH, in un range da 4 a 11, i risultati hanno evidenziato come *“i solfati e As sono gli unici elementi al di sopra dei valori soglia che limitano l'utilizzo dei mattoni”*.

Sono di seguito riportati i risultati dei test condotti durante gli studi del sopracitato esperimento:

Tabella 16 Composizione chimica di sedimenti di dragaggio portuali di Bremen e argilla naturale utilizzati per la produzione di mattoni nella Bassa Sassonia

Clays in Lower Saxony	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	S	Loss of ignition
Mean value ^a	59	16	6.2	2.2	2.2	0.80	2.5	0.3	9.8
Maximum value ^a	78	22	11	6.3	10	2.9	4.6	1.0	14
Minimum value ^a	43	8.0	3.9	0.30	0.7	0.3	0.3	0.01	4.1
Harbour sediment ^b	63	11	8.3	1.8	0.9	1.9	1.6	0.3	10

Tabella 17 Esperimenti di lisciviazione al variare del pH e, in condizioni di pH costante, al variare della granulometria

	Grain size	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 11
SO_4 [mg/kg]	Cubes 30 mm	360	370	350	340	390
	2-6.3 mm	1150	1150	1300	1200	1060
	0.63-2 mm	2000	1680	1930	1800	1630
As [µg/kg]	Cubes 30 mm	360	140	88	118	19
	2-6.3 mm	2850	1540	890	640	27
	0.63-2 mm	2454	1610	974	697	37
Pb [µg/kg]	Cubes 30 mm	5.3	nd ^a	nd ^a	1.0	5.8
	2-6.3 mm	4.6	1.8	0.67	0.050	0.69
	0.63-2 mm	7.4	1.8	1.0	1.1	0.96
Cd [µg/kg]	Cubes 30 mm	1.7	0.76	0.34	0.59	1.4
	2-6.3 mm	6.8	2.8	1.3	1.5	0.64
	0.63-2 mm	7.4	3.8	2.3	1.6	1.2
Cr [µg/kg]	Cubes 30 mm	21	14	18	20	15
	2-6.3 mm	84	77	96	78	50
	0.63-2 mm	125	95	106	99	62
Cu [µg/kg]	Cubes 30 mm	640	580	162	84	68
	2-6.3 mm	109	33	17	9.0	8.0
	0.63-2 mm	162	53	26	20	15
Ni [µg/kg]	Cubes 30 mm	44	17	11	19	8.0
	2-6.3 mm	89	110	77	80	14
	0.63-2 mm	232	160	150	125	21
Ti [µg/kg]	Cubes 30 mm	nd ^a	nd ^a	nd ^a	nd ^a	1.0
	2-6.3 mm	nd ^a	nd ^a	nd ^a	nd ^a	nd ^a
	0.63-2 mm	nd ^a	nd ^a	nd ^a	nd ^a	nd ^a
Zn [µg/kg]	Cubes 30 mm	nd ^a	320	nd ^a	nd ^a	nd ^a
	2-6.3 mm	260	nd ^a	nd ^a	nd ^a	nd ^a
	0.63-2 mm	270	nd ^a	nd ^a	nd ^a	nd ^a
ANC_{25} [meq/kg]	Cubes 30 mm	3.1	1.5	0.89	nv ^b	nv ^b
	2-6.3 mm	17	8.8	7.4	5.8	nv ^b
	0.63-2 mm	38	22	20	15	nv ^b

Produzione di materiali ceramici: altra possibile applicazione dei sedimenti marini è il loro utilizzo nel processo di vetrificazione per produrre piastrelle ceramiche, grazie all'alto tenore in silice che li caratterizza. I primi risultati dello studio [13] hanno dimostrato come la riduzione dei contaminanti organici sia quasi totale (99%) e i composti inorganici non presentavano concentrazioni rilevabili analiticamente. L'alta percentuale di acqua all'interno dei sedimenti e l'alta concentrazione di cloruri portano però i maggiori problemi, il che comporta la necessità di pretrattamento dei sedimenti

per effettuare la rimozione delle due componenti prima di eseguire il processo di vetrificazione.

Utilizzo in discarica: previa rimozione dell'acqua, i sedimenti sono utilizzabili come copertura dei rifiuti disposti in discarica.

5 Decontaminazione elettrocinetica: basi teoriche e applicazioni

Nel presente capitolo sono descritte le basi teoriche che regolano i fenomeni elettrocinetici, utili al fine di comprendere il funzionamento del trattamento di decontaminazione elettrocinetica. Quest'ultimi sono anch'essi descritti, sia in forma teorica che applicativa, tramite esempi, tratti da un'analisi bibliografica, di esperimenti effettuati su sedimenti di dragaggio.

5.1 Teoria dei fenomeni elettrocinetici

Di seguito è riportata una ricerca bibliografica illustrante la teoria che si pone come base per la spiegazione dei fenomeni elettrocinetici [14] [15] [16].

Il trasporto di un liquido in un mezzo poroso, o all'interno di capillari, imbevuto del liquido stesso, ai cui estremi è applicata una differenza di potenziale, generante un campo elettrico, è definito *elettrosmosi*. L'applicazione di un campo elettrico costante ad un sistema con particelle disperse in un fluido provoca, oltre all'elettrosmosi, il trasporto delle particelle verso il polo positivo, tale fenomeno è definito *elettroforesi*. L'*elettromigrazione* è definibile come il movimento di ioni e altri complessi (con carica non nulla) disciolti nella soluzione interstiziale sotto l'influenza di un campo elettrico; grazie al quale avviene la migrazione delle specie cariche verso l'elettrodo con carica opposta. I fenomeni elettrocinetici presentano un aspetto particolare, all'interno di questi risultano evidenziabili fenomeni accoppiati; difatti un certo effetto (es. movimento delle cariche) può esser determinato non solo da forze ad esso direttamente associate, come una corrente elettrica indotta da un campo elettrico, ma anche da forze associate a effetti diversi (es. corrente elettrica derivante da una differenza di pressione, la quale generalmente comporta un flusso del fluido).

Questo effetto è descrivibile tramite il moto di un fluido attraversante una membrana o un setto poroso, dove i flussi delle cariche elettriche e delle molecole d'acqua sono espressi mediante l'intensità di corrente I e la portata volumetrica di acqua J_v . Descrivendo il loro accoppiamento come:

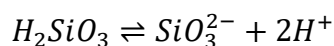
$$[1] I = L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\Delta P$$

$$[2] J_v = L_{21}\Delta\varphi + L_{22}\Delta P$$

Dove $\Delta\varphi$ indica la differenza di potenziale e ΔP la differenza di pressione idrostatica, mentre i parametri L_{ij} sono coefficienti fenomenologici. A tali coefficienti, esprimenti l'accoppiamento, viene applicata una relazione definita di "reciprocità di Onsager", in base alla quale $L_{12} = L_{21}$. Questa espressione permette di individuare come sia possibile ottenere una corrente elettrica evitando l'applicazione di una differenza di potenziale ($\Delta\varphi = 0$), ovvero applicando una differenza di pressione. Viceversa, anche applicando una differenza di pressione nulla, la presenza della differenza di potenziale crea un flusso d'acqua dettato dal fenomeno elettrosmotico.

5.2 Formazione e struttura del doppio strato elettrico

I fenomeni elettrocinetici sono originati da un processo definito *polarizzazione*, che si verifica all'interfaccia tra fase solida e fase liquida. Tale processo comporta l'appartenenza dei fenomeni elettrocinetici all'ambito dei sistemi con rapporto tra superfici intra-fasiche e volume molto elevato, ovvero sistemi capillari o sistemi porosi imbevuti di liquidi o dispersioni di particelle solide (es. argille) in un liquido. Particelle e liquido sono difatti caratterizzate da cariche superficiali di segno opposto, le quali permettono l'instaurarsi di tali fenomeni: sul solido la carica è determinata dalla disomogeneità della distribuzione delle cariche nella particella, o ad un adsorbimento selettivo dalla soluzione o alla ionizzazione delle molecole presenti sulla superficie stessa, dove questi causano una presenza di ioni sulla superficie; i fluidi che invece presentano le cariche omogeneamente distribuite all'interno del loro volume sono definiti fluidi polari (es. alcoli, acetone e acqua). Sull'interfaccia confinante è presente una segregazione di cariche positive e negative orientate perpendicolarmente rispetto la stessa superficie. Ad esempio, una superficie silicea a contatto con una soluzione acquosa porterà alla formazione di gruppi ossidrilici derivanti dall'idratazione della SiO_2 con la conseguente formazione di acido silicico (H_2SiO_3) e la susseguente dissociazione:



Verrà a crearsi una superficie carica negativamente, con un'attrazione degli ioni H^+ in soluzione e formazione del doppio strato elettrico (Fig. 16)

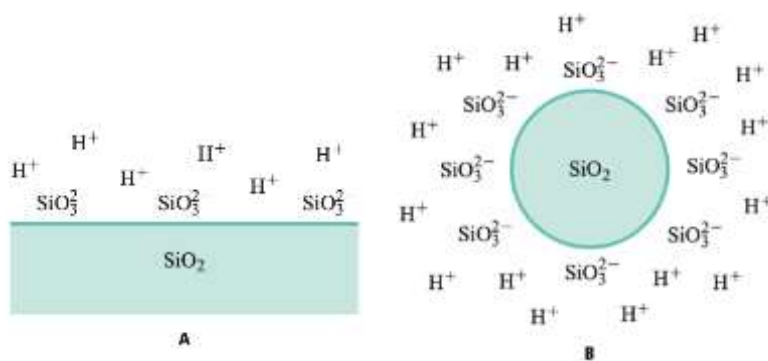


Figura 22 Formazione di un doppio strato elettrico su una superficie di silice: A, superficie piana; B, superficie sferica

All'interno del doppio strato sono individuabili due regioni: una in cui si individuano gli ioni adsorbiti sulla superficie e la *regione diffusa*, dove il conflitto tra forze elettrostatiche e movimenti termici casuali porta ad una buona distribuzione degli ioni in soluzione. Gli ioni assorbiti, attraverso la loro carica, generano una barriera di energia elettrostatica per la quale risulta impedita la coagulazione delle particelle, impossibilitando la formazione di una fase precipitata. Di seguito sono descritte le caratteristiche del doppio strato in termini quantitativi, assumendo la superficie come piana e infinita e ipotizzando che lo strato di ioni adsorbiti presenti una distribuzione di carica continua. Gli ioni di carica opposta presenti in soluzione tendono ad accumularsi

superficialmente a causa dell'attrazione esercitata dagli ioni adsorbiti, contrastando l'agitazione termica che tenderà ad una distribuzione uniforme.

Attraverso la legge di Boltzmann la distribuzione degli ioni può essere espressa come

$$[3] C_i(z) = C_i^0 \exp \left[-\frac{Z_i \psi(z) e}{k_B T} \right]$$

Dove $C_i(z)$ indica la loro concentrazione alla distanza z dalla superficie e C_i^0 quella nel cuore della soluzione, Z_i è la carica del generico ione i , $\psi(z)$ la sua energia potenziale, k_B la costante di Boltzmann, T la temperatura ed e la carica dell'elettrone.

Combinando la precedente equazione con quella di Poisson:

$$[4] \frac{d^2 \psi}{dz^2} = -\frac{4\pi Q}{\varepsilon}$$

La quale lega il potenziale elettrico alla densità volumetrica di carica Q

$$[5] Q = e \sum_i C_i^0 Z_i \exp \left[-\frac{Z_i \psi(z) e}{k_B T} \right]$$

Si ricava la seguente equazione differenziale non lineare:

$$[6] \frac{d^2 \psi}{dz^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_i Z_i e C_i^0 \exp \left[-\frac{Z_i \psi(z) e}{k_B T} \right]$$

Dove ε è la costante dielettrica del liquido.

Grazie all'approssimazione di Debye-Hückel, per la quale

$$[7] \frac{Z_i e \psi(z)}{K_B T}$$

E tenendo conto del fatto che $\exp(-x) \approx 1 - x$ per $x \ll 1$, è possibile ottenerne una sua soluzione approssimata. Oltre ciò deve anche essere tenuto conto del fatto che al cuore della soluzione, ovvero ad una distanza infinita dalla superficie, la soluzione deve avere carica elettrica neutra, ovvero

$$[8] \sum_i C_i^0 Z_i = 0$$

Risulta che

$$[9] \psi(z) = \psi^0 e^{-\chi z}$$

Dove ψ^0 corrisponde al valore del potenziale in corrispondenza della superficie e χ è definibile come

$$[10] \chi^2 = \frac{8\pi e^2}{\varepsilon k_B T} \sum_i C_i^0 Z_i^2$$

Ciò significa una decrescita del potenziale esponenziale, dove il termine $1/\chi$ presenta le dimensioni di una lunghezza e rappresenta lo spessore nel quale è essenzialmente localizzato il doppio strato superficiale.

Applicando la [4] e sfruttando l'approssimazione sopra menzionata, si ottiene la seguente espressione della densità di carica in funzione della coordinata z :

$$[11] \quad Q = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \chi^2 \psi^0 e^{-\chi z}$$

È osservabile come ψ^0 (potenziale superficiale) sia legato alla composizione ionica del mezzo oltre che alla densità di carica superficiale. Difatti, se χ aumenta, si ottiene una compressione del doppio strato, con un conseguenziale aumento di σ_0 o diminuzione di ψ^0 .

Strato di Stern: potenziale elettrocinetico

Otto Stern ha proposto una teoria migliorativa, attribuendo agli ioni un determinato volume, ciò comporta che la distanza superficie-centro debba essere necessariamente inferiore al raggio, come illustrato in fig. 17.

Nella teoria di Stern è inoltre considerata la possibilità che si instaurino interazioni chimiche associate ai processi di adsorbimento, fra gli ioni e gli atomi della superficie stessa. Questo fa sì che il doppio strato risulti suddivisibile in due strati, separati dalla cosiddetta superficie di Stern, localizzata a una distanza pressoché identica al raggio dello ione idratato. Il potenziale in corrispondenza della superficie assume valore ψ^0 , mentre sulla superficie di Stern assume valore ψ_δ , infine assume valore nullo nello strato diffuso, in accordo con la relazione.

Assimilando lo strato di Stern ad un condensatore di spessore d , la densità di carica superficiale è esprimibile come

$$[10] \quad \sigma_0 = \frac{\varepsilon}{\delta} (\psi^0 - \psi_\delta)$$

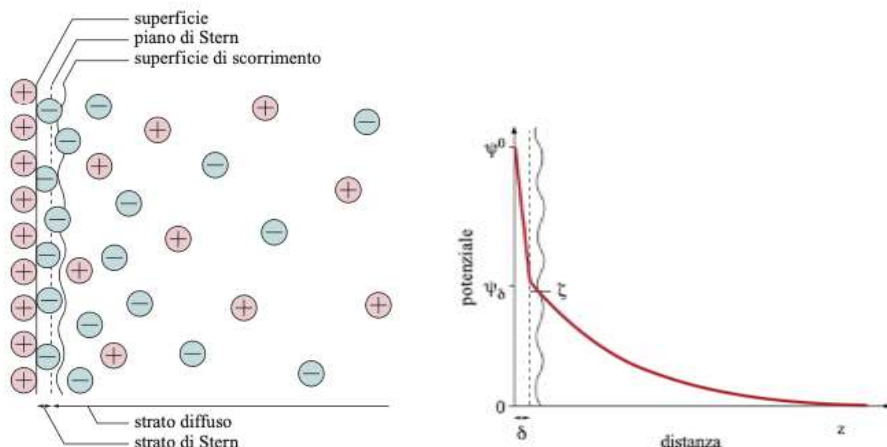


Figura 23 Rappresentazione schematica della formazione di un doppio strato elettrico secondo la teoria di Stern, con il corrispondente andamento del potenziale elettrostatico

“I fenomeni elettrocinetici originano dal fatto che un liquido, muovendosi tangenzialmente ad una superficie, non trascina con sé tutto il doppio strato; solo una parte è libera di muoversi con esso, mentre una parte resta ancorata al solido” [81]. Questo porta alla separazione di cariche parallela all’interfase, originando una differenza di potenziale. Viceversa, applicando un campo elettrico, le rispettive cariche positive e negative create nella zona diffusa del doppio strato, tendono a migrare verso gli elettrodi di segno opposto; un campo elettrico, applicato ad un corpo fisso, porterà allo spostamento della fase liquida, dando origine al fenomeno di elettrosmosi. Nel caso in cui il corpo sia costituito da una dispersione di particelle, saranno esse che tenderanno a muoversi verso gli elettrodi, dando origine al fenomeno dell’elettroforesi.

La teoria del doppio strato si riferisce ad una situazione statica di equilibrio, in quanto non suscettibile di verifica sperimentale diretta a causa dell’impossibilità di misurare ψ_δ , poiché tale verifica necessiterebbe dell’inserimento di un elettrodo nel piano attraversante il centro del primo strato di atomi adsorbiti. Per ovviare a tale inconveniente è misurato un valore prossimo a ψ_δ , definito potenziale elettrocinetico o più semplicemente potenziale zeta, mediante misure coinvolgenti il moto relativo della superficie solida rispetto al liquido, ovvero misure di natura elettrocinetica. Considerando una superficie piana lambita da una corrente fluida in moto laminare è definibile un piano ideale a essa parallelo, in cui è localizzata la sollecitazione di taglio (shear) e in corrispondenza del quale si manifesta una rapida variazione di viscosità. In realtà la posizione di questo piano è ignota, può però essere ragionevolmente assunta una posizione poco al di fuori dello strato di Stern, motivo per cui il potenziale ζ risulterà leggermente inferiore a ψ_δ (Fig. 17). Generalmente ζ e ψ_δ sono assunti come identici, commettendo però un errore che può risultare significativo in caso di fluidi ad elevate concentrazioni ioniche.

5.3 Decontaminazione elettrocinetica

Secondo uno studio americano la maggior parte delle tecniche esposte nel precedente capitolo sono risultate inadeguate per il trattamento finalizzato ad un'efficiente decontaminazione dei sedimenti marini di dragaggio [4]. Lo studio ha individuato come cause principali le caratteristiche della matrice trattata: i sedimenti marini di dragaggio sono difatti caratterizzati da bassa permeabilità idraulica, a causa della composizione essenzialmente argillitica ($<1/256$ mm), di un'alta salinità e di una forte capacità di neutralizzazione degli acidi a causa dell'elevata presenza di materia organica e carbonati [14]; ciò fa sì che la matrice risulti eterogenea, rendendo particolarmente difficoltoso il pieno successo di molte tecniche. Inoltre, la contaminazione, derivante dalle attività portuali, dalle industrie, dalle fognature civili e da altre fonti a monte, risulta ad ampio spettro in quanto tipicamente si riscontrano contaminanti organici, quali IPA e PCB, e inorganici, quali metalli pesanti, entrambi molto presenti nei sedimenti marini e già difficilmente removibili attraverso i trattamenti precedentemente esposti [17] [16].

In caso di sedimenti marini, la contaminazione da metalli pesanti è il problema principale ed in molti casi è dettato dal loro accumulo nel tempo per decenni, dovuto allo svolgersi delle attività umane all'interno dei bacini portuali. La difficoltà di bonifica dei metalli pesanti può essere aggravata dall'invecchiamento della matrice, quest'ultimo causa di forti legami tra metalli pesanti e particelle del sedimento stesso, rendendo difficoltosa la mobilitazione dell'elemento [17].

Tutte queste difficoltà hanno permesso l'affermazione della decontaminazione elettrocinetica come tecnica alternativa, questa è difatti un'innovativa tecnologia che permette di rimuovere metalli e inquinanti organici da terreni con bassa permeabilità, da fanghi e da sedimenti provenienti da dragaggi marittimi; è basata sulla mobilitazione della maggior parte dei contaminanti inorganici ed organici, attraverso l'applicazione di correnti elettriche a bassa intensità.

Nella seguente figura (Fig. 24) è presentato uno schema di decontaminazione elettrocinetica applicato a un suolo contaminato.

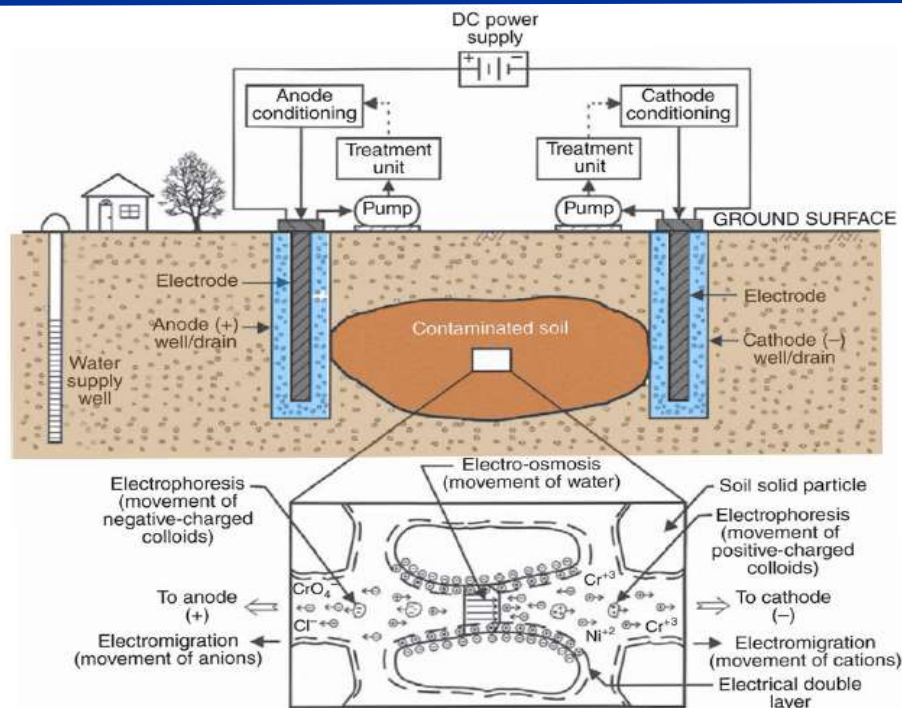
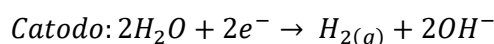
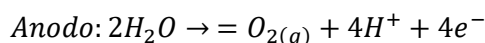


Figura 24 Schema di un tipico sistema di decontaminazione elettrocinetica in-situ [17]

Il trattamento elettrocinetico consiste nell'applicazione di un campo elettrico tramite la collocazione di elettrodi nel materiale oggetto del trattamento. Come visibile in fig. 18, gli elettrodi sono inseriti all'interno di adeguati pozzetti, quest'ultimi necessari affinché si abbia la circolazione di soluzioni elettrolitiche. Il campo elettrico applicato induce reazioni di elettrolisi dell'acqua, con conseguente condizionamento del pH della matrice da trattare. Agli elettrodi si sviluppano le seguenti reazioni di elettrolisi delle molecole d'acqua:



All'anodo si sviluppano ioni H^+ e ossigeno gassoso e al catodo ioni OH^- e idrogeno gassoso. I gas vengono liberati in atmosfera, mentre gli ioni instaurano un moto di migrazione con direzione opposta all'elettrodo originario: i protoni migrano verso il catodo e gli ossidril verso l'anodo. Questo fenomeno induce una variazione di pH all'interno della matrice: verso l'anodo si ottiene un'acidificazione mentre al catodo una conseguenziale alcalinizzazione. La variazione del pH all'interno della matrice favorisce fenomeni come l'adsorbimento, la precipitazione e la dissoluzione: il pH acido nell'interno dell'anodo è causa della solubilizzazione e del desorbimento dei cationi metallici, inducendo un miglioramento della loro elettromigrazione verso il catodo; contrariamente, nell'interno del catodo, il pH basico è causa della precipitazione o dell'adsorbimento dei metalli, sfavorendo l'elettromigrazione. Per contrastare l'effetto sfavorevole del pH basico, è necessaria l'introduzione in modo controllato di acidi nel catolita o sostanze chelanti negli elettroliti [17].

I contaminanti solubilizzati subiscono un trasporto verso gli elettrodi e negli elettroliti presenti nei pozzetti, ove subiscono un'ulteriore separazione mediante deposizione

sugli elettrodi stessi oppure tramite circolazione forzata degli elettroliti. I meccanismi di trasporto grazie ai quali i contaminanti subiscono il trasporto verso gli elettrodi sono quattro: elettrosmosi, elettroforesi, elettromigrazione e diffusione.

Elettrosmosi, *elettroforesi* ed *elettromigrazione* sono già state descritte approfonditamente nel precedente paragrafo; la *diffusione* è il trasporto di sostanze chimiche dovuto al gradiente di concentrazione formatosi. Di questi quattro meccanismi i più incisivi sul fenomeno sono elettromigrazione ed elettrosmosi, dove il primo permette il trasporto delle specie ioniche, soprattutto ioni metallici, e il secondo il trasporto di componenti organici non polari. A differenza delle tecniche precedentemente descritte, le tecniche elettrocinetiche permettono il trattamento di materiali a bassa permeabilità, siano essi suoli o sedimenti parzialmente o completamente saturi, rimuovendo un ampio range di contaminanti (metalli, componenti organici e compresenza di entrambi). La tecnica è caratterizzata da ampia flessibilità, può essere applicata sia come tecnica *in-situ* che *ex-situ*, ed inoltre può coadiuvarsi con altre tecniche di bonifica, presentando infine costi relativamente contenuti.

La decontaminazione elettrocinetica presenta, comunque, dei limiti: è necessario un fluido di processo e la matrice deve presentare un contenuto idrico minimo > 14%.

Il fluido di processo, associato ai fenomeni sopra descritti, porta allo sviluppo del cosiddetto flusso elettrosmotico. Da un punto di vista macroscopico, la portata del flusso elettrosmotico Q_{eo} (m³/s) risulta analiticamente correlata al coefficiente di permeabilità elettrosmotica k_{eo} , come descritto dalla seguente equazione [13]:

$$Q_{eo} = k_{eo} E A$$

Dove A è la sezione del flusso (m²), $E = -\nabla\phi$ (V/m) è la forza del campo elettrico e k_{eo} è la permeabilità elettrosmotica, la quale dipende dalle caratteristiche del mezzo poroso e dal potenziale Z (ζ); questi ultimi due parametri possono variare nel tempo, motivo per il quale la permeabilità omogenea rappresenta la variabile all'interno dell'equazione. Difatti l'equazione sopra descritta prevede l'uniformità dei parametri z ed E lungo tutta la matrice, il che ne comporta l'invalidità nel caso in cui il trattamento elettrocinetico comporti modificazioni non uniformi alle proprietà della matrice stessa: questo rende quindi necessario calcolare la portata del flusso elettrosmotico in funzione della media del volume. In direzione X , l'espressione della portata elettrosmotica risulta quindi definita come:

$$\bar{Q}_{eox} = -\frac{A\varepsilon}{\eta L} n\tau \int_0^L \zeta E_x dx$$

Dove ε è la costante dielettrica del fluido (F/m), η è la viscosità del fluido (Ns/m²), L è la lunghezza del sedimento, n è la porosità, τ è la tortuosità e $E_x = -\frac{\partial\phi}{\partial x}$ (V/m) è il campo elettrico secondo la direzione X .

Presenta numerosi svantaggi, è una tecnica che necessita di lunghi tempi di applicazione (con un possibile incremento dei costi), presenta la necessità di solubilizzare gli inquinanti, la fattibilità è condizionabile dalla resistività elettrica e dalla

capacità tamponante del sedimento e, infine, l'eventuale presenza di strutture metalliche nella matrice o una forte eterogeneità del sedimento possono causare un disturbo della circolazione elettrica [17].

Tabella 18 Vantaggi e svantaggi del trattamento di decontaminazione elettrocinetica

Vantaggi	Svantaggi
Attuabilità del trattamento per matrici caratterizzate da bassa permeabilità	Lunghi tempi di decontaminazione ed elevati costi di esercizio (energia elettrica)
Possibilità di applicazione in-situ ed ex-situ	Necessità fornitura continua di un fluido di processo
Capacità di rimozione di metalli pesanti, radionuclidi e composti organici	Una matrice con alti tempi di formazione (stabile) presenta legami a maggiore energia con una riduzione dell'efficienza del processo
Possibilità di integrazione con altre tecniche di bonifica	Possibilità di condizionamento del processo a seconda di alcune caratteristiche della matrice.

5.4 Esempi di applicazioni di EK

Le applicazioni della decontaminazione elettrocinetica nel trattamento di sedimenti marini, a scala pilota e a scala completa, ad oggi non sono molte, sebbene diversi studi e test di laboratorio mostrino l'efficacia di questa applicazione soprattutto su matrici a bassa permeabilità.

Di seguito sono riportati alcuni esempi di applicazioni del trattamento di decontaminazione elettrocinetica [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24].

5.4.1 Porto Marghera (Venezia)

Sono stati campionati sedimenti dragati dal Porto Marghera (Venezia), i quali dopo caratterizzazione risultavano contaminati da metalli pesanti ed idrocarburi policiclici aromatici (IPA) [25]. Questi sono stati sottoposti a test di decontaminazione elettrocinetica, i quali hanno avuto durata variabile compresa tra 23 e 30 giorni, durante i test sono state adottate varie condizioni operative, attraverso la variazione della tensione applicata al reattore e la variazione dell'agente di condizionamento utilizzato all'interno del comparto degli elettrodi. Gli agenti miglioranti utilizzati sono stati EDTA (acido etilediamminotetracetico, non utilizzabile in-situ a causa dei limiti restrittivi prescritti dalla normativa ambientale) e Tween80 (polisorbato, usato principalmente per facilitare la mobilizzazione degli IPA).

Il reattore utilizzato è costituito da una cella cilindrica ad asse orizzontale di plexiglass, al suo interno sono stati inseriti circa 1,5 kg di sedimenti e il materiale è stato compattato secondo una procedura standardizzata: è stato applicato un carico iniziale di 2 kg, nei giorni successivi il carico iniziale è stato maggiorato di 2 kg aggiuntivi, fino ad ottenere un carico finale di 20 kg con una pressione applicata di 0.64 kg/cm². Il gradiente di tensione applicato agli elettrodi è stato costante e pari a 1 V/cm o a 2

V/cm, eseguendo 4 test EKR tra cui variavano le soluzioni migliorative sia all'anolita che al catolita:

- Acqua deionizzata sia al catolita che all'anolita;
- Acqua deionizzata all'anolita e EDTA (0.2 M) al catolita;
- EDTA 0.2 M sia all'anolita che al catolita;
- Tween80 all'anolita e acqua deionizzata al catolita.

Tabella 19 Variazioni test EKR

Esperimento	Anolita	Catolita	Durata	Voltaggio (V)
EK1	Acqua distillata	Acqua distillata	30	60-30 ^a
EK2	Acqua distillata	EDTA 0,2 M	27	60
EK3	EDTA 0,2 M	EDTA 0,2 M	23	60
EK4	Tween 80	Acqua distillata	25	30-60 ^b

^a Voltaggio iniziale = 60 V (2 Vcm^{-1}), ridotto a 30 V (1 Vcm^{-1}) dopo qualche ora

^b Voltaggio iniziale = 30 V (1 Vcm^{-1}), aumentato a 60 V (2 Vcm^{-1}) dopo 4 giorni

Per tutta la durata del test è stato eseguito il monitoraggio continuo del flusso elettrosmotico (EOF), il quale rappresenta il liquido che ha attraversato le due celle, e l'intensità di corrente.

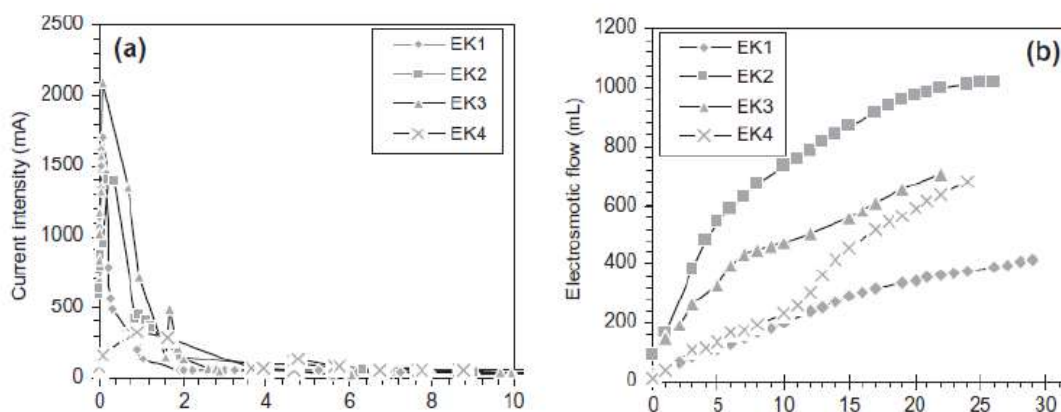


Figura 25 Variazione EOF [25]

Al completamento dei test il materiale all'interno della cella è stato frazionato in 5 parti approssimativamente eguali in volume, delle quali sono stati analizzati pH, TOC e le concentrazioni residue dei contaminanti; allo stesso modo, le analisi sono state eseguite anche per le soluzioni elettrolitiche (soluzioni catodiche ed anodiche). Dai risultati delle analisi è risultato come la rimozione dei metalli pesanti sia particolarmente più efficiente con l'utilizzo di EDTA sia all'interno del serbatoio catodico che di quello anodico, con efficienze di rimozione comprese tra il 28% e l'84% a seconda del contaminante considerato. Per quanto riguarda i contaminanti organici, il

trattamento è risultato poco efficiente anche nel caso in cui è stato utilizzato il tensioattivo Tween80. Di seguito sono riportate le distribuzioni finali dei metalli pesanti, dei TOC e del pH nelle varie sezioni della matrice solida dopo il test N°3 [25].

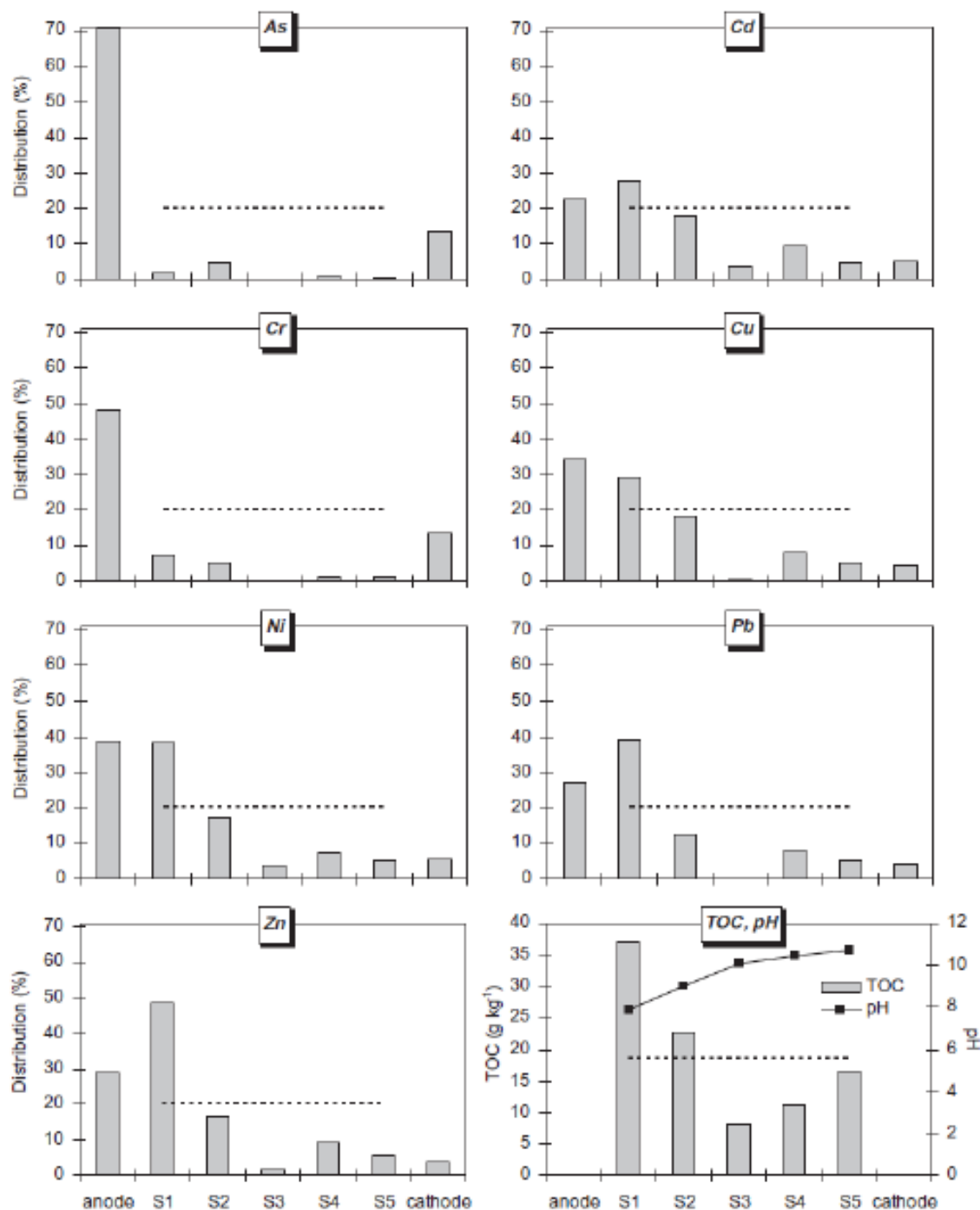


Figura 26 Distribuzione contaminanti fine EKR

5.4.2 Spiaggia di Augusta (Sicilia)

Altro esempio di applicazione è la decontaminazione effettuata sui sedimenti marini provenienti dalla spiaggia di Augusta (Sicilia). Al fine di valutare la capacità di rimozione del mercurio (Hg), la matrice è stata sottoposta a vari test EKR con durata

complessiva di 400 ore, tensione costante e agente condizionante variabile. Gli agenti utilizzati sono EDTA, Tween80 e MGDA (N-iminodiacetato di sodio, un agente complessante biodegradabile) in varie combinazioni all'anolita, mentre solamente EDTA al catolita.

All'interno del reattore, costituito da una cella cilindrica di plexiglass ad asse orizzontale di dimensioni pari a 25 cm (lunghezza) x 9,2 cm (diametro), sono stati inseriti campioni dei sedimenti prelevati; per ridurre il contenuto d'acqua sono stati compattati seguendo una procedura standardizzata: è stato applicato un carico iniziale di 2 kg, nei giorni successivi il carico iniziale è stato maggiorato di 2 kg aggiuntivi, fino ad ottenere un carico finale di 20 kg con una pressione applicata di 0,64 kg/cm² [26].

Sono stati eseguiti 4 test EKR, dove un gradiente di tensione costante pari a 1,2 V/cm applicato agli elettrodi e una variazione degli agenti condizionanti utilizzati all'anolita:

- Acqua deionizzata all'anolita e EDTA (0,1M) al catolita;
- EDTA (0,1M) all'anolita e EDTA (0,1M) al catolita;
- MGDA 5% all'anolita e EDTA (0,1M) al catolita;
- MGDA e Tween80 (1:1) 5% all'anolita e EDTA (0,1M) al catolita.

Tabella 20 Variazioni test EKR [26]

Esperimento	Anolita	Catolita	Gradiente di voltaggio (V cm ⁻¹)
EK1	Acqua distillata	EDTA (0,1M)	1,2
EK2	EDTA (0,1M)	EDTA (0,1M)	1,2
EK3	MGDA (5%)	EDTA (0,1M)	1,2
EK4	MGDA – Tween 80 (1:1)(5%)	EDTA (0,1M)	1,2

Durante i test è stato misurato in continuo il flusso elettrosmotico (EOF) e l'intensità di corrente.

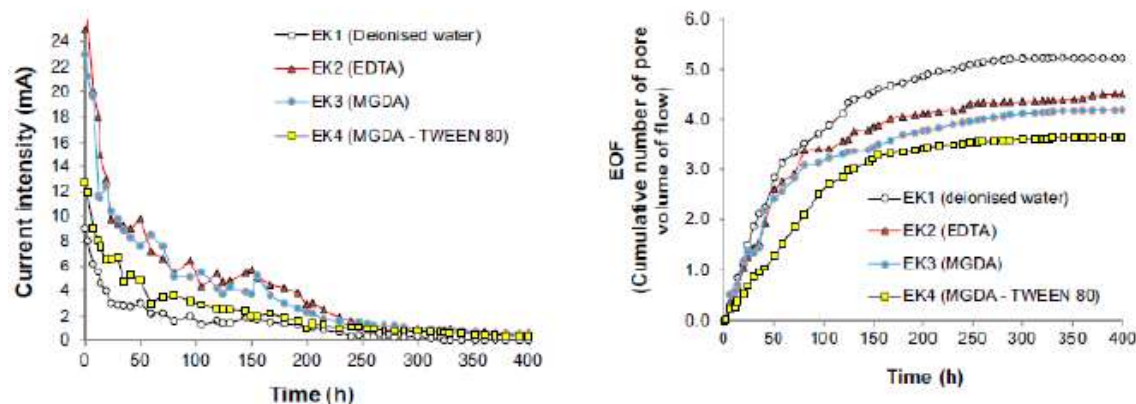


Figura 27 variazioni EOF e intensità di corrente

Al termine dei test il materiale contenuto all'interno della cella è stato suddiviso in 5 parti identiche, delle quali è stata eseguita l'analisi della concentrazione di mercurio e le rimozioni percentuali relative ad ogni EKR eseguito. L'utilizzo di EDTA come agente complessante ha permesso una rimozione percentuale di mercurio pari al 15%, utilizzando invece MGDA è stata ottenuta una rimozione del 39%. Infine, l'utilizzo contemporaneo durante il trattamento di MGDA e Tween80 all'anolita ha permesso il miglior risultato (71%).

Tabella 21 Rimozione percentuale Hg

Esperimento	Anolita	Catolita	Hg totale rimosso (%)
EK1	Acqua distillata	EDTA (0,1M)	1,84
EK2	EDTA (0,1M)	EDTA (0,1M)	15,39
EK3	MGDA (5%)	EDTA (0,1M)	38,72
EK4	MGDA – Tween 80 (1:1) (5%)	EDTA (0,1M)	70,93

5.4.3 Porto di Nam Hang (Corea del Sud)

Al fine di identificare l'idoneità del trattamento elettrocinetico per l'estrazione dei metalli pesanti nei sedimenti di dragaggio marini, sono stati eseguiti dei test provenienti da campioni provenienti dal porto di Nam Hang in Corea del Sud [21]. I target degli esperimenti effettuati sono rame (Cu), nichel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn). La matrice è stata sottoposta a test EKR per una durata di 15 giorni, con gradiente di tensione costante adottando come unica variazione la tipologia di agente condizionante utilizzato (HNO_3 , HCl, acido citrico ed EDTA). I test sono stati eseguiti tramite cella rettangolare ad asse orizzontale, di dimensioni 20 cm (lunghezza) x 4 cm (profondità) x 4 cm (altezza), al cui interno sono stati inseriti campioni di sedimenti che, diversamente dai casi precedenti, sono per lo più sabbiosi. Il gradiente di tensione applicato è stato pari a 1 V/cm e le due camere laterali (anodica e catodica) sono state inizialmente riempite da acqua di rubinetto e successivamente sono state inserite all'interno del serbatoio catodico le soluzioni condizionanti sopra citate.

Per l'inserimento dei condizionanti è stata utilizzata una pompa peristaltica con portata di 2,3 mL/min, con una bottiglia collegata alla camera catodica in modo da immagazzinare il flusso elettrosmotico (EOF); la soluzione in eccesso che sfiorava dal catolita è stata raccolta e misurata ogni giorno e gli elettroliti sostituiti ogni 2 giorni.

Durante lo svolgimento dei test è stata misurata in continuo la tensione applicata agli elettrodi (densità di corrente) ed il volume di liquido attraversante la cella anodica e catodica (EOF) [21].

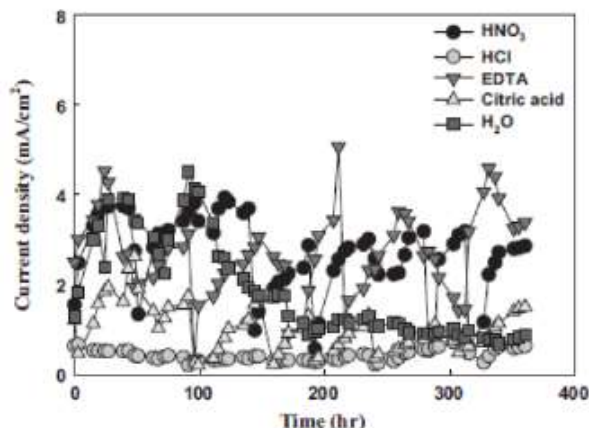


Figura 28 Andamento nel tempo dell'intensità di corrente

Alla conclusione dei test, il materiale all'interno della cella è stato frazionato in 10 parti approssimativamente identiche in volume, delle quali sono stati analizzati il pH e le concentrazioni dei metalli per ciascuna sezione. Dai risultati è stato identificato l'HCl come migliore soluzione condizionante, il quale ha permesso di ottenere percentuali di rimozioni di Ni, Cu, Zn e Pb pari rispettivamente al 71,5%, 68,6%, 62,4% e 65,3%, l'utilizzo dell'acido citrico ha permesso un'efficienza di rimozione pari al 56,3%, 71,3%, 60,3% e 54%; infine, l'utilizzo di HNO₃ ha permesso rimozioni percentuali minori, rispettivamente pari a 42%, 11,1%, 16,6% e 7,9% [18].

Tabella 22 Rimozione percentuale contaminanti

	HNO ₃	HCl	EDTA	Acido citrico	Acqua di rubinetto
Ni	42,0	67,0	13,2	49,4	13,9
Cu	11,1	67,0	7,5	69,8	37,6
Zn	16,6	69,5	1,6	67,8	21,5
Pb	7,9	67,8	1,7	57,7	20,0

5.4.4 Vasca di colmata del porto di Livorno (Toscana)

L'Università di Pisa ha effettuato uno studio del trattamento su sedimenti di origine marina; lo studio presenta una vasta serie di esperimenti di laboratorio eseguiti per progettare un impianto di decontaminazione elettrocinetica a scala di campo per l'estrazione di metalli pesanti da sedimenti provenienti dal dragaggio del porto di Livorno (Toscana). I sedimenti, composti in larga parte di particelle fini, erano caratterizzati da un'elevata salinità e capacità di neutralizzazione degli acidi, una bassa resistività (Ωm) ed un'alta alcalinità ($\text{pH} \approx 8$). I contaminanti target di questi test sono cadmio (Cd), cromo (Cr), rame (Cu), nichel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn); i campioni sono stati sottoposti a test EKR, con durata variabile da 14 a 120 giorni, applicazione di corrente costante (densità di corrente pari a 40 A/m^2) e variando il tipo di agente di condizionamento utilizzato nel comparto degli elettrodi. Gli agenti condizionanti utilizzati sono HNO₃, H₂SO₄, acido citrico e acido acetico. Il reattore è formato da una cella rettangolare di plexiglass ad asse orizzontale con dimensioni pari a 30 cm

(lunghezza) x 7 cm (profondità) x 7 cm (altezza), all'interno della cella sono stati inseriti i campioni di sedimenti, ognuno dal peso di circa 3,5 kg. In modo da eliminare l'eventuale acqua in eccesso presente nel sedimento e per ottenerne la compattazione, i campioni sono stati sottoposti per 24 ore ad una pressione di circa 40 g/cm³. All'inizio del test le due camere laterali sono state riempite con acqua deionizzata; grazie allo svolgimento del processo elettrocinetico la camera anodica si è naturalmente arricchita di ioni H₃O⁺ mentre la soluzione nella camera catodica è stata arricchita tramite pompa peristaltica (portata di 4 L/h) con soluzioni miglioranti. La soluzione che sfiorava dal catolita e dall'anolita è stata misurata ogni giorno (EOF) [18].

Tabella 23 Caratteristiche test EKR effettuati

Test	Duration (days)	Current density (A/m ²)	Anolyte	Catholyte
EXP1	14	40-20*	DI water	H ₂ SO ₄ (pH 3)
EXP2	43	40-20*	DI water	H ₂ SO ₄ (pH 3)
EXP3	32	40	DI water	Acetic acid (pH 5)
EXP4	32	40	DI water	Citric acid (pH 4.5)
EXP5	32	40	DI water	HNO ₃ (pH 3)
EXP6	63	40	DI water	HNO ₃ (pH 3)
EXP7	120	40	DI water	HNO ₃ (pH 3)

Durante lo svolgimento dei test sono stati misurati in continuo i seguenti parametri: pH cella catodica, pH cella anodica, resistività del sedimento in varie sezioni della matrice solida (5 elettrodi a stelo di grafite di diametro 6 mm), tensione applicata agli elettrodi in titanio nobilitato, il flusso elettrosmotico (EOF) ed il volume di soluzione dell'agente condizionante utilizzato per il controllo del pH catodico.

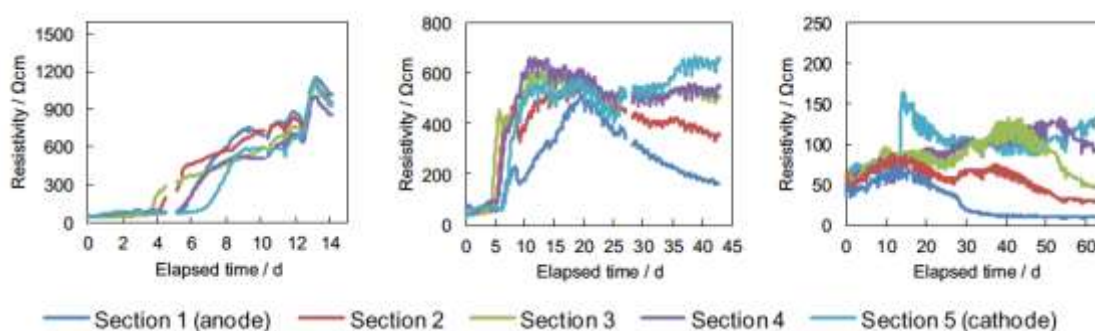


Figura 29 Variazione della resistività del sedimento nelle varie sezioni

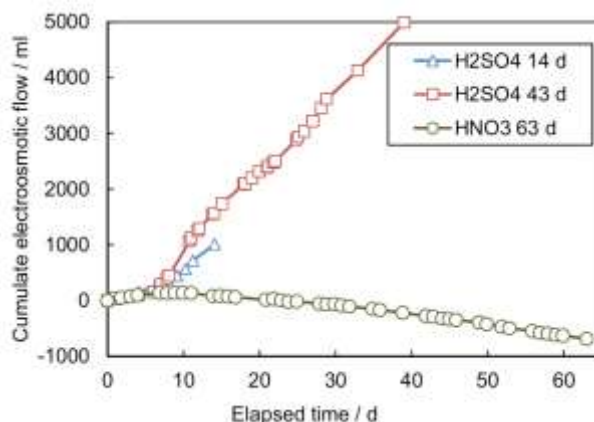


Figura 30 Variazione EOF

Alla conclusione dei test il materiale contenuto nella cella è stato suddiviso in cinque parti approssimativamente uguali, per ognuna delle quali è stato identificato il contenuto di acqua per perdita di peso (riscaldamento in stufa per 8 ore a 110°C) e, successivamente, sono state eseguite le analisi chimiche al fine di identificare le rimozioni percentuali dei vari metalli, riportate nella tabella seguente.

Tabella 5.24. Rimozione percentuale contaminanti

Removal (%)	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
EXP1 (Sulph. 14 d)	2.1	2.3	1.5	0.6	4.3
EXP2 (Sulph. 43 d)	2.5	28	1.2	2	10.2
EXP3 (Acet. 32 d)	6.8	0.1	0.1	1.1	4.3
EXP4 (Cit. 32 d)	10.7	0.2	18.8	1.7	7.4
EXP5 (Nit. 32 d)	8.5	2.4	0.7	14.6	14.8
EXP6 (Nit. 63 d)	20.7	16	22.3	17.5	9.5
EXP7 (Nit. 120 d)	30	41.9	47.8	40.7	28

Nella seguente tabella sono riassunti gli esempi sopracitati e altri esempi noti in letteratura

Tabella 25 Esempi di applicazione della decontaminazione elettrocinetica

Luogo	Volume (peso)	Tipo di suolo	Contaminante	Parametri	Rimozione	Durata	Riferimento
Loppersum (Paesi Bassi, 1989)	250 m ³	Argilloso	Arsenico (As)	Densità di corrente = 4 A/m ²	As = 94% (max)	65 gg	Lagemann (1993)
Oostburg (Paesi Bassi, 2001)	120 m ³	Argilloso e sabbioso-argilloso (ex gasworks)	Cianuro (CN)	N/A	CN = 83-97%	3 mesi	Lagemann and Pool (2009)
Corea del Sud (2004)	150 m ³	Suolo di una vecchia area di tiro	Piombo (Pb)	Celle solari con voltaggio = 48 V	Pb = 90%	100 giorni	Kim et al. (2011)
Janghang, (Corea del Sud)	c.ca 330 m ³	Risaia vicina ad un ex raffineria di zinco	Arsenico (As), Piombo (Pb), Rame (Cu)	Voltaggio = 100V	As = 48.7% Cu = 48.9% Pb = 54.5%	24 settimane	Jeon et al. (2015)
Porto di Livorno (2014)	Scala di laboratorio 30cm x 7cm x 9cm (c.ca 3.5 kg)	Argilloso	Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Rame (Cu), Nichel (Ni), Zinco (Zn), Piombo (Pb)	Densità di corrente = 40 A/m ² (agenti condizionanti testate HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , EDTA, Acido citrico, Acido ossalico, Acido Ascorbico)	HNO ₃ → Cr (20,7%), Ni (16%), Pb (22.3%), Cu (17.5%), Zn (9.5%) H ₂ SO ₄ → Cr (2.5%), Ni (28%), Pb (1.2%), Cu (2%), Zn (10.2%)	HNO ₃ = 63 giorni H ₂ SO ₄ = 43 giorni	Masi et al. (2015)

Report procedure gestione e trattamento sedimenti – T 3.2.1

Porto Marghera (2010)	di (VE,	Scala laboratorio cilindro orizzontale di plexiglass (c.ca 1.5 kg)	di –	Argilloso	Metalli e PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons)	Gradiente di tensione costante a 1V/cm o 2V/cm (agenti condizionanti testati)	28-84%	23-30 giorni	Colacicco et al. (2010)
Spagna Ovest	Nord-	Scala laboratorio cilindro orizzontale 100 mm x 32 mm	di –	Sedimenti marini di dragaggio	Metalli e TPH (total petroleum hydrocarbons)	Gradiente di tensione 3V/cm (agenti condizionanti testati EDTA + Tween80 e EDTA + Fenton Agent)	EDTA + Fenton TPH = 90% Zn = 57.3% Pb = 49.8% Cu = 59.4% Hg = 54.5%	15-30 giorni	Pazos et al. (2012)
Spiaggia Augusta (Sicilia)	di	Scala laboratorio cilindro orizzontale in plexiglass 25 cm x 9.2 cm	di –	-	Mercurio (Hg)	Gradiente di tensione 1.2 V/cm (agenti condizionanti testati ESTA, MGDA e Tween80 in varie combinazioni)	EDTA = 15% MGDA = 39% Tween80 + MGDA c.ca 71%	400 ore	Falciglia et al. (2016)
Porto di Nam Hang (Corea del Sud)		Scala laboratorio 4 cm x 4 cm x 20 cm	di	-	Nichel, Rame, Zinco, Piombo	Gradiente di tensione 1 V/cm (agenti condizionanti testati HCl e Acido citrico)	HCl → Ni (67%), Pb (67.8%), Cu (67%), Zn (69.5%) Acido citrico → Ni (49.4%), Pb (57.7%), Cu (69.8%), Zn (67.8%)	15 giorni	Kim et al. (2011)

6 Sintesi circa i casi di buona pratica

In questo periodo storico il crescente senso di responsabilità per l'ambiente spinge l'attività scientifica ad individuare, testare e proporre nuove tecnologie, che possano arginare il problema della contaminazione dei suoli e dei fondali degli ambienti acquatici. In questo lavoro si è cercato di raggruppare e descrivere il maggior numero possibile di casi di buona pratica, che hanno contribuito alla decontaminazione di realtà intaccate da attività antropiche.

In linea generale le principali tecniche di decontaminazione possono essere suddivise in due gruppi, uno riguardante le tecniche in situ, ovvero quelle che permettono di intervenire direttamente sul luogo in cui viene eseguito il trattamento e le tecniche di decontaminazione ex situ, che invece prevedono l'asportazione del materiale da trattare che verrà decontaminato in luogo diverso. Per descrivere adeguatamente le tecniche di decontaminazione è necessario individuare la tipologia di inquinante che si intende trattare.

Questo lavoro, nell'ottica del progetto GRRinPORT, è indirizzato ad individuare e raccogliere le tecniche che meglio si addicono al trattamento di una matrice solida caratterizzata per lo più da metalli pesanti e IPA. Questi due inquinanti fanno parte rispettivamente di due grandi gruppi, quelli inorganici e quelli organici. Nei prossimi paragrafi sono state riportate le tecniche che si sono rivelate più efficaci per trattare tale tipologia di matrice solida essendo quella dominante nei sedimenti dei porti del progetto GRRinPORT. Si fa presente che ad oggi difficilmente si potrà utilizzare una sola tecnica sperando che possa essere sufficiente per la completa decontaminazione. Ciò perché le tecniche disponibili non sono efficaci allo stesso modo su tutti gli inquinanti ma ogni sostanza deve essere trattata con una tecnica ottimale.

6.1 Tecniche di buona pratica

Al giorno d'oggi sono molteplici le tecniche utilizzate per migliorare le caratteristiche dei sedimenti contaminati. In figura 9 è stato riportato uno schema che evidenzia le migliori tecniche di decontaminazione dei sedimenti, caratterizzati da una matrice solida composta per lo più da materiale fine, contaminata da metalli pesanti, IPA e PCB [27].

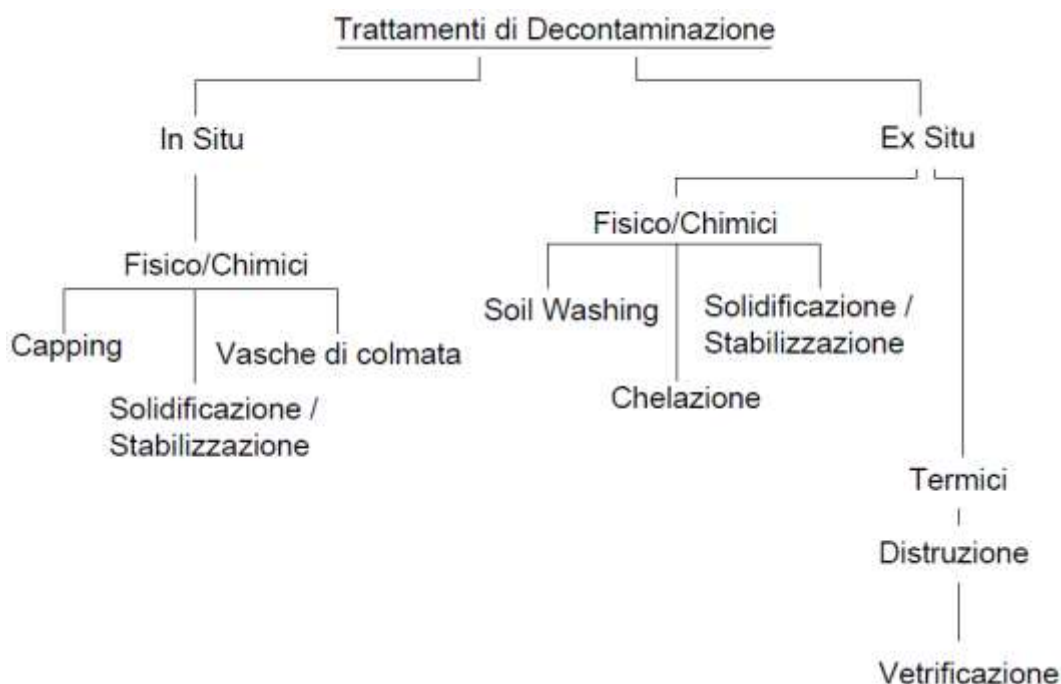


Figura 31: schema dei trattamenti

Trattamenti eseguibili in situ:

- Il **Capping** è un'operazione di ricoprimento del sedimento contaminato, per cui può anche essere definito come un intervento di contenimento, in quanto ha lo scopo di isolare il materiale inquinato dall'ambiente acquatico. Il ricoprimento può essere progettato con diversi strati di materiale granulare pulito come sabbia o ghiaia oppure con una combinazione di materiale permeabile ed impermeabile. Il tipo o il livello di inquinamento presente non incide particolarmente sul tipo di copertura in quanto isola fisicamente i sedimenti e l'inquinante in essi presente. Non è la stessa cosa per lo spessore minimo del ricoprimento che dipende dalle proprietà sia fisiche che chimiche dei sedimenti contaminati, dagli organismi acquatici presenti e quindi dal potenziale di bioturbazione, dalla capacità di consolidamento del materiale di ricoprimento in quanto va considerata l'energia erosiva della zona [27].
- La **solidificazione/stabilizzazione** è un trattamento chimico che viene effettuato mescolando i sedimenti contaminati con reagenti per solidificarlo o fissarli in una forma non chimicamente disponibile. In questo modo si riduce sia la mobilità dei contaminanti, sia la superficie disponibile al dilavamento, riducendo il rischio per l'ambiente. Sebbene possa

considerarsi una delle poche tecniche per trattare i metalli in situ non viene solitamente usata per trattare gli inquinanti organici in quanto sono meno stabili e in grado di degradarsi. Inoltre presenta l'inconveniente del difficile dosaggio dei reagenti e va comunque garantito il minor impatto possibile sulla colonna d'acqua durante la fase di miscelazione.

- Le **vasche di colmata** sono aree destinate al confinamento dei sedimenti qualora ritenuti non pericolosi. I sedimenti sono intesi allo stato naturale oppure provenienti da trattamenti di decontaminazione. Le vasche sono progettate in modo da garantire l'assenza di rischi per l'ambiente e per l'uomo.

Come si può osservare in figura 9 i trattamenti eseguibili ex situ sono stati suddivisi in due sottocategorie, quelli fisico/chimici e quelli termici. Tra i trattamenti fisico/chimici che possono essere utilizzati:

- La **chelazione** è il processo di formazione di un complesso stabile (chelato) tra un catione metallico e un ligando (agente chelante). L'efficienza del trattamento dipende dall'agente chelante e dalle percentuali di dosaggio. La decontaminazione è garantita dal fatto che il catione metallico una volta legato non è più disponibile essendo trattenuto dal chelante. Per cui questo trattamento potrebbe esser ritenuto un processo di immobilizzazione. Ci sono inoltre alcuni processi di estrazione che utilizzano agenti chelanti. Uno dei vari agenti chelanti è l'EDTA (acido etilendiamminotetraacetico).
- La **solidificazione/stabilizzazione** già vista nei trattamenti in situ si presenta anche nei trattamenti ex situ in quanto il materiale contaminato estratto, può ovviamente essere sottoposto a inertizzazione. Trattamento che comunque non riduce la quantità di inquinanti presenti, ma li immobilizza efficacemente, soprattutto se di origine inorganica.
- Il **soil washing** è una efficace tecnica di rimozione dei contaminanti organici ed inorganici dai sedimenti. La rimozione è possibile in quanto gli inquinanti vengono disciolti e messi in sospensione nella soluzione acquosa. Il processo avviene sfruttando le differenze di dimensione tra i grani del materiale e separandoli in diverse frazioni. Poiché nella maggioranza dei casi gli inquinanti sono legati alle particelle più fini la sola acqua può non essere sufficiente per l'estrazione. I solventi tipici sono composti da acqua combinata con solventi organici, composti chelanti, tensioattivi, acidi e basi.

Trattamenti termici:

- La **vetrificazione** è un trattamento termico detto a distruzione. Consiste nell'utilizzo dell'elettricità per riscaldare e distruggere i composti organici ed immobilizzare quelli inerti. Il riscaldamento a temperature di circa 2000°C e il repentino raffreddamento origina un materiale solido vetrificato, in cui restano intrappolati gli inquinanti non volatili, che può essere riutilizzato in edilizia.

7 Bibliografia

1. Hamdoun, H.; Van-Veen, E.; Basset, B.; Lemoine, M.; Coggan, J.; Leleyter, L.; Baraud, F. Characterization of harbor sediments from the English Channel: assessment of heavy metal enrichment, biological effect and mobility. *Marine Pollution Bulletin* **2015**, 90, 273–280, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.10.030.
2. Disposal options for dredged marine sediments based on physicochemical and toxicological characterization. *Global NEST Journal* **2013**, 11, 449–456, doi:10.30955/gnj.000515.
3. Long, E.R.; Macdonald, D.D.; Smith, S.L.; Calder, F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* **1995**, 19, 81–97, doi:10.1007/BF02472006.
4. DelValls, T.A.; Andres, A.; Belzunce, M.J.; Buceta, J.L.; Casado-Martinez, M.C.; Castro, R.; Riba, I.; Viguri, J.R.; Blasco, J. Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2004**, 23, 819–828, doi:10.1016/j.trac.2004.07.014.
5. Martínez-Lladó, X.; Gibert, O.; Martí, V.; Díez, S.; Romo, J.; Bayona, J.M.; de Pablo, J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and tributyltin (TBT) in Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities. *Environmental Pollution* **2007**, 149, 104–113, doi:10.1016/j.envpol.2006.11.020.
6. Cachot, J.; Geffard, O.; Augagneur, S.; Lacroix, S.; Le Menach, K.; Peluhet, L.; Couteau, J.; Denier, X.; Devier, M.H.; Pottier, D.; et al. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). *Aquatic Toxicology* **2006**, 79, 257–267, doi:10.1016/j.aquatox.2006.06.014.
7. SCARPELLINI, S. Applicazione di tecniche elettrocinetiche alla decontaminazione dei sedimenti di dragaggio Available online: <http://etd.adm.unipi.it/> (accessed on Apr 2, 2020).
8. Recupero_dei_sedimenti_marini.pdf.
9. Milano, V. *Idraulica marittima*; 1 edizione.; Maggioli Editore: Santarcangelo di Romagna, 2008; ISBN 978-88-387-4077-0.
10. Dotto, M. Sulla tecnica del dragaggio ambientale. Alcuni casi di studio nella Regione Veneto Available online: <http://tesi.cab.unipd.it/44667/> (accessed on Apr 2, 2020).
11. Acar, Y.B.; Alshawabkeh, A.N. Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2638–2647, doi:10.1021/es00049a002.
12. Pac̆es, T. Book review. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, 60, 5158–5159, doi:10.1016/S0016-7037(97)81133-7.
13. Mitchell, J.K.; Soga, K. *Fundamentals of soil behavior*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, N.J, 2005; ISBN 978-0-471-46302-3.
14. Yong, R.N.; Mulligan, C.N.; Fukue, M. *Sustainable Practices in Geoenvironmental Engineering*; CRC Press, 2014; ISBN 978-1-4665-8847-9.
15. Reddy, K.R. Technical Challenges to In-situ Remediation of Polluted Sites. *Geotech Geol Eng* **2010**, 28, 211–221, doi:10.1007/s10706-008-9235-y.
16. Iannelli, R.; Masi, M. Trattamento elettrocinetico di sedimenti di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti: il progetto life+ “SEKRET.” *Ingegneria dell'Ambiente* **2015**, 2, doi:10.14672/ida.v2i2.334.
17. Peng, J.; Song, Y.; Yuan, P.; Cui, X.; Qiu, G. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161, 633–640, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.061.
18. Iannelli, R.; Masi, M.; Ceccarini, A.; Ostuni, M.B.; Lageman, R.; Muntoni, A.; Spiga, D.; Polettini, A.; Marini, A.; Pomi, R. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine

- sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochimica Acta* **2015**, 181, 146–159, doi:10.1016/j.electacta.2015.04.093.
19. Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K.; Sutton, D.J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. In *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*; Luch, A., Ed.; Experientia Supplementum; Springer Basel: Basel, 2012; Vol. 101, pp. 133–164 ISBN 978-3-7643-8339-8.
 20. Demayo, A.; Taylor, M.C.; Taylor, K.W.; Hodson, P.V.; Hammond, P.B. Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. *C R C Critical Reviews in Environmental Control* **1982**, 12, 257–305, doi:10.1080/10643388209381698.
 21. Kim, K.-J.; Kim, D.-H.; Yoo, J.-C.; Baek, K. Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Separation and Purification Technology* **2011**, 79, 164–169, doi:10.1016/j.seppur.2011.02.010.
 22. Pazos, M.; Iglesias, O.; Gómez, J.; Rosales, E.; Sanromán, M.A. Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic–Fenton technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, 19, 932–937, doi:10.1016/j.jiec.2012.11.010.
 23. Tian, Y.; Boulangé-Lecomte, C.; Benamar, A.; Giusti-Petruciani, N.; Dufлот, A.; Olivier, S.; Frederick, C.; Forget-Leray, J.; Portet-Koltalo, F. Application of a crustacean bioassay to evaluate a multi-contaminated (metal, PAH, PCB) harbor sediment before and after electrokinetic remediation using eco-friendly enhancing agents. *Science of The Total Environment* **2017**, 607–608, 944–953, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.094.
 24. Kirkelund, G.M.; Ottosen, L.M.; Villumsen, A. Investigations of Cu, Pb and Zn partitioning by sequential extraction in harbour sediments after electrodialytic remediation. *Chemosphere* **2010**, 79, 997–1002, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.03.015.
 25. Colacicco, A.; De Gioannis, G.; Muntoni, A.; Pettinao, E.; Poletini, A.; Pomi, R. Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. *Chemosphere* **2010**, 81, 46–56, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.07.004.
 26. Falciglia, P.P.; Malarbì, D.; Vagliasindi, F.G.A. Removal of mercury from marine sediments by the combined application of a biodegradable non-ionic surfactant and complexing agent in enhanced-electrokinetic treatment. *Electrochimica Acta* **2016**, 222, 1569–1577, doi:10.1016/j.electacta.2016.11.142.
 27. Lodolo, A.; Reis, E.; Miertus, S. Survey-of-sediment-remediation-technologies. **2015**, doi:10.13140/RG.2.1.4091.7925.

Appendice

In base alla ricerca bibliografica riportata in precedenza e ai casi di buona pratica, si è scelto di progettare il reattore di elettrocinesi come di seguito.

Descrizione del prototipo pilota di Elettrocinesi

Esperienza di laboratorio

L'impianto pilota è stato allestito all'interno dell'area attrezzata del dipartimento DESTEC (Dipartimento di Ingegneria dell'Energia, dei Sistemi, del Territorio e delle Costruzioni) dell'Università di Pisa. I sedimenti, dei quali si vuole valutare l'efficienza di rimozione degli inquinanti, fanno parte di quelli prelevati dalla maglia P84 a marzo 2019 dalla Darsena Pescherecci del Porto di Piombino. Il campione è stato mantenuto in congelatore a temperatura controllata fino a quando non è stato estratto per essere omogeneizzato e posto nella camera del reattore. La camera è stata riempita manualmente avendo cura di disporre su più strati i sedimenti fino a raggiungere un adeguato livello. Nel riempimento si è tenuto conto di un franco che permettesse la compattazione per mezzo di un processo standardizzato. Il processo ha visto un pistone opportunamente dimensionato caricato con incrementi regolari in modo da raggiungere una pressione di 35g/cm^2 , che permettesse di eliminare l'eccesso d'acqua, in un tempo di 48 ore. Una volta effettuati tutti i test di calibrazione, di controllo delle pompe e delle varie attrezzature è stato possibile iniziare la prova.

Schema dell'impianto

L'impianto è costituito dal corpo del reattore che è di forma cilindrica, avente nella parte perimetrale la camera anodica in cui sono alloggiati 6 anodi disposti ai vertici di un esagono ideale. La parte centrale del reattore è invece destinata ad alloggiare la camera catodica. Le due camere anodica e catodica sono tenute separate dal comparto dei sedimenti grazie ad uno strato di carta filtro rispettivamente per ogni camera, con lo scopo di evitare dispersione di particelle solide. Gli elettrodi sono controllati per mezzo di un apposito software in grado di modellare il campo elettrico in modo da fornire un'intensità di corrente costante per garantire una densità di corrente pari a 80 A/m^2 . Allo stesso tempo con una pompa peristaltica viene garantito, sempre grazie al software, un pH controllato dosando al bisogno acido nitrico. Il pH viene misurato in tempo reale da due sonde disposte rispettivamente nella camera catodica e anodica. In definitiva possiamo considerare l'impianto come un complesso formato dal reattore, dai componenti idraulici e da quelli elettrici.

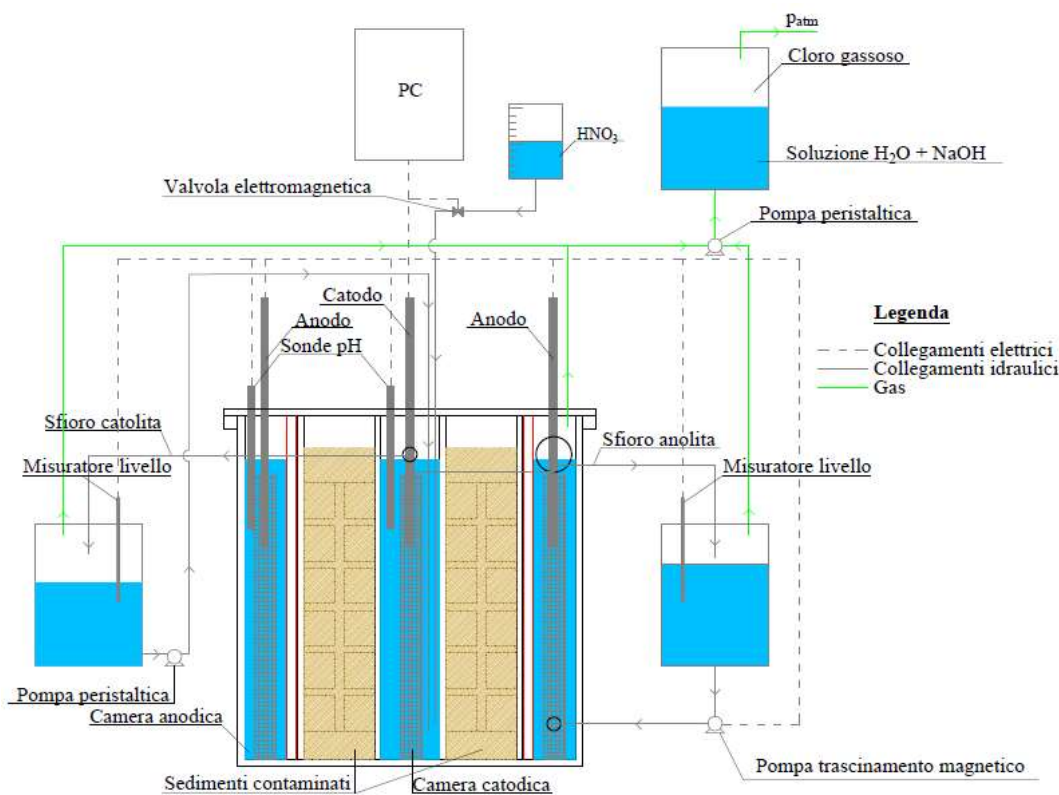


Figura 32 schema prototipo

Il Reattore

Il *reattore* è rappresentato da un cilindro multicamera, progettato per accogliere una matrice solida del volume di circa 25 litri. È stato concepito con apposito software per la modellazione tridimensionale e stampato in 3D dall'azienda "EXADOT s.r.l.".



Figura 33 reattore

Ha un diametro esterno di 486mm ed uno spessore delle pareti di 10mm. La stampa è stata effettuata in poliammide resistente agli acidi, un materiale pensato per resistere in ambienti difficili, sia acidi che basici e sia a quelli salini. Il reattore è suddiviso in tre camere, quella catodica, quella anodica e quella atta ad ospitare i sedimenti contaminati. La camera catodica è disposta centralmente e ha un diametro interno di 84mm, spessore delle pareti di 8mm ed ha finestre di forma rettangolare, disposte uniformemente per il 50% della superficie, di dimensioni 54x50mm. Il volume destinato ad ospitare i sedimenti è pari a circa 25.5 litri e ha forma di cilindro cavo, con diametro maggiore pari a 300mm e spessore delle pareti di 8mm, concentrico alla camera catodica e cinto dalla carta filtro per tutto il suo sviluppo. La *carta filtro*, avente pori della dimensione di 0,50 μ m, è tenuta in posizione da un lato dalla parete stessa della camera catodica e dall'altro grazie ad un'apposita camicia, anch'essa finestrata per il 50% della superficie, che viene fissata a pressione mediante quattro supporti disposti in modo radiale, che la collegano al cilindro esterno. Esternamente alla camicia c'è la camera anodica che ha il diametro interno maggiore pari a 466mm ed ospita i sei anodi.



Figura 34 camera anodica

La camera catodica viene inizialmente riempita con acqua ionizzata per mezzo di una pompa peristaltica con portata fissa, che durante la prova garantisce un ricircolo della soluzione arricchita di acido nitrico per mantenere un pH controllato pari a 3. Il rimescolamento nella cella anodica è invece garantito da una pompa a turbina a trascinamento magnetico. Entrambe le camere sono a superficie libera e sono munite di uno scarico di troppo pieno che ha diametro interno di 50mm per l'anolita e 20mm per il catolita.

Per allontanare il cloro gassoso prodotto durante la prova, il reattore e i serbatoi sono stati messi in comunicazione con un *gorgogliatore*, che a sua volta è collegato con l'ambiente esterno. Il gorgogliatore è parzialmente riempito con una soluzione di acqua arricchita di NaOH.

Componenti elettriche

Gli *elettrodi* utilizzati sono gli stessi impiegati nel progetto Life + Sekret e sono costituiti da una rete in titanio nobilitato piegata ad L in senso longitudinale, rivestita di ossidi metallici.



Figura 35 elettrodo

All'estremità superiore della rete è stato saldato un tondino metallico, in modo da agevolare il collegamento con l'alimentatore. Sono tenuti in posizione dal coperchio del reattore, al quale sono fissati con appositi dadi in materiale plastico. Gli elettrodi sono collegati direttamente al PC, che modula la tensione in modo da garantire una densità di corrente media pari a 80A/m^2 , ottenibile con un'intensità di corrente costante impostata a 21A. La tensione viene comunque limitata a 120V per ragioni di sicurezza, anche se al momento non oltrepassa gli 80V. Valore è strettamente legato alla resistività del materiale che al momento si attesta attorno a $8.3\Omega\cdot\text{m}$. Il *tappo* del reattore è stato previsto in PMMA sia perché risulta essere un materiale estremamente resistente in ambienti acidi e basici, sia perché la sua trasparenza permette di controllare lo stato del processo.

I sensori *pH / temperatura* acquistati presso l'azienda "Mettler Toledo", sono della serie InPro e possiedono un elettrolita polimerico brevettato denominato "Xerolyt Extra", in grado di assicurare un'elevata accuratezza della misurazione ed elevata resistenza in ambienti difficili.



Figura 36 sonda di pH

Sono fissati al tappo del reattore con appositi dadi e posizionati in modo da fornire misurazioni in tempo reale dalle rispettive celle anodica e catodica. Il collegamento col PC permette di tenere memoria dei dati e di inviare l'input di apertura all'elettrovalvola in modo tale da mantenere il pH nel range desiderato.

Il *trasmettitore* modello “M300 multi-parameter”, anch’esso proveniente dalla stessa azienda, garantisce la misurazione di varie proprietà del fluido, come pH/ORP, ossigeno disciolto e conduttività / resistività. Comunica con i sensori di pH in tempo reale ed è collegato al PC dove è possibile visionare tutti i parametri descritti e le loro variazioni. Le misure sono anche direttamente visibili sullo schermo touchscreen (Fig. 30).



Figura 37 controller pH

I *sensori di livello* sono invece necessari per controllare lo stato di riempimento delle camere del reattore, per determinare l’entità del flusso elettrosmotico generato dalle reazioni e per scongiurare un eventuale flusso idraulico. Sono prodotti dall’azienda “Sick”, importante azienda nel settore industriale nel campo di sensori e apparecchi industriali (Fig. 31). Sono della serie “LFP cube” e sono in grado di effettuare misure ad alta precisione del livello liquido.



Figura 38 livellostato

I sensori di livello utilizzano una tecnologia di misura detta TDR (o Time Domain Reflectometry) in cui un sensore elettronico posto lungo la sonda genera un impulso elettromagnetico a bassa energia, quando l’impulso colpisce la superficie del liquido da misurare una parte dell’impulso viene riflessa verso la sonda, dove l’elettronica calcola la quota del livello liquido in base alla differenza temporale tra l’invio e la ricezione dell’impulso. I sensori di livello sono stati installati sulla sommità dei tappi dei serbatoi rispettivamente del catolita e dell’anolita. I serbatoi sono in materiale plastico, hanno un diametro di circa 46cm e sono in grado di contenere un volume di oltre 100 litri. Grazie alla misura in tempo reale dei livelli liquidi nei serbatoi si riesce indirettamente a determinare i flussi che interessano le reazioni all’interno del reattore. Ciò è possibile in quanto l’anolita e il catolita fanno parte di due circuiti idraulici indipendenti, separati dallo strato di sedimento, per cui l’unica variazione di livello ad interessare l’elettrolita in modo apprezzabile è il

flusso elettrosmotico (una volta scongiurati eventuali flussi idraulici), generato dal campo elettrico imposto. L'entità di tale flusso verrà riportata a fine esperimento una volta accuratamente quantificato.

Il *generatore* utilizzato viene prodotto da “GW Instek”, azienda specializzata in strumenti elettrici e di misura. È in grado di fornire una tensione fino a 80V, un'intensità di corrente fino a 40.5A e una potenza massima di uscita di 1080W. È munito di interfaccia LAN e USB (Fig. 32). Il generatore, comandato dal PC al quale è collegato, è in grado di regolare la differenza di potenziale in modo istantaneo per fornire un'intensità di corrente costante pari a circa 21A, in modo da garantire una densità di corrente di 80A/m². Ciò è reso necessario in quanto la resistività dei sedimenti non è costante ma varia durante il periodo del test.



Figura 39 alimentatore

Il *software* è stato realizzato su misura da “Florence Engineering s.r.l”, azienda specializzata in ingegneria elettronica, per acquisire e gestire i dati forniti dalle apparecchiature appena menzionate. Consente il controllo del processo mediante Labview, con visualizzazione su grafici di tutti i parametri necessari per il monitoraggio del test. Il software ha funzione di centrale di comando, in grado di controllare tutti gli strumenti di misura come le sonde del Ph, di temperatura, i livelli nei serbatoi e tutti i parametri elettrici. Inoltre comanda le pompe e permette di registrare e archiviare i dati in modo da poter essere analizzati successivamente. Il programma ha anche permesso l'impostazione di valori soglia al di sopra dei quali l'impianto si arresta in sicurezza.

Componenti impianto idraulico

Per il ricambio della soluzione nella camera catodica viene impiegata una *pompa peristaltica*. Tale scelta è risultata essere vantaggiosa sia in termini economici sia perché la pompa non ha problemi a funzionare a secco in quanto non ha tenute, garantendo un dosaggio costante pur avendo bassi costi di manutenzione. Essa sfrutta il principio della peristalsi per pompare la soluzione dal serbatoio alla camera, assicurando un ottimo funzionamento anche per soluzioni corrosive, in quanto non ha componenti metalliche a contatto col fluido. Il principio di funzionamento prevede la compressione e il rilascio di un tubo, costituito da materiali elastomerici, per mezzo di due rulli solidali ad un asse centrale rotante. Viene prodotta da “SEKO”, che progetta pompe dosatrici e sistemi di misurazione per i settori igienico, di trattamento delle acque e dei processi industriali. È

stato scelto il modello PSH, in grado di fornire una portata costante che può essere impostata rispettivamente a 30, 60, 90 o 120 litri/ora e avente una contropressione di lavoro pari a 0.1 bar.

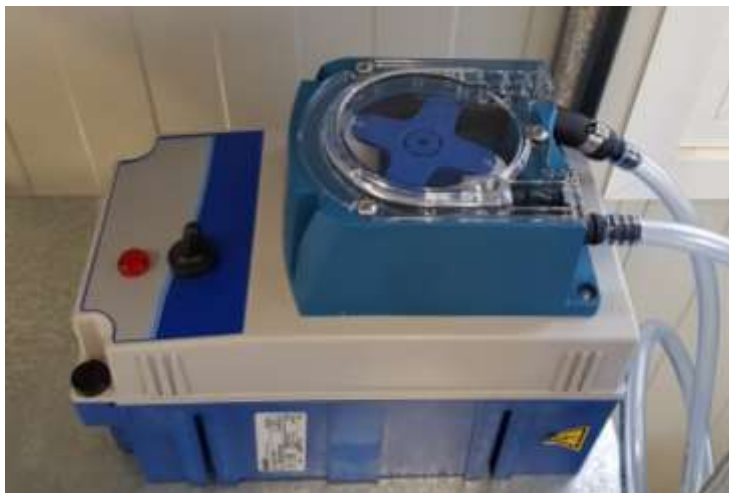


Figura 40 pompa peristaltica

La portata di lavoro adeguata è stata individuata in 60 litri/ora, in quanto con siffatto valore si riesce a garantire un adeguato ricircolo del catolita ed un livello liquido nella cella catodica tale da scongiurare l'instaurarsi di un flusso idraulico.

Per il ricircolo della soluzione nella camera anodica è stata impiegata una *pompa a turbina a trascinamento magnetico*. Essa non ha parti metalliche direttamente a contatto con la soluzione, avendo la girante in materiale plastico isolata dal resto della pompa. Ciò assicura un ottimo funzionamento anche in presenza di soluzioni aggressive pur mantenendo bassi i costi di manutenzione ed eventuale riparazione.



Figura 41 pompa a trascinamento magnetico

È prodotta da “Savino Barbera” ed è il modello BM04 - PVDF, in grado di fornire una portata massima di 50 litri/minuto. È collegata alla tubazione in entrata al reattore avente un diametro interno di circa 19mm, entrata che è stata prevista tangenzialmente il perimetro esterno della

camera anodica a circa 5cm dal fondo. Lo sfioro della camera anodica è stato posto a circa 405mm dal fondo della stessa, per cui la soluzione prima di poter sfiorare deve necessariamente attraversare l'intero sviluppo della camera anodica effettuando in questo modo anche un efficace rimescolamento. Lo sfioro, raccolto in un serbatoio apposito e collegato alla pompa, sarà poi fatto ricircolare fino alla fine della prova. Durante le prove di collaudo si è ritenuto opportuno modellare la portata fino ad un valore di circa 11.5 litri/minuto.

La gestione del pH è garantita dall'elettrovalvola che è connessa al PC il quale dialogando in tempo reale con le sonde dedicate è in grado di comandarne l'apertura. È collegata da un lato al serbatoio dell'acido nitrico e dall'altro alla cella catodica per mezzo di una cannula che scarica nei pressi del fondo della cella stessa in modo da instaurare un flusso acido ascendente.

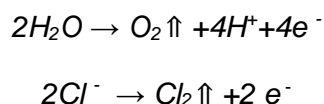


Figura 42 elettrovalvola

L'elettrovalvola durante la sperimentazione è stata settata in modo che si attivi non appena il pH del catolita oltrepassi il valore 3. Ciò si è reso necessario per contrastare il fronte basico e mantenere i metalli pesanti in soluzione. È prodotta dall'azienda "Burkert", leader nel settore delle tecnologie di misura, controllo e regolazione. Realizzata con materiali resistenti al dosaggio di fluidi aggressivi è in grado di fornire il corretto apporto di acido. L'apertura è stata adeguatamente calibrata, in questo senso ne è stato limitato il funzionamento per evitare attivazioni consecutive troppo ravvicinate e dare quindi il tempo alle sonde del pH di registrare le variazioni. La durata di apertura è stata limitata a 3 secondi in un intervallo temporale non inferiore a 2 minuti, tempo stimato di ricambio dell'elettrolita nella cella catodica.

Componenti per il trattamento del Cloro Gassoso

La formazione di cloro gassoso è imputabile alla presenza di cloruri nell'elettrolita dovuti alla natura dei sedimenti e all'acqua interstiziale presente. Nella cella anodica si avranno le due reazioni seguenti [11]:



Per lo smaltimento del cloro gas è stato previsto un impianto di aspirazione, che collega la cella anodica e i serbatoi dell'elettrolita ad una pompa peristaltica, che a sua volta aspira il gas immettendolo in un gorgogliatore in cui è presente una soluzione di acqua e NaOH.

Riepilogo funzionamento macchina ACCENSIONE

1. Accendere l'alimentatore



Figura 43 alimentatore

2. Accendere il “PC” ruotando la manopola rossa e attendere l'avvio con apertura della finestra
3. Andare col cursore sulla freccia grigia in alto a sx e premere per avviare il programma. Una volta avviato la freccia diviene nera.

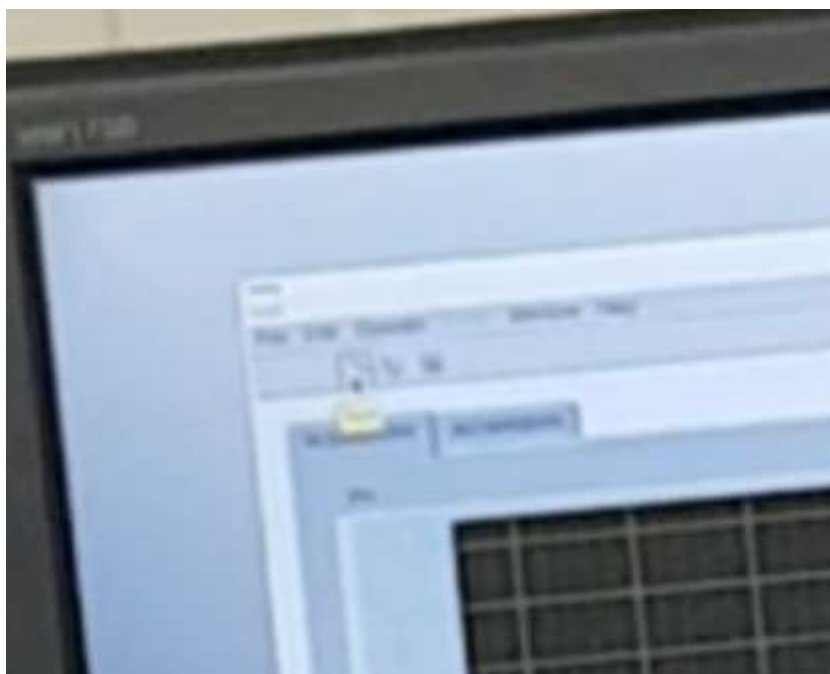


Figura 44 software

4. Per iniziare l'acquisizione nella riga in basso inserire il nome del file

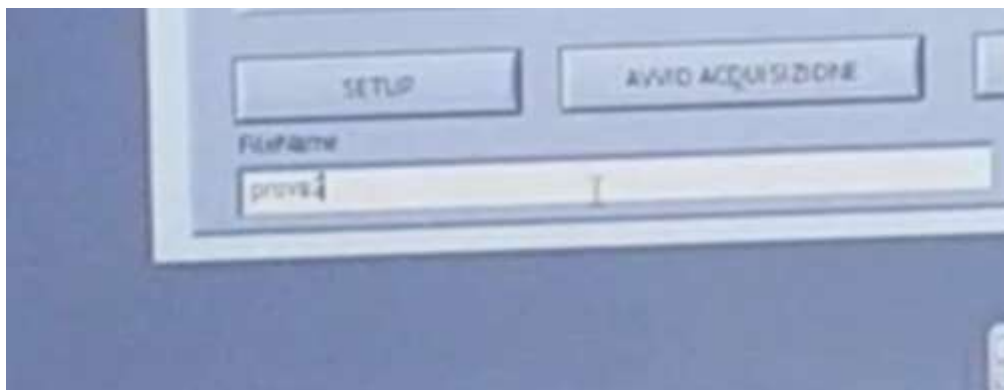


Figura 45 nome file

5. Tasto SETUP se non ci sono cambiamenti è un passaggio che si può saltare

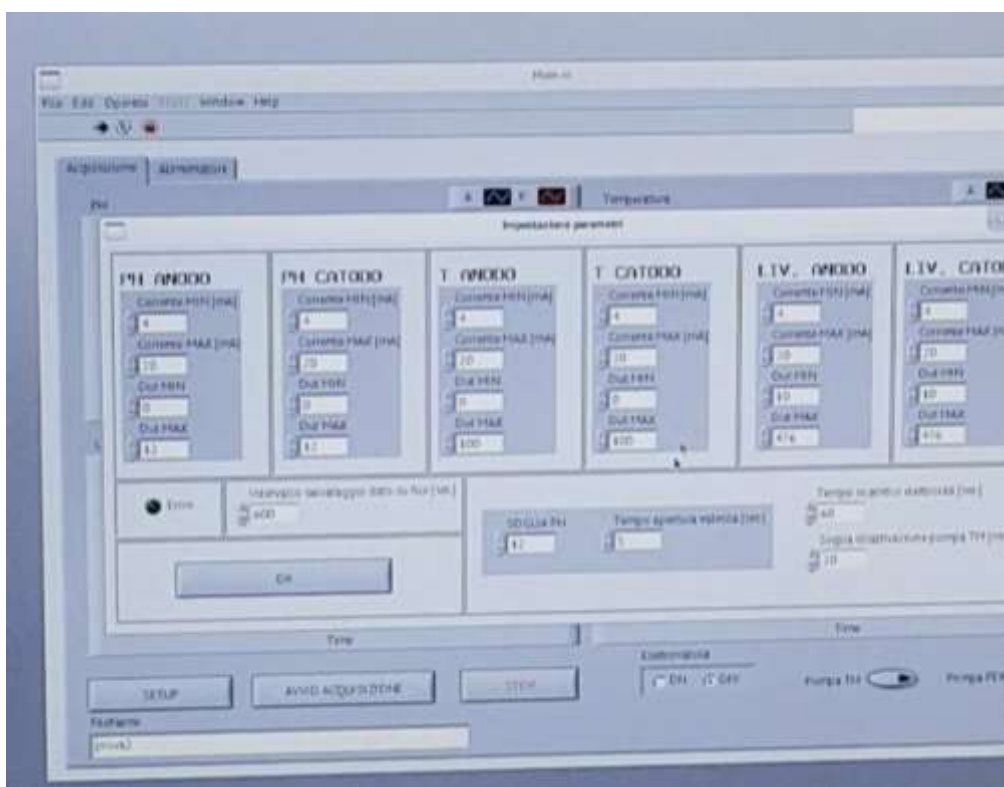


Figura 46 regolazione parametri

6. Premere sul tasto di AVVIO ACQUISIZIONE
7. Passare alla sottofinestra Alimentazione e impostare la corrente in "Current Level" (DCP è il limite di corrente)

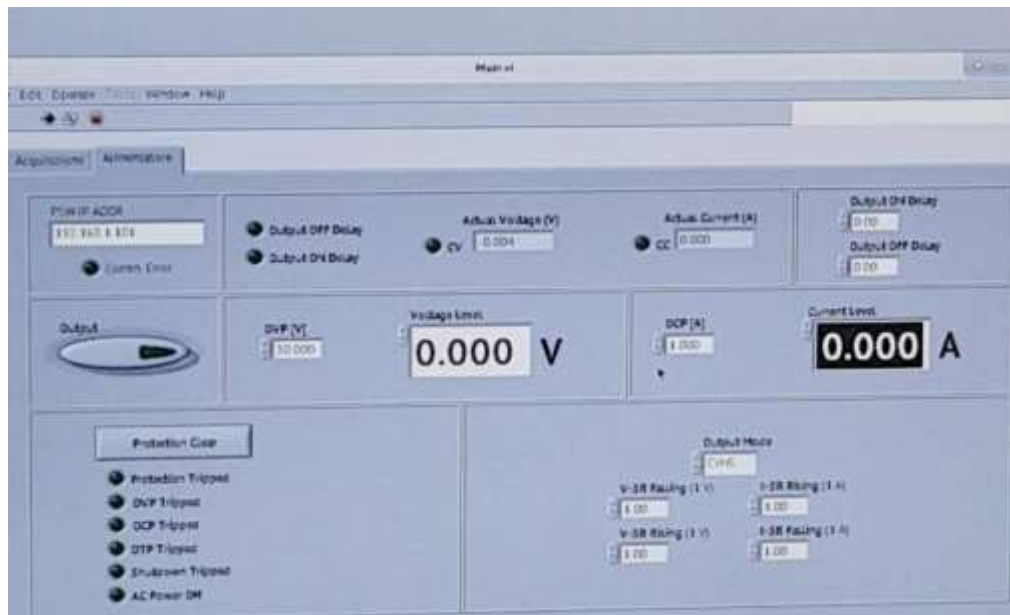


Figura 47 regolazione alimentatore

8. Impostare in Output Mode "CCL" che sta per Constant Current Low Speed
9. Accendere il generatore con il tasto Output con accensione luce verde
10. Per salvare il file si va sul tasto in basso a sx nel desktop che apre una finestra e cliccare su AcqData, inserire la pennetta nello slot USB e attendere che compaia nella lista, dopo di che fare COPIA/INCOLLA.

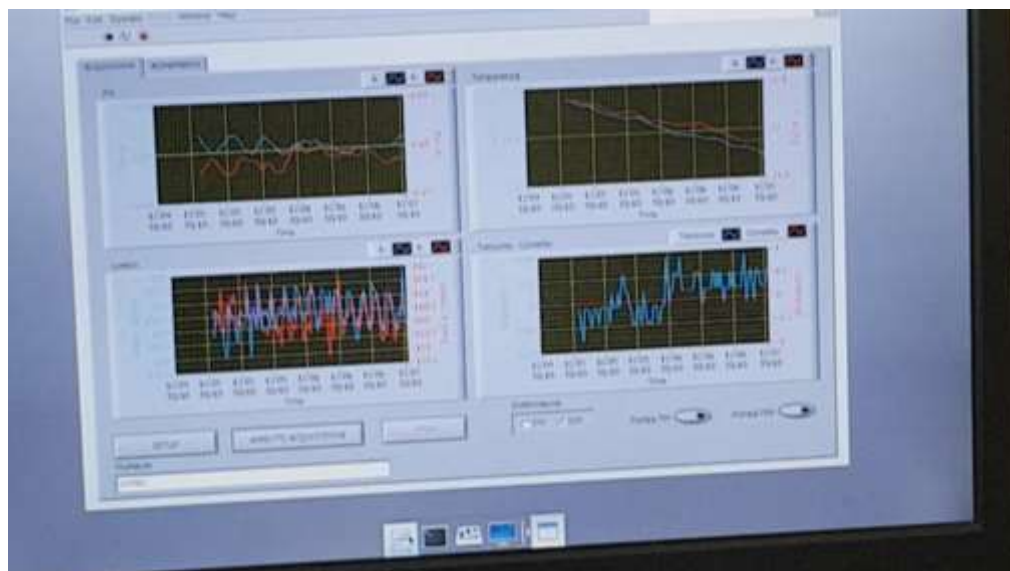


Figura 48 schermata in acquisizione

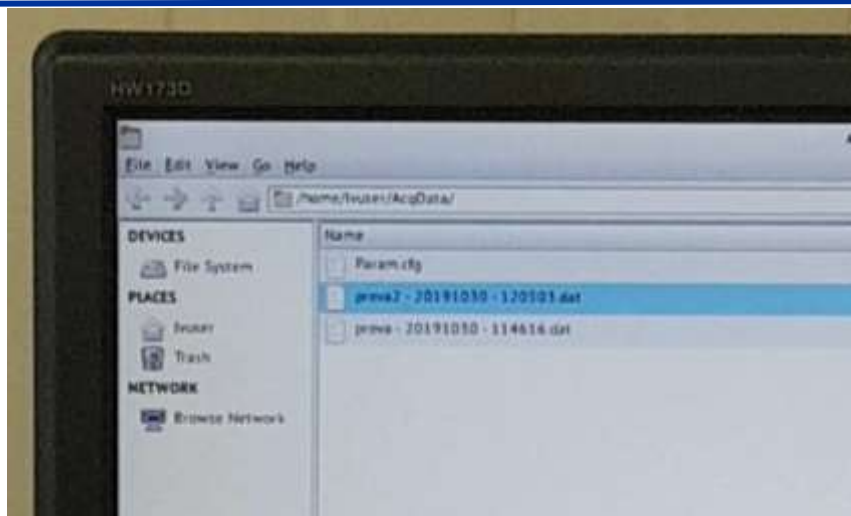


Figura 49 scarico dati

SPEGNIMENTO

1. Passare alla sottofinestra Alimentazione e premere il tasto Output verificando lo spegnimento della luce verde.
2. Tornare alla sottofinestra Acquisizione e premere il tasto ARRESTA ACQUISIZIONE.
3. Premere il tasto STOP.