



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea
magistrale
in Scienze
Ambientali

Tesi di Laurea

**LA TECNICA DI SOLIDIFICAZIONE/STABILIZZAZIONE AD ALTE
PRESTAZIONI (HPSS) IN PRESENZA DI CONTAMINANTI ORGANICI;
APPLICAZIONE NELL'AMBITO DEL PROGETTO DI BONIFICA DEGLI EX-
GASOMETRI DI SAN FRANCESCO DELLA VIGNA**

Relatrice

Prof.ssa Elena Semenzin

Correlatrice

Prof.ssa Petra Scanferla

Laureando

Riccardo De Rossi

Matricola 858628

Anno Accademico

2019 / 2020

De Rossi Riccardo, 858628@stud.unive.it

Indice

SOMMARIO	4
1. MOTIVAZIONI ED OBIETTIVI	6
2. ARTICOLAZIONE DELLA TESI	8
3. INQUADRAMENTO DEL SITO	9
3.1 RICOSTRUZIONE STORICA.....	9
3.2 DESTINAZIONE D’USO ATTUALE E FUTURA.....	11
4. IL PROGETTO DI BONIFICA	12
4.1 MODELLO IDROGEOLOGICO E LITOSTRATIGRAFICO	13
4.2 MODELLO DELLA CONTAMINAZIONE.....	14
4.2.1 Suolo superficiale	15
4.2.2 Suolo profondo.....	17
4.3 TIPOLOGIE DI INTERVENTO	18
4.3.1 TRATTAMENTO SUOLO AREE ESTERNE	18
4.3.2 TRATTAMENTO SUOLO AREE INTERNE	19
4.3.3 TRATTAMENTO AREA HOT-SPOT.....	19
4.4 PIANO DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL’ARIA	20
4.4.1 MONITORAGGI PERIODICI	21
4.4.2 MONITORAGGI IN CONTINUO	24
5. LA TECNICA DI SOLIDIFICAZIONE/STABILIZZAZIONE (S/S).....	28
5.1 I MECCANISMI DI INERTIZZAZIONE	30
5.2 MECCANISMI DI CESSIONE DEI CONTAMINANTI	34
5.2.1 STRUTTURA DEI PORI NEL CEMENTO	36
5.2.2 RAPPORTO ACQUA/CEMENTO (AC)	37
5.3 I VANTAGGI E GLI SVANTAGGI DELLA TECNICA S/S.....	38
5.4 LA VALUTAZIONE DELL’EFFICACIA DELLA TECNOLOGIA S/S.....	39
5.4.1 TEST MECCANICI.....	40
5.4.2 TEST DI CESSIONE	42
5.5 INTERFERENZA DEI COMPOSTI ORGANICI NEI PROCESSI S/S.....	45
5.5.1 FENOLO.....	46
5.5.2 DERIVATI DEL FENOLO.....	46
5.5.3 CLORONAFTALENE.....	47
5.5.4 GLICOLE ETILENICO.....	47
5.5.5 POLICLOROBIFENILI (PCB)	49
5.6 SOLIDIFICAZIONE/STABILIZZAZIONE DEI CONTAMINANTI ORGANICI.....	50
5.6.1 IMMOBILIZZAZIONE TRAMITE L’USO DI AGENTI RIDUCENTI E OSSIDANTI.....	50

5.6.2	IMMOBILIZZAZIONE DOPO ADSORBIMENTO	51
5.6.3	IMMOBILIZZAZIONE DIRETTA DEI CONTAMINANTI ORGANICI	61
5.7	LA TECNOLOGIA HIGH EFFICIENCY SOLIDIFICATION/STABILIZATION (HPSS).....	65
5.7.1	DALL' HIGH PERFORMANCE CONCRETE (HPC) ALL' HPSS	65
5.7.2	PROCESSO ED IMPIANTO DI HPSS	67
5.7.3	L'IMPIANTO HPSS A SAN FRANCESCO DELLA VIGNA	69
6.	MATERIALI E METODI	71
6.1	RACCOLTA CAMPIONE.....	72
6.2	PREPARAZIONE CAMPIONE	73
6.2.1	CAMPIONE DI SUOLO	73
6.2.1	CAMPIONE DI RESIDUO CATRAMOSO	75
6.3	FORMAZIONE DEI CAMPIONI ARTIFICIALI	77
6.4	PREPARAZIONE GRANULATO HPSS	80
6.5	CAMPIONAMENTO DELL'ARIA E CONTENUTO TOTALE DEI GRANULI.....	83
6.6	TEST DI CESSIONE	84
6.7	TEST ACV.....	86
7.	RISULTATI E DISCUSSIONE	88
7.1	CONTENUTO TOTALE DEI GRANULATI	88
7.2	ANALISI DELL'ARIA.....	93
7.3	TEST DI CESSIONE	98
7.4	TEST ACV.....	103
7.5	RIASSUNTO COMPORTAMENTO ANALITI NEI TEST.....	105
8.	LIMITI DELLO STUDIO E SVILUPPI FUTURI	107
9.	CONCLUSIONI	109
	BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....	113

SOMMARIO

La tecnologia di bonifica di solidificazione/stabilizzazione (S/S) è una tecnica molto versatile poiché applicabile ad un'ampia varietà di rifiuti inorganici ed economicamente competitiva rispetto ad altre tecnologie in quanto utilizza strumentazione e materiali facili da reperire e a basso costo. La presenza di contaminanti organici, tuttavia, rende tale tecnica non efficace verso questa classe di contaminanti (Paria & Yuet, 2006a). Una variante della tecnologia di S/S è rappresentata dalla tecnica di solidificazione/stabilizzazione ad alte prestazioni (*High Performance Solidification/Stabilization*, HPSS): l'utilizzo di due additivi, uno superfluidificante e uno idrofobizzante, sviluppati appositamente per gli interventi ambientali, consente di ridurre l'utilizzo di acqua nell'impasto cementizio e di migliorare così le caratteristiche del prodotto granulare inertizzato. Sebbene non ci sia riscontro in letteratura relativamente alla sua efficacia in presenza di contaminanti organici, alla luce delle ottime caratteristiche chimico-fisiche del prodotto inertizzato che si ottiene è ragionevole ritenere che questa tecnologia possa rappresentare un'importante innovazione tecnologica per il trattamento dei rifiuti contenenti anche contaminanti organici oltre che inorganici per cui è consolidata.

L'analisi del presente lavoro ha preso origine durante il percorso di tirocinio avvenuto presso l'azienda Tecnologie Ecologiche Venezia (TEV), nel contesto del progetto veneziano di "Bonifica con misure di messa in sicurezza permanente per suoli e falde dell'area Ex – Gasometri di San Francesco della Vigna". Il progetto di bonifica prevede l'inertizzazione della matrice terrosa, contaminata anche da contaminanti organici presenti a concentrazioni non elevate, tramite trattamento HPSS. Due teli in *high-density polyethylene* (HDPE) posti sul fondo e in cima assicurano il confinamento del granulato e l'eliminazione delle vie di esposizione con il terreno profondo, non trattato. In collaborazione con TEV è stato dunque ideato un piano di analisi che comprende dei test fisici e chimici che mirano a comprendere e verificare l'efficacia del trattamento HPSS in presenza di alcune classi di contaminanti organici, come gli idrocarburi policiclici aromatici.

Lo studio ha previsto una prima fase teorica di review bibliografica per comprendere lo stato dell'arte della tecnica di S/S e l'influenza esercitata dai contaminanti organici. Successivamente, nella fase sperimentale sono stati prelevati dal sito di bonifica dei campioni di terreno e dei residui catramosi al fine di costituire dei sub-campioni ottenuti miscelando le due matrici a

quantità variabile. Tale procedura ha consentito di ottenere del terreno a diverso tenore di contaminanti organici fino a raggiungere concentrazioni estreme ovvero di molto al di sopra di quelle riscontrabili nel sito oggetto di bonifica. In seguito, i tre sub campioni sono stati sottoposti a trattamento mediante tecnica HPSS, utilizzando ricette variabili per quantità di cemento. Dopo un periodo di maturazione durato 28 giorni, il materiale granulato ha subito inoltre dei cicli di caldo/freddo quale metodo per simulare l'invecchiamento accelerato, ed è stato poi analizzato sia tramite test meccanici (*Aggregate Crushing Values, ACV*) sia tramite analisi chimico-fisiche (test di cessione e rilevazioni delle emissioni gassose). L'analisi dei dati evidenzia come nella matrice aria sia presente solo il naftalene in concentrazioni apprezzabili, sebbene non sia possibile operare un confronto con valori guida nazionali o Europei. Il test di cessione dimostra come l'aumento di cemento comporti una riduzione della lisciviazione dei contaminanti organici, che in partenza erano presenti nel granulato a concentrazioni elevate. Tutti i risultati derivanti dal test di cessione si dimostrano al di sotto delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) delle acque sotterranee contenute nel Decreto Legislativo 152/2006 allegato V, Parte IV, tabella 2. Infine, il test ACV dimostra come all'aumentare della concentrazione di contaminanti organici, le proprietà meccaniche del granulato subiscano un peggioramento a causa dell'inibizione di quota parte delle reazioni di idratazione anche se le performance meccaniche risultano ancora più che accettabili.

Pertanto, da tale studio risulta che la tecnologia HPSS è efficace nel trattamento di rifiuti contenenti anche rilevanti concentrazioni di IPA rispetto alla tradizionale tecnica S/S, sebbene siano necessari ulteriori studi per approfondire prioritariamente l'interazione con la matrice aria.

I risultati di tale studio potranno essere utilizzati come base conoscitiva al fine di migliorare il piano di analisi, soprattutto riguardo le emissioni di contaminanti dal granulato in aria.

1. MOTIVAZIONI ED OBIETTIVI

L'identificazione e la caratterizzazione delle aree contaminate, a livello europeo e nazionale, rappresentano il principale sforzo economico per la risoluzione della problematica dei siti contaminati, tuttavia la bonifica effettiva avviene solo in pochi casi, a causa delle lunghe procedure burocratiche e gli alti costi da sostenere. La presenza di queste aree degradate, e molto spesso dismesse, rappresenta non solo un pericolo per l'ambiente ma anche un danno economico poiché il territorio rappresenta una risorsa limitata. In questo contesto, la tecnologia di bonifica di stabilizzazione/solidificazione (S/S) rappresenta un importante strumento grazie alla sua economicità e semplicità di progettazione rispetto alle altre tecniche. Il suo utilizzo, tuttavia, rimane limitato al trattamento dei soli contaminanti inorganici, per lo più metalli pesanti. La presenza di contaminanti organici, anche a concentrazioni basse, interferisce con i meccanismi di idratazione e reticolazione della matrice cementizia. A questo riguardo si inserisce la tecnica HPSS, che mostra un'efficienza migliore rispetto alla classica tecnica di S/S, mantenendo al tempo stesso la sua convenienza economica, poiché è poi sempre possibile riutilizzare il materiale inertizzato, che si presenta come granulato, come sottofondo stradale o come materiale per le fondamenta di infrastrutture e edifici. L'utilizzo dei due additivi brevettati da MAPEI Spa permette di ottenere dei conglomerati molto densi ed omogenei, grazie ai legami che si formano per la forte idratazione. La bassa porosità dovuta al basso rapporto acqua/cemento conferisce ottime proprietà meccaniche che si mantengono a lungo nel tempo, per esempio la resistenza all'urto, all'abrasione e ai cicli di gelo/disgelo, con una riduzione del rilascio dei contaminanti nel tempo. Sebbene il granulato presenti delle ottime caratteristiche chimico/fisiche, non è stata ancora dimostrata la sua efficacia per il trattamento dei contaminanti organici.

Da queste premesse, nell'ambito del lavoro di tesi è nata la collaborazione con Tecnologie Ecologiche Venezia (TEV srl), azienda che vanta una pluriennale esperienza nel campo delle bonifiche ambientali. Il progetto di bonifica "Ex gasometri di San Francesco della Vigna" a Venezia rappresenta un'importante svolta per la risoluzione della contaminazione ambientale e la restituzione di parte dell'area alla collettività: l'area versa in una situazione di degrado e abbandono da quasi un secolo. La contaminazione dell'area risale alle attività produttive

presenti a partire dall'anno 1841, con l'entrata in funzione dell'impianto di produzione di gas, fino a primi anni del 1920. I due gasometri, le infrastrutture adibite al contenimento dei gas presenti, vennero infatti dismessi pochi anni dopo e l'intera area abbandonata. Il suddetto sito è da molti anni oggetto di interventi di messa in sicurezza di emergenza (MISE) per via delle elevate concentrazioni di contaminanti presenti sia nelle acque di falda sia nei suoli e originate dalla produzione del gas distillato dal carbone. Infatti, l'analisi di rischio (AdR) svolta nel 2014 evidenziò il superamento delle concentrazioni soglia di rischio (CSR) e la presenza di un rischio tossico e cancerogeno non accettabile per diverse vie d'esposizione attive. Come sarà descritto ampiamente nei capitoli successivi, i contaminanti presenti nell'area rappresentano un rischio ambientale e sanitario e sono presenti sia come contaminanti inorganici (piombo e mercurio principalmente) ma anche organici come benzene, toluene, xilene, etilbenzene, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ed alcani.

Il progetto di bonifica approvato nel 2019 prevede l'inertizzazione della matrice terrosa ed il suo riutilizzo dopo trattamento tramite la tecnologia di bonifica di solidificazione/stabilizzazione ad alte prestazioni (*High Performance Stabilization/Solidification* – HPSS).

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo la comprensione più nel dettaglio dei meccanismi di inibizione del prodotto solidificato e la definizione delle concentrazioni di alcune classi di contaminanti organici tali per cui si verificano effetti negativi sul prodotto finale, il granulato cementizio. È stato elaborato un piano di analisi ideato appositamente per comprendere le possibili influenze dei contaminanti organici nella matrice cementizia sia dal punto di vista fisico-meccanico sia da quello chimico. Una prima fase di raccolta del campione ha permesso di formare dei campioni contenenti concentrazioni crescenti di contaminanti organici, sottoposti poi alla tecnica HPSS con ricette differenti sulla base della quantità di cemento utilizzato. Dopo la maturazione di 28 giorni è stato possibile eseguire i test di cessione, di rottura e delle emissioni gassose. I dati ottenuti permetteranno di continuare il processo di validazione di tale tecnologia in un'ottica di miglioramento tecnologico ed aumento della competitività economica.

2. ARTICOLAZIONE DELLA TESI

Il seguente elaborato di tesi si articola in una prima parte teorica contenuta nei capitoli 3, 4, 5 e una parte applicativa nei capitoli 6, 7 e 8. Infine, le conclusioni del lavoro sono presentate nel capitolo 9.

La parte teorica, suddivisa in tre capitoli di natura descrittiva, contiene la localizzazione del progetto in cui si inserisce il presente elaborato di tesi, nonché lo stato dell'arte della tecnologia di bonifica S/S. Più nel dettaglio, il capitolo 3 "INQUADRAMENTO DEL SITO" descrive la localizzazione dell'area del progetto e la ricostruzione storica del sito. Il capitolo 4 "IL PROGETTO DI BONIFICA" presenta la descrizione della contaminazione e degli interventi atti a mettere in sicurezza il sito e la filosofia dell'intervento. Infine, il capitolo 5 "LA TECNICA DI SOLIDIFICAZIONE/STABILIZZAZIONE" descrive nel dettaglio lo stato dell'arte di tale tecnica, i meccanismi di inertizzazione e le modalità con le quali valutare la sua efficacia. È contenuto inoltre un paragrafo dedicato interamente all'interazione dei contaminanti organici con la matrice cementizia.

Successivamente, la parte applicativa è costituita da ulteriori tre capitoli. Il capitolo 6 "MATERIALI E METODI" nel quale è descritto il processo di campionamento, la preparazione dei campioni e i test eseguiti. Il capitolo 7 "RISULTATI E DISCUSSIONE" presenta e discute i dati ottenuti dai test effettuati nel precedente capitolo, mentre il capitolo 8 "LIMITAZIONI DELLO STUDIO E SVILUPPI FUTURI" riporta i limiti dello studio e i possibili sviluppi futuri in termini di nuovi piani di analisi e miglioramento della ricetta per la creazione dell'inerte cementizio.

Il lavoro si conclude con il capitolo 9 "CONCLUSIONI" nel quale vengono discussi i risultati ottenuti.

3. INQUADRAMENTO DEL SITO

Il sito denominato “Ex gasometri di San Francesco della Vigna” è localizzato nel centro storico di Venezia e confina ad Ovest con il rio Santa Giustina e l’Istituto Tecnico Commerciale P. Sarpi, con il canale delle Fondamenta Nuove a Nord (tra cui edifici residenziali privati), con la Calle San Francesco a Sud e con il Convento di San Francesco della Vigna ad Est. L’area del sito occupa una superficie di circa 7.100 m² con una quota media del piano campagna di circa +2,2 metri sul livello marino medio (s.l.m.m).



FIGURA 1: LOCALIZZAZIONE DELL'AREA DI STUDIO E DETTAGLIO DELL'AREA EX-GASOMETRI SOGGETTA AD INTERVENTO, IN ROSSO.

3.1 RICOSTRUZIONE STORICA

L’area fino agli inizi dell’Ottocento svolgeva la funzione di deposito e lavorazione di legname nonché da centro di arrivo e smistamento del legno proveniente dalle zone al di fuori di

Venezia. Nell'anno 1839, venne approvato il contratto con la ditta francese "*De Frigère, Cotin Mogolfiere*" per l'appalto dell'illuminazione di San Marco e delle zone limitrofe tramite uso del gas, laddove in precedenza erano usati dei fanali ad olio accesi manualmente. Nel 1841 ci fu un drastico cambiamento della morfologia dell'area per l'insediamento della prima officina di distillazione del carbone fossile e la costruzione del primo gasometro per l'immagazzinamento e la distribuzione del gas, gestito dalla *Società d'Eclairage au gas de la Ville de Venise*. I gasometri sono delle strutture che a partire dal 1800 fino ai primi anni del 1900 svolgevano la funzione di accumulo e distribuzione di gas utilizzato per l'illuminazione pubblica o per usi domestici. I primi gasometri presenti nel sito differivano da quelli attualmente esistenti, sia per la posizione sia per le dimensioni inferiori. Nell'anno 1922, con decisione del Comune, iniziò la transizione dal gas all'energia elettrica per poi concludersi nel 1927, quando tutti i lampioni vennero convertiti a energia elettrica. Per questo motivo nel 1928 terminò il processo di distillazione del carbone nell'area, con la demolizione dell'area produttiva e la costruzione di un secondo gasometro: l'area diventò a tutti gli effetti stazione gasometrica. Parte della zona ad Ovest del sito venne ceduta per la realizzazione dell'Istituto Tecnico Commerciale P. Sarpi. Nel 1969 avvenne il passaggio di gestione a Veneziana Gas S.p.A, assorbita nel 1996 da Italgas. Nell'anno 2001 l'area venne acquisita da Veritas S.p.A., ad esclusione di una porzione dove risiede tutt'oggi la stazione di depressurizzazione di Italgas. Infine, l'intero sito è stato acquistato da Immobiliare del Corso S.r.l.

Il sito dalla fine della sua funzione produttiva (1928) versa in uno stato di abbandono. Allo stato attuale l'area è in fase di acquisizione da parte del gruppo immobiliare MTK che ha sancito un preliminare di compravendita con l'attuale proprietà, Immobiliare del Corso S.r.l. Gli edifici attualmente presenti sono:

- due gasometri (uno costruito nel 1841 e il secondo nel 1928);
- edificio ad uso residenziale;
- impianti di decatramazione;
- area di forma triangolare occupata da rifiuti urbani e terreno di altezza circa 2,50 m.

Nella porzione Nord del sito sono emerse informazioni riguardanti la presenza di strutture interrato dismesse verso il 1920, i cui confini e superfici sono ricavabili dalle planimetrie storiche del sito. Queste strutture sono sei vasche interrato, all'epoca adibite alla raccolta delle

acque ammoniacali e del catrame; l'integrità e lo stato di conservazione di tre di esse (vasche A, B, C) sono stati oggetto di indagine di uno studio effettuato da AECOM nel 2011. A causa della presenza di acqua ad una profondità di 1,7 m, le attività di scavo non sono state completate, non chiarendo lo stato di integrità di tali strutture. Non è inoltre possibile escludere che le strutture siano state demolite in tempi passati e riempite con materiale quale terreno di riporto, macerie, mattoni.

3.2 DESTINAZIONE D'USO ATTUALE E FUTURA

L'area dal 1928 versa in uno stato di abbandono a seguito della chiusura dell'attività produttiva e dell'immagazzinamento di gas.

L'area è stata classificata secondo il Piano regolatore generale di Venezia, come area adibita ad "attrezzature collettive di interesse comune". A seguito delle varie Delibere Giunta Regionale Veneto (DGRV) che si sono succedute negli anni, la sua destinazione d'uso è stata modificata, prevedendo che parte dell'area sia adibita alla creazione di una nuova palestra usufruibile dagli istituti adiacenti e un'altra parte sia dedicata alla costruzione di nuovo terminal di collegamento con l'aeroporto. L'ultima delibera, datata 2012, aggiunge una nuova variante prevedendo nell'area la possibilità di realizzare nuove volumetrie ad uso residenziale. Sebbene i cambiamenti della destinazione d'uso dell'area abbiano promosso numerose iniziative di progettazione per il suo rinnovo, la necessità di procedere prima ad un'opera di bonifica ed eliminazione dei rifiuti presenti hanno di fatto portato ad una situazione di stallo.

Come riportato nel paragrafo precedente, l'area allo stato attuale appartiene alla società Immobiliare del corso S.r.l. ma è in fase di acquisizione da parte del gruppo immobiliare MTK che sta riqualificando l'area, secondo il progetto già approvato dalla pubblica amministrazione. Tale progetto prevede appunto la costruzione di nuovi alloggi privati, verde pubblico e altre opere di pubblica utilità, quali la struttura sportiva. L'attuazione del progetto, tuttavia, è vincolata alla risoluzione della problematica ambientale.

4. IL PROGETTO DI BONIFICA

Il gruppo immobiliare MTK ha manifestato un forte interesse nel pervenire quanto prima ad un programma di intervento condivisibile con le autorità, pertanto ha dato incarico alla società TEV srl di sviluppare un progetto sostenibile dal punto di vista economico e ambientale. Il gruppo di lavoro ha visto la partecipazione anche di Unirecuperi srl e Fondazione Università Ca' Foscari per un supporto tecnico scientifico alla progettazione.

L'attuale contaminazione, originata come già descritto dalle attività produttive effettuate nel passato, ha subito nel corso degli anni i naturali processi di lisciviazione e biodegradazione che hanno concorso alla determinazione dell'attuale livello di inquinamento del suolo e della falda.

Il monitoraggio aria-ambiente avvenuto nel 2013 (condotto dalla società SGM s.r.l per Veritas) ha evidenziato l'assenza di rischio da inalazione incrementale per la popolazione circostante, tuttavia è necessario eliminare o mettere in sicurezza tutti quei residui catramosi o di altra natura poiché rappresentano una sorgente primaria di contaminazione ancora attiva. A questo proposito, si cita il piezometro PZ3bis ostruito da un'importante fase catramosa che non permette il suo corretto funzionamento. L'analisi di rischio effettuata nel 2014 ha portato alla luce il superamento delle concentrazioni soglia di rischio (CSR) sia per alcuni contaminanti organici (BTEX, IPA e C>12) sia per gli inorganici (principalmente piombo e mercurio). Queste concentrazioni determinano un rischio sanitario ed ambientale per le matrici suolo (superficiale e profondo) e per le acque delle due falde presenti (pseudo falda nel riporto e prima falda).

La necessità di rendere l'area sicura in tempi contenuti e di realizzare le opere edili per riconvertire l'area, ha portato alla nascita del progetto operativo con messe in sicurezza permanente (POB-MISP), che mira ad essere sostenibile sia dal punto di vista ambientale che economico. Sono stati individuati degli interventi di bonifica da applicare in sinergia con interventi di messa in sicurezza permanente per migliorare la qualità delle matrici ambientali e garantire la salute di tutti i bersagli individuati dall'Analisi di Rischio. Gli interventi sul suolo saranno discussi in maniera approfondita nei paragrafi successivi. Nel complesso, sono previsti i seguenti interventi:

- messa in sicurezza permanente e bonifica del primo metro di suolo superficiale per aree esterne;
- messa in sicurezza permanente per le aree interne;

- asportazione di suolo fino a 2,5 metri dal piano campagna per l'area Hot-Spot;
- trattamento tramite oil-skimmer nell'area Hot-Spot per l'asportazione e smaltimento della fase catramosa;
- intervento di soil-flushing per trattare il suolo saturo al di sotto della zona di scavo;
- messa in sicurezza della pseudo falda e della prima falda tramite barriera idraulica. È previsto inoltre un sistema di trattamento delle acque tramite un impianto dedicato, per raggiungere gli obiettivi di bonifica.

4.1 MODELLO IDROGEOLOGICO E LITOSTRATIGRAFICO

Le analisi effettuate nell'anno 2013 hanno portato alla luce la presenza nel sottosuolo di un sistema acquifero multistrato. Entro i primi 10 metri dal piano campagna si sovrappongono due acquiferi, ospitanti due distinte falde: la prima è definita "pseudo-falda nel riporto", la seconda è detta "prima falda".

La "pseudo falda del riporto" è ospitata da una miscela di limo, argilla, sabbia ed elementi lapidei probabilmente provenienti da demolizioni antecedenti di edifici. Questo strato ha uno spessore medio di 5 metri, limitato inferiormente da uno strato continuo di argilla limosa, di circa 2 metri. Il livello piezometrico medio di tale falda è pari a +0,5 metri sul livello marino medio (s.l.m.m.). È stata rilevata una certa influenza della marea sui livelli freaticometrici, mentre le precipitazioni mostrano un'influenza marginale.

La prima falda è confinata superiormente da un livello impermeabile di argilla grigia ed è contenuta all'interno di sabbie fini limose. Essa è presente ad una profondità compresa tra - 6,40 e - 7,20 metri dal piano campagna. Sulla base degli studi effettuati, è stato possibile escludere un'influenza delle precipitazioni sulla quota della falda, che è in relazione tuttavia all'andamento della marea.

Per quanto concerne la stratigrafia le indagini eseguite dall'anno 2000 al 2013 hanno permesso di evidenziare i vari livelli geologici, di seguito elencati, dell'area oggetto di intervento.

- Livello 1: Riporto superficiale, profondità media di 5 metri, costituito da livelli di sabbia limosa e limo-sabbioso con elementi lapidei.

- Livello 2: Argille con presenza di resti conchigliari e vegetali; costituisce il letto della pseudo falda freatica. Il suo spessore varia tra 1 e 3 metri.
- Livello 3: Sabbie di color grigi con presenza di frammenti di conchiglia. Ha uno spessore di circa 5 metri.
- Livello 4: Argille limose grigie, è il letto della prima falda.
- Livello 5: Sabbie limose-limi sabbiose, presenti fino a -22 metri s.l.m.m.

4.2 MODELLO DELLA CONTAMINAZIONE

La produzione di gas stoccato nei gasometri avveniva unicamente tramite la distillazione/gassificazione del carbone (o coke), sebbene fosse previsto anche il *cracking* e il *reforming* dei derivati del petrolio, tecniche però mai realizzate nel sito. Si può ipotizzare che i residui di processo più frequenti, sulla base di informazioni raccolte da siti analoghi (Notarnicola et al., 2016), siano catrame da carbone, melme idrocarburiche/da trattamento delle acque, emulsioni catrame-olio-acqua, ossidi e limi spenti, coke, ceneri, solfato e solfuri d'ammonio.

A partire dall'anno 2001, Italgas (allora proprietaria dell'intero sito) ha avviato una campagna di campionamento delle matrici ambientali per la caratterizzazione del sito. Dalle indagini effettuate emerge una situazione di contaminazione eterogenea sia per l'intensità sia per la tipologia di contaminanti presenti. Sono presenti, infatti, sia composti inorganici quali metalli come mercurio, piombo, rame e zinco, sia composti organici come cianuro, BTEX, idrocarburi leggeri, idrocarburi pesanti e idrocarburi policiclici aromatici. Non sono stati rilevati invece composti alifatici clorurati cancerogeni e non cancerogeni, alifatici alogenati cancerogeni, clorobenzeni, fenoli clorurati e non clorurati.

Inoltre, l'analisi di rischio effettuata nel 2014 ha evidenziato la presenza di un'area nell'estremità nordoccidentale con valori di contaminazione molto elevati, talvolta dieci volte superiori ai limiti normativi (D.lgs. 152/06 tabella 1, allegato 5, titolo V). Questa zona critica è stata definita "*hot spot*", indicata in verde in figura 3.

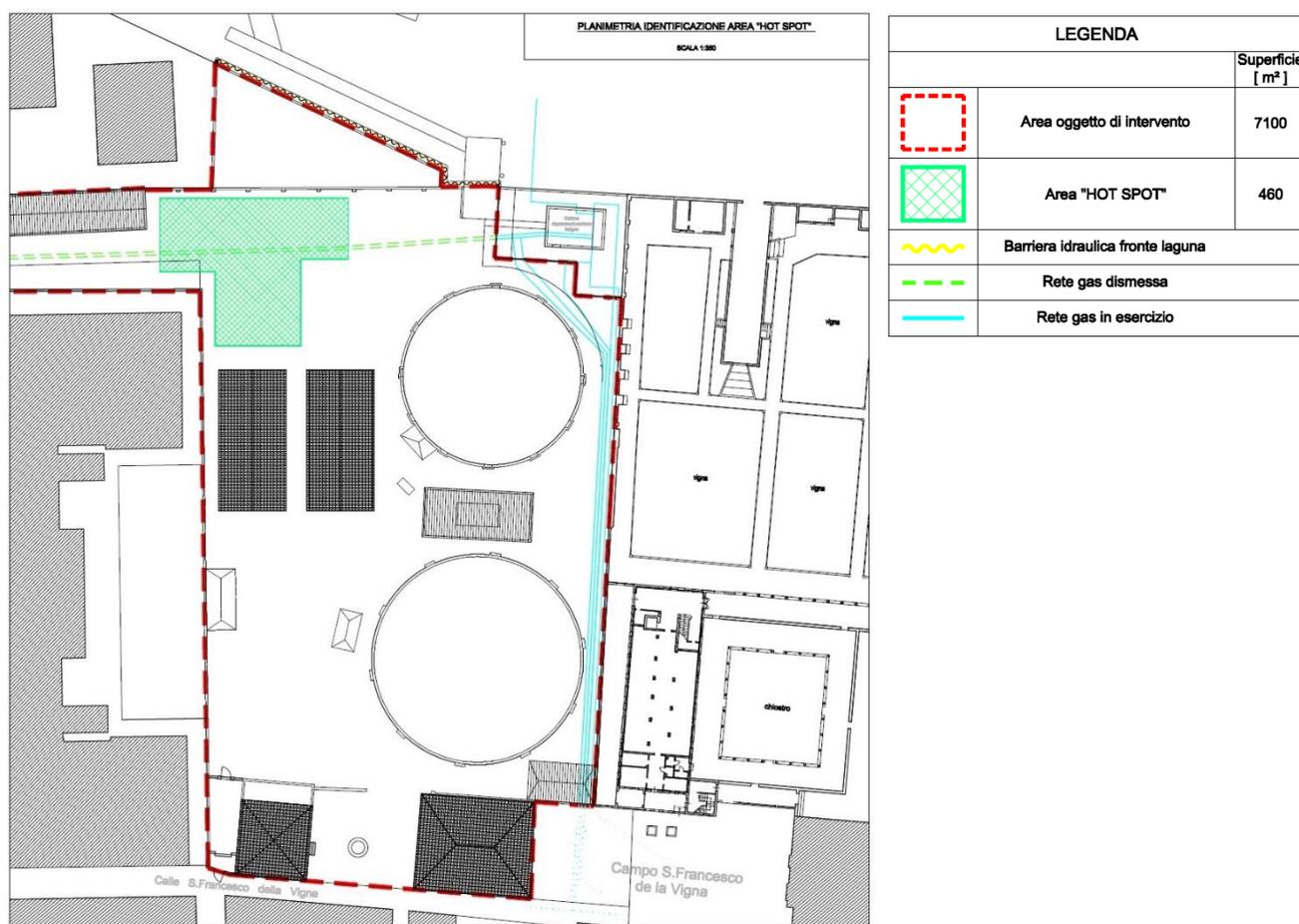


FIGURA 2: INDIVIDUAZIONE DELL'AREA HOT-SPOT, NELLA COLORAZIONE VERDE.

Le concentrazioni massime registrate per i vari contaminanti sono riportate in tabella 1 e 2. Le matrici ambientali sono state distinte in suolo superficiale (primo metro), suolo profondo (fino a 2,5 metri) e falda, come dall'analisi di rischio del 2014. I dati vengono confrontati con i valori di riferimento contenuti nel D.lgs. 152/06 tabella 1, allegato 5, titolo V. I valori contenuti nella tabella per la Colonna A si riferiscono a siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale, mentre i valori contenuti in Colonna B si riferiscono a siti ad uso commerciale e industriale. Ai fini della presente Tesi, verrà approfondita solo la matrice ambientale suolo, a sua volta suddivisa in "suolo superficiale" e "suolo profondo".

4.2.1 Suolo superficiale

Come possibile notare dai dati riportati in tabella 1, si riscontrano superamenti dei valori di riferimento di colonna A per arsenico, cadmio, zinco, cianuri etilbenzene, toluene, stirene, xilene, idrocarburi leggeri (C<12) e dibenzo(a)pirene; vi sono poi superamenti dei valori di

riferimento di colonna B per quanto riguarda mercurio, piombo, rame, idrocarburi pesanti (C>12) e dibenzo(a,h)pirene.

TABELLA 1: CONCENTRAZIONI MASSIME RILEVATE NEL PRIMO METRO DI SUOLO SUPERFICIALE. IN BLU SONO EVIDENZIATI I SUPERAMENTI DI COLONNA A, IN ARANCIONE QUELLI DI COLONNA B (D.LGS. 152/06 TABELLA 1, ALLEGATO 5, TITOLO V)

SUOLO SUPERFICIALE	D. lgs. 152/06 Tab. 1 Col. A (mg/kg)	D. lgs. 152/06 Tab. 1 Col. B (mg/kg)	0 ± 1 metro Max (mg/kg)
CONTAMINANTI INORGANICI			
As	20	50	32,7
Cd	2	15	8,8
Sn	1	350	176
Hg	1	5	39,1
Pb	100	1000	6276
Cu	120	600	882
Zn	150	1500	989
Cianuri totali	1	100	31,4
SOLVENTI ORGANICI AROMATICI			
Benzene	0,1	5	<0,1
Etilbenzene	0,5	50	5,64
Toluene	0,5	50	12,3
Stirene	0,5	50	0,68
Xilene	0,5	50	24,8
HC leggeri C<12	10	250	40
HC pesanti C>12	50	750	2600
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI			
Pirene	5,0	50	223
Benzo(a)antracene	0,5	10	142
Crisene	5,0	50	124
Dibenzo(a,h)pirene	0,1	10	9,0
Dibenzo(a,i)pirene	0,1	10	21,7
Benzo(b)fluorantene	0,5	10	205
Benzo(k)fluorantene	0,5	10	122
Benzo(a)pirene	0,1	10	165
Indeno pirene	0,1	5	131
Dibenzo(a,h)antracene	0,1	10	23,7
Benzo(g,h,i)perilene	0,1	10	115
Somma IPA	10	100	969

4.2.2 Suolo profondo

La seguente tabella (tab.2) riporta i dati relativi al suolo profondo, mostrando una situazione di contaminazione estesa anche in questa matrice. Si riscontrano infatti superamenti dei valori limite di colonna A per arsenico, cadmio, stagno, zinco, benzene, etilbenzene, toluene, stirene, xilene e dibenzo(a,h)pirene; i superamenti dei valori limite di colonna B sono relativi ai parametri mercurio, piombo, rame, cianuri, idrocarburi leggeri, idrocarburi pesanti e tutti i rimanenti IPA.

TABELLA 2:CONCENTRAZIONI MASSIME RILEVATE PER IL SUOLO PROFONDO. IN BLU SONO EVIDENZIATI I SUPERAMENTI DI COLONNA A, IN ARANCIONE QUELLI DI COLONNA B (EX. D.LGS. 152/06 TABELLA 1, ALLEGATO 5, TITOLO V)

SUOLO PROFONDO	D. lgs. 152/06 Tab. 1 Col. A (mg/kg)	D. lgs. 152/06 Tab. 1 Col. B (mg/kg)	1 ± 2,5 metri Max (mg/kg)
CONTAMINANTI INORGANICI			
As	20	50	32,7
Cd	2	15	2,9
Sn	1	350	208
Cr VI	2	15	3
Hg	1	5	110
Pb	100	1000	6276
Cu	120	600	789
Zn	150	1500	1077
Cianuri totali	1	100	153,4
SOLVENTI ORGANICI AROMATICI			
Benzene	0,1	5	3
Etilbenzene	0,5	50	5,64
Toluene	0,5	50	12,3
Stirene	0,5	50	0,68
Xilene	0,5	50	24,8
HC leggeri C<12	10	250	1000
HC pesanti C>12	50	750	2844
IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI			
Pirene	5,0	50	250
Benzo(a)antracene	0,5	10	161,9
Crisene	5,0	50	124
Dibenzo(a,h)pirene	0,1	10	9,0
Dibenzo(a,i)pirene	0,1	10	21,7
Benzo(b)fluorantene	0,5	10	205
Benzo(k)fluorantene	0,5	10	122
Benzo(a)pirene	0,1	10	165
Indeno pirene	0,1	5	131
Dibenzo(a,h)antracene	0,1	10	23,7
Benzo(g,h,i)perilene	0,1	10	115

4.3 TIPOLOGIE DI INTERVENTO

Di seguito verranno descritti brevemente gli interventi effettuati per il terreno delle aree esterne, interne, e dell'area hot-spot.

4.3.1 TRATTAMENTO SUOLO AREE ESTERNE

Per quanto attiene al trattamento del suolo delle aree esterne sono stati analizzati e vagliati vari scenari di azione. Infatti, una bonifica effettuata con metodi tradizionali attraverso lo scavo fino ad una profondità di 5 metri e il conseguente trasporto in discarica di tutto il materiale escavato, è risultata impraticabile sia dal punto di vista della sostenibilità economica che ambientale. Anche l'opzione di realizzare uno scavo effettuato a profondità inferiori con successivo ripristino tramite materiale vergine non è stata applicata poiché, oltre a promuovere il consumo di terreno di qualità, avrebbe rimandato il problema della contaminazione negli anni successivi. A tal proposito, si è scelto di effettuare una messa in sicurezza permanente con il trattamento del primo metro di profondità. In questo modo si è reso possibile operare nel primo metro di profondità in totale sicurezza, ad esempio nelle attività di posa dei futuri sottoservizi e della loro manutenzione. Solo l'area *hot-spot* è stata scavata e il terreno escavato trasportato al di fuori dell'area come rifiuto.

Il primo pacchetto di MISP è stato effettuato a -1 metro dal piano campagna, tramite la posa di una guaina che permette di isolare i possibili vapori provenienti dal basso. Successivamente, il suolo superficiale escavato è stato trattato tramite la tecnologia *High Performance Solidification/Stabilization* (HPSS) *ex situ-on site*, in modo tale da ridurre al minimo l'invio di materiale in discarica, poiché esso stesso sarà utilizzato come materiale da riempimento. Il materiale ha delle caratteristiche chimiche intermedie tra i limiti di colonna A e di colonna B (D.lgs. 152/06 tabella 1, allegato 5, titolo V) dunque maneggiabile in sicurezza dagli operatori. Infine, al di sopra del suolo inertizzato, è stato posto un'ulteriore strato con funzione di MISP, sempre tramite una guaina impermeabile. Questa consiste in un telo in *high-density polyethylene* (HDPE) posato su 10 cm di calcestruzzo, che consente l'interruzione dei percorsi di inalazione dal suolo profondo e la lisciviazione in falda. Inoltre, tale strato permetterà di preservare la qualità del granulato HPSS.

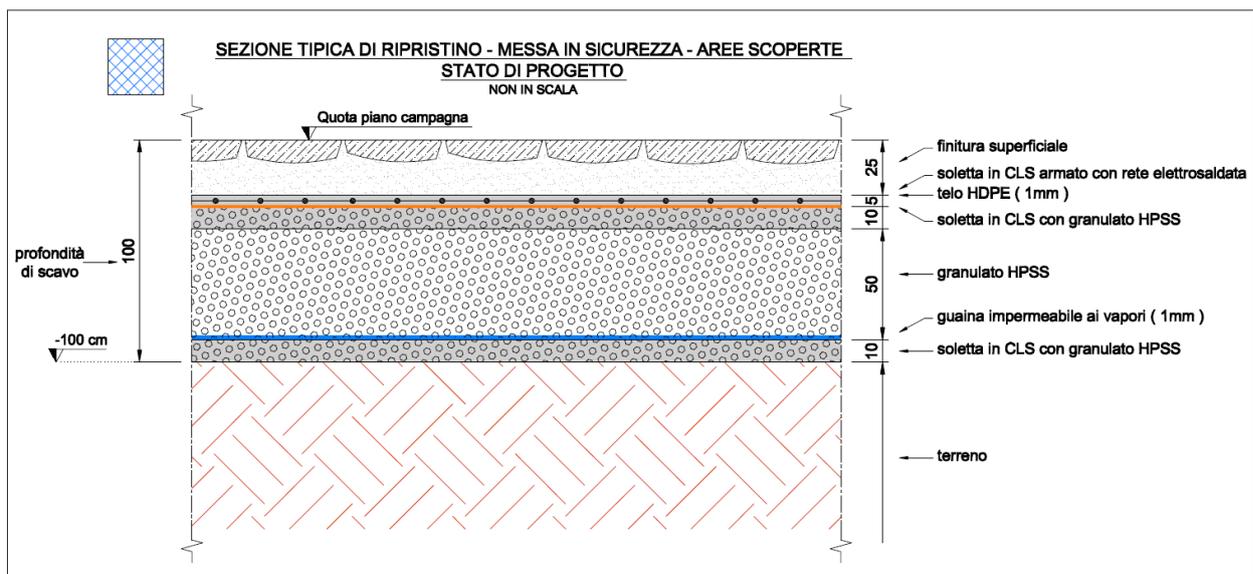


FIGURA 3: SEZIONE DI RIPRISTINO IN DETTAGLIO DELLE AREE ESTERNE. LA PROFONDITÀ DELLO SCAVO È DI 1 METRO.

4.3.2 TRATTAMENTO SUOLO AREE INTERNE

Le aree interne agli edifici sono state scavate fino a una profondità di 50 cm e il suolo asportato è stato anch'esso trattato mediante processo di HPSS. A seguito dello scavo è stata posta una soletta di calcestruzzo (20 cm) che costituirà la fondamenta dei nuovi edifici. Successivamente al di sopra è stata posta una guaina in HDPE per prevenire il rischio di inalazione dei contaminanti derivanti dalla loro volatilizzazione.

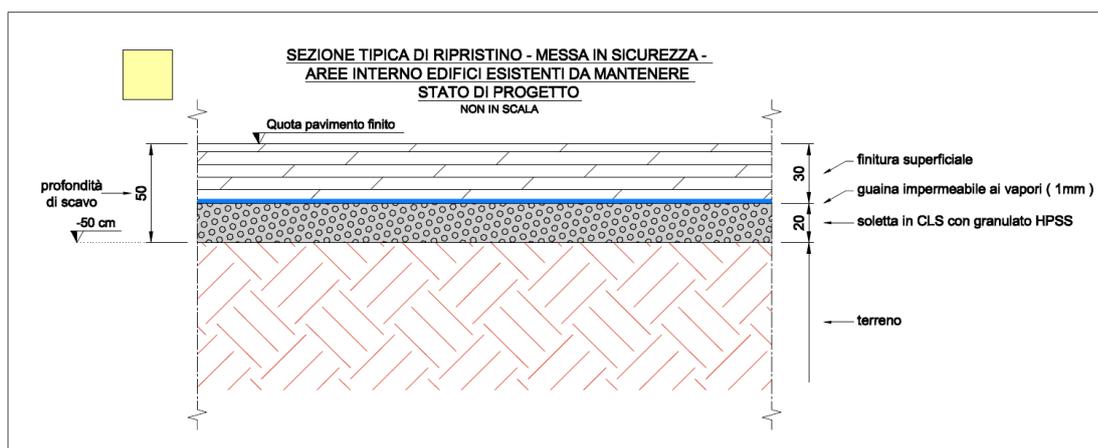


FIGURA 4: SEZIONE DI RIPRISTINO IN DETTAGLIO DELLE AREE INTERNE. LA PROFONDITÀ DELLO SCAVO È DI 0,5 METRI.

4.3.3 TRATTAMENTO AREA HOT-SPOT

L'area *hot-spot*, così definita a causa dell'alta concentrazione dei contaminanti rispetto ai valori medi delle altre zone, innanzitutto ha subito un intervento di palancolatura lungo tutta l'area

(460 m²). In seguito si è proceduto ad uno scavo differenziale, dividendo l'area in due sub aree: l'area Ovest e l'area Est. La prima è stata scavata fino ad 1 metro di profondità e ripristinata in modo analogo alle aree esterne, mentre la seconda ha subito l'asportazione di tutto il suolo, sia superficiale che profondo, fino ad una profondità di -3,4 m dal piano campagna. Un ulteriore palancolato è stato posto a divisione delle due sub-aree (figura 6). Lo scavo effettuato nella sub-area Est è stato adibito alla creazione di un vano tecnico, previa messa in sicurezza per mezzo di una guaina impermeabile, dove verrà posizionato l'impianto di trattamento delle acque di falda. Il terreno scavato dall'area *hot-spot* non verrà processato nella filiera mediante tecnologia HPSS, ma sarà smaltito in un impianto esterno specializzato.

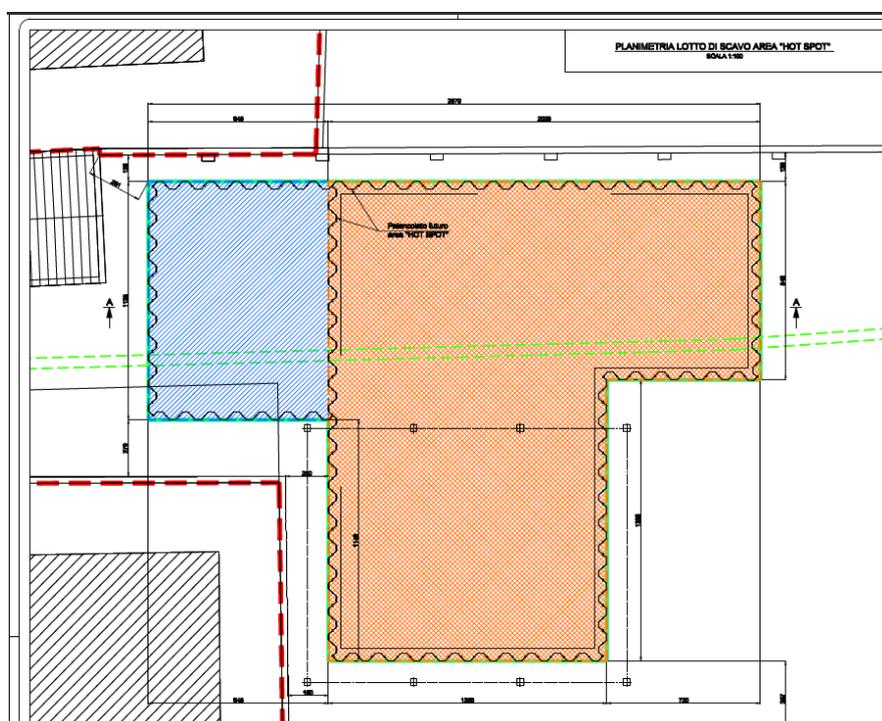


FIGURA 5: DIVISIONE DELL'AREA HOT-SPOT NELLE DUE SUB AREE EST (IN ARANCIONE) ED OVEST (IN BLU).

4.4 PIANO DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

L'intera durata del progetto prevede l'attuazione di un piano di monitoraggio delle matrici ambientali per verificare il rispetto delle normative vigenti e il raggiungimento degli obiettivi di bonifica per le acque di falda e di messa in sicurezza permanente dei suoli. Di seguito, vengono approfondite le attività di monitoraggio della qualità dell'aria, di fondamentale interesse sia per la sicurezza dei lavoratori che per l'istituto scolastico adiacente al sito. Tali attività sono

state eseguite da enti terzi quali per esempio personale afferente al laboratorio di analisi, o personale di enti terzi appositamente incaricato. È da sottolineare che nel sito preso in esame sono previsti anche monitoraggi per altre matrici ambientali ma che non verranno presi in esame in questo lavoro di tesi, perché non significativi per la tematica analizzata.

Per tutelare completamente tutti i bersagli coinvolti (lavoratori e studenti) è stato deciso di effettuare sia monitoraggi dell'aria periodici che continui. I primi avranno lo scopo di monitorare approfonditamente le fasi più critiche delle attività di bonifica, mentre i secondi saranno realizzati nei punti più significativi dell'area ovvero al confine con l'istituto scolastico e nei pressi del sistema del filtraggio d'aria del gazebo adibito ai lavoratori, utile durante le attività di scavo maggiormente critiche.

4.4.1 MONITORAGGI PERIODICI

La pianificazione dei monitoraggi periodici si è resa necessaria per sorvegliare le attività più critiche della bonifica. Tale monitoraggio viene condotto prendendo in esame su polveri e vapori tutti i parametri che superano le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per i suoli di colonna A (allegato 5, tabella 1, titolo V parte IV D.Lgs 152/06). Le attività di scavo e quindi la conseguente movimentazione di materiale possono modificare i parametri del terreno quali temperatura, potenziale redox e pH portando a significative emissioni di qualche composto. Da quanto rilevato nelle precedenti analisi e descritto nel modello della contaminazione, per la matrice suolo superficiale si rileva che per arsenico, cadmio, zinco, cianuri, etilbenzene, toluene, stirene, xilene, idrocarburi leggeri (C<12) e dibenzo(a)pirene si riscontrano superamenti dei valori di riferimento di colonna A; mentre per i contaminanti: mercurio, piombo, rame, idrocarburi pesanti (C>12) e dibenzo(a,h)pirene si riscontrano superamenti dei valori di riferimento di colonna B. La matrice suolo profondo, escavata solo nel caso dell'area *hot-spot*, presenta gli stessi inquinanti del suolo superficiale. Sono previste 4 campagne di campionamento distribuite sui 12 mesi di intervento.

Indagini pregresse (analisi di rischio, 2014) evidenziano che la direzione del vento è Nord-Nordest, Sud-Sudovest. L'area totale del sito è pari a 7100 m², motivo per cui è stato deciso di installare due stazioni fisse di campionamento che sono state collocate nella direzione del vento, una a monte ed una a valle del sito. Nella zona Nord del sito, a monte dei gasometri, è stata localizzata la stazione di bianco; mentre a Sud, vicino al confine con le scuole, è stata

localizzata la stazione sottovento e dunque quella che dovrebbe corrispondere alla situazione peggiore. In figura 7 è riportata la localizzazione delle due stazioni.



FIGURA 6: LOCALIZZAZIONE DELLE DUE STAZIONI ADIBITE AL MONITORAGGIO PERIODICO, COLLOCATE LUNGO LA DIREZIONE DEL VENTO.

Le due stazioni fisse, poste a 1,5 metri da terra, sono in grado di campionare sia l’aria sia le polveri per l’analisi di alcune classi di contaminanti. In tabella 3 sono riassunte le metodiche utilizzate e le relative classi di composti ricercate.

TABELLA 3: MATRICI CAMPIONATE CON LE RELATIVE METODICHE DI ANALISI E ANALITI RICERCATI

Matrice campionata		Analiti	Metodica di riferimento
Polveri	Polveri inalabili	Metalli	M.U. 1998:2013+EPA3050B 1996+EPA 6010D:2014
	PM 10	IPA	UNI EN 15549:2008
Aria	Aria tramite fiala a carbone	VOC	M.U. 565:1980
	Aria mediante fiala XAD-2	IPA	NIOSH 5506:1998
	Fiala Hopcalite	Hg	NIOSH 6009:1994

Prima campagna: Monitoraggio ante operam

I monitoraggi periodici prevedono una prima analisi ante operam da effettuare prima delle attività di scavo che ha permesso di definire i valori di massimo e di minimo (valori di fondo) considerati tipici dell'area e che sono stati quindi utilizzati come panoramica di base rispetto alla quale comparare i successivi dati di monitoraggio. I contaminanti da monitorare sono tutti quelli che hanno evidenziato il superamento della colonna A per il suolo superficiale e profondo. Lo svolgimento della campagna ante operam non è avvenuto nell'arco di 3 giornate (1 giorno a settimana per tre settimane successive) come indicato dal progetto di bonifica, ma a causa dell'emergenza sanitaria covid-19 è stato scelto di eseguire il monitoraggio in un'unica giornata (8 ore) per poi effettuare un secondo monitoraggio successivamente alla ripresa delle attività turistiche e allo spostamento dei mezzi pubblici e privati. Infatti, una campagna di bianco condotta solo nel periodo di emergenza sanitaria avrebbe portato ad una base di confronto falsata per l'assenza del contributo delle emissioni dei natanti e delle attività commerciali e turistiche.

Anche le emissioni odorigene sono soggette a monitoraggio, tramite lo strumento PID successivamente descritto in dettaglio. I valori di massimo e di minimo registrati per i *Volatile Organic Compounds* (VOCs) andranno a costituire il valore di riferimento con cui confrontare i successivi monitoraggi.

Seconda e terza campagna: Monitoraggi in itinere

I monitoraggi in itinere verranno eseguiti dopo le due settimane di scavo e a distanza di quattro mesi dall'inizio delle operazioni di scavo, con l'analisi di tutti gli inquinanti già previsti nel monitoraggio ante operam. Se il monitoraggio continuo rileverà criticità, si procederà ad ulteriori campagne di campionamento.

Quarta campagna: Monitoraggio post operam

Il monitoraggio post operam sarà effettuato al termine delle attività di ripristino delle aree esterne e prima della chiusura definitiva dei lavori. Questa campagna, così come i monitoraggi in itinere, verranno svolti nell'arco di una giornata, per la durata di otto ore.

4.4.2 MONITORAGGI IN CONTINUO

I monitoraggi in continuo prevedono l'utilizzo di uno strumento portatile, un rilevatore a fotoionizzazione (*Photoionization detector*, PID), per la misurazione della sommatoria dei VOCs. Lo strumento è stato collocato in una stazione di bianco sopravento e nei due punti critici del sito ovvero il confine con l'istituto scolastico e il punto di uscita del sistema di filtraggio dell'aria del gazebo utilizzato durante gli scavi. Nell'arco della giornata lo strumento PID verrà periodicamente spostato in questi tre punti per un terzo del tempo. Qualora le concentrazioni di VOCs dovessero risultare pari a cinque volte il valore di fondo registrato dalla stazione di bianco sopravento, verrà approfondita la causa tramite indagine con il PID all'interno ed esterno del sito.

RILEVATORE A FOTOIONIZZAZIONE (PID)

Nelle attività di monitoraggio in continuo è stato utilizzato un rilevatore a fotoionizzazione (PID) in grado di rilevare la sommatoria dei composti organici volatici (Volatile Organic Compounds, VOCs) come previsto dal Piano Esecutivo del POB.

Il modello specifico di PID utilizzato è il rilevatore MiniRAE 2000, strumento portatile compatto che fornisce misurazioni in tempo reale.

Lo strumento utilizza una lampada UV a scarica senza elettrodi come sorgente di elettroni ad alta energia per il PID. I vapori organici entrano nello strumento in una piccola cavità davanti alla lampada UV (fig. 8), grazie ad una pompa a membrana che aspira il campione di gas nel sensore e lo pompa poi fuori dal lato opposto. Le molecole di gas passando vicino alla lampada UV vengono fotoionizzate. Gli elettroni vengono dunque espulsi e rilevati come corrente. In linea teorica è possibile misurare qualsiasi composto con un'energia di ionizzazione inferiore a quella dei fotoni della lampada, mentre i composti con un potenziale superiore non assorbono la radiazione e perciò non vengono rivelati.

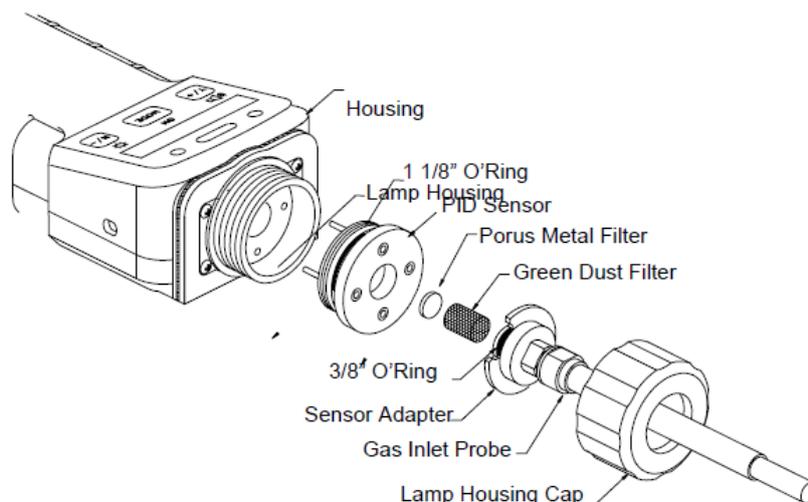


FIGURA 7: COMPONENTI E SENSORI DEL RILEVATORE A FOTOIONIZZAZIONE.

Il sensore di fotoionizzazione è dotato di una lampada UV 9,8, 10,6 o 11,7 eV:

- il sensore PID con una lampada standard da 10,6 eV rileva un'ampia gamma di vapori organici;
- la lampada ad alta energia di fotoni (ad es. 11,7 eV) misurerà il maggior numero di composti;
- le energie a basso fotone (ad es. 9,8 eV) sono selettive per composti facilmente ionizzabili come gli idrocarburi aromatici.

Lo strumento permette di effettuare in 3 secondi misurazioni in un ampio intervallo (0 – 10.000 ppm). Vi sono inoltre 102 fattori di correzione già presenti in memoria per la misura accurata di molte sostanze chimiche. L'intervallo di misura del PID va da 1 ppb a 20000 ppm.

Come esempio vengono riportati il range e l'accuratezza di misurazione dell'isobutilene:

- 0 – 2000 ppm: $\pm 10\%$ della misurazione
- > 2000 ppm: $\pm 20\%$ della misurazione

Prima campagna di monitoraggio ante operam: risultati

I dati provenienti dalla prima campagna di monitoraggio risultano essenziali per individuare i valori di fondo dell'area. In allegato 1,2 e 3 sono riportati i risultati sia per la postazione a valle che a monte. Inoltre, poiché gli idrocarburi policiclici aromatici presenti nella PM10 sono stati campionati sia tramite captazione mediante adsorbimento su fiala (fiala in XAD2) sia tramite

captazione su filtro in fibra di vetro (diametro da 47 mm), i risultati presentati sono divisi per queste due categorie. Gli idrocarburi policiclici aromatici rappresentano una classe di contaminanti critica poiché molti di essi sono classificati come potenziali cancerogeni o cancerogeni accertati.

Durante la prima campagna di monitoraggio si sono rilevati elevati valori di PM₁₀, cioè il particolato formato da particelle con dimensioni minori di 10 µm, con una concentrazione a valle pari a 41 mg/m³ e a monte di 49 mg/m³.

Il Decreto Legislativo 155/2010, stabilisce un valore limite giornaliero per la protezione della salute umana rispetto al PM₁₀ pari a 50 µg/m³, da non superare per più di 35 giorni l'anno. Il valore ottenuto pertanto è da considerare elevato in aggiunta al fatto che la misurazione è stata effettuata durante il periodo di emergenza sanitaria e quindi in assenza di un intenso traffico di natanti o altre attività industriali. Inoltre, anche la velocità del vento non risulta elevata, con un valore di 0,4 m/s, tale da prendere in considerazione una risospensione del terreno all'interno del sito.

Il valore più elevato tuttavia è stato registrato per il naftalene pari a 469 ng/m³ per la stazione a monte e 649 ng/m³ per la stazione a valle (Allegato 1). Questo composto è classificato sia dall'EPA che dalla IARC come possibile cancerogeno per l'uomo, sulla base di sufficienti evidenze rilevate dagli studi sugli animali. Il *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) fissa a 50 mg/m³ il valore limite di esposizione raccomandato (*recommended exposure limits*, REL). Questo indica il valore limite ponderato a cui un lavoratore è esposto in modo prolungato durante la giornata lavorativa di 8 ore, per un totale di 40 ore settimanali per tutta la vita senza subire effetti dannosi per la sua salute (*time-weighted average concentration*, TWA). Il limite di esposizione a breve termine (*short-term*, ST) pari a 75 mg/m³ rappresenta invece il valore che non deve essere superato in nessun momento della giornata lavorativa (<https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0439.html>). Confrontando i valori guida con i dati sperimentali si evince che il naftalene non costituisce una fonte di rischio per i lavoratori e i bersagli delle zone adiacenti al sito.

La frazione inalabile delle polveri aerodisperse rappresenta la frazione di massa delle particelle aerodisperse totali che viene inalata attraverso naso e bocca. I valori rilevati (Allegato 2) non

rappresentano un fattore di rischio, così come i metalli associati a questa fase, con valori che si attestano al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento.

Anche per quanto riguarda i solventi organici volatili (Allegato 3) non sono da segnalare criticità, con valori di toluene ed etanolo appena rilevabili nella stazione a valle. Diversamente, l'n-esano presenta una concentrazione maggiore (0.16 mg/m³) nella stazione a monte ed inferiore in quella a valle (0.03 mg/m³). Questi valori si attestano comunque ben al di sotto dei valori limite di esposizione NIOSH (TWA 180 mg/m³, <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0322.html>).

5. LA TECNICA DI SOLIDIFICAZIONE/STABILIZZAZIONE (S/S)

Il processo di solidificazione/stabilizzazione (S/S) è un processo chimico finalizzato sia ad intrappolare un rifiuto pericoloso all'interno di una solida matrice cementizia (solidificazione) sia a legare o complessare i componenti del rifiuto in una forma stabile e insolubile (stabilizzazione) (V & Wiles, 1987). Il termine "stabilizzazione", infatti, indica la trasformazione del rifiuto in una forma in cui i contaminanti risultano più stabili e dunque meno suscettibili alla mobilizzazione verso l'ambiente. La solidificazione, ossia il processo per il quale al rifiuto vengono aggiunti leganti che possono essere sia organici che inorganici, è già compresa nel concetto di stabilizzazione, tuttavia spesso sono implicate altre reazioni di carattere chimico-fisico che trasformano i contaminanti in forme meno tossiche e meno mobili (USEPA, 2007). Il processo di stabilizzazione/solidificazione consiste nella miscelazione della matrice inquinata, come suolo o terreno, con del cemento per ridurre la lisciviazione dei contaminanti grazie alle modificazioni chimiche e di mobilità a cui essi vanno incontro. Il cemento subisce una reazione di idratazione che permette di inglobare nella sua matrice anche gli inquinanti (USEPA, 2007).

Il processo di S/S può essere condotto:

- in situ: mescolamento diretto della matrice contaminata con il sistema legante. Permette di contenere i costi, tuttavia non è possibile controllare, e nel caso correggere, i parametri di esercizio.
- ex- situ on site: il rifiuto viene escavato e trattato nello stesso sito di bonifica. Comporta dei costi aggiuntivi legati all'escavo del materiale, tuttavia è possibile controllare i parametri del terreno, quali ad esempio l'umidità, utili per condurre in modo ottimale il processo.
- ex situ off-site: il rifiuto viene trasferito al di fuori del sito di bonifica. Comporta un aumento sostanziale dei costi dovuti al trasporto

Questa tecnologia, in Italia detta anche "inertizzazione", ha trovato largo uso per la gestione di un'ampia varietà di rifiuti, sia liquidi che solidi grazie alla versatilità ed economicità del trattamento (Means & Nehring, 1995). L'agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti ha identificato tale tecnica come la miglior tecnologia dimostrata per 57 rifiuti pericolosi elencati nell'elenco RCRA (*Resource Conservation and Recovery Act*). L'immagine sottostante evidenzia come la tecnologia S/S sia stata utilizzata nel 24% dei progetti di bonifica dei siti

contaminati previsti dal regolamento degli Stati Uniti CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act*) nel periodo 1982-1999 (USEPA, 2007)

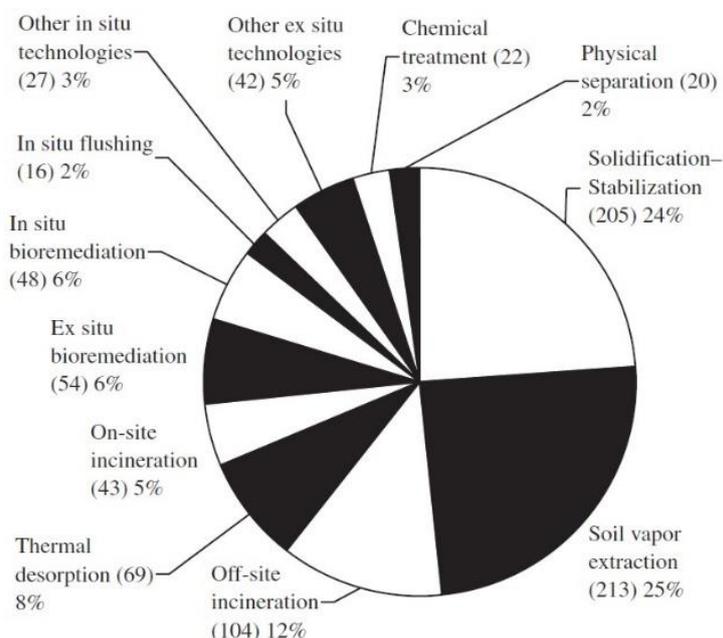


FIGURA 8: TIPOLOGIA DELLE TECNOLOGIE DI BONIFICHE APPLICATE AI PROGETTI DI BONIFICA DEI SITI CONTAMINATI NELL'AMBITO DEL SUPERFUND REMEDIAL ACTION (USEPA, 2007).

La versatilità di tale soluzione tecnologica risiede nella possibilità di trattare un'ampia varietà di rifiuti alcuni dei quali altrimenti non trattabili, come scorie nucleari, fanghi o ceneri da impianti di incenerimento, risultando così la migliore tecnologia verificata (BDAT- *Best Demonstrated Available Technology*)(Spence & Shi, 2004). La capacità di processare grandi volumi di materiali contaminati, le attrezzature ed i materiali relativamente semplici da reperire ed il costo contenuto rendono questa metodologia di bonifica economicamente competitiva.

Più nel dettaglio la tecnica di solidificazione/stabilizzazione presenta, rispetto ad altre tecnologie di bonifica, i seguenti vantaggi: (Conner & Hoeffner, 1998) (SHI & SPENCE, 2004).

- relativamente basso costo e facilità di processi;
- utilizza il cemento Portland la cui composizione è coerente da una fonte all'altra, eliminandone alcune variabili nella progettazione del processo S/S;
- buona stabilità a lungo termine, sia fisica che chimica;
- buona resistenza globale all'urto;

- alta resistenza alla biodegradazione;
- relativamente bassa permeabilità all'acqua;
- utilizzo di ingredienti chimici non tossici.

5.1 I MECCANISMI DI INERTIZZAZIONE

In generale, si possono definire tre principali meccanismi di immobilizzazione dei contaminanti, in base alla loro stessa natura:

1. Incapsulamento fisico del rifiuto contaminato: l'inquinante viene inglobato nella rete di gel e quindi nella matrice cementizia (Paria & Yuet, 2006a);
2. adsorbimento fisico dei contaminanti sulla superficie dei prodotti di idratazione del cemento;
3. legame chimico dei contaminanti attraverso le interazioni tra i prodotti dell'idratazione del cemento e i contaminanti stessi.

I meccanismi fisici si basano sull'incapsulamento dei contaminanti nella matrice che si crea, caratterizzata da una bassa tendenza ad essere lisciviata ed alta resistenza meccanica. L'incapsulamento di contaminanti inorganici nelle matrici cementizie è sempre accompagnato da un meccanismo di stabilizzazione chimica, con l'incorporazione dei contaminanti nella matrice cementizia e la loro trasformazione chimica. Il pH tipico di una pasta cementizia si aggira attorno a valori >12 , con la conseguente formazione di idrossidi insolubili, essenziali per immobilizzare i metalli pesanti. Questo processo avviene in due distinti stadi: inizialmente si ha la precipitazione del metallo sotto forma di idrossido e successivamente si ottiene una precipitazione più completa per via delle reazioni secondarie con altre componenti del cemento, come calcio, silicio e alluminio. La maturazione del cemento causa un progressivo aumento del potenziale di immobilizzazione, con lo sviluppo di queste reazioni secondarie. L'idratazione del cemento aumenta notevolmente la superficie sulla quale avvengono queste reazioni. Le sostanze che non hanno reagito vengono fissate fisicamente, concludendo il processo.

Gli idrossidi metallici che presentano caratteristiche anfotere non hanno la stessa tendenza ad essere immobilizzati. Infatti, come è riportato in figura 10, questi hanno un minimo valore di solubilità per pH intermedi, tuttavia in ambienti ad elevato o basso pH ritornano solubili. Come

già visto, il pH tipico degli impasti cementizi è anche maggiore di 12 ($\text{pH} \geq 12$): piombo e zinco aumentano significativamente la loro solubilità a questi valori (Halim et al., 2004).

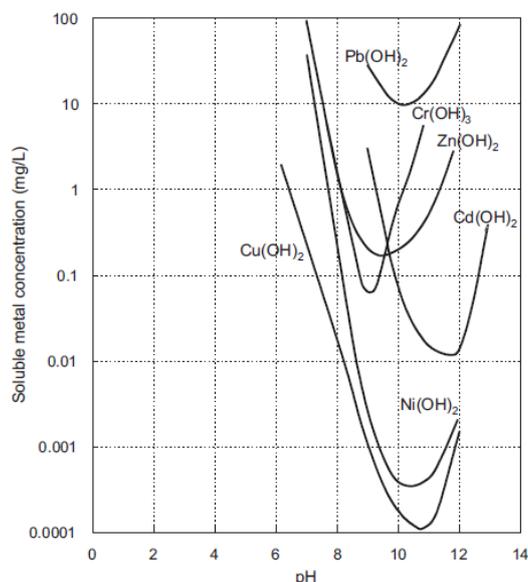


FIGURA 9: SOLUBILITÀ DEGLI IDROSSIDI DI METALLO CALCOLATA PER VARI PH (SHI & SPENCE, 2004).

CEMENTO PORTLAND

Il sistema legante più utilizzato nei processi S/S è quello che impiega i cemento/silicati e si basa sul fenomeno dell'idratazione del cemento. I leganti organici sono poco utilizzati come materiali termoindurenti e termoplastici, a causa del costo elevato nonché della complessità degli impianti.

Il legante inorganico più impiegato è il cemento Portland. La sua produzione avviene attraverso:

- generazione del *clinker* tramite riscaldamento di una miscela di argilla, calcare ed altri materiali (ceneri di pirite e scisto) a circa 1450 °C, che porta alla formazione di una miscela di ossidi complessi principalmente a base di alluminio, calcio silicio e ferro;
- aggiunta di gesso biidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o più raramente anidrite naturale (CaSO_4), per rallentare l'indurimento del cemento.

La composizione media tipica del cemento Portland è riportata in figura 11, rappresentante una composizione media tratta da differenti nazioni (Lawrence, 2003).

Components	Minimum (%)	Average (%)	Maximum (%)
SiO ₂	18.4	21.02	24.5
Fe ₂ O ₃	0.16	2.85	5.78
Al ₂ O ₃	3.1	5.04	7.56
CaO	58.1	64.18	68
MgO	0.02	1.67	7.1
Na ₂ O	0	0.24	0.78
K ₂ O	0.04	0.7	1.66
SO ₃	0	2.58	5.35
Free lime	0.03	1.24	3.68
Chloride	0	0.016	0.047

FIGURA 10: COMPOSIZIONE TIPICA DEL CEMENTO PORTLAND (Lawrence, 2003).

Il cemento Portland è costituito da quattro fasi principali (Dalton et al., 2004) (le formule chimiche sono accompagnate da quelle tradizionalmente usate nella chimica del cemento, in cui è d'uso sostituire CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ e SiO₂ rispettivamente con le forme abbreviate C, A, F e S. Da questo momento verrà utilizzata la terminologia abbreviata per indicare i vari composti):

1. Alite: Ca₃SiO₅ in forma abbreviata C₃S, 50–70%. Idratazione rapida, elevata resistenza iniziale e finale
2. Belite: Ca₂SiO₄ in forma abbreviata C₂S, 15–30%, idratazione lenta, buona forza finale, basso calore di idratazione
1. Aluminite: Ca₃Al₂O₆ in forma abbreviata C₃A, 5–10%. Idratazione rapida, alto calore di idratazione
2. Ferrite: Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ in forma abbreviata C₄AF, 5–15%. Idratazione moderata e lenta, moderato calore di idratazione

IDRATAZIONE DEL CEMENTO PORTLAND

L'azione cementante che porta allo sviluppo delle resistenze meccaniche e l'indurimento del cemento Portland deriva principalmente dalle reazioni di idratazione dell'alite (C₃S) e belite (C₂S) con l'acqua, con la conseguente formazione di silicati di calcio idrati (CSH) e idrossido di calcio (CH). Queste possono essere approssimate nel modo seguente: (Hewlett, 2004)

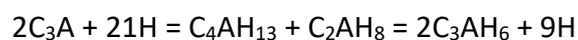
- $2C_3S + 6H (H_2O) \rightarrow 3CS_2 + 3CH (\Delta H = -121 \text{ kJ/mol})$
- $2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH (\Delta H = -43 \text{ kJ/mol})$

Le reazioni di idratazione che in realtà avvengono una volta che il cemento Portland è mescolato con l'acqua sono molteplici, la maggior parte delle quali si completano nell'arco di 28 giorni (Glasser, 1997).

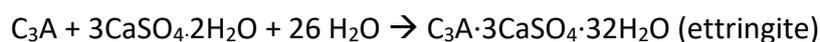
Sono state identificate varie fasi nell'idratazione del C₃S. Il periodo di contatto immediato tra cemento e acqua è definito come periodo di pre-induzione, durante il quale avviene la rapida dissoluzione delle specie ioniche. Gli ioni calcio vengono lisciviati dai solidi e vanno a formare una soluzione principalmente di CH, lasciando i granuli di cemento arricchiti in silice.

Il CH acquoso reagisce con l'acido silicico sulla superficie del cemento per formare una membrana gelatinosa semi-permeabile di CSH attorno alle particelle di cemento (Birchall et al., 1980). Questa membrana semi-permeabile causa un rallentamento nel processo di idratazione mentre la pressione osmotica all'interno aumenta fino a quando la pressione causa la rottura della membrana, e si ha la formazione di fibrille di CSH che con il passare del tempo aumentano in lunghezza e numero. In questo modo si forma la matrice di gel responsabile del fenomeno di presa e dell'inglobamento degli inquinanti. La struttura formata funge inoltre da superficie attiva per i processi di chemi-adsorbimento, contribuendo alla stabilizzazione dei contaminanti, pur non rientrando tra i processi di fissazione chimica.

Rispetto alle fasi silicatiche, l'idratazione delle fasi alluminose del cemento, quali C₃A e C₄AF è più rapida. L'idratazione di C₃A sebbene non sia critica per lo sviluppo iniziale della resistenza del cemento, è essenziale nella determinazione del tempo di presa e per le caratteristiche delle prime fasi di idratazione. In assenza di solfato, la reazione di idratazione di C₃A è la seguente:



Come detto in precedenza, al cemento Portland vengono aggiunte piccole quantità di solfati sotto forma di gesso (solfato di calcio) per prevenire la presa rapida del cemento dovuta alla reazione di C₃A. La reazione modificata è dunque la seguente: (Hewlett, 2004)



Il prodotto della reazione è un composto trisolfo-alluminato di calcio idrato definito ettringite. La sua formazione rallenta la reazione di idratazione di C₃A poiché precipita sulla sua superficie

formando una “pellicola” che avvolge i granuli di alluminato tricalcico. In questo caso l’ettringite è definita “primaria” poiché l’aumento di volume causato dalla sua formazione non è pericolosa per il conglomerato, poiché quest’ultimo si trova in fase plastica. Tuttavia, se la formazione di ettringite avviene una volta che il conglomerato è maturo l’aumento di volume genera tensioni interne al materiale che possono portare ad una distruzione della struttura con il conseguente aumento della sua permeabilità e diminuzione della resistenza. In questo caso l’ettringite è definita “secondaria” (Pollard et al., 1991) (Perraki et al., 2003).

Al pH tipico degli impasti cementizi, come precedentemente visto, alcuni ossianioni di metalli pesanti anfoteri possono essere rimobilizzati per via della loro solubilità. Tuttavia, con la formazione di ettringite, questi sono incorporati nella sua struttura chimica e grazie al suo basso prodotto di solubilità vengono efficacemente immobilizzati (Klemm & Association, 1998).

Con l’avanzare del tempo l’ettringite può reagire con l’alluminato di calcio e produrre alluminato di monosolfato. Questo composto è suscettibile all’attacco dei solfati.

5.2 MECCANISMI DI CESSIONE DEI CONTAMINANTI

I meccanismi tramite i quali avviene la cessione dei contaminanti possono essere la mobilizzazione e il trasporto. Quando la matrice S/S è immersa in un fluido la composizione e l’equilibrio del sistema viene alterato. I contaminanti presenti all’interno della matrice possono subire una mobilizzazione che li porta all’interno del fluido (mobilizzazione); successivamente può avvenire il loro trasporto dalla matrice all’ambiente (trasporto).

MOBILIZZAZIONE

Nel caso in cui un fluido dilavi il prodotto S/S, si può avere una mobilizzazione degli inquinanti attraverso vari processi fisici o chimici quali:

- Tendenza alla dissoluzione – molti ossidi metallici presenti nella matrice S/S vengono ceduti tramite dissoluzione, fenomeno che è direttamente proporzionale al tempo di lisciviazione della superficie esposta;
- Processi di adsorbimento – alcuni contaminanti, come alcuni cationi di metalli pesanti, possono essere adsorbiti su superfici reattive;

- Disponibilità – sali inorganici come cloruro di sodio, non sono particolarmente reattivi. La loro tendenza al rilascio è controllata solo dalla loro concentrazione all'interno della matrice;
- pH – il pH regola la cessione dei cationi ed anioni dei metalli pesanti, mentre i sali neutri non sono influenzati da variazioni di pH (figura 12).
- Contenuto totale del prodotto – la frazione lisciviabile rappresenta, per i componenti inorganici, una frazione della composizione totale, ad eccezione dei sali neutri, come visto precedentemente
- Condizioni ossidoriduttive – il potenziale redox della matrice S/S e dei contaminanti stessi influenza la loro forma chimica. Un aumento dello stato di ossidazione porta ad un aumento della tendenza alla mobilizzazione;
- Potere tampone – il pH tipico della matrice S/S è attorno al valore 12. Il potere tampone permette di contrastare la variazione di pH per cause esterne, come ad esempio la carbonatazione ad opera del biossido di carbonio (CO₂). Più è alto il potere tampone, più a lungo il pH rimarrà costante, fino ad arrivare alla neutralità (circa 8) con conseguente rimobilizzazione di contaminanti;
- Sostanze organiche e carbonio organico disciolto (DOC) – i metalli pesanti possono formare complessi con sostanze organiche, quali acidi umici, aumentando la loro tendenza alla mobilizzazione;
- Temperatura – la solubilità è controllata anche dalla temperatura in modo direttamente proporzionale, favorendo la mobilizzazione dei contaminanti.

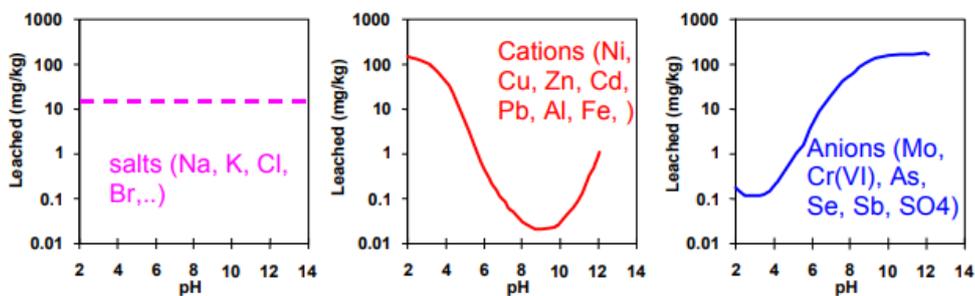


FIGURA 11 – COMPORTAMENTO GENERALE DI CESSIONE PER SALI NEUTRI, CATIONI ED ANIONI DI METALLI PESANTI IN RELAZIONE ALLA VARIAZIONE DI PH (H. van der Sloot & Dijkstra, 2004).

TRASPORTO

Il trasporto dalla matrice S/S all'ambiente può avvenire mediante i seguenti meccanismi fisici:

- Dilavamento superficiale – interessa i composti solubili presenti all'esterno della matrice;
- Trasporto avvevativo – il trasporto dei contaminanti avviene insieme al flusso del liquido attraverso la matrice S/S;
- Diffusione – il trasporto dei contaminanti all'interno dei pori per diffusione avviene con il moto delle molecole in assenza di flusso. Tipico di materiali con valori di porosità e permeabilità molto bassi. Una volta che le molecole raggiungono la superficie, possono venire rimosse con le altre modalità descritte.

5.2.1 STRUTTURA DEI PORI NEL CEMENTO

Il prodotto finale della matrice S/S a base cementizia è un solido poco poroso con una struttura complessa. Le dimensioni del diametro dei pori possono variare di diversi ordini di grandezza all'interno della stessa matrice. Nella tabella 4 vengono riassunte le caratteristiche dei pori in una tipica pasta cementizia a base di cemento Portland (EM Gartner, JF Young, DA Damidot, 2002).

TABELLA 4: CARATTERISTICHE DEI PORI IN UNA TIPICA PASTA CEMENTIZIA PRODOTTA CON CEMENTO PORTLAND.

Nome	Diametro	Descrizione	Origine
Macropori	10,000–50 nm	Grandi capillari, pori interfacciali	resti di spazio riempito d'acqua.
Mesopori	50–10 nm	Capillari medi	resti di spazio riempito d'acqua.
Micropori	2.5–0.5 nm o < 0.5 nm	Spazio interno	parte intrinseca di C-S-H

È da tenere a mente che non tutti i pori sono collegati l'un l'altro, dunque non influenzano molto la permeabilità totale. La porosità totale e la distribuzione dei pori nella matrice sono due parametri che influenzano significativamente le proprietà del cemento. Mentre la porosità totale è determinata sulla base della perdita d'acqua dopo riscaldamento, la distribuzione dei pori nella matrice è di difficile determinazione. Miscele di acqua e gas possono essere ritrovate nello spazio dei pori, mentre diverse fasi solide possono essere presenti nella fase cristallina o come solidi precipitati in fasi separate.

All'interno della matrice S/S è possibile distinguere tra la "porosità aperta" e la porosità chiusa": la prima identifica i pori collegati tra loro e l'esterno della matrice S/S ed è responsabile dei fenomeni di cessione, mentre la seconda indica i pori non collegati che non contribuiscono dunque alla cessione dei contaminanti poiché non entrano in contatto con il fluido. In presenza di bassi valori di conducibilità idraulica, per esempio nel caso di argille compatte, il trasporto dei contaminanti è determinato dalla diffusione, mentre per valori di conducibilità idraulica superiori a 10^{-7} cm/sec (terreni limosi) il trasporto è dovuto al flusso avveztivo.

È possibile confrontare il valore di conducibilità idraulica con quello del materiale circostante in cui viene immesso il solido per predire il percorso delle acque di infiltrazione. Nel caso in cui i due valori siano simili l'acqua scorre attorno al solido e attraverso i pori: la cessione dei contaminanti avviene per trasporto avveztivo. In alternativa, se il valore della matrice S/S risulta essere di molti ordini di grandezza inferiore, il fluido scorrerà all'esterno del solido poiché seguirà il percorso con la minor resistenza idraulica. La cessione dei contaminanti sarà dovuta alla diffusione molecolare attraverso la porosità aperta e, successivamente, una volta raggiunta la superficie del solido, saranno dilavati dal fluido (Scanferla, 2009).

5.2.2 RAPPORTO ACQUA/CEMENTO (A/C)

Il rapporto acqua/cemento (A/C) è un parametro che regola molte delle caratteristiche finali del prodotto di S/S, tra le quali le proprietà meccaniche del prodotto finale e la porosità. Il volume del cemento idratato è circa il doppio rispetto al cemento anidro, per via dell'eccesso di acqua utilizzata per confezionare l'impasto cementizio e per la formazione dei cristalli di silicato di calcio (C-S-H). L'acqua in eccesso, che non ha reagito con il cemento, dopo essere evaporata forma una fitta rete di pori all'interno del solido. Una maggiore quantità di acqua porta ad una dimensione maggiore di pori con il conseguente aumento della permeabilità della matrice indurita all'acqua, che si riflette in una maggiore cessione dei contaminanti. La porosità di una matrice S/S è legata al rapporto A/C tramite la seguente formula (Walton et al., 1990):

$$Porosità = 0,61 + 0,23e^{A/C}$$

Per valori di $A/C = 0,32$ la permeabilità all'acqua è pressoché nulla, tuttavia aumenta esponenzialmente se si raggiungono valori di $A/C = 0,6$. In presenza di valori $A/C > 0,48$ si ottengono matrici S/S caratterizzate da basse resistenze meccaniche ed alte porosità (Means & Nehring, 1995). Per tale motivo, la riduzione del rapporto A/C porta ad una riduzione della porosità, collegata ad una minore velocità di cessione dei contaminanti (Van Eijk & Brouwers, 1998). In tali condizioni la conducibilità idraulica è molto bassa cosicché i fenomeni di cessione sono regolati perlopiù da fenomeni di diffusione. Come detto in precedenza, un basso rapporto A/C porta ad un miglioramento anche delle proprietà meccaniche poiché i granuli di cemento si trovano più vicini l'uno con l'altro, con formazione di legami, a seguito dell'idratazione, più forti. Il risultato finale è un aumento della resistenza meccanica del prodotto, così come una migliore resistenza all'urto e all'abrasione, ai cicli di gelo/disgelo.

La riduzione del rapporto A/C e della porosità contribuisce alla durabilità del prodotto finale, cioè alla conservazione delle caratteristiche fisiche e meccaniche nel tempo. Questo è reso possibile dalla riduzione dell'ingresso di agenti dannosi e aggressivi nella matrice cementizia. I solfati, ad esempio, reagiscono con l'idrossido di calcio e le fasi alluminose portando alla produzione di solfati di calcio ed ettringite secondaria il cui aumento di volume causa tensioni interne ed il conseguente degrado della matrice cementizia.

Infine, un altro parametro da considerare è il rapporto superficie/volume che rappresenta il rapporto tra la superficie esposta al dilavamento ed il volume del prodotto finale di S/S che condiziona la cessione dei contaminanti. A parità di tutte le altre condizioni, un basso rapporto si traduce in un minor rilascio di contaminanti, la cui cessione è regolata per lo più da processi diffusivi.

5.3 I VANTAGGI E GLI SVANTAGGI DELLA TECNICA S/S

La tecnica di solidificazione/stabilizzazione vanta molteplici vantaggi per il trattamento dei contaminanti inorganici, più in specifico dei metalli pesanti. Questa tecnologia, infatti, è ampiamente consolidata e versatile poiché è possibile applicarla ad una gran varietà di rifiuti. Le apparecchiature necessarie sono facilmente reperibili ed il basso costo e l'alta disponibilità

del cemento e altri additivi la rendono una soluzione economicamente vantaggiosa. Le proprietà finali del prodotto, quali permeabilità o resistenza, possono essere in buona parte controllate attraverso il dosaggio dei reagenti, consentendo inoltre il riutilizzo del materiale inerte di risulta.

È necessario segnalare alcuni aspetti negativi che questa tecnologia comporta. Sebbene la tecnica di S/S sia in uso da molti decenni, il meccanismo di fissazione non è ancora del tutto chiaro. I dosaggi inoltre, se non corretti, possono portare ad un prodotto finale di scarsa resistenza, facilmente attaccabile dagli acidi. In tal caso il materiale inerte potrebbe rilasciare con facilità gli inquinanti fissati al suo interno. Infine, la presenza di alcune classi di contaminanti nel rifiuto rende necessario un pretrattamento volto alla loro rimozione, per impedire effetti negativi sulla presa e resistenza del cemento. I contaminanti organici possono portare ad un ritardo nella presa del cemento, o inibire le reazioni di idratazione. Questa tecnologia, infatti, non è ancora stata validata per trattare queste sostanze. In alternativa, possono essere usati particolari additivi, come sostanze adsorbenti (carboni attivi) o trattamenti fisico-chimici (desorbimento termico), con il conseguente aumento dei costi, rendendo così meno vantaggiosa questa tecnologia rispetto ad altre alternative.

È da considerare inoltre che la tecnica S/S può essere applicata direttamente in situ, con costi sensibilmente inferiori, ma solo in presenza di basse profondità di contaminazione per via della limitazione dei sistemi di miscelazione direttamente operanti sul terreno. Non vi è inoltre la possibilità di intervenire sui vari parametri fisici del rifiuto o terreno da inertizzare. Il suolo stabilizzato perciò, sebbene venga compattato in seguito all'indurimento del cemento, mantiene alcune delle caratteristiche negative del suolo di partenza come un'elevata permeabilità all'acqua ed elevata superficie specifica. Una delle migliori soluzioni è l'applicazione *ex-situ – on site*, con costi maggiori rispetto ad un'applicazione *in-situ*, ma con la possibilità di correggere tutti quei parametri quali il tenore di umidità, eterogeneità e presenza di materiale grossolano che limitano l'applicazione *in-situ*.

5.4 LA VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA DELLA TECNOLOGIA S/S

L'efficacia della tecnologia di S/S può essere valutata tramite test chimici (test di cessione) e test fisico-meccanici (resistenza a ciclo congelamento-scongelo, test di resistenza alla compressione ecc.). La valutazione del contenuto totale al termine del trattamento, infatti, non

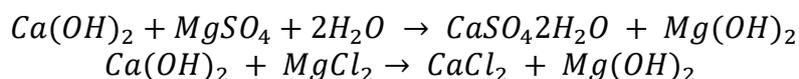
risulta un test adatto poiché l'obiettivo di questa tecnologia di bonifica è quello di immobilizzare l'inquinante all'interno della matrice cementizia nel prodotto finale. Il test di cessione, ovvero un'estrazione solido-liquido atta a separare le componenti solubili, tra cui gli inquinanti dalla massa solida, è un indicatore del buon esito del trattamento. Il test di cessione viene spesso usato in combinazione con i test fisico-meccanici per avere uno scenario più attendibile in relazione alle condizioni reali in cui il prodotto si troverà. È necessario sottolineare che non esistono normative che richiedono test particolari e che l'insieme dei parametri da testare è di solito selezionato dal fornitore della tecnologia o dagli enti governativi in base a vari fattori quali le caratteristiche del suolo, l'ubicazione del sito contaminato, il metodo di attuazione del trattamento e la successiva collocazione del prodotto finale.

Nelle successive sezioni saranno descritte le metodologie comunemente utilizzate per caratterizzare le proprietà di un campione terreno-cemento.

5.4.1 TEST MECCANICI

I test meccanici determinano la durabilità del materiale, cioè la capacità di durare nel tempo resistendo alle variazioni ambientali in cui si trova. I test di durabilità sono richiesti ed imposti in ambito edile, tuttavia non sono espressamente richiesti dalla normativa riguardo il trattamento di rifiuti. Solo nel caso in cui i rifiuti debbano essere riutilizzati è necessario applicare dei test fisico-meccanici per gli aggregati riciclati (DM 5/2/98), per la verifica di specifiche caratteristiche che li rende idonei al loro riuso. La tecnica S/S produce materiale che può essere sottoposto a prove meccaniche e durabilità come resistenza alla frantumazione o compressione, tuttavia, come soprariportato, è necessario utilizzare le norme del settore edile non esistendo norme specifiche per questo tipo di prodotto.

Tra le varie caratteristiche prestazionali valutate per i prodotti edili a base di cemento vi è anche la durabilità contro specifici agenti aggressivi presenti nell'acqua salmastra come cloruri e solfati. I primi sono un agente aggressivo solo nel caso di presenza di ferro, per i cementi armati; i secondi, presenti come solfato di magnesio, possono reagire con i silicati del cemento idrato, portando ad una decalcificazione.



Le reazioni di questo composto con l'idrossido di calcio portano alla formazione di $Mg(OH)_2$, caratterizzato da un potere legante inferiore all'idrossido di calcio, e gesso, il quale reagendo con gli alluminati idrati diventa ettringite. L'ettringite viene detta primaria se questa si forma quando il conglomerato è in fase plastica, e dunque non vengono generate tensioni interne ai materiali. Si parla invece di ettringite secondaria quando la sua formazione avviene una volta che il materiale è indurito. In questo caso l'aumento di volume può generare fessurazioni che portano ad un deterioramento delle caratteristiche meccaniche.

Resistenza al ciclo congelamento-scongelamento

In presenza di aggregati con dimensioni dei granuli compresi tra 4 mm e 63 mm è possibile valutare la conformità rispetto alla normativa Europea (EN 1367-1 o EN 1367-2). Gli aggregati con granulometria omogenea vengono immessi in acqua a pressione atmosferica e successivamente subiscono dieci cicli di gelo-disgelo. La temperatura viene portata a $-17.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a cui segue uno scongelamento in bagno d'acqua a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al termine dei dieci cicli di gelo-disgelo vengono valutati i possibili cambiamenti subiti dagli aggregati, quali perdite di massa, cambiamento di resistenza o formazioni di crepe. Questa prova fornisce indicazioni sul comportamento degli aggregati in relazione alle possibili variazioni ambientali. Il test produce un valore, il cui numero se superiore a 4 indica che l'inerte è gelivo.

Los Angeles

Il test di Los Angeles caratterizza le proprietà meccaniche di materiali aggregati determinando la resistenza all'urto. È normato dall'UNI (UNI EN 1097-2) per verificare la resistenza all'urto dei materiali che saranno sottoposti a continui carichi di rottura ed abrasione, come nel caso di riutilizzo per sottofondi stradali. La simulazione di questa prova è molto cautelativa: il materiale viene posto all'interno di un cilindro rotante insieme a sfere d'acciaio, il cui numero dipende dalla granulometria dell'aggregato. Al termine del test viene valutata la percentuale di aggregato frantumato ed il valore dell'indice di Los Angeles è tanto minore quanto migliori sono le proprietà meccaniche dell'aggregato.

Aggregate Crushing Value (ACV)

Anch'esso misura la resistenza alla frammentazione degli aggregati come nel test di Los Angeles ma si differenzia da quest'ultimo per la strumentazione utilizzata. Questo test (standardizzato

dalla British Standards 812-100) valuta la resistenza alla frammentazione di un aggregato posto ad un carico di compressione crescente (da 0 a 100 kN) in un determinato intervallo temporale (solitamente 10 minuti). L'indice ACV, espresso in percentuale, sarà tanto più basso quanto migliori sono le caratteristiche meccaniche dell'aggregato, con valori che si aggirano da 22 e 26 per aggregati misti usati comunemente nel settore edilizio.

5.4.2 TEST DI CESSIONE

I test di cessione (*leaching test*) vengono utilizzati per la valutazione della lisciviabilità delle sostanze tossiche contenute nei campioni solidi. Viene dunque determinata la mobilità dei contaminanti e di conseguenza la loro biodisponibilità. Il principio di questo test consiste nel mettere a contatto il materiale in analisi con un opportuno eluente in condizioni sperimentali note e definite, per poi analizzare l'eluato (Hans A van der Sloot, 2002). Questo test è impiegato anche per studi di fertilità dei suoli per stimare la disponibilità nutrienti; in questo contesto le procedure adottate per lo svolgimento del test sono ben definite e standardizzate, contrariamente a quanto accade per la determinazione dei contaminanti nei rifiuti e nei suoli, per i quali esistono molteplici test eterogenei spesso non confrontabili tra loro (Hans A van der Sloot, 2002).

I risultati derivanti dall'analisi dell'eluato, dopo la sua filtrazione, potranno essere confrontati con i limiti di concentrazioni accettabili (o soglia) presenti nelle normative vigenti; in Italia il confronto viene effettuato con le concentrazioni soglia di contaminazione. I valori delle concentrazioni dei contaminanti inorganici (metalli) fanno riferimento al contenuto totale (esclusa la frazione silicatica) poiché la loro determinazione avviene tramite digestione del campione con HNO_3 o acqua regia, sebbene sia dimostrato e riconosciuto che il contenuto totale di metallo nel terreno non fornisca un'informazione completa (H A Van der Sloot, 2003). La biodisponibilità di un metallo è infatti funzione della forma chimica in cui esso è presente, ovvero la sua speciazione chimica.

È possibile classificare i test di cessione in due principali categorie (Wastewater Technology Centre, 1990):

1. test di estrazione senza rinnovo dell'eluente durante il test;
2. test dinamico, con rinnovo dell'eluente durante il test.

I primi sono suddivisi in ulteriori quattro categorie (*agitated extraction tests, non agitated extraction tests, sequential chemical extraction tests, concentration build-up tests*) a seconda del tipo di eluente utilizzato, dalla procedura o dal tipo di materiale solido utilizzato.

I test dinamici invece prevedono il rinnovo dell'eluente, che può avvenire in modo continuo o periodico (anche dopo completa asciugatura del campione nel caso in cui sia necessario valutare gli effetti di condizioni insaturi). Anch'essi sono suddivisi in quattro categorie (*serial batch test, flow-around test, flow-through tests, soxhlet tests*). Come detto in precedenza, I test di cessione presentano molti parametri che possono essere variati quali il tipo di eluente e la sua aggressività, il rapporto solido/liquido e il tempo di contatto. La scelta di questi parametri sarà in funzione degli obiettivi del test.

I test di cessione sono ampiamente usati per caratterizzare i campioni trattati con tecnologia di solidificazione/stabilizzazione provenienti da siti contaminati da inorganici, per lo più metalli pesanti. Per questo motivo sono ben note le variabili che possono influenzare il rilascio dei metalli in soluzioni, mentre esistono solo alcune supposizioni riguardo il rilascio degli organici. Per quanto riguarda il rilascio di metalli, si distinguono le variabili ambientali da quelle sperimentali.

Le variabili ambientali che possono condizionare i risultati di tale test sono per lo più legate alle caratteristiche fisiche e chimiche del solido in analisi:

- Permeabilità e porosità della matrice solida
- pH
- potenziale redox
- composizione mineralogica della matrice solida e sua eterogeneità
- area superficiale del solido a contatto con l'eluente
- forma delle particelle di materiale solido.

Le variabili sperimentali che condizionano il test di cessione sono:

- Temperatura alla quale viene svolto il test: solitamente il test viene svolto a temperatura ambiente, ma alcune procedure possono richiedere delle temperature specifiche;

- Metodologia di preparazione del campione (quartatura, setacciatura, essiccazione, conservazione ecc.);
- Concentrazione, composizione, pH dell'eluente: scelto in base agli obiettivi del test; il pH è un parametro fondamentale poiché come visto in precedenza, regola il rilascio dei metalli pesanti in soluzione;
- Rapporto solido/liquido: questo rapporto, solitamente espresso come rapporto tra il volume di liquido e la massa di solido, varia tra 1:1 e 1:100, più comunemente utilizzato a 1:10 o 1:20. Il rapporto dovrebbe essere sufficientemente alto da non limitare la solubilizzazione del contaminante, ma anche abbastanza basso per evitare una diluizione troppo alta dell'estratto a concentrazioni inferiori al limite di rivelabilità (Scanferla, 2009);
- Durata del test: può andare da poche ore fino a settimane;
- Metodo di contatto solido-eluyente: può essere utilizzato una strumentazione dedicata per favorire il trasferimento di contaminante alla soluzione eluyente (es: agitatore magnetico, tumbler ecc.). Anche l'intensità dell'agitazione è una variabile che può essere modificata;
- Separazione eluato-solido: l'eluato e il solido vengono separati tramite filtro a membrana a 0.45 µm, ma possono essere impiegati altri metodi come la centrifugazione.

La presenza di numerosi test di cessione rappresenta un limite per quanto riguarda la confrontabilità dei dati. Negli ultimi anni tuttavia, a livello europeo, si è andati incontro ad un processo di unificazione dei test per valutare il rilascio dei contaminanti. Nella direttiva 1999/31/CE (Successive modifiche e correzioni alla direttiva 1999/31/CE sono state incorporate nel testo originario, l'ultima in ordine cronologico con la Direttiva 2011/97/UE) relativa alle discariche di rifiuti, il test validato a livello internazionale per caratterizzare i rifiuti è l'EN 12457 (1-4):2004, *"Characterization of waste - Leaching; Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges"*.

Sono comunque presenti altri test di cessione che sono stati standardizzati a livello europeo dal European Committee for Standardization (CEN), mentre a livello internazionale sono molto diffusi i test dell'International Organization for Standardization (ISO).

Anche in Italia differenti test presenti nella normativa dei rifiuti e caratterizzazione dei suoli contaminati sono stati sostituiti con metodologie condivise a livello Europeo, mentre ne persistono degli altri. Prima dell'anno 1998 ad esempio, il test in acido acetico era l'unico test di cessione applicato per la selezione della destinazione del rifiuto in discarica, presente nel Decreto Ministeriale 5 settembre 1994. Successivamente, con il Decreto Ministeriale 5 febbraio 1998 "Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del D.L.5/02/1997, n.22." il test di cessione viene modificato e diventa necessario per certi tipi di rifiuto nel caso in cui questi dovessero essere riutilizzati nell'ambito di ripristini o recuperi ambientali. Il test si caratterizza per l'uso di acqua deionizzata come soluzione estraente, rinnovata ad intervalli prestabiliti, per un periodo totale di 16 giorni. Questo tipo di test tuttavia presentava dei limiti legati ad una tabella di limiti troppo restrittiva ed un tempo di esecuzione molto lungo e dispendioso (Beccaloni et al., 2001). Questo test è stato successivamente rimpiazzato dal test UNI 10802, a seguito dell'entrata in vigore del DM 3 agosto 2005 "Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica", recepente la direttiva 1999/31/CE.

5.5 INTERFERENZA DEI COMPOSTI ORGANICI NEI PROCESSI S/S

Come già visto, tra le varie tecniche di trattamento l'S/S è uno dei metodi più utilizzati per il trattamento dei rifiuti inorganici. Per migliorare l'applicazione dell'S/S e sviluppare ulteriormente questa tecnologia per il trattamento degli organici è necessario prima comprendere in che modo questi alterino o comportino delle modifiche alla struttura della matrice cementizia. Piccole quantità di alcuni composti possono infatti ridurre di molto la resistenza e le caratteristiche di contenimento delle miscele di leganti/rifiuti utilizzate nelle tecnologie S/S. Di seguito si approfondiscono le interazioni tra la matrice cementizia e alcune classi di contaminanti organici.

5.5.1 FENOLO

L'effetto del fenolo è stato studiato (Smith, 1985) solidificando dei campioni con cemento di tipo I e III: in tutti i casi avveniva la lisciviazione del fenolo dalla matrice cementizia e le caratteristiche fisiche di quest'ultima, come la resistenza alla compressione e il tempo di indurimento, erano negativamente alterate. La concentrazione alla quale sopraggiungono effetti negativi a lungo termine sullo sviluppo della forza è inferiore allo 0,2% (percentuale in volume, v/v). Tuttavia, in un altro studio (Al-Ansary & Al-Tabbaa, 2007) in cui dei campioni derivanti da scavi petroliferi sono stati sottoposti a S/S, si è rilevato un diverso comportamento. I risultati del test della resistenza alla compressione uniassiale (*Uniaxial Compressive Strength*, UCS), confrontati con campioni di controllo, hanno infatti indicato che l'effetto del contenuto di idrocarburi era insignificante sui valori UCS fino al 10,95% v/v (Al-Ansary & Al-Tabbaa, 2007). Le analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) tuttavia hanno evidenziato che i prodotti di idratazione erano discontinui e limitati a causa della presenza dei composti organici, con la conclusione che il contenuto di idrocarburi influenza la morfologia dei cristalli formati durante l'idratazione (Al-Ansary & Al-Tabbaa, 2007).

I composti fenolici influenzerebbero anche la cinetica dell'idratazione del cemento ritardando le reazioni di idratazione attraverso la formazione di un film protettivo attorno al granulo di cemento, ostacolando la formazione di idrossido di calcio (Rho et al., 2001a). Il fenolo inoltre, così come il metanolo, inibisce la formazione di ettringite mentre il tricloetilene sembra stimolarlo (Millot et al., 1986). Tramite l'analisi ai raggi X è stato inoltre possibile dimostrare come il fenolo sia contenuto nella fase gel del cemento (V & Wiles, 1987). A causa delle sue dimensioni risulta improbabile che possa sostituirsi alla molecola d'acqua nel reticolo cristallino.

5.5.2 DERIVATI DEL FENOLO

Per quanto riguarda i derivati del fenolo è stato osservato che il parabromofenolo reagisce con il gel CSH andando poi a subire una separazione di fase e formando una fase cristallina concentrata. Sebbene il parabromofenolo non vada ad interferire con le reazioni di idratazione, l'analogo clorinato può causare cambiamenti morfologici nei prodotti di idratazione. Inoltre il clorofenolo ha dimostrato di essere strettamente associato al gel CSH e distribuito omogeneamente al suo interno (Roy et al., 1986). In uno studio successivo (Montgomery et al.,

1991a) infatti è stato dimostrato che il 3-clorofenolo inibisce l'idratazione del tricalcio silicato (C3S) con il 90% del C3S rimanente dopo 28 giorni di maturazione del cemento in presenza di alte dosi di 3-clorofenolo. Questo effetto inibente è stato confermato dall'evidenza di una diminuzione di CH nei campioni addizionati con 3-clorofenolo, essendo CH un prodotto finale di idratazione. A basse concentrazioni di clorofenolo, anche la percentuale di C3S dopo sette giorni di maturazione era considerevolmente più alta rispetto al campione di controllo, suggerendo, ancora una volta, l'inibizione dell'idratazione. La formazione di ettringite era aumentata in presenza di 3-clorofenolo, e la sua conversione in monosolfato inibita. Analisi con il SEM hanno mostrato che 3-clorofenolo cristallizza nella matrice cementizia per formare cristalli discreti che contengono calcio e fenolo (Montgomery et al., 1991a).

5.5.3 CLORONAFTALENE

Nello stesso studio (Montgomery et al., 1991b) è stato aggiunto anche cloronaftalene alla pasta cementizia, determinando tuttavia un effetto non così significativo nei confronti della microstruttura del cemento. La maggior differenza nel modo in cui 3-clorofenolo e cloronaftalene influenzano l'idratazione del cemento è dovuta alla loro differente struttura e a una diversa miscibilità nella pasta cementizia. Il 3-clorofenolo, infatti, è ben miscibile alla pasta cementizia anche ad alte concentrazioni, mentre il cloronaftalene forma uno strato sulla superficie del campione, cosicché solo una piccola parte del cloronaftalene è entrata in contatto con il cemento stesso. Il cloronaftalene non si è dunque mescolato con la pasta di cemento ma ha formato un layer superficiale, non comportando effetti osservabili sull'idratazione del cemento (Montgomery et al., 1991a). Strutturalmente, i due composti organici sono diversi poiché

- il 3-clorofenolo è una molecola polare contenente un gruppo ossidrilico che può essere ionizzato per formare lo ione fenolato;
- Il cloronaftalene, composto aromatico, è non polare e quindi è di natura idrofobica.

5.5.4 GLICOLE ETILENICO

È stato dimostrato che il glicole etilenico ha un effetto ritardante sul cemento e che esso occupa tre siti distinti nella matrice del cemento idratato (Chalasanani et al., 1986). Secondo lo studio di

(Chalasan et al., 1986) anche la microstruttura ha subito delle modifiche, evidenziando superfici nodulari granulose prive di cristallinità. È stato inoltre ipotizzato che il glicole etilenico fosse abbastanza piccolo da sostituire le molecole d'acqua durante l'idratazione e quindi causare la deformazione del prodotto. Tuttavia, in uno studio successivo (Waste & Rouge, 1987) questa ipotesi non viene presa in considerazione poiché, nel caso in cui il glicole etilenico sostituisse l'acqua nel reticolo cristallino, questo avrebbe dimensioni troppo grandi per sostituirsi efficacemente senza grandi deformazioni dei reticoli cristallini.

Nello stesso studio è stata analizzata l'interazione del cemento Portland di tipo I (10 g) addizionato con il glicole etilenico. Questo composto organico è solubile in acqua e può formare legami ad idrogeno, considerati uno dei meccanismi per i quali le reazioni di idratazione del cemento vengono rallentate o inibite. Ogni campione è stato analizzato mediante diffrazione di polvere a raggi X per valutare i cambiamenti nei reticoli cristallini; i risultati sono visibili in figura 13.

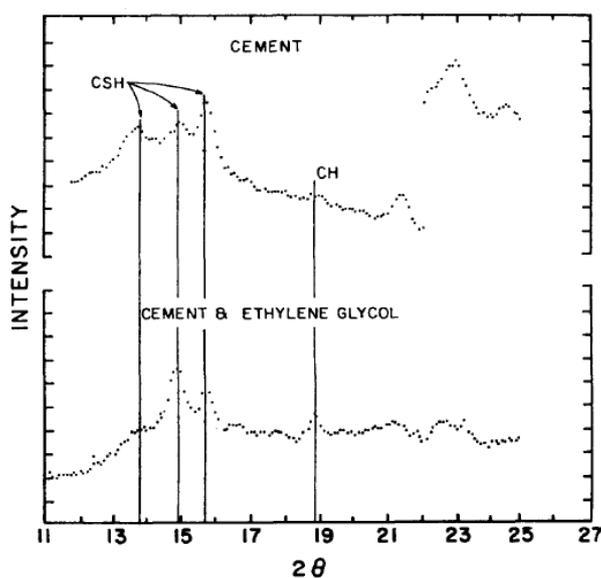


FIGURA 13: SPETTRI DI DIFFRAZIONE DI RAGGI X IN POLVERE DA UN CEMENTO IDRATATO NORMALE E DA UN CEMENTO IDRATATO CONTENENTE GLICOLE ETILENICO. È RIPORTATO L'ANDAMENTO DELL'INTENSITÀ DELLA RADIAZIONE DIFFRATTA IN FUNZIONE DI 2θ , L'ANGOLO DI DIFFRAZIONE (Waste & Rouge, 1987).

Il primo spettro in alto è stato ottenuto da un normale cemento idratato, mentre quello in basso da un campione contenente cemento e glicole etilenico. Com'è possibile notare dai due spettri, sebbene le principali fasi siano presenti (CSH e CH), queste differiscono per l'intensità dei picchi suggerendo cambiamenti chimici in questa fase.

5.5.5 POLICLOROBIFENILI (PCB)

I policlorobifenili (PCB), una famiglia di composti aromatici, sono stati oggetto di ricerca per valutare la possibile interferenza sulla matrice cementizia. Sono stati effettuati test con campioni prelevati da un terreno (sabbioso limoso) contaminato da PCB, addizionati con il 20% e 35% di cemento Portland. I risultati mostrano che il PCB influenzano lo sviluppo della resistenza del cemento Portland producendo valori UCS molto bassi con una quantità pari al 20% di cemento.

Type of waste and treatments	Unconfined compressive strength (kPa)	Hydraulic conductivity (m/s)
Polychlorinated biphenyl oil-contaminated soil		
20% cement	373 (71)	1.07×10^{-9} (2.18×10^{-10})
35% cement	1,340 (146)	4.42×10^{-10} (1.75×10^{-11})

^a(.): standard deviation of duplicate samples.

FIGURA 14: INFLUENZA DEI PCB SULLO SVILUPPO DELLA RESISTENZA DEL CEMENTO PORTLAND (20% E 35%) (Yilmaz et al., 2003).

La resistenza alla compressione non confinata (UCS) del terreno solidificato con il 20% di cemento risulta appena al di sopra dello standard EPA degli Stati Uniti, pari a 350 kPa. Pertanto, un'aggiunta di cemento al 20% risulta inefficace per l'inertizzazione del terreno contaminato da PCB. È stato inoltre eseguito il test *Toxicity characteristic leaching procedure* (TCLP): sebbene i valori iniziali di concentrazione di PCB nel campione di suolo fossero bassi (1.74 mg/kg), la loro concentrazione nel percolato da test TCLP è relativamente elevata (11–30 µg/L) (figura 15). Il test è stato condotto su differenti dimensioni dei granuli del campione (da 1 a 2 mm e >2 mm) con risultati in percentuale di ritenzione dei PCB dal 66 all'87%. Le concentrazioni più elevate di PCB nei percolati di TCLP di campioni solidificati con dimensioni aggregate più fini indicano che l'intrappolamento fisico nei pori è il principale meccanismo di ritenzione e che non si verifica la fissazione chimica dei PCB (Yilmaz et al., 2003).

Types of waste and treatments	Leachate Concentrations of Treated Solidification/Stabilization Waste (mg/L)	
	Aggregate size 1–2 mm	Aggregate size >2 mm
Polychlorinated biphenyl oil-contaminated soil ^a		
20% cement	0.030 (0.001)	0.018 (0.0009)
35% cement	0.022 (0.0006)	0.011 (0.0003)

^aAdsorbable organic halogens toxicity characteristic leaching procedure leachate concentration of untreated sludge was 20 mg/L.
^bInitial, untreated toxicity characteristic leaching procedure leachate concentration for the polychlorinated biphenyl oil-contaminated soil was 0.087 mg/L.
^c(.): Standard deviation of duplicate samples.

FIGURA 15: RISULTATI TEST DI CESSIONE TCLP. CONCENTRAZIONE NEL CONTROLLO: 1.74 MG/KG. IL TEST È STATO CONDOTTO SU DIFFERENTI DIMENSIONI GRANULOMETRICHE (Yilmaz et al., 2003).

5.6 SOLIDIFICAZIONE/STABILIZZAZIONE DEI CONTAMINANTI ORGANICI

La tecnologia S/S è una tecnologia di bonifica che viene solitamente applicata in presenza di contaminazione da metalli. Sebbene il trattamento di S/S per i contaminanti inorganici sia stato effettuato per molti anni e ci siano molti studi sull'applicazione di questa tecnologia per questa classe di contaminanti, gli studi volti a valutare l'efficacia in presenza di composti organici sono di gran lunga inferiori (Al-Tabbaa & Prose, 1996) (Botta et al., 2004). I composti organici sono spesso usati come ritardanti della presa del cemento per consentire una migliore lavorabilità della pasta cementizia. Molti acidi organici per esempio possono chelare il calcio, formando uno strato attorno al grano di cemento che ostacola la formazione dell'idrossido di calcio (Montgomery et al., 1991a) (Natali Sora et al., 2002). Tuttavia, sebbene queste proprietà possano essere utilizzate per migliorare la lavorabilità della pasta cementizia, la presenza di concentrazioni anche basse di contaminanti organici può determinare un peggioramento delle caratteristiche del prodotto finale, come ad esempio, una minor resistenza alla compressione o ai cicli di congelamento-scongelo. In generale, i meccanismi con i quali i composti organici ritardano la presa del cemento sono la formazione di composti di calcio insolubili, l'adsorbimento e il complessamento (Paria & Yuet, 2006a).

Il trattamento dei contaminanti organici con la tecnologia S/S a base cementizia può essere classificato in tre categorie (Paria & Yuet, 2006a):

1. immobilizzazione tramite l'uso di agenti riducenti e ossidanti;
2. immobilizzazione dopo adsorbimento;
3. immobilizzazione diretta dei contaminanti organici.

5.6.1 IMMOBILIZZAZIONE TRAMITE L'USO DI AGENTI RIDUCENTI E OSSIDANTI

Gli agenti riducenti e/o ossidanti possono essere utilizzati per ridurre la mobilità e decomporre il fenolo. In uno studio del 2001 (Rho et al., 2001b) è stato analizzato il processo di immobilizzazione e la decomposizione del fenolo e composti fenolici all'interno della matrice cementizia in presenza di carboni attivi e perossido di idrogeno (H_2O_2). I risultati sono riportati nella figura 16 e si evince che con una concentrazione iniziale di fenolo pari a 5000 mg/L solo una bassa percentuale di fenolo, 6%, viene lisciviata quando è utilizzato lo 0,25% di carbone

attivo e 1% di H₂O₂. La quantità di fenolo lisciviata viene ridotta ulteriormente fino al 3% se viene utilizzato l'1% di carboni attivi. Il miglior risultato è ottenuto quando viene utilizzato l'1% di carboni attivi e il 5% di H₂O₂. In assenza di carbone attivo l'aumento della concentrazione di H₂O₂ dall'1% al 5% riduce la quantità lisciviata dall'11,6% al 3,6%; con 1% di carbonio, le quantità liscivate erano del 7,5%, 3% e 0,3% rispettivamente per 0%, 1% e 5% di H₂O₂ (Rho et al., 2001b). Questi risultati indicano l'importanza dell'aggiunta di H₂O₂ come agente ossidante per i fenoli.

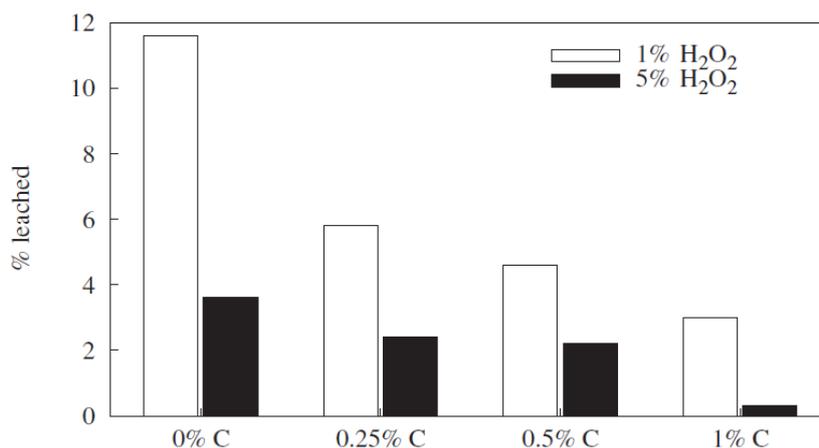


FIGURA 16: EFFETTO DEL PEROSSIDO DI IDROGENO E CARBONI ATTIVI SULLA LISCIVIAZIONE DEI FENOLO DALLA MATRICE CEMENTIZIA. LA CONCENTRAZIONE INIZIALE DI FENOLO È DI 5000 MG/L (Rho et al., 2001b)

5.6.2 IMMOBILIZZAZIONE DOPO ADSORBIMENTO

L'efficienza del trattamento S/S dei contaminanti organici può essere migliorata tramite l'adsorbimento dei composti organici (Paria & Yuet, 2006a). Gli agenti adsorbenti possono essere incorporati nella matrice cementizia come additivi o in via alternativa possono essere usati come pretrattamento prima della solidificazione convenzionale a base cementizia. Nel corso degli anni sono stati testati vari materiali per essere impiegati come adsorbenti per i composti organici; questi includono ossidi di metallo, argille, zeoliti e carboni attivi. Di seguito si riporta un approfondimento sugli agenti adsorbenti che hanno mostrato una migliore efficacia.

5.6.2.1 Argilla naturale o organofilica

Le argille di scambio hanno ricevuto una notevole attenzione per essere impiegate come potenziali agenti adsorbenti per i rifiuti S/S contaminanti da composti organici. Le argille organofiliche sono formate tramite il rimpiazzo dei cationi naturalmente presenti nella bentonite o montmorillonite (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺) con sali di ammonio quaternario (*hexadecyltrimethylammonium*). Questi ultimi cationi, poiché hanno maggiori dimensioni,

aumentano lo spazio interlamellare dei minerali, aumentando la capacità delle argille di adsorbire contaminanti organici inclusi benzene, toluene, etilene e xilene (BTEX), fenoli clorinati e non, grazie all'idrofobicità delle catene alchiliche (Gitipour et al., 1997).

I composti generalmente usati per modificare le argille sono dibenzometilammonio, benzodimetilammonio, mentre l'argilla maggiormente utilizzata è pura montmorillonite. L'analisi di diffrazione a raggi X rivela che l'incremento di spazio basale nella bentonite è pari a +119%, come risultato dell'interazione prima con i Sali d'ammonio quaternario. Successivamente, l'adsorbimento con i BTEX aumenta ulteriormente lo spazio interlamellare del 44% (Figura 18)(Gitipour et al., 1997). Il confronto con dei campioni trattati con argilla non modificata indica che la bentonite modificata incrementa del 51% la capacità di adsorbire i BTEX rispetto alla bentonite ordinaria. Le scarse performance dell'argilla non modificata sono dovute alla sua natura organofobica e alla mancanza di affinità con i BTEX. L'uso di solo cemento Portland aumenta leggermente (14%) l'immobilizzazione dei BTEX tuttavia, i campioni preparati con cemento Portland e argilla modificata determinano un adsorbimento fino al 92% dei composti organici presenti (figura 18) (Gitipour et al., 1997).

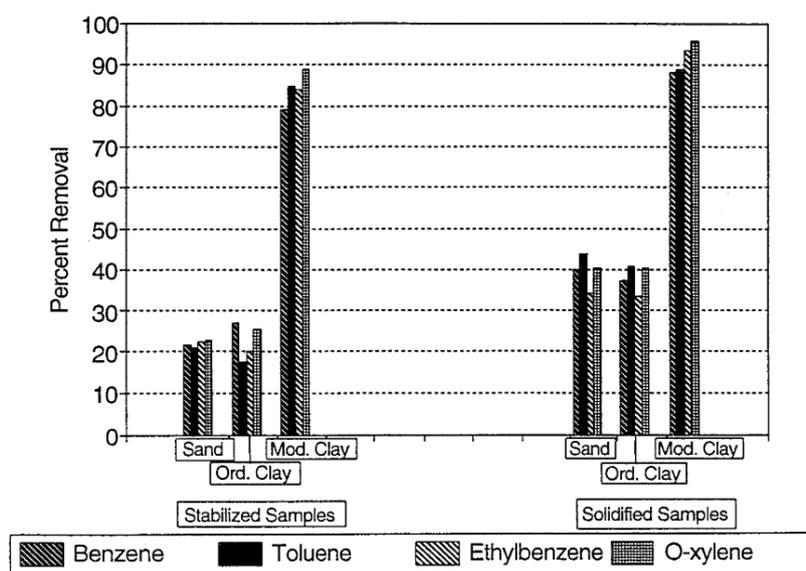


FIGURA 17: PERCENTUALE DI RIMOZIONE DI BTEX RILEVATI NEI PERCOLATI DEL TEST DI CESSIONE SU MATRICE S/S DERIVANTE DA UN SITO CONTAMINATO DA BENZINE (GITIPOUR ET AL., 1997)

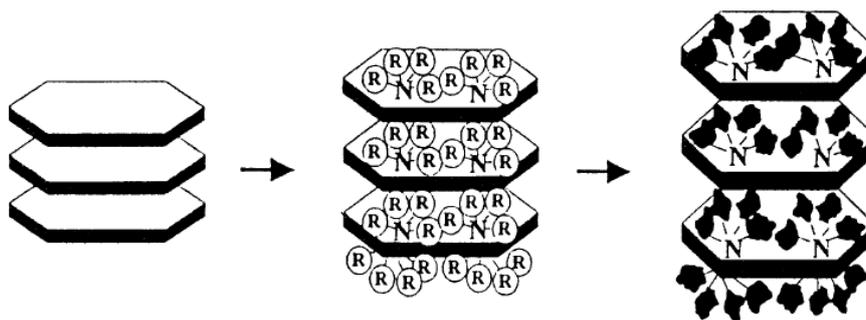


FIGURA 18: STRUTTURA DELL'ARGILLA NON MODIFICATA, MODIFICATA CON I SALI QUATERNARI, SATURATA CON CONTAMINANTI ORGANICI. N= AZOTO, R= GRUPPO ALCHILICO (GITIPOUR ET AL., 1997)

La figura 19 illustra l'effetto dell'argilla organofilica nell'immobilizzazione di fenoli e composti fenolici. La composizione dei campioni è riportata nella tabella 5. I risultati dimostrano che oltre il 90% dei composti fenolici vengono immobilizzati con il 10% di argilla modificata. L'efficienza dell'argilla nell'immobilizzare i contaminanti organici è inversamente correlata con la loro solubilità in acqua poiché le molecole d'acqua vengono adsorbite per interazioni idrofobiche sulla superficie dell'argilla organofilica, tanto più grandi quanto il composto è più idrofobico (Lo, 1996).

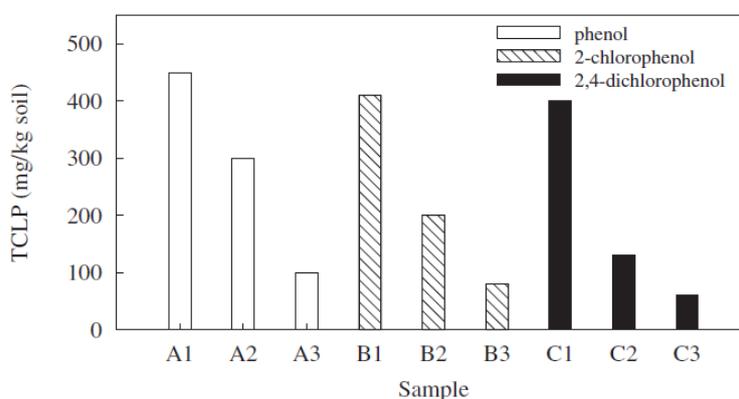


FIGURA 19: RISULTATI TEST DI CESSIONE (TCLP) PER CAMPIONI SOLIDIFICATI CON QUANTITÀ DIFFERENTI DI ARGILLA ORGANOFILICA (Lo, 1996). LA COMPOSIZIONE DEI CAMPIONI È RIPORTATA NELLA TABELLA 7.

TABELLA 5: COMPOSIZIONE DEI CAMPIONI DELL'IMMAGINE 20 (Lo, 1996).

Campione	Contaminante	Terreno (% wt)	Cemento (% wt)	Argilla organofilica (% wt)
A1	Fenolo	96	8	0
A2	Fenolo	86	8	6
A3	Fenolo	82	8	10
B1	2-Clorofenolo	96	8	0

B2	2-Clorofenolo	86	8	6
B3	2-Clorofenolo	82	8	10
C1	2,4-Diclorofenolo	96	8	0
C2	2,4-Diclorofenolo	86	8	6
C3	2,4-Diclorofenolo	82	8	10

5.6.2.2 Carboni attivi

I carboni attivi vengono comunemente utilizzati nel trattamento delle acque reflue per la cattura dei composti organici e l'intrappolamento dei metalli pesanti (Rho et al., 2001b). Il loro utilizzo nell'ambito della tecnologia S/S non è particolarmente diffuso poiché comporta un aumento complessivo dei costi. Tuttavia, non è necessario utilizzare carbone vergine, ma in alternativa potrebbero essere impiegati dei carboni attivi rigenerati termicamente che consentirebbero importanti vantaggi in ottica di sostenibilità economica (1/4 del costo dei carboni attivi vergine) (HEBATPURIA et al., 1999).

La figura 20 mostra l'efficacia dei carboni attivi come pretrattamento alla tecnica di S/S. Tramite l'aggiunta di carboni attivi riattivati (2% del peso totale) la lisciviazione del fenolo viene drasticamente ridotta a circa l'11% della quantità originale (HEBATPURIA et al., 1999). Nei campioni di controllo, ovvero non pretrattati con carboni attivi, il fenolo è lisciviato fino all'87% della quantità iniziale, con la dimostrazione che il trattamento S/S non è efficiente per questi tipi di composti. Nello studio è stata inoltre sperimentata l'aggiunta del cemento sia contemporaneamente all'aggiunta di carboni attivi sia dopo due ore per rilevare eventuali

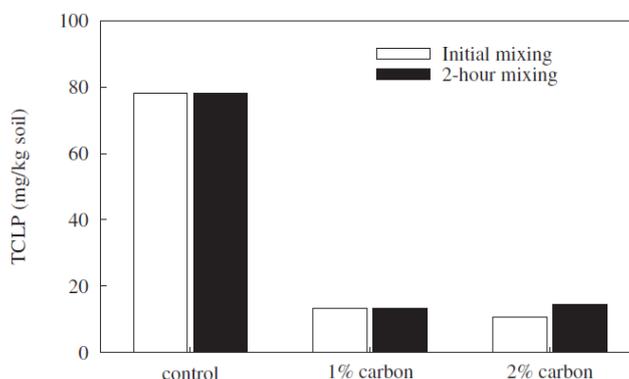


FIGURA 20: EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI CARBONI ATTIVI SULLA LISCIVIAZIONE DEL FENOLO (TEST DI LISCIVIAZIONE TPCL) SU PRODOTTO S/S DOPO 7 GIORNI DI MATURAZIONE. CONCENTRAZIONE DI PARTENZA DEL FENOLO: 5000 MG/L (RHO ET AL., 2001A)

differenze. I risultati non mostrano significative differenze, tuttavia forniscono una stima circa la velocità di adsorbimento del fenolo, che è di gran lunga superiore alle reazioni di idratazione del cemento.

Il carbone attivo è stato utilizzato anche per adsorbire, antecedentemente al processo di S/S, acidi organici contenuti in rifiuti industriali. La domanda chimica di ossigeno (COD) è stata misurata nei filtrati del test di lisciviazione, indicando una riduzione nell'ordine del 70-90% (w/w) del COD (1-10% w/w di carboni attivi) in confronto al 20-50% (w/w) per i campioni non trattati con carboni attivi (Milot et al., 1986).

L'uso del carbone attivo se da un lato permette di ottenere l'adsorbimento dei composti organici, dall'altro riduce la resistenza (UCS) del prodotto finale di S/S. In un recente studio (Firouzbakht et al., 2017), dei campioni contenenti idrocarburi alifatici da una terminale petrolifero sono stati preparati con quantità variabili sia di cemento (15, 20, 25%) che di carboni attivi (1, 3, 5%). La composizione dei campioni analizzati e i risultati del test di resistenza (UCS) sono riportati in figura 22. In figura 21 invece sono riportati i risultati del test di cessione (TCLP) che dimostrano che aumentando la quantità di carbone attivo la lisciviazione dei contaminanti alifatici diminuisce in tutti i campioni con percentuali di cemento diverse (aumento del 71% rispetto ai campioni non trattati con carbone attivo). Al contrario, se la quantità di carbone attivo viene mantenuto costante, la lisciviazione non necessariamente diminuisce con l'aumento della quantità di cemento.

Invece, la resistenza dei campioni diminuisce quando la quantità di carbone attivo viene aumentata dall'1% al 3 e 5%; il campione con la più alta quantità di cemento e la minima quantità di carbone attivo ha la massima resistenza tra i campioni solidificati.

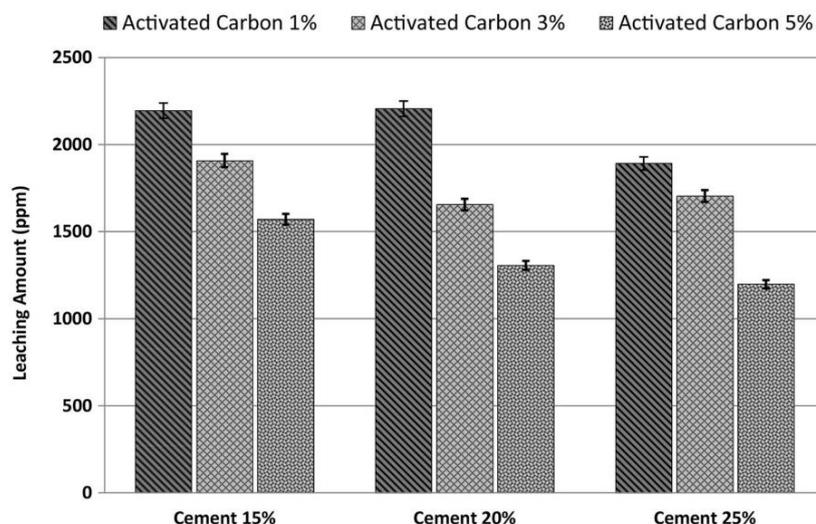


FIGURA 21: RISULTATI TEST DI CESSIONE IDROCARBURI TRAMITE USO DI DIFFERENTI QUANTITÀ DI LEGANTE E AC (Firouzbakht et al., 2017)

No.	Sample	Cement (wt%)	Activated carbon (wt%)	Unconfined compressive strength (kPa)
1	C15 AC1	15	1	2254
2	C15 AC3	15	3	2031
3	C15 AC5	15	5	1021
4	C20 AC1	20	1	3245
5	C20 AC3	20	3	2393
6	C20 AC5	20	5	1897
7	C25 AC1	25	1	4441
8	C25 AC3	25	3	2880
9	C25 AC5	25	5	2472
-	Control	-	-	103

C cement, AC activated carbon

FIGURA 22: COMPOSIZIONE DEI CAMPIONI E VALORI DEL TEST UCS (Firouzbakht et al., 2017)

Il carbone attivo è stato utilizzato anche per l'adsorbimento di sostanze perfluoro alchiliche contenute in campioni di suolo soggetti a bonifica con tecnica S/S (Söregård et al., 2019). Questa classe di contaminanti si caratterizza per l'estrema persistenza e per le proprietà chimico-fisiche uniche come, ad esempio, la loro natura sia idrofobica che lipofobica. Sebbene siano state sviluppate procedure per trattare le acque reflue, queste non possono essere applicate direttamente per la matrice suolo. Ad esempio, nel caso di studio analizzata da (Söregård et al., 2019), per il trattamento di un terreno contaminato da PFAS mediante tecnica S/S, il terreno contenente PFAS è stato miscelato con un legante e acqua. Nel dettaglio, sono stati testati sette additivi disponibili in commercio (polvere di carboni attivi, RemBind® a base

di carboni attivi, zeolite, chitosano, bentonite, cloruro di calcio e idrotalcite) ad una concentrazione pari al 2% (p / p) del peso del legante.

Il test di cessione eseguito è simile al test di lisciviazione conforme agli standard europei. Analizzando i risultati riportati nella figura 23 è possibile osservare una riduzione della lisciviazione dei PFAS per i trattamenti S/S nel caso di utilizzo dei carboni attivi (PAC) e RemBind come leganti, mentre gli altri additivi non mostrano una significativa influenza.

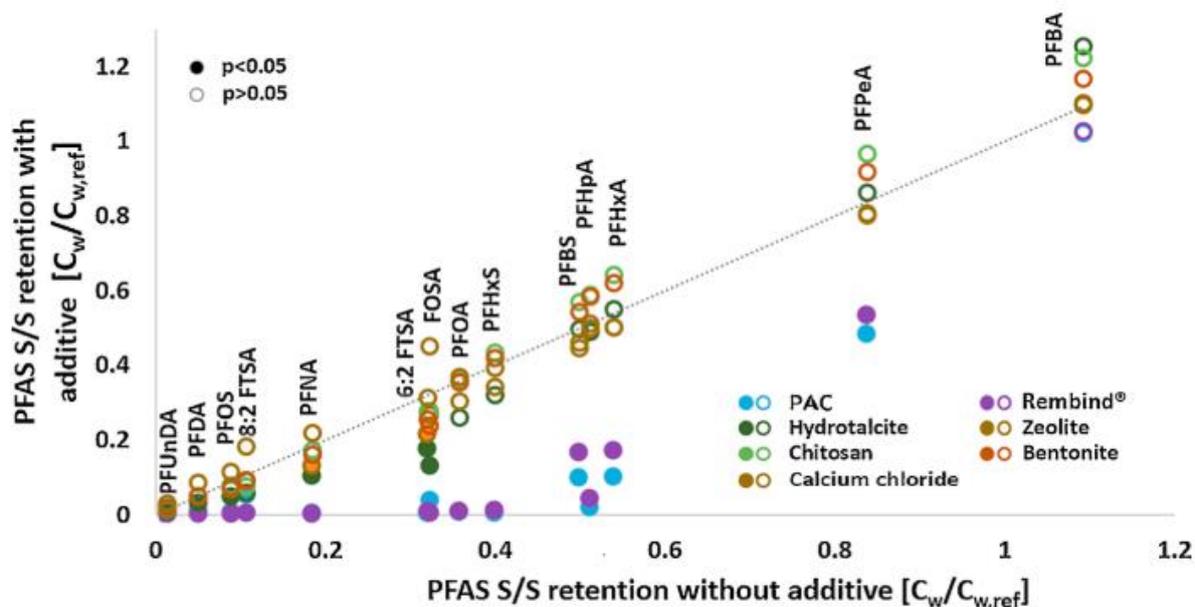


FIGURA 23: LISCIVIAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI DI SOSTANZA POLI- E PERFLUOROALCHILICA (PFAS) DOPO IL TRATTAMENTO DI STABILIZZAZIONE E SOLIDIFICAZIONE (S/S) CON UN ADDITIVO E SENZA ADDITIVO. LE DIFFERENZE SIGNIFICATIVE SONO INDICATE DAI PUNTI PIENI. LA LINEA TRATTEGGIATA INDICA L'ASSENZA DI DIFFERENZA TRA L'USO O NON USO DEI LEGANTI (SÖRENGÅRD ET AL., 2019).

La minor riduzione della lisciviazione dei PFAS a catena corta può essere in parte dovuta alla loro alta solubilità e basso peso molecolare che portano ad un minore forza dei legami idrofobici e ad una più veloce diffusione verso la fase acquosa (Söregård et al., 2019).

5.6.2.3 Ceneri volanti ad alto contenuto di carbonio

La cenere volante ad alto tenore di carbonio (*high carbon fly ashes*, HCFA) è un sottoprodotto industriale; le sue proprietà pozzolaniche e caratteristiche leganti ed adsorbenti la rende adatta al pretrattamento di composti organici, rappresentando una valida alternativa al carbone attivo (Leonard & Stegemann, 2010). In uno studio del 2010 (Leonard & Stegemann, 2010), dei campioni provenienti da scavi petroliferi sono stati sottoposti a trattamento S/S con cemento

Portland previo adsorbimento dei contaminanti organici presenti quali idrocarburi alifatici ed aromatici (con concentrazioni rispettivamente di 44600 ± 600 mg/kg su massa secca e 6580 ± 40 mg/kg su massa secca) con cenere volante ad alto contenuto di carbonio per investigare il loro comportamento alla lisciviazione.

I risultati riportati in figura 24 indicano come la lisciviazione di idrocarburi (espressa in milligrammi totali di composti alifatici C12 – C32 lisciviati per chilogrammo di prodotto secco S/S) è considerevolmente inferiore alla concentrazione totale di idrocarburi derivante da campioni non trattati, indicando che vi era stato adsorbimento nei prodotti S/S.

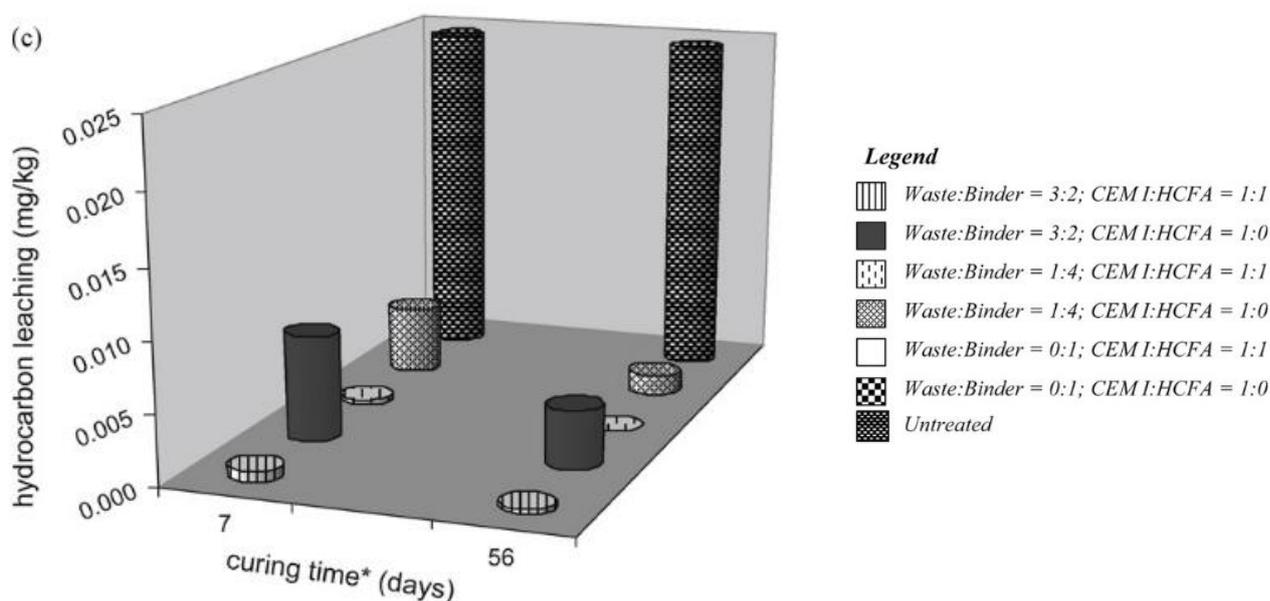


FIGURA 12: SINTESI RISULTATI DEL TEST DI LISCIVIAZIONE DEGLI IDROCARBURI A 7 E 56 GIORNI DI MATURAZIONE DEL PRODOTTO DI S/S (LEONARD & STEGEMANN, 2010).

La formulazione del legante che ha l'effetto più significativo nella prevenzione della lisciviazione degli idrocarburi è data dalla combinazione di cemento portland con HCFA con un rapporto 1; meno idrocarburi sono stati lisciviati dai prodotti CEM I: HCFA rispetto ai soli prodotti CEM I, con coefficienti di lisciviazione 10 volte inferiori rispetto a quelli dei prodotti trattati con HCFA.

Lo studio ha inoltre evidenziato l'importante influenza del tempo di indurimento della matrice solida prodotta sulla lisciviazione stessa degli idrocarburi. Tale evidenza risulta in accordo con risultati di studi precedenti (HEBATPURIA et al., 1999) dove è stato riferito che un aumento del tempo di indurimento comporta una riduzione della lisciviazione del fenolo nel test di cessione.

È ragionevole ritenere che l'assorbimento di contaminanti nei prodotti di idratazione aumenti nel tempo con il procedere del completamento delle reazioni di idratazione.

5.6.2.4 Olio solfonato

In uno studio del 2018 (Ma et al., 2018) è stato utilizzato dell'olio solfonato (classe di oli idrosolubili che si ottengono solitamente trattando vari oli grassi o acidi grassi con acido solforico concentrato) come additivo al cemento Portland per trattare campioni di suolo contaminati da IPA. Lo studio aveva l'obiettivo di valutare il grado di lisciviazione degli IPA e di determinare le caratteristiche fisiche del prodotto S/S finale. I campioni sono stati addizionati con cemento Portland al 2%, 4%, e 8% del peso secco del campione di terreno, con l'aggiunta del 1% di carboni attivi del peso secco del campione di terreno e lo 0,02% di olio solfonato. Quest'ultimo valore è quello che ha mostrato i risultati migliori per quanto riguarda il test UCS condotto dopo sette giorni (+36% nello sviluppo della resistenza rispetto al controllo) (figura 25); un'aggiunta ulteriore comportava una diminuzione del valore.

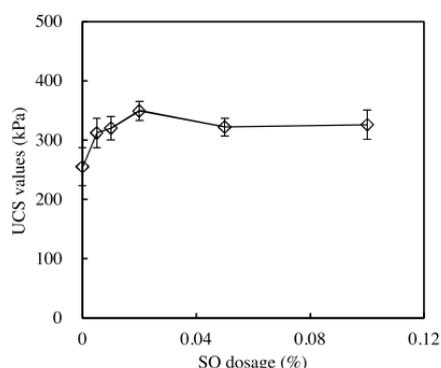


FIGURA 25: EFFETTO DI DIFFERENTI QUANTITÀ DI SO SUI VALORI UCS (DOPO 7 GIORNI) DEI CAMPIONI DI TERRENO TRATTATI S/S (Ma et al., 2018).

La concentrazione degli IPA nei campioni di suolo analizzati nello studio (Ma et al., 2018) è pari a 323,1 mg/kg: il test di lisciviazione, condotto con metodologia *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* (SPLP), presenta un valore di 14.74 µg/L di IPA totali per il campione di controllo. I risultati (figura 26) dimostrano che nei campioni trattati con PC-AC-SO la concentrazione di IPA nel lisciviato diminuisce del 14% -25% rispetto ai valori del campione di controllo. Il meccanismo per il quale l'olio solfonato contribuisce alla lisciviazione è dovuto principalmente alle sue caratteristiche di tensioattivo: una parte della molecola di SO viene assorbita sulla superficie delle particelle di argilla, riducendo la sua capacità di scambio ionico.

Ciò riduce la capacità del minerale argilloso di assorbire l'acqua, rendendola più idrofobica e dunque adatta ad adsorbire gli IPA (Ma et al., 2018).

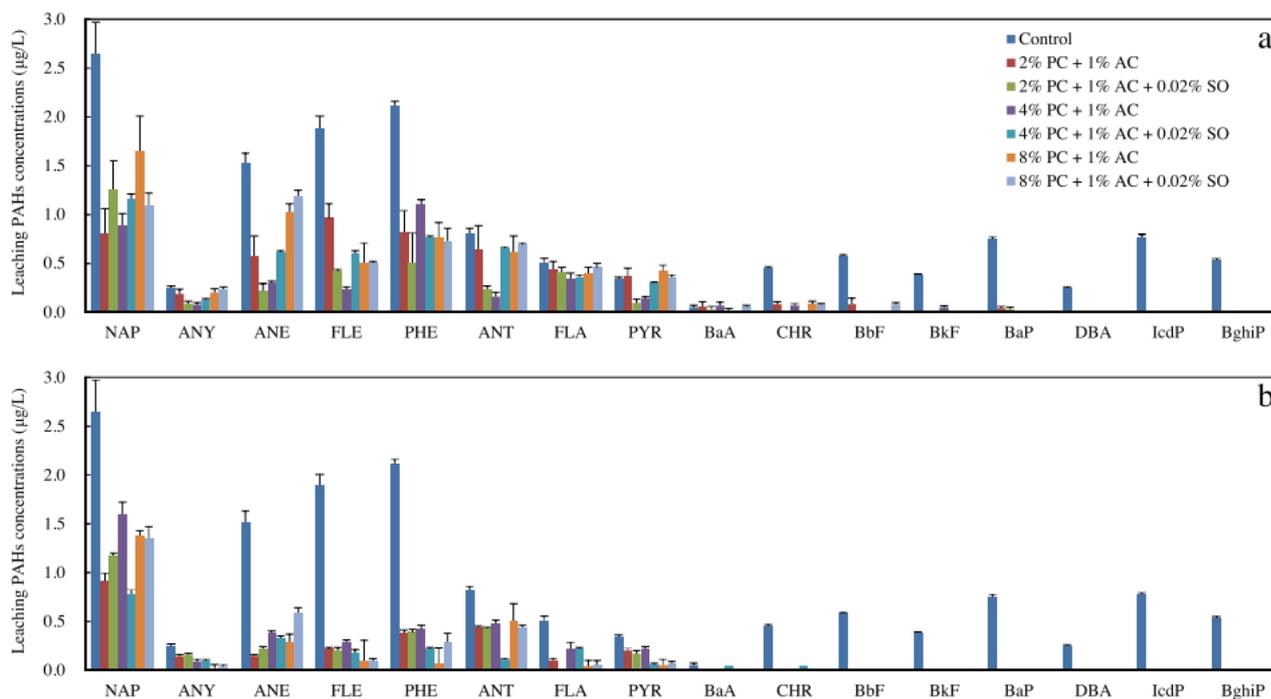


FIGURA 13: CONCENTRAZIONE DEGLI IPA NEI TEST DI LISCIVIAZIONE IN CAMPIONI DI TERRENO TRATTATI CON TECNICA S/S, TEST CONDOTTI DOPO 7 GIORNI (A) E 28 GIORNI (B) (Ma et al., 2018).

Le concentrazioni di IPA rilevate nei test di lisciviazione riportati in figura 26 evidenziano che gli IPA con alti pesi molecolari come il Benzoapirene sono difficilmente lisciviati, a causa di differenze nelle caratteristiche di idrofobicità. Il tempo di maturazione del prodotto finale S/S, come visto precedentemente, influisce nelle concentrazioni di lisciviazione di IPA che vengono ulteriormente ridotte. Il naftalene è il composto più lisciviato, contribuendo per oltre il 50% (55.6%) della quantità totale della somma degli IPA lisciviati (Ma et al., 2018).

Nello studio è stato inoltre condotto il test di durabilità gelo-disgelo, per valutare la resistenza agli agenti atmosferici del terreno trattato. I campioni di terreno dopo 12 cicli congelamento-disgelo producono concentrazioni di IPA nel percolato paragonabili a quelle prodotte da campione non trattati, suggerendo che la lisciviazione degli IPA non è influenzata dai cicli di gelo-disgelo. I valori UCS dei campioni di terreno trattati con PC-AC-SO sono 2,2-3,4 volte superiori a quelli dei campioni di terreno trattati con PC-AC dopo 12 cicli di gelo-disgelo, documentati anche dalle micrografie al SEM. L'inerte prodotto utilizzando carboni attivi, olio

solfonato e cemento Portland mostra delle proprietà meccaniche migliori rispetto ai campioni trattati con solo carboni attivi, che al contrario hanno proprietà meccaniche inferiori.

5.6.3 IMMOBILIZZAZIONE DIRETTA DEI CONTAMINANTI ORGANICI

I composti organici generalmente non formano i legami chimici che permettono invece la stabilizzazione della maggior parte degli inorganici. Poiché i composti organici non sono chimicamente legati nella matrice del cemento, la loro ritenzione dipende fortemente dall'intrappolamento fisico, che sembra essere il meccanismo fondamentale con il quale vengono stabilizzati.

La stabilizzazione dei contaminanti organici può avvenire attraverso diversi tipi di processi, incluso l'adsorbimento. Sebbene vi siano notevoli quantità di superficie nei rifiuti trattati tramite S/S, le superfici polari non sono adatte a stabilizzare sostanze organiche come solidi con superfici non-polari (Karamalidis & Voudrias, 2007).

Uno studio effettuato per valutare la stabilizzazione/solidificazione diretta di idrocarburi (Karamalidis & Voudrias, 2007) valuta la lisciviazione degli idrocarburi tramite test TCLP eseguito su campioni di fango prelevati da una raffineria petrolifera. Il cemento utilizzato è sia il CEM I 42.5N sia il CEM II 42.5N. I risultati (figura 27 e 28) sono espressi in mg/kg di peso secco di rifiuto fangoso contenuto nel campione solidificato. Gli idrocarburi sono divisi in quattro classi: alifatici totali (TAL), aromatici totali (TAR), alcani totali (TALK) e policiclici aromatici totali (TPAH, 16 composti).

Per quanto riguarda la percentuale di lisciviazione di idrocarburi da campioni S / S, la frazione alifatica ha mostrato una maggiore percolazione rispetto alla frazione aromatica. Infatti, nel caso di campioni S/S con cemento di tipo I, la frazione alifatica ha prodotto un rilascio di quasi il 50% e i campioni S/S con cemento miscelato di tipo II hanno mostrato una percolazione ancora maggiore (>69%). Invece, i composti aromatici sono risultati appunto meglio trattenuti nella matrice del cemento mostrando una lisciviazione massima, per campioni S/S con cemento di tipo I e II, rispettivamente del 29% e 34,5%.

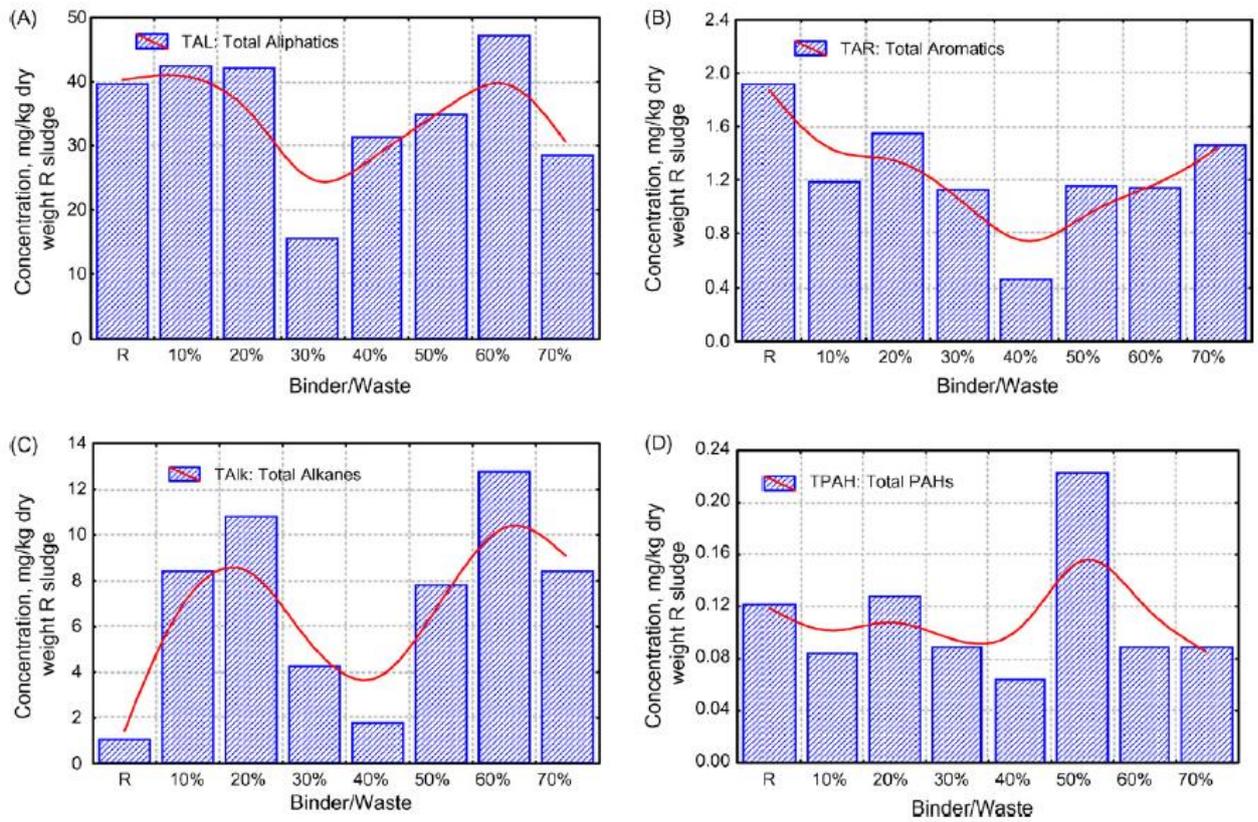


FIGURA 27: LISCIVIAZIONE DI TAL, TAR, TALK E TPAH DA FANGHI OLEOSI E FANGHI SOLIDIFICATI / STABILIZZATI CON CEMENTO I42.5. LA LINEA CONTINUA MOSTRA LA TENDENZA ALLA LISCIVIAZIONE DI CIASCUN PARAMETRO (Karamalidis & Voudrias, 2007).

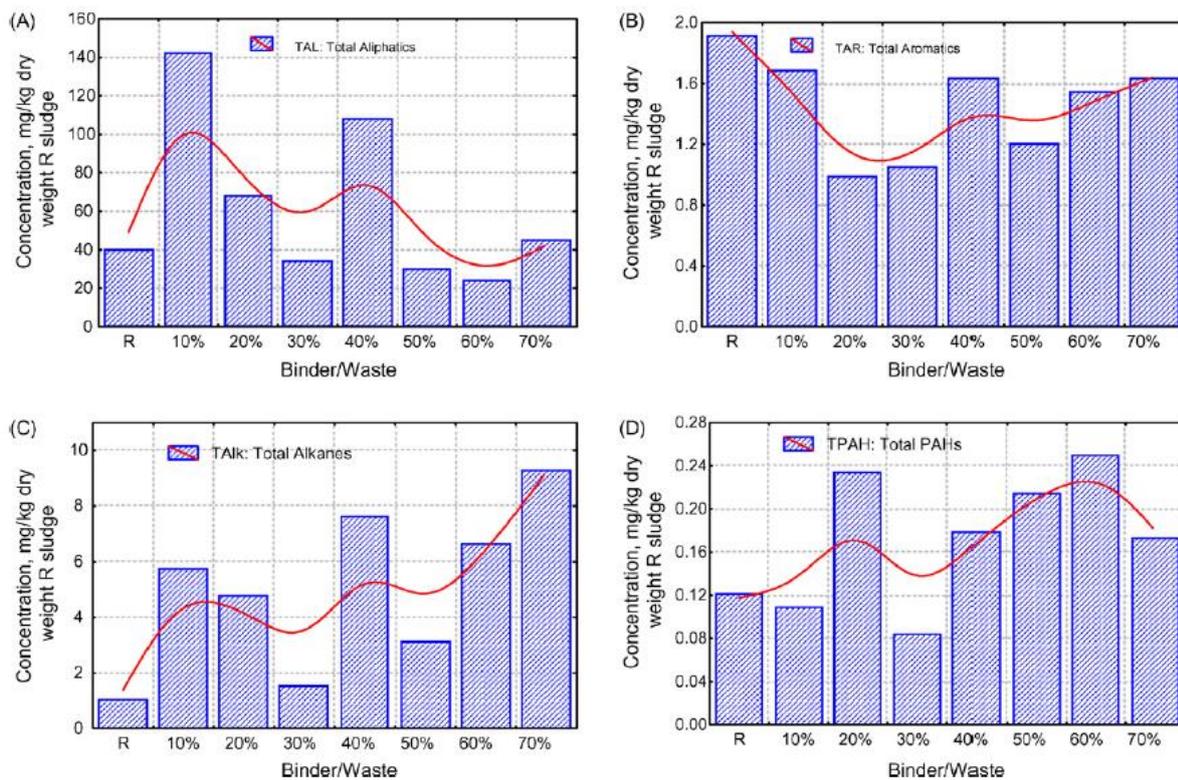


FIGURA 28: LISCIVIAZIONE DI TAL, TAR, TALK E TPAH DA FANGHI OLEOSI R E FANGHI SOLIDIFICATI / STABILIZZATI CON CEMENTO II 42.5. LA LINEA CONTINUA MOSTRA LA TENDENZA ALLA LISCIVIAZIONE DI CIASCUN PARAMETRO (Karamalidis & Voudrias, 2007).

La lisciviazione di alcani totali (Talks) (Fig. 27 e 28 A) da campioni solidificati con cemento di tipo I-42.5 o II 42.5 è risultata più elevata rispetto alla lisciviazione da fanghi non trattati (indicati nelle figure 27 e 28 con la lettera “R” nell’asse delle ascisse). In generale, la lisciviazione di TALKs aumenta con l'aumentare dell'aggiunta di cemento. Le concentrazioni di n-alcani nel percolato da fango non trattato risultano inferiori di un ordine di grandezza rispetto a quelle contenute nel lisciviato dei campioni solidificati con cemento.

Si osserva che per i campioni solidificati con cemento tipo I-42.5 la tendenza alla lisciviazione in presenza di una percentuale bassa e alta di cemento risulta elevata, mentre in campioni con media percentuale di addizione di cemento (ad es. 30 e 40 %) la lisciviazione è inferiore, sebbene comunque superiore al rifiuto non trattato.

Gli idrocarburi aromatici totali (TAR, figura 28 B) mostrano un comportamento opposto: in tutti i casi la quantità di aromatici totali lisciviati dai campioni solidificati è inferiore alla quantità lisciviata dal fango non trattato. Tuttavia, in riferimento agli idrocarburi policiclici aromatici,

l'aggiunta di cemento ai fanghi di rifiuto di solito porta all'aumento della lisciviazione degli IPA rispetto alle quantità di lisciviazione del fango non trattato. Infatti gli idrocarburi policiclici aromatici totali (TPAH, figura 27 D) di campioni solidificati con cemento Portland I-42.5 sembravano non essere influenzati dalla presenza del legante e rilasciano quasi la stessa quantità del fango stesso.

L'osservazione macroscopica dei campioni stabilizzati/solidificati ha rivelato la macroincapsulazione del fango contenente i composti organici nelle cavità della matrice del cemento. Una maggiore aggiunta di cemento porta alla formazione di cavità più piccole e più abbondanti. La rottura di queste cavità durante il test di lisciviazione ha determinato un incremento della lisciviazione degli idrocarburi all'aumentare della quantità di cemento. Tale comportamento può essere ricondotto alla natura polare degli idrocarburi: il legante produce un ambiente più idrofilo e, quindi, un migliore contatto tra l'acqua e il campione stabilizzato/solidificato (Karamalidis & Voudrias, 2007). In questo modo l'idrofobicità del campione diminuisce all'aumentare del cemento utilizzato. L'ambiente che si forma risulta non adatto all'adsorbimento di questa classe di contaminanti.

I risultati di uno studio successivo (Leonard & Stegemann, 2010) concordano nell'affermare che un sistema legante costituito solo da cemento Portland non risulta efficace per l'immobilizzazione di numerosi contaminanti organici comuni presenti ad alte concentrazioni. Dei campioni derivanti da trivellazioni petrolifere contenenti alte concentrazioni di idrocarburi (frazione aromatica circa 6500 mg/kg su peso secco, frazione alifatica circa 44000 mg/kg su peso secco) sono stati sottoposti a S/S. Il prodotto S/S contenente una quantità inferiore di CEM I (rifiuti: rapporto legante di 3:2) mostra una maggior efficacia nell'immobilizzazione degli idrocarburi (Leonard & Stegemann, 2010). È da sottolineare inoltre l'importanza del tempo di indurimento della matrice S/S, che influisce in modo significativo sulla lisciviazione degli idrocarburi, in accordo anche con studi precedenti (HEBATPURIA et al., 1999). (HEBATPURIA et al., 1999). L'aumento del tempo di indurimento comporta una riduzione della lisciviazione del fenolo a seguito del test TCLP.

5.7 LA TECNOLOGIA HIGH EFFICIENCY SOLIDIFICATION/STABILIZATION (HPSS)

L'utilizzo di additivi, idrofobizzanti e superfluidificanti, sviluppati appositamente per trattamenti ambientali (brevettati da Mapei SpA ed Intec srl) e lo sviluppo di metodologie mutate dalla tecnica dell'High Performance Concrete (HPC) ha portato alla creazione di una tecnologia innovativa ad alte prestazioni da applicare ex-situ on site. L'uso degli additivi permette di ottenere un rapporto acqua/ cemento (A/C) molto basso, con valori inferiori a 0.4 CITA, e migliora la miscelazione dell'impasto costituito da cemento, acqua e frazione fine contaminata. Come visto nei capitoli precedenti, il rapporto A/C controlla buona parte delle caratteristiche fisiche del prodotto; il basso rapporto A/C dunque permette di ottenere un'alta resistenza meccanica e una bassa porosità che limita la cessione dei contaminanti

5.7.1 DALL' HIGH PERFORMANCE CONCRETE (HPC) ALL' HPSS

Il calcestruzzo deriva dalla miscela di un legante, acqua, aggregati quali sabbia e ghiaia e con l'aggiunta eventuale di additivi o minerali per ottenere un conglomerato artificiale con le caratteristiche chimico-fisiche desiderate (Rossetti, 1995). I calcestruzzi ad alta resistenza meccanica, detti anche HPC, sono stati sviluppati attorno agli anni '80, grazie agli studi effettuati nei decenni precedenti che collegano il rapporto A/C con la porosità e agli studi effettuati negli anni '70 sugli additivi per ridurre l'uso dell'acqua senza intaccare la lavorabilità del materiale. Questo tipo di calcestruzzi si differenziano da quelli comuni per l'alta resistenza meccanica a compressione che raggiungono, nell'intervallo di 60-120 N/mm², per via di un rapporto A/C molto basso (0,40-0,30) (Colleparidi et al., 2002). Gli additivi superfluidificanti, costituiti da polimeri idrosolubili, vengono adsorbiti sulla superficie dei granuli di cemento (Safiuddin et al., 2010), impedendo la flocculazione del cemento; in presenza dell'additivo i granuli di cemento, che normalmente formerebbero grossi flocculi per via delle cariche elettrostatiche (Zhang et al., 2003), vengono dispersi, rendendo il cemento più fluido. Gli additivi più recenti sono polimeri acrilici, che hanno affiancato quelli tradizionali e consolidati a base di melammina o naftalina come detto in precedenza risalenti agli anni '70 (Flatt, 2004). Questa tipologia di prodotto è stata studiata e pensata per infrastrutture particolari, localizzate in ambienti ostili soggetti a carichi statici e dinamici elevati, tuttavia il loro utilizzo anche per

opere di ingegneria civile comuni è in crescita poiché garantisce una maggiore durabilità del prodotto (Zhang et al., 2003).

La tecnologia HPSS nasce dall'applicazione delle regole utilizzate per la produzione dell'HPC alla tradizionale tecnica di S/S con l'obiettivo di migliorare le prestazioni della tecnologia per ottenere una minor cessione degli inquinanti, un materiale meno poroso e con elevata resistenza meccanica.

Gli additivi utilizzati anche nell'ambito del POB-MISP degli ex-gasometri di san Francesco della Vigna sono il "Mapeplast ECO1", additivo bifasico costituito da miscele di polimeri acrilici idrosolubili (Mapeplast ECO1/B) e da additivi organici idrofobizzanti (Mapeplast ECO1/A). Entrambi gli additivi sono stati sviluppati miratamente per il settore dei trattamenti ambientali, caratterizzati perciò da bassa tossicità ed elevata biodegradabilità. Nelle schede di sicurezza del prodotto è possibile notare l'assenza di sostanze vPvB (*very persistent and very bioaccumulative*) e PBT (*persistent, bioaccumulative and toxic*) così come i loro ingredienti non contengono componenti pericolosi ai sensi della Direttiva CRR 67/548 e del regolamento CLP (regolamento sulla classificazione, l'etichettatura e l'imballaggio) e relativa classificazione Mapeplast ECO1/B consente di ridurre il rapporto A/C, producendo dei granuli che, una volta maturi dopo circa 28 giorni, possiedono ottime proprietà meccaniche e di durabilità. Il secondo additivo, Mapeplast ECO1/A, contribuisce alla riduzione del rilascio ed ingresso di sostanze aggressive per il cemento, quali solfati, grazie alle sue proprietà idrofobizzanti. Il prodotto finale presenta una porosità ridotta per via del bassissimo rapporto A/C, in modo che i processi di cessione non siano regolati dal trasporto avvevivo, ma solo da processi di diffusione.

Il dosaggio di questi due componenti può essere variato in relazione agli obiettivi di bonifica da raggiungere. Inoltre, in sinergia con questi additivi ne possono essere usati degli altri per ottenere specifiche caratteristiche al materiale.

Il materiale che viene prodotto è il risultato della miscelazione del rifiuto da inertizzare, il cemento e gli additivi tramite l'uso di un piatto granulatore: si produce dunque un inerte di forma sferica (dimensioni medie visibili in figura 29). L'aggregato artificiale ha infatti una forma

sferoidale comparabile alla comune ghiaia, con dimensioni comprese tra 4-50 mm (Scanferla, 2009).

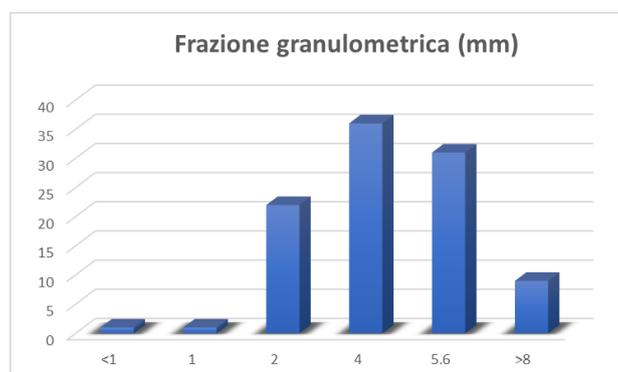


FIGURA 29: DISTRIBUZIONE DELLE DIMENSIONI DEL GRANULATO PRODOTTO TRAMITE TECNICA HPSS. La granulometria inoltre può essere variata entro un certo range a seconda delle esigenze, in base al tempo di permanenza sul piatto granulatore, il dosaggio degli additivi e la loro quantità. La forma sferoidale rappresenta un'innovazione rispetto alla classica tecnica S/S dal momento che quest'ultima, se applicata in situ, consolida il terreno a tal punto da non rendere difficile eventuali scavi o esecuzione di opere, mentre le tecnologie ex situ producono materiali di dimensioni sensibilmente maggiori al granulato, come mattoni. La forma dell'aggregato artificiale HPSS risulta invece facilmente maneggiabile sia per svariati usi di tipo edile sia come materiale da riempimento.

5.7.2 PROCESSO ED IMPIANTO DI HPSS

La tecnologia HPSS presenta due principali fasi di applicazione sul terreno contaminato, ovvero la formazione dell'impasto a base cementizia e la formazione dei granuli. Il terreno deve avere una granulometria abbastanza fine, circa inferiore a 6-10 mm, pertanto potrebbero essere richiesti dei pretrattamenti quali separazione o macinazione del materiale più grossolano. Anche il tenore di umidità è un parametro importante: può essere necessario aggiungere acqua oppure rimuoverla tramite essiccazione naturale o forzata con ossido di calcio.

La prima fase, la formazione dell'impasto a base cementizia, consiste nella miscelazione del terreno fine con il giusto tenore di umidità con il cemento, gli additivi (Mapeplast ECO1) ed eventualmente acqua per formare il conglomerato. Il cemento utilizzato è quello a maggior resistenza e qualità (Portland classe I, 52.5 R) a garanzia di elevate prestazioni meccaniche e basse impurezze. Come per gli additivi, la percentuale di cemento è variabile in relazione alle

caratteristiche del terreno ed al suo grado di contaminazione. Di seguito è riportata la tabella 6 contenente la composizione percentuale della ricetta tipica (Scanferla, 2009).

TABELLA 6: RICETTA TRADIZIONALE PER LA FORMAZIONE DEL GRANULATO HPSS. LA QUANTITÀ DI ACQUA UTILIZZATA RISULTA ESSERE MOLTO BASSA (2-3%).

Componenti miscela	Composizione media (%)
Suolo contaminato (circa 8% umidità)	68-70
Cemento I 52.5 R	25
Mapeplast ECO1	2
Acqua	2-3

La miscelazione avviene normalmente in un miscelatore intensivo in grado di analizzare l'umidità e di controllare i vari dosaggi in funzione di questa. A seconda del miscelatore usato i tempi di miscelazione variano; un miscelatore ad alta energia garantisce una miscelazione omogenea in tempi più brevi. È in questa fase che i "germi di granulazione", nell'ordine del millimetro, iniziano a formarsi per costituire poi i veri granuli.

La fase successiva, la granulazione, avviene nel piatto granulatore. Questa fase è molto importante per ottenere dei granuli di dimensioni omogenee ed assicurare il completamento delle reazioni di reticolazione all'interno del prodotto. Il piatto granulatore viene alimentato dall'alto con il materiale uscente dal mescolatore, ed esegue un movimento rotatorio. I granuli avranno una dimensione più o meno grande in relazione al tempo di permanenza nel piatto, il dosaggio degli additivi e la quantità di acqua di impasto. Sono presenti anche degli erogatori di acqua per controllare ulteriormente l'umidità del granulato. Nella parte basale del piatto i granuli fuoriescono e vengono trasportati mediante tramoggia ad una sezione di maturazione. Una volta completato il processo di indurimento, circa 28 giorni affinché le reazioni di idratazione siano complete, il materiale è pronto per essere utilizzato.

5.7.3 L'IMPIANTO HPSS A SAN FRANCESCO DELLA VIGNA

L'impianto HPSS nel sito in analisi è stato posto in parte nell'edificio che sarà oggetto di restauro, già presente all'interno dell'area soggetta a bonifica. Di seguito vengono descritti brevemente i macchinari che compongono l'impianto.

Sono presenti tre tramogge di carico del materiale da trattare ed un selezionatore, la cui funzione è quella di separare le diverse frazioni granulometriche, ricordando che solo la frazione fine è trattata. I nastri trasportatori, sei totali, consentono il trasferimento da una parte all'altra dell'impianto. Il disgregatore consente di ridurre la granulometria del materiale, affinché possa essere trattato. La miscelazione del materiale da rendere granulare assieme al cemento ed agli additivi avviene nel miscelatore a vomeri. Infine, il piatto granulatore, realizzato in acciaio, è montato su un telaio di supporto mobile a sua volta fissato ad un telaio fisso, in modo tale da ottenere il giusto angolo di granulazione. Come detto in precedenza, esso incorpora un sistema di nebulizzazione dell'acqua tramite degli ugelli diffusori, per ottenere il grado di umidità ottimale dell'impasto.

Fase 1: pretrattamento, vagliatura, disgregazione

Le aree esterne vengono scavate per una profondità di 1 metro dal piano campagna (42 lotti con superficie media di 100 m²) mentre le aree interne degli edifici sono scavate fino a 0,5 metri dal piano campagna. Il processo di escavazione avviene tramite mezzo dotato di benna vagliatrice, in modo tale da poter separare il terreno dai materiali di sopravaglio grossolano come ghiaia e cocciame che non vengono trattati. La frazione più fine viene immessa direttamente nella tramoggia di carico, o in alternativa viene stoccata in un'apposita area di deposito temporaneo confinata e coperta, dove può raggiungere il giusto valore di umidità (circa 25%). Il disgregatore descritto in precedenza, alimentato dalla tramoggia di carico, permette di ottenere un materiale granulometricamente omogeneo, inviato al miscelatore. La pezzatura raggiunta è di circa 6 mm, per consentire un'ottimale omogeneizzazione con gli additivi ed il cemento.

Fase 2: trattamento della frazione fine

Il materiale uscente dal disgregatore viene portato al miscelatore intensivo tramite un nastro trasportatore. La velocità di rotazione del miscelatore così come la velocità di rivoluzione delle sue pale è stata studiata per consentire un'alta produttività senza creare possibili fenomeni di segregazione per materiali di granulometrie e pesi specifici diversi. All'interno della cassa di

miscelazione sono introdotti i vari reattivi, con tempi e rapporti precisi, utili all'ottenimento dell'impasto, che successivamente è mandato a granulazione finale. Più nello specifico, vengono aggiunti due prodotti allo stato solido, cioè il terreno (frazione fine) e il cemento, e due prodotti liquidi ovvero gli additivi per la solidificazione/stabilizzazione descritti in precedenza (Mapeplast ECO1 A-B, paragrafo 5.5.1). La tabella 7 riporta la ricetta specifica utilizzata.

TABELLA 7: RICETTA SPECIFICA UTILIZZATA NEL POB-MISP DEGLI EX-GASOMETRI DI SAN FRANCESCO DELLA VIGNA. LE QUANTITÀ DI CEMENTO, ADDITIVI ED ACQUA SONO CALCOLATE IN RIFERIMENTO AD 1 KG DI TERRENO.

Materiale	Quantità
Suolo (Kg)	1000
Cemento Portland (Kg)	370
Eco 1 A	7,5
Eco 1B	7,5
Acqua (m ³)	0,21

I reattivi sono regolati tramite pompe dosatrici con portata regolabile, così come l'acqua di reazione, che viene dosata in automatico tramite un sistema di dosaggio volumetrico.

Il materiale di sottovaglio assume a fine ciclo una consistenza granulare e viene scaricato automaticamente in un nastro di carico che lo conduce al piatto granulatore, dove si forma il prodotto finale.

Fase 3: granulazione e maturazione

Il piatto granulatore presenta un diametro di 2 metri, ed è il macchinario nel quale si ottengono i granuli sferoidali, delle dimensioni variabili in relazione alla sua velocità di rotazione e inclinazione. Il tempo di residenza nel piatto granulatore è un parametro fondamentale poiché garantisce una corretta reticolazione del materiale e permette di ottenere granuli di dimensioni omogenee. La presenza di ugelli per l'erogazione d'acqua consente di regolare ed aggiustare l'umidità dei granuli. Il granulato in uscita viene trasportato nell'area di deposito apposita per un periodo non inferiore alle 24 ore, dove completa il processo di maturazione.

6. MATERIALI E METODI

Secondo la letteratura scientifica di riferimento, la tradizionale tecnica di solidificazione/stabilizzazione risulta per lo più inefficace nel trattare matrici terrose contenenti quantità anche basse di inquinanti organici. La tecnologia HPSS, utilizzata nell'ambito del progetto di bonifica degli ex-gasometri, permette di migliorare le caratteristiche fisiche finali del granulo prodotto e di diminuire ulteriormente la mobilità dei contaminanti al suo interno. Le alte prestazioni ottenibili hanno permesso di trattare il suolo superficiale dell'area degli ex-gasometri, sebbene fossero presenti in modo diffuso svariati contaminanti organici, riportati nella tabella 1 e 2. Le concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici si attestano al di sopra dei limiti di colonna B dell'ex. d.lgs. 152/06 tabella 1, allegato 5, titolo V. Tuttavia, poiché le concentrazioni riscontrate in campo sono al di sotto della colonna B, ed inoltre è stata utilizzata una ricetta che prevede la diluizione del terreno con il 25% di cemento ed il restante 5% comprensivo di acqua ed additivi, si prevede che gli organici non alterino sostanzialmente il granulato che verrà prodotto. In aggiunta, la guaina impermeabile posta sia al di sopra che sotto il granulato preverrà eventuali fenomeni di lisciviazione.

In questo quadro, il presente lavoro di tesi ha l'obiettivo di indagare più in dettaglio il processo di solidificazione e stabilizzazione ad alte prestazioni in presenza di contaminanti organici. A tale scopo sono stati prelevati dei campioni di terreno e di residui catramosi dal sito di bonifica. Successivamente, sono stati costituiti dei sub-campioni con concentrazioni crescenti di contaminanti organici e sottoposti alla tecnica di solidificazione/stabilizzazione ad alte prestazioni per valutare, dopo il tempo di maturazione dei granuli, le loro caratteristiche chimico/fisiche tramite apposite prove quali test di cessione e test ACV. È stata inoltre ideata una prova per la valutazione delle possibili emissioni gassose nel tempo dei contaminanti più volatili dal granulato, come ad esempio il naftalene ed altri IPA. Di seguito saranno descritte nel dettaglio le varie fasi di raccolta, preparazione, analisi del campione e la discussione dei risultati ottenuti.

6.1 RACCOLTA CAMPIONE

La localizzazione del punto di prelievo del campione all'interno dell'area degli ex-gasometri è stata scelta in base alla disponibilità operativa e la raccolta del campione di terreno è avvenuta nel periodo in cui era in corso lo scavo dell'area *hot-spot*. Si è proceduto dunque ad eseguire un campionamento casuale all'interno di questa sub-area e nelle vicinanze tramite vanga, fino ad ottenere un campione di circa 40 kg. Il terreno è stato poi posto in due sacchi in polietilene opportunamente sigillati per essere poi trasportato per la successiva analisi presso il laboratorio della TEV Srl.

Poiché il piano di analisi prevede la creazione di vari sub-campioni a concentrazioni crescenti di inquinanti organici, sono stati prelevati anche dei residui catramosi (veri e propri rifiuti della produzione presenti nel suolo), sempre dall'area *hot-spot*, ben visibili nell'area e distinguibili dal terreno per la colorazione nera, la dura consistenza e l'odore tipico aromatico. Di questo materiale è stato formato un campione di circa 6 kg, anch'esso posto in un sacco di polietilene e sigillato. La composizione di tale materiale è stata indagata tramite caratterizzazione chimica, descritta in seguito nel paragrafo "preparazione campione".

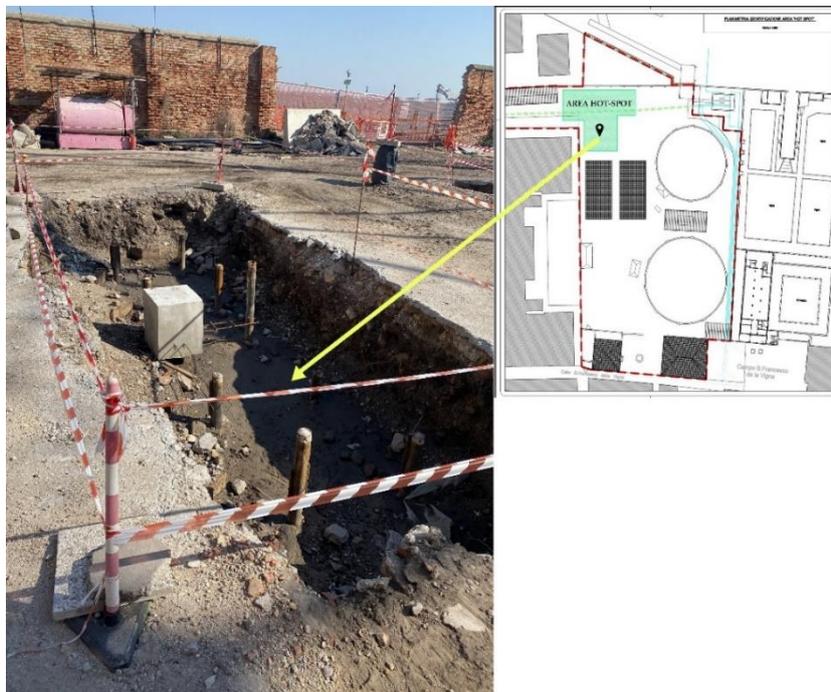


FIGURA 14: ZONA DI PRELIEVO DEL CAMPIONE DI TERRENO ALL'INTERNO DELL'AREA HOT-SPOT. È POSSIBILE NOTARE L'INIZIO DEI LAVORI DI SCAVO DI TALE ZONA.



FIGURA 15: PARTICOLARE DI UN RESIDUO CATRAMOSO ALL'INTERNO DELL'AREA HOT-SPOT. SONO STATI RACCOLTI CIRCA 6 KG DI QUESTO MATERIALE.

6.2 PREPARAZIONE CAMPIONE

6.2.1 CAMPIONE DI SUOLO

Dopo il trasporto nei laboratori della TEV Srl, il campione di terreno è stato disteso per favorire il suo essiccamento per un tempo pari a tre giorni, avendo cura di non esporlo alla luce solare per evitare la degradazione degli idrocarburi e dei composti organici presenti. Successivamente, il campione è stato vagliato tramite appositi setacci con maglie pari a 10, 8, 6.3, 5, 4, 3.5, 2, 1 e 0.5 mm al fine di determinare le frazioni granulometriche grossolane ($> 63 \mu\text{m}$). Non è stato tuttavia effettuato il classico pretrattamento in soluzione di perossido di idrogeno e acqua, come indicato nella procedura ufficiale



FIGURA 16: DISTENSIONE DEL CAMPIONE DI TERRENO PER FAVORIRNE L'ESSICAMENTO.

ISPRA (Romano et al., 2018) per l'analisi granulometrica, che consente di eliminare sia i sali che la sostanza organica che favoriscono l'aggregazione dei granuli, sfalsando la granulometria. Questo pretrattamento avrebbe comportato la distruzione della materia organica che riveste un ruolo fondamentale nell'adsorbimento dei contaminanti organici quali gli idrocarburi. Inoltre, lo scopo di questa analisi consiste nel ricostruire le varie frazioni granulometriche presenti ed eliminare la frazione superiore ai 10 mm. Nel piatto granulatore utilizzato per la produzione del granulato HPSS verrà introdotta infatti solo la frazione inferiore ai 10 mm.

I setacci sono stati impilati con apertura via via decrescente dall'alto verso il basso e posti sul setacciatore meccanico che, tramite la vibrazione, permette ai granuli di cadere ed essere trattiene dai setacci con il diametro corrispondente. All'estremità inferiore è stato posto il coperchio di fondo per raccogliere la frazione passante dall'ultimo setaccio (0.5 mm). L'aliquota di campione utilizzato, prelevato previa quartazione in modo tale da risultare rappresentativo del campione totale, è di 4 kg. A seguito della completa vagliatura, ogni singola frazione granulometrica è stata pesata e rapportata rispetto al peso iniziale calcolandone la sua percentuale.

Le immagini 34 e 35 riportano la distribuzione granulometrica e la curva cumulativa. La figura 34 rappresenta l'istogramma dove viene indicata la percentuale corrispondente ad ogni classe granulometrica individuata;

l'immagine 35 rappresenta invece la curva granulometrica ottenuta tramite la relazione tra la percentuale di materiale passante e le dimensioni delle maglie dei setacci.

Dai dati riportati appare evidente come la metà del campione sia composto da materiale fine inferiore ad 1 mm (55,1%) mentre la restante parte (44,9%) è costituita da materiale di diametro variabile tra i 2 mm e 1 cm. Sulla base di queste informazioni il campione può essere classificato come una sabbia molto grossa con la presenza di ghiaia a granulometria variabile. Per la classificazione più corretta sarebbe necessaria anche l'analisi della frazione fine (<63 µm) che tuttavia non risulta utile ai fini di tale studio.



FIGURA 17: SETACCI IMPILATI SUL VIBROVAGLIO. LE VIBRAZIONI DELLO STRUMENTO PERMETTONO DI VAGLIARE IL CAMPIONE.

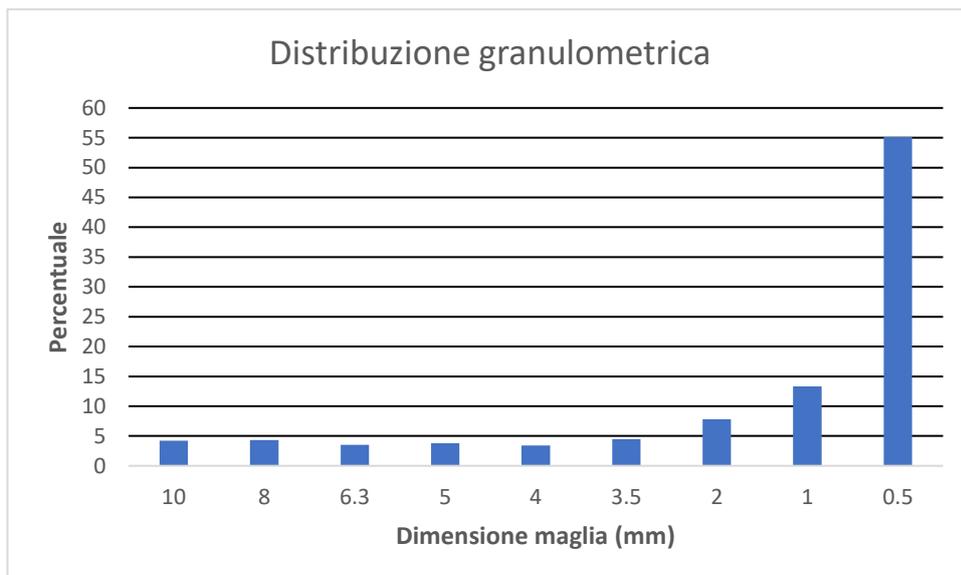


FIGURA 18: DISTRIBUZIONE DELLE FRAZIONI GRANULOMETRICHE DOPO AVER SETACCIATO IL CAMPIONE. SI EVIDENZIA COME LA FRAZIONE INFERIORE A 1 MM COMPONGA METÀ DEL MATERIALE.

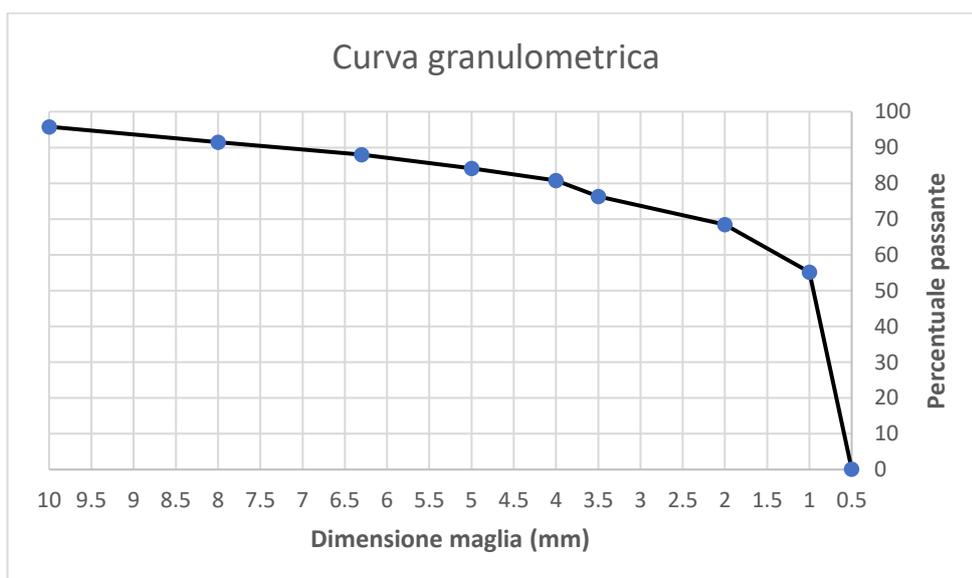


FIGURA 19: CURVA GRANULOMETRICA DEL CAMPIONE OTTENUTA CON LE VARIE PERCENTUALI DELLE FRAZIONI PASSANTI.

6.2.1 CAMPIONE DI RESIDUO CATRAMOSO

I residui catramosi prelevati dall'area Hot-Spot, costituenti il campione di circa 6 kg, presentavano una granulometria molto eterogenea, comprendendo sia materiale fine di pochi millimetri, sia grossi ciottoli. Per questo motivo si è proceduto alla loro macinazione tramite apposito macinatore meccanico. Il campione si presenta dunque come una fine polvere

composta da materiale di granulometria inferiore al millimetro. Prima di procedere alla miscelazione del campione di terreno con il campione di residui catramosi, un'aliquota di quest'ultimo (200 grammi) è stata sottoposta a caratterizzazione chimica presso Chemi-lab S.r.l. per comprendere in dettaglio la sua composizione. Gli analiti sono stati scelti sulla base dei classici residui di processo derivanti dalla distillazione/gassificazione del carbone e in base alle loro caratteristiche chimico-fisiche. I due contaminanti prioritari sono il naftalene per la sua relativamente alta volatilità e il benzo(a)pirene poiché è classificato come agente cancerogeno (Gruppo 1 secondo la classificazione IARC).

I valori più elevati (tabella 8) si registrano per Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(g,h,i)perilene, Pirene, naftalene, fluorene e fenantrene. Questo risulta essere in linea con le attività che venivano svolte nel sito. Sulla base dei risultati forniti è stato scelto di formare tre sub-campioni con differente tenore di contaminanti organici (basso, medio, elevato).

TABELLA 5: RISULTATI DELLE ANALISI DEI RESIDUI CATRAMOSI. I VALORI EVIDENZIATI IN GRASSETTO RISULTANO ELEVATI.

Analita	Unità di misura	Detection Limit	Valore	Incertezza	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna A)	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna B)
AROMATICI						
Benzene	mg/kg s.s	0,1	0,29	0,11	0,1	2
AROMATICI POLICICLICI						
Benzo(a)antracene	mg/kg s.s	0,1	320	120	0,5	10
Benzo(a)pirene	mg/kg s.s	0,1	239	87	0,1	10
Benzo(g,h,i)perilene	mg/kg s.s	0,1	124	45	0,1	10
Dibenzo(a,i)pirene	mg/kg s.s	0,1	0,84	0,54	0,1	10
Dibenzo(a,h)pirene	mg/kg s.s	0,1	0,88	0,56	0,1	10
Pirene	mg/kg s.s	0,1	819	300	5	50
IDROCARBURI						
Idrocarburi C<12	mg/kg s.s	10	36	12	10	250
NON PRESENTI NEL DECRETO 152/06						
Naftalene	mg/kg s.s	0,1	48	17		
Fluorene	mg/kg s.s	0,1	107	39		
Fenantrene	mg/kg s.s	0,1	752	270		

6.3 FORMAZIONE DEI CAMPIONI ARTIFICIALI

Il campione di terreno prelevato nell'area attorno all'Hot-spot, dopo essere stato preparato come riportato nei paragrafi precedenti, è stato suddiviso in tre aliquote di 10 kg ciascuna.

La prima aliquota rappresenta un campione medio della sezione Est del sito di bonifica. Il progetto operativo di bonifica non prevede il trattamento mediante tecnologia HPSS dell'area Hot-Spot del sito, a causa delle elevate concentrazioni degli inquinanti organici presenti. La seconda aliquota è composta da 9.5 kg di terreno al quale sono stati aggiunti 500 g di fasi catramose. La matrice così formata può essere ritenuta il "worst case scenario" del sito. L'ultima aliquota è stata formata addizionando a 8 kg di terreno 2 kg di residui catramosi. Quest'ultimo caso non potrà essere ovviamente riscontrabile in cantiere, tuttavia, è stato creato e sottoposto alle valutazioni sperimentali al fine di comprendere se tali elevate concentrazioni di contaminanti organici compromettano la corretta reticolazione del cemento. Ciascuna aliquota è stata accuratamente miscelata al fine di ottenere una matrice omogenea. I tre campioni formati hanno un contenuto di organici rispettivamente medio-basso per la prima aliquota, elevato per la seconda aliquota e molto elevato per l'ultima aliquota.

La tabella 9 riassume le informazioni delle tre matrici.

TABELLA 6: FORMAZIONE DELLE TRE ALIQUOTE CON DIFFERENTI CONCENTRAZIONI DI CONTAMINANTI ORGANICI

	Terreno 1	Terreno 2	Terreno 3
Kg terreno	10	9,5	8
Kg residui catramosi	0	0,5	2

Sono stati posti a caratterizzazione chimica i due campioni denominati "Terreno 2" e "Terreno 3" per quanto riguarda i contaminanti organici, con i risultati visibili nell'immagine 36. Le risultanze del "Terreno 2" e del "Terreno 3" sono state messe a confronto con i dati relativi ai campioni derivanti dal piano di caratterizzazione del sito al fine di comprendere se risultano (rispetto ai campioni reali) casi veramente di elevata concentrazione; tale termine di paragone è stato denominato semplicemente "Terreno del sito". Viceversa il Terreno 1 non è stato sottoposto ad analisi poiché non è stato miscelato con i residui catramosi ed è rappresentativo dell'area Hot-Spot del sito. La tabella 10 riporta quindi la media, il minimo, il massimo e la

deviazione standard degli analiti selezionati estratti da un dataset di quaranta campionamenti effettuati sul sito durante la fase di caratterizzazione che si è chiamato “Terreno del sito”.

I risultati indicano che il campione “Terreno 3” ha delle concentrazioni di inquinanti organici circa tre volte più elevati del campione “Terreno 2”, per lo più rappresentati da fenantrene, benzo(a)pirene, benzo(a)antracene e pirene. Quest’ultimo, ad esempio, presenta un valore di 360 mg/kg s.s., oltre sette volte superiore al limite di colonna B del D.lgs. 152/06. (50 mg/kg s.s.); il benzo(a)pirene ha un valore pari a 169 mg/kg s.s. contro i 10 mg/kg s.s. del D.lgs. 152/06 di colonna B. Anche il benzo(a)antracene e il benzo(g,h,i)perilene hanno concentrazioni (rispettivamente di 206 mg/kg s.s. e 82 mg/kg s.s.) di gran lunga superiori ai limiti del D.lgs. 152/06 di colonna B, che per entrambi i composti è di 10 mg/kg s.s.

Il “Terreno del sito” ha concentrazioni medie significativamente inferiori per tutti gli analiti rispetto agli altri due campioni. Pertanto è da sottolineare come i due campioni creati ad hoc (terreno 2 e terreno 3) abbiano concentrazioni che non potranno riscontrarsi nel terreno oggetto di bonifica degli ex-gasometri.

TABELLA 7: CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL “TERRENO DEL SITO”. È STATA CALCOLATA LA MEDIA, IL MASSIMO, IL MINIMO E LA DEVIAZIONE STANDARD A PARTIRE DA 40 CAMPIONI REALIZZATI DURANTE LA FASE DI CARATTERIZZAZIONE DEL SITO DI BONIFICA.

Analiti	Media (mg/Kg s.s)	Massimo (mg/Kg s.s)	Minimo (mg/Kg s.s)	Deviazione Standard (mg/Kg s.s)	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna A)	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna B)
Naftalene	7.75	79.2	0.001	18.89	-	-
Fluorene	0.63	4.1	0.001	1.11	-	-
Fenantrene	8.87	75.8	0.001	14.92	-	-
Pirene	21.66	223	0.005	38.42	5	50
Benzo(a)antracene	13.16	142	0.005	27.03	0.5	10
Benzo(a)pirene	24.11	165	0.1	39.20	0.1	10
Benzo(g,h,i)perilene	10.04	115	0.005	22.98	0.1	10

TABELLA 8: RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL CAMPIONE "TERRENO 2"

Analiti	Unità misura	Detection Limit	Valore	Incertezza	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna A)	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna B)
Benzo(a)antracene	mg/Kg s.s.	0.1	64	23	0.5	10
Benzo(a)pirene	mg/Kg s.s.	0.1	55	20	0.1	10
Benzo(g,h,i)perilene	mg/Kg s.s.	0.1	31	11	0.1	10
Pirene	mg/Kg s.s.	0.1	101	37	5	50
Naftalene	mg/Kg s.s.	0.1	6.5	2.9		
Fluorene	mg/Kg s.s.	0.1	<0.1			
Fenantrene	mg/Kg s.s.	0.1	58	21		

TABELLA 9: RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL CAMPIONE "TERRENO 3"

Analiti	Unità misura	Detection Limit	Valore	Incertezza	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna A)	Limiti D.Lgs. 152/06 (colonna B)
Benzo(a)antracene	mg/Kg s.s.	0.1	206	75	0.5	10
Benzo(a)pirene	mg/Kg s.s.	0.1	169	61	0.1	10
Benzo(g,h,i)perilene	mg/Kg s.s.	0.1	82	30	0.1	10
Pirene	mg/Kg s.s.	0.1	366	130	5	50
Naftalene	mg/Kg s.s.	0.1	21.3	7.7		
Fluorene	mg/Kg s.s.	0.1	29	11		
Fenantrene	mg/Kg s.s.	0.1	247	90		

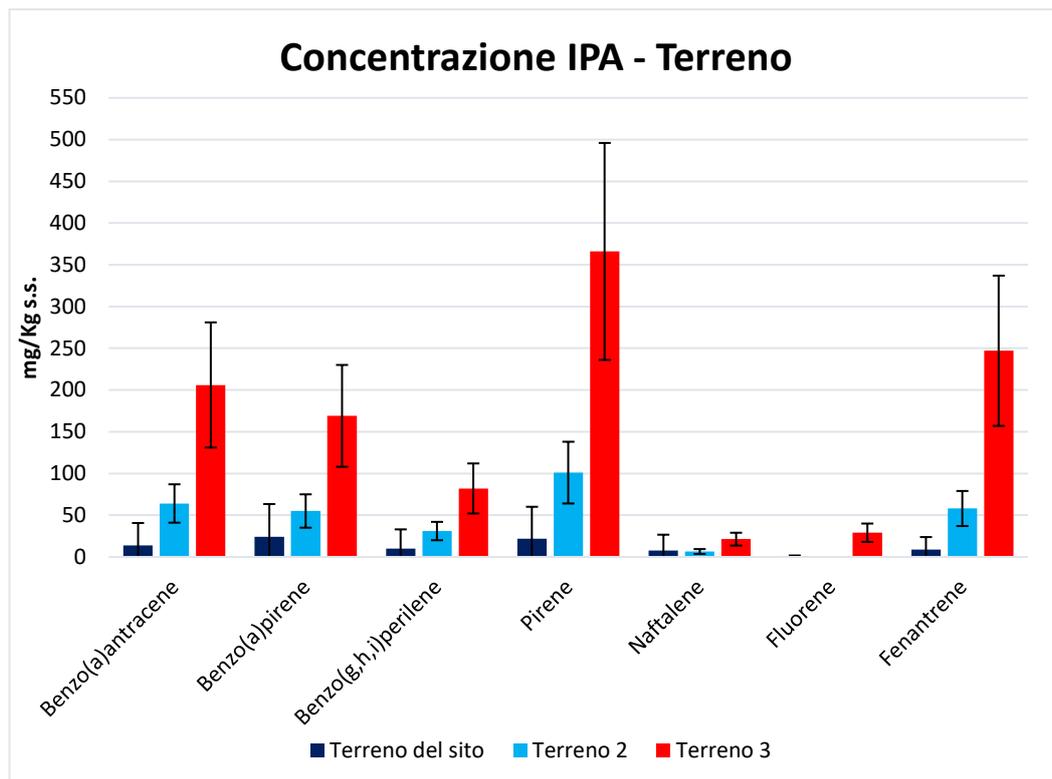


FIGURA 20: RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DEI RISULTATI CONTENUTI IN TABELLA 10, 11 E 12 (IL VALORE UTILIZZATO PER IL CAMPIONE “TERRENO DEL SITO” È LA MEDIA DEI 40 CAMPIONAMENTI).

6.4 PREPARAZIONE GRANULATO HPSS

I tre campioni costituiti sono stati trattati con la tecnologia HPSS presso il laboratorio TEV, dove è presente un piatto granulatore analogo a quello utilizzato in cantiere ma di dimensioni inferiori. Ogni campione è stato sottoposto a granulazione tramite due differenti ricette: il cemento addizionato nella prima ricetta è pari al 25%, mentre nella seconda è pari al 10%. Il cemento utilizzato, fornito da MAPEI, è il tipo III/B, classe di resistenza a compressione 42,5 N a basso calore di idratazione (*low heat*, LH) e resistente ai solfati (SR). Gli additivi utilizzati per tutte le ricette (pari al 4% del peso del cemento) sono il Mapeplast ECO1/B, che consente di ridurre il rapporto acqua/cemento per ottenere delle prestazioni meccaniche migliori, e il Mapeplast ECO1/A, additivo idrofobizzante che contribuisce alla riduzione del rilascio ed ingresso di sostanze aggressive per il cemento.

Dal "Terreno 1" sono stati prelevati 3 kg di materiale a cui è stato aggiunto 1 kg di cemento (25% rispetto al terreno). La completa miscelazione dei due materiali è avvenuta in un miscelatore automatico. Sono stati dunque aggiunti i due additivi, al 4% calcolato rispetto alla quantità di cemento, e una quantità nota di acqua per favorire la corretta omogeneizzazione dell'impasto. L'impasto prodotto è stato dunque trasferito nel piatto granulatore, dove il materiale è stato trasformato in granuli. Nella fase di granulazione è stata aggiunta ulteriore acqua, in quantità nota, per favorire il processo. Il tempo di residenza nel piatto granulatore è stato circa di dieci minuti, al termine dei quali i granuli (campione Gr. 1-25%) sono stati riposti in un sacco di polietilene. Questa operazione è stata ripetuta con altri 3 kg di terreno prelevati dallo stesso campione (Terreno 1) tuttavia con una quantità di cemento inferiore (10%, campione Gr.1-10%).

Le medesime operazioni sono state ripetute prelevando il terreno dai campioni "Terreno 2 e "Terreno 3", andando a costituire altri 4 campioni (campione Gr. 2-25%, campione Gr. 2-10%, campione Gr. 3-25%, campione Gr. 3-10%). I granuli così ottenuti, tuttavia, non sono stati posti in semplici sacchi di polietilene, ma in sacchi sigillati a tenuta stagna poiché nelle successive analisi, una volta maturati i granuli, l'aria in essi contenuta è stata campionata per rilevare eventuali emissioni di organici all'esterno del prodotto granulato. Di seguito la tabella 13 riporta la ricetta utilizzata per ognuno dei 6 campioni formati.

TABELLA 10: RICETTA UTILIZZATA PER LA FORMAZIONE DI CIASCUN CAMPIONE. LA QUANTITÀ D'ACQUA È VARIABILE POICHÉ DIPENDE DA COME PROCEDE IL PROCESSO DI GRANULAZIONE

	Campione Gr. 1-25%	Campione Gr. 1-10%	Campione Gr. 2-25%	Campione Gr. 2-10%	Campione Gr. 3-25%	Campione Gr. 3-10%
Tipo Terreno	Terreno 1	Terreno 1	Terreno 2	Terreno 2	Terreno 3	Terreno 3
Residui catramosi	0%	0%	5%	5%	20%	20%
Terreno (g)	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Cemento (g)	1000 (25%)	333 (10%)	1000 (25%)	333 (10%)	1000 (25%)	333 (10%)
Additivi (4%, g)	40	13	40	13	40	13

Acqua totale	395,5	253,8	370,9	296,5	390,65	262,5
(miscelazione e granulazione, g)						

Le reazioni di idratazione del cemento sono reazioni esotermiche. Al fine di determinare l'aumento termico del prodotto è stato generato dell'altro granulato, costituito da 1 kg di terreno prelevato dal Terreno 1, a cui è stato aggiunto il 25% di cemento (333 g), il 4% di additivi (13 g) e una quantità d'acqua per il confezionamento dell'impasto e la granulazione pari a 134,6 g. Una volta ottenuti i granuli, sono stati riposti in un sacco in polietilene insieme ad una sonda di temperatura (incertezza dichiarata $\pm 0,3$ °C) che raccoglie le misurazioni ogni minuto. I dati sono stati registrati per una settimana. L'andamento della temperatura permette di prendere in considerazione la possibilità che i contaminanti organici con un'alta tensione di vapore possano essere dispersi durante il tempo di maturazione del granulato.

La temperatura dell'ambiente in cui è avvenuta la prova è di 10 °C. In figura 37 si evince come nei primi dieci giorni di maturazione del granulato vi sia stato un leggero aumento della temperatura del materiale (+4,9 °C valore massimo). Successivamente, la temperatura è calata riportandosi ad un valore pari a quella ambientale (10 °C). Alla luce delle temperature registrate, non risulta essere possibile il verificarsi di fenomeni di volatilizzazione di composti organici per il calore sviluppato dalla maturazione del granulato.

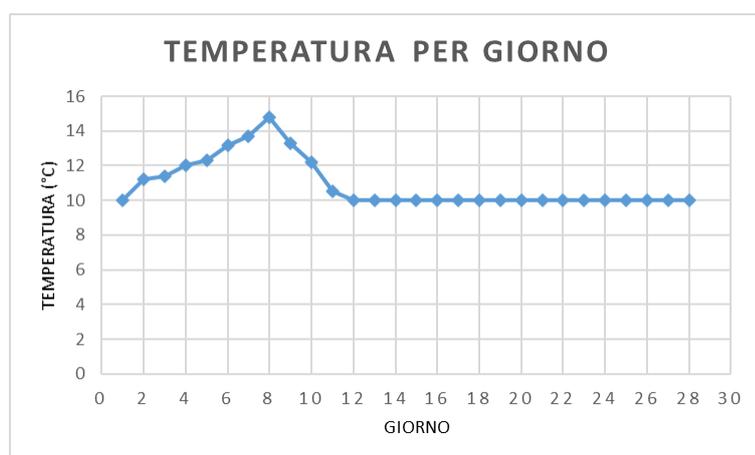


FIGURA 21: ANDAMENTO DELLA TEMPERATURA LUNGO I 28 GIORNI DI MATURAZIONE DEL GRANULATO.

6.5 CAMPIONAMENTO DELL'ARIA E CONTENUTO TOTALE DEI GRANULI

La maturazione dei quattro campioni di granulato è durata 28 giorni, durante i quali si è avuta l'accortezza, una volta a settimana, di smuovere i sacchi nei quali erano contenuti per evitare la formazione di blocchi. I sacchi contenenti il granulato sono in polietilene a tenuta stagna, predisposti tramite una valvola al prelievo dell'aria, aventi dimensioni utili di 100 x 80 cm ed un volume pari a 100 litri.

Durante la fase di maturazione, sono stati eseguiti dei cicli di caldo-freddo nei quali la temperatura è stata portata da circa 10 °C a 40°C e mantenuta per 15 minuti per quattro volte. Al termine di ogni ciclo è stato lasciato al campione il tempo di raffreddarsi e tornare a 10 °C, per poi iniziare un nuovo ciclo. Lo scopo è quello di simulare un test di invecchiamento accelerato derivante dall'esposizione solare, anche se nel caso specifico il granulato è posto all'interno di una messa in sicurezza sotto il suolo e pertanto non verrà sottoposto a tali temperature. Terminata la maturazione, i sacchi sono stati trasportati presso un laboratorio terzo (Chemilab srl) per eseguire il campionamento dell'aria contenuta al loro interno tramite metodo NIOSH 5506:1998. Questa procedura è finalizzata al rilevamento di eventuali emissioni gassose dei contaminanti organici presenti all'interno del granulato, per verificare l'efficacia di contenimento e immobilizzazione nella matrice cementizia. Per ragioni economiche, il campionamento dell'aria è stato eseguito solo per il campione Gr. 2-10% e Gr. 3-10%, in modo tale da ottenere dei dati per entrambe le concentrazioni di contaminanti organici (medio e alto), mantenendo tuttavia uguale il contenuto di cemento (10%) in via cautelativa e per agevolare il confronto. Gli analiti minimi da ricercare risultano: benzene, naftalene, benzo(a)pirene, dibenzo(a,i)pirene, benzo(a)antracene, fluorene, fenantrene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene e pirene

Il materiale utilizzato per il campionamento dell'aria comprende l'uso di un campionatore "MEGASYSTEM modello LIFE XP" e fiale in XAD2 (resina a scambio ionico, Amberlite™). La metodologia utilizzata prevede infatti l'utilizzo delle fiale adsorbenti per il campionamento attivo delle sostanze organiche stabili e ad alto peso molecolare come gli IPA. In questo modo è possibile concentrare gli inquinanti aerodispersi sulla fiala per raggiungere il limite di rivelabilità strumentale, per poi procedere alla loro determinazione quantitativa separando gli analiti dal substrato tramite desorbimento termico o tramite estrazione con un solvente

opportuno. Sono stati campionati 50 litri di aria per ciascun sacco; i risultati sono riportati nel capitolo successivo.

TABELLA 11: DATI CIRCA LA COSTITUZIONE DEI DUE CAMPIONI DI ARIA.

Campione risultante	Campione di provenienza	Litri di aria campionata
Aria Gr. 2-10%	Gr. 2-10%	50
Aria Gr. 3-10%	Gr. 3-10%	50

Una volta terminato il campionamento dell'aria, è stata prelevata un'aliquota di campione da ciascuno dei quattro sacchi, previa quartatura ed omogeneizzazione, per la determinazione del contenuto totale degli inquinanti organici (metodo CNR IRSA 25 Q64 VOL 3 1990). Per motivi legati al budget destinato alle analisi e in via cautelativa, è stato scelto di non eseguire il test del contenuto totale per i campioni "Gr. 1-10%" e "Gr. 1-25%" in quanto tali campioni derivano dal campione di terreno a minore tenore di contaminanti organici (terreno 1).

Il confronto dei risultati derivanti da questi due test consente di individuare gli analiti che non vengono trattenuti dalla matrice cementizia e si trasferiscono dai granuli all'aria.

6.6 TEST DI CESSIONE

Il test di lisciviazione mira a validare e testare l'efficacia del trattamento HPSS. Il test applicato riprende il riferimento normativo del test UNI 12457-2, includendo delle varianti necessarie per adattare la procedura al presente studio. Il liquido lisciviante utilizzato è acqua demineralizzata, aggiunta al campione solido nel rapporto di dieci litri per ogni chilogrammo di sostanza secca.

Per quanto riguarda il materiale utilizzato in laboratorio, questo comprende:

- Bilancia analitica (accuratezza: 0,01 g);
- Crogioli;
- Bottiglie in HDPE da 1 L;
- Acqua demineralizzata;
- Stufa a 105 °C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$);
- Agitatore rotativo;

- Filtro a membrana con diametro di 47 mm e con pori di grandezza di 0,45 µm;
- Pompa da vuoto per la filtrazione.

Per ragioni di costi è stato deciso di processare il granulato proveniente dal “terreno 2” e “3” (dunque il granulato 2 e 3 al 10% e 25% di cemento).

Sono stati pesati 50,00 grammi di ogni campione di granulato, posti successivamente in dei crogioli all’interno di una stufa a 105 °C per tre giorni. I quattro campioni sono stati dunque pesati nuovamente, per rilevare la perdita d’acqua dovuta all’evaporazione e calcolare l’acqua già presente nel campione.

$$Umidità (\%) = (1 - (Peso\ umido\ (g)/peso\ secco\ (g))) * 100$$

Nell’equazione soprastante il “peso umido” si riferisce al peso del campione prima di essere lasciato in stufa a 105 °C, mentre il “peso secco” si riferisce al peso del campione dopo essere trascorsi tre giorni dalla sua permanenza in stufa.

La tabella 15 evidenzia le variazioni di peso registrate.

TABELLA 12: VARIAZIONE DEL PESO DEI QUATTRO CAMPIONI DI GRANULATO DOPO ESSERE STATI POSTI TRE GIORNI IN STUFA A 105 °C.

Campione	Peso iniziale (g)	Peso finale (g)	Umidità (%)
Gr. 2-10%	50.99	42.36	16.92
Gr. 3-25%	52.34	44.32	15.32
Gr 3-10%	50.28	42.44	15.59
Gr. 3-25%	54.64	46.47	14.95

Affinché il test rispecchi maggiormente le condizioni di campo, il campione da sottoporre ad analisi non ha subito la macinazione ma è stato mantenuto nella stessa forma fisica in cui si prevede l’impiego. La macinazione del granulo inoltre comprometterebbe l’incapsulamento fisico dei contaminanti organici, portando a dei risultati non attendibili.

Sono stati posti 120 grammi di ciascun campione all’interno di ciascuna bottiglia in HDPE da 1 litro; è stata calcolata preventivamente la quantità di acqua distillata necessaria per raggiungere il rapporto solido: liquido di 1:10, tenendo conto del contenuto di acqua già presente nei quattro campioni.

$$Peso\ secco\ (g) = peso\ umido\ (g) * (1 - umidità)$$

$$Acqua\ (g) = (10 - umidità) * peso\ secco\ (g)$$

Le quattro bottiglie così ottenute sono state inserite nell'agitatore rotativo, impostato a dieci rotazioni per minuto (rpm) per un tempo totale di 24 ore.

Trascorse le 24 ore, le bottiglie sono state rimosse dall'agitatore rotativo e dopo aver lasciato decantare la sospensione per 15 minuti si è proceduto alla filtrazione. Per filtrare l'eluato è stata utilizzata una membrana filtrante di diametro pari a 47 mm e con pori di 0,45 µm, tramite un dispositivo di filtrazione sottovuoto. Al termine di ogni operazione di estrazione dell'eluato, la vetreria utilizzata è stata accuratamente sottoposta a lavaggio tramite acqua demineralizzata, per evitare la contaminazione dei campioni successivi. Sono stati dunque ottenuti quattro campioni di eluato da 1 L l'uno, posti in bottiglie in vetro da 1 L, corrispondenti ai quattro granulati di partenza. I campioni sono stati analizzati presso un laboratorio terzo (Chemilab srl). Gli analiti minimi richiesti sono: benzene, naftalene, benzo(a)pirene, dibenzo(a,i)pirene, benzo(a)antracene, fluorene, fenantrene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene, pirene e COD (Chemical Oxygen Demand).

TABELLA 13: FORMAZIONE DEI QUATTRO CAMPIONI DI ELUATO DERIVANTI CIASCUNO DAI CAMPIONI DI GRANULATO ED ACQUA DEMINERALIZZATA CALCOLATA IN BASE ALLA LORO PERCENTUALE DI UMIDITÀ.

Campione eluato	Campione granulato	Granulato umido (g)	Granulato secco (g)	Acqua demineralizzata (g)
E. 2-10%	Gr. 2-10%	122.50	101.77	1000.42
E. 2-25%	Gr. 2-25%	120.00	101.61	1000.56
E. 3-10%	Gr. 3-10%	120.40	101.63	1000.42
E. 3-25%	Gr. 3-25%	119.50	101.63	1001.12

6.7 TEST ACV

I campioni di granulato sono stati sottoposti infine al test ACV, un test di tipo meccanico che mira a fornire una misura relativa della resistenza di un materiale aggregato, quale il granulato, alla rottura tramite una compressione applicata gradualmente (MARKWICK & Shergold, 1945). Il valore prodotto è un indice numerico che esprime la resistenza dell'aggregato e solitamente

viene preso in considerazione per la costruzione di opere edilizie stradali. Più basso è il valore risultante, minore è la frazione che è stata frantumata durante il test e di conseguenza indica che il materiale è resistente.

La strumentazione utilizzata per il seguente test consiste in:

- Cilindro in acciaio di 76 mm di diametro e 50 mm di altezza equipaggiato con pistone e piastra basale;
- Un'asta in acciaio dall'estremità arrotondata;
- Bilancia con capacità massima di 5 kg (precisione ± 1 g);
- Setaccio con maglie di dimensioni pari a 12.5 mm, 10 mm, 2.36 mm;
- Macchina per prove di compressione capace di applicare un carico fino a 400 kN ad una velocità uniforme regolabile.

Le operazioni descritte di seguito sono state ripetute per ciascun campione di materiale granulato.

L'operazione preliminare consiste nella setacciatura del campione (secco), poiché deve essere scartata la frazione superiore ai 12.5 mm, mentre viene utilizzata quella trattenuta dal setaccio da 10 mm. Successivamente è stato riempito il cilindro in acciaio con il granulato inferiore ai 12.5 mm, determinando il peso del materiale (peso A) inserito. Con l'aiuto dell'asta in acciaio, il campione è stato delicatamente compattato al fine di disporlo in modo omogeneo e livellare la superficie. Questa operazione serve a garantire che, una volta posizionato il cilindro nella piastra basale, il pistone poggi orizzontalmente ed eviti che si inceppi nel cilindro durante la compressione. Una volta collocato il campione di prova tra le piastre della macchina per la compressione, è stata regolata la velocità in modo tale da raggiungere il carico totale (400 kN) in modo uniforme nell'arco di dieci minuti.

Una volta raggiunto il carico il campione è stato rimosso dal cilindro e setacciato tramite un setaccio con maglie da 2.36 mm. La frazione che non viene trattenuta è stata pesata, e costituisce il "Peso B". il risultato ottenuto viene espresso in percentuale come il rapporto tra il peso del campione fine e il suo peso totale iniziale:

$$\text{Aggregate crushing value} = \frac{\text{Peso B}}{\text{Peso A}} * 100$$

dove "Peso A" rappresenta il peso del campione inserito nel cilindro e "Peso B" rappresenta la frazione del campione che passa attraverso il setaccio da 2.36 mm dopo aver effettuato il test.

7. RISULTATI E DISCUSSIONE

7.1 CONTENUTO TOTALE DEI GRANULATI

I risultati dei quattro campioni di granulato sottoposti all'analisi del contenuto totale riportano dei valori in linea con i valori dei campioni di terreno da cui derivano. I campioni di granulato 2 hanno in linea generale delle concentrazioni di contaminanti organici inferiori rispetto ai campioni di granulato 3.

Tuttavia, i risultati mostrano delle significative differenze tra lo stesso gruppo di campioni al variare della quantità di cemento. I campioni che contengono il 25% di cemento mostrano infatti delle concentrazioni superiori ai campioni contenenti il 10% di cemento. La maggior quantità di cemento avrebbe dovuto causare un effetto di diluizione, con la conseguente formazione di granulato con concentrazioni inferiori rispetto al granulato con quantità di cemento inferiore. Questa tendenza è rilevata in ogni analita, pertanto è possibile prendere in considerazione un errore sistematico avvenuto durante la creazione dei campioni di granulato o nella fase di caratterizzazione chimica. Poiché è stata analizzata solo una ridotta aliquota per ciascun campione, un singolo granulo può risultare non rappresentativo del campione totale. Tuttavia questo non rappresenta una criticità dal momento che i campioni di riferimento sottoposti ai vari test sono i campioni di granulato e non i tre campioni di terreno. Pertanto, per la discussione dei risultati e il confronto si farà sempre riferimento al granulato di partenza. Dai risultati emerge che il pirene è l'analita presente in maggiore quantità (211 mg/Kg s.s. per il campione Gr. 3-25%); tutti i campioni, fatta eccezione per il campione "Gr. 2-10%" superano il limite dell'allegato 5, Parte IV, Tabella 1 colonna B del D.lgs 152/06.

Le concentrazioni più elevate si registrano successivamente per fenantrene, benzo(a)antracene, benzo(a)pirene e benzo(g,h,i)perilene. Questi ultimi tre riportano per tutti i campioni valori al di sopra dei valori limite dell'allegato 5, Parte IV, Tabella 1 colonna B del D.lgs. 152/06, ad esclusione del campione "Gr. 2-10%" per quanto riguarda il benzo(g,h,i)perilene. Il fluorene e il naftalene presentano invece delle concentrazioni relativamente inferiori, per le quali non sono disponibili valori limite.

TABELLA 14: RISULTATI DELL'ANALISI DEL CONTENUTO TOTALE DEI QUATTRO CAMPIONI DI GRANULATO. COME RIFERIMENTO SONO RIPORTATI ANCHE I LIMITI DEL D.LGS. 152/06 DI COLONNA A E B.

Analiti	Limiti D.Lgs 152/06 Col. A (mg/Kg s.s.)	Limiti D.Lgs. 152/06 Col. B (mg/Kg s.s.)	Gr. 2-10% (mg/Kg s.s.)	Gr. 2-25% (mg/Kg s.s.)	Gr. 3-10% (mg/ Kg s.s.)	Gr. 3-25% (mg/ Kg s.s.)
Benzo(a)antracene	0.5	10	12.2 (±4.4)	50 (±18)	20 (±7.3)	118 (±43)
Benzo(a)pirene	0.1	10	11.2 (±4.1)	44 (±16)	17.6 (±6.4)	96 (±35)
Benzo(g,h,i)perilene	0.1	10	8.3 (±3.1)	21.9(±7.9)	12.6 (4.6)	53 (±19)
Dibenzo(a,i)pirene	0.1	10	<0.1	NA	<0.1	NA
Dibenzo(a,h)pirene	0.1	10	<0.1	NA	<0.1	NA
Pirene	5	50	17.3 (±6.3)	83 (±30)	33 (±12)	211 (±77)
Naftalene	-	-	1.4 (±0.88)	5.6 (±2.7)	1.5 (±0.94)	13.3 (±4.8)
Fluorene	-	-	0.4 (±0.26)	3.1 (±1.8)	1.3 (±0.82)	15 (±5.4)
Fenantrene	-	-	7 (±2.9)	61 (±22)	21.3 (±7.7)	169 (±61)

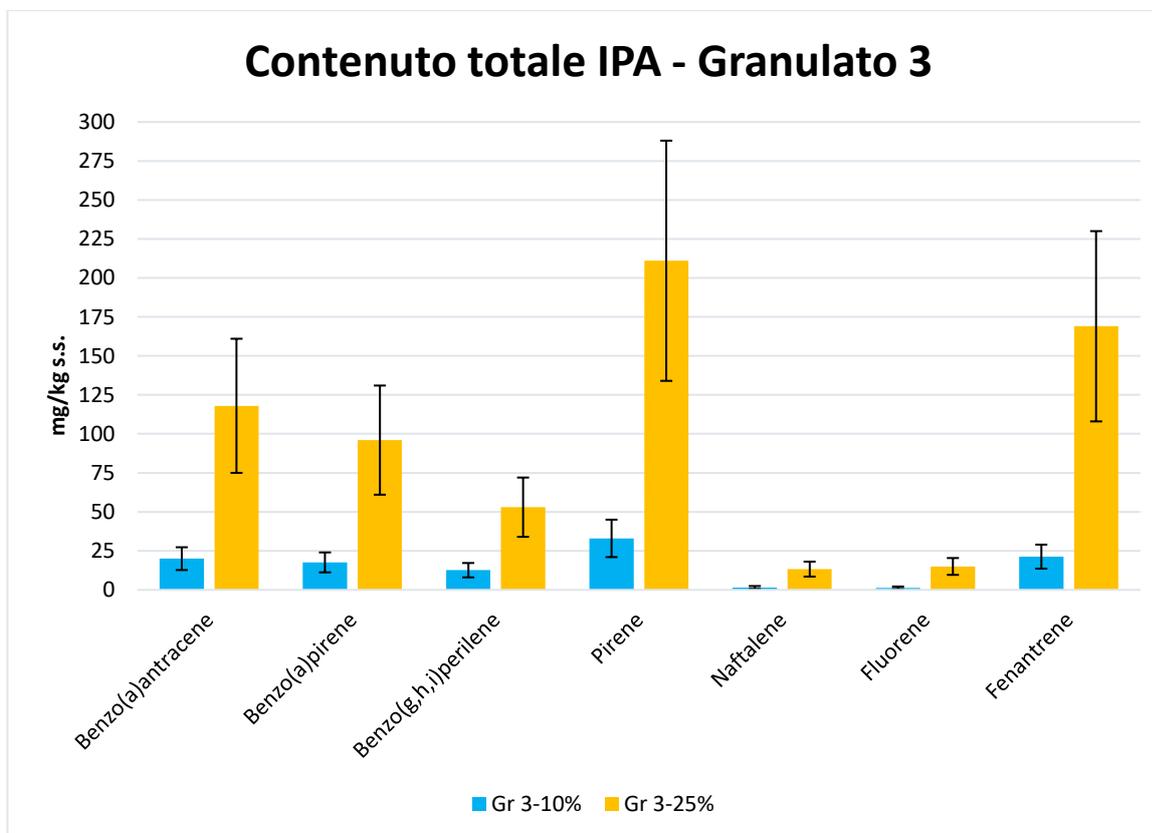
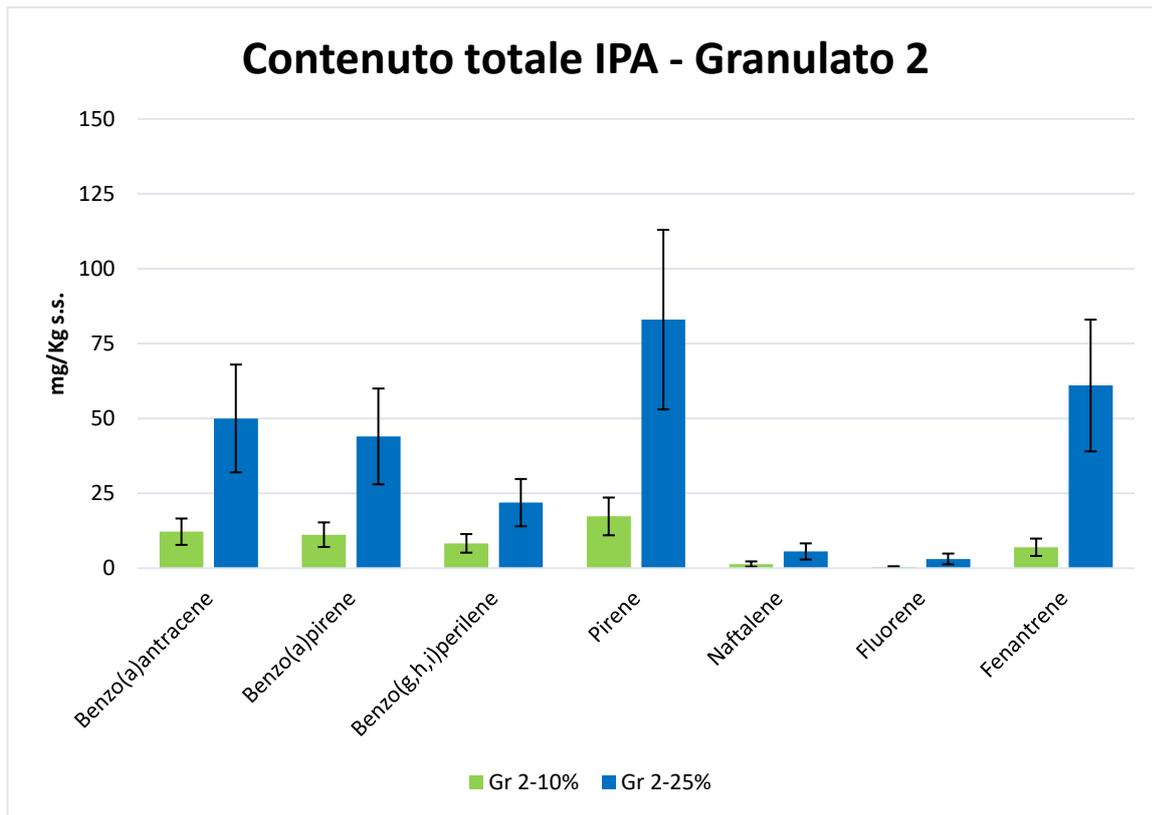


FIGURA 22: RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DEI RISULTATI DERIVANTI DAL CONTENUTO TOTALE DEI CAMPIONI DI GRANULATO 2 E 3. SONO RAPPRESENTATE ANCHE LE BARRE DI ERRORE.

Confrontando i risultati dei quattro campioni di granulato con i risultati ottenuti per le concentrazioni di IPA contenute nei tre tipi di terreno (figura 36) si può notare come anche nel granulato il pirene rimanga il composto più abbondante seguito dal benzo(a)antracene, mentre naftalene e fluorene presentino le concentrazioni inferiori.

A tal proposito è stata calcolata l'abbondanza relativa degli analiti sia per i due campioni di terreno che per i quattro campioni di granulato, con i risultati visibili nell'immagine 39. Come detto pocanzi, il pirene risulta il contaminante presente in concentrazione maggiore e la sua abbondanza relativa rimane invariata per tutti i campioni (circa il 30%). Il naftalene e il fluorene si confermano i due analiti presenti in concentrazioni e abbondanze inferiori per tutti i campioni (abbondanze relative inferiori al 3%). Le abbondanze relative si mantengono costanti anche per tutti gli altri analiti, con differenze relativamente più marcate per il fluorene e il fenantrene. Quest'ultimo presenta un valore minimo del 12.11% nel campione "Gr. 2-10%" e un massimo di 22.71% nel campione "Gr. 2-25%".

Questa evidenza, seppur non supportata da analisi più specifiche, può indurre a pensare che durante la creazione dei campioni di granulato non vi sia stata una perdita significativa di contaminanti organici, poiché le abbondanze relative degli analiti presenti nei campioni di terreno sono state mantenute anche nel granulato. È altresì evidente che questa classe di contaminanti, soprattutto per alcuni composti molto volatili come il naftalene, necessita di particolari precauzioni durante il loro maneggiamento per evitare perdite; le alte concentrazioni presenti in partenza, tuttavia, consentono di poter operare con accorgimenti minimi.

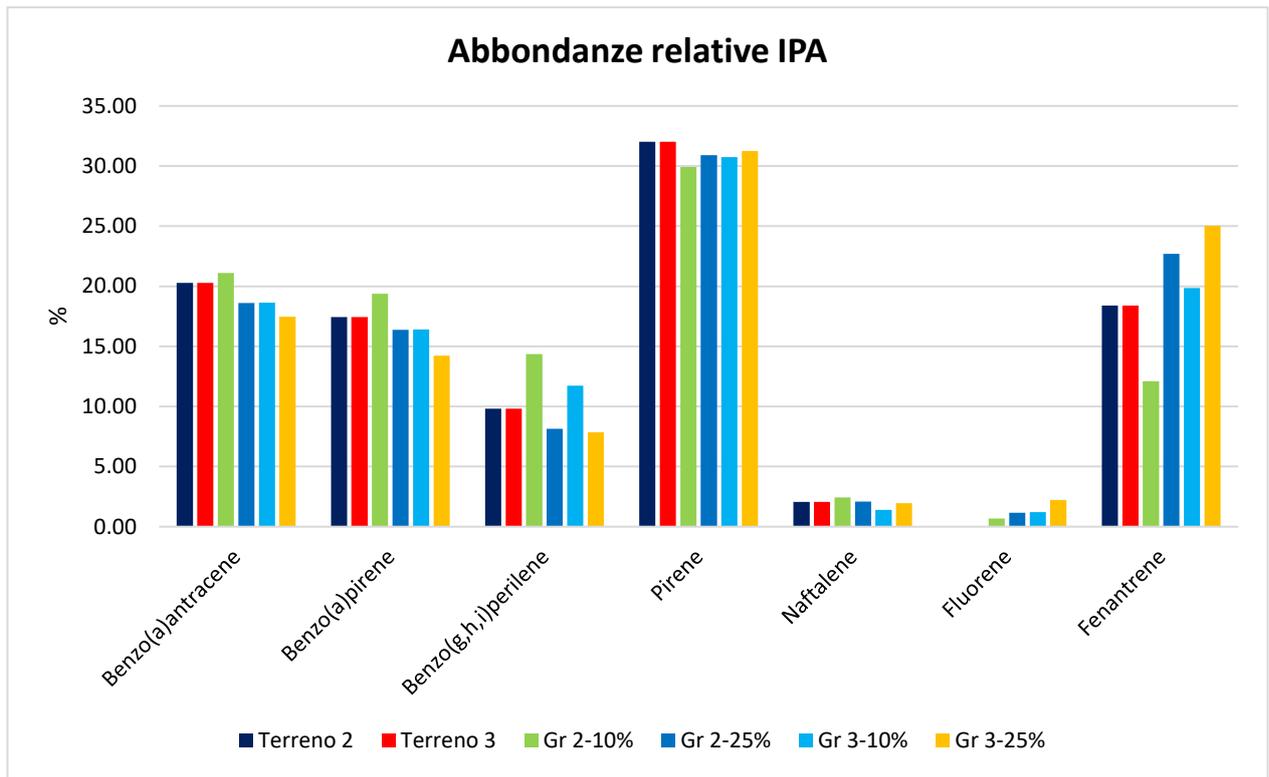


FIGURA 23: CONFRONTO TRA LE ABBONDANZE RELATIVE DEGLI ANALITI NEI DUE CAMPIONI DI TERRENO E DEI QUATTRO GRANULATI.

7.2 ANALISI DELL'ARIA

I risultati derivanti dall'analisi dell'aria contenuta nei sacchi dei campioni "Gr. 2-10%" e "Gr. 3-10%" sono riportati nelle tabelle seguenti.

Il campione "Aria Gr. 2-10%" mostra che per la quasi totalità di contaminanti organici non vi è una fuoriuscita significativa (unità di misura ng/mc), con valori che si attestano al di sotto del *detection limit*. Acenaftilene, fluorantene e fluorene presentano dei valori pari a 67 ng/mc, mentre il fenantrene presenta un valore leggermente più elevato, di 83 ng/mc. L'acenaftene e il pirene riportano i due valori più bassi, rispettivamente di 33 e 50 ng/mc. Per questo campione d'aria, l'antracene non è stato rilevato (valore inferiore al limite di rilevabilità strumentale).

È tuttavia interessante notare il valore del naftalene (3933 ng/mc), che risulta pertanto l'unico composto presente in una quantità significativa nella matrice aria. I dati relativi al naftalene sono stati riportati in modo distinto nella figura 41. Questo risultato, rispetto agli altri analiti, risulta essere in accordo con le caratteristiche chimico-fisiche dell'analita; possiede infatti un relativamente basso peso molecolare (128,17 g/mol) dovuto alla sua semplice conformazione (due anelli benzenici condensati, il più semplice tra gli IPA) e una relativamente alta pressione di vapore, ovvero la tendenza a passare dalla fase condensata a quella gassosa. In condizioni ambientali, la tensione di vapore degli IPA è piuttosto bassa, tuttavia il valore più elevato si trova proprio nel naftalene (0.085 mm Hg a 25°C). In aggiunta, i cicli di caldo-freddo (da 10 °C a 40°C) eseguiti prima del campionamento per simulare la naturale alternanza di irraggiamento solare che può verificarsi in campo, può aver favorito il passaggio del naftalene alla fase gassosa.

TABELLA 15: RISULTATI DERIVANTI DAL CAMPIONAMENTO DELL'AREA DEL CAMPIONE " GR. 2-10%".

Aria Gr. 2-10%			
IPA su fiala	Unità misura	Detection limit	Valore
Naftalene	ng/mc	17	3933
Acenaftilene	ng/mc	17	67
Acenaftene	ng/mc	17	33
Fluorene	ng/mc	17	67
Fenantrene	ng/mc	17	83
Antracene	ng/mc	17	<17
Fluorantene	ng/mc	17	67
Pirene	ng/mc	17	50

Benzo(a)antracene	ng/mc	17	<17
Crisene	ng/mc	17	<17
Benzo(b)fluorantene	ng/mc	17	<17
Benzo(j)fluorantene	ng/mc	17	<17
Benzo(k)fluorantene	ng/mc	17	<17
Benzo(e)pirene	ng/mc	17	<17
Benzo(a)pirene	ng/mc	17	<17
Perilene	ng/mc	17	<17
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	ng/mc	17	<17
Dibenzo(a,h)antracene	ng/mc	17	<17
Benzo(g,h,i)perilene	ng/mc	17	<17
Dibenzo(a,l)pirene	ng/mc	17	<17
Dibenzo(a,e)pirene	ng/mc	17	<17
Dibenzo(a,i)pirene	ng/mc	17	<17
Dibenzo(a,h)pirene	ng/mc	17	<17

Per quanto riguarda il campione di aria derivante dal campione "Gr. 3-10%", i risultati mostrano delle concentrazioni paragonabili a quelle del campione precedente. L'acenaftilene e il fluorene hanno delle concentrazioni pari a 67 ng/mc, uguali a quelle rilevate nel campione precedente. Anche l'acenaftene risulta avere un valore di 67 ng/mc, superiore ai 33 ng/mc rilevati precedentemente. Il fluorene risulta avere un valore di 133 ng/mc, quasi il doppio del risultato ottenuto con l'altro campione. Il fenantrene così come il pirene ha un valore al di sotto del limite di rilevabilità, sebbene nel precedente campione, meno concentrato, sia stato rilevato. Al contrario, l'antracene che prima non era presente, ora presenta un valore pari a 89 ng/mc. Anche in questo caso il naftalene è il contaminante organico che presenta la più alta concentrazione, pari a 6444 ng/mc, dovuta alle sue proprietà chimico-fisiche sopracitate.

TABELLA 16:RISULTATI DERIVANTI DAL CAMPIONAMENTO DELL'AREA DEL CAMPIONE " GR. 3-10%".

Aria Gr. 3-10%			
IPA su fiala	Unità misura	Detection limit	Valore
Naftalene	ng/mc	22	6444
Acenaftilene	ng/mc	22	67
Acenaftene	ng/mc	22	67
Fluorene	ng/mc	22	133
Fenantrene	ng/mc	22	<22
Antracene	ng/mc	22	89
Fluorantene	ng/mc	22	67
Pirene	ng/mc	22	<22

Benzo(a)antracene	ng/mc	22	<22
Crisene	ng/mc	22	<22
Benzo(b)fluorantene	ng/mc	22	<22
Benzo(j)fluorantene	ng/mc	22	<22
Benzo(k)fluorantene	ng/mc	22	<22
Benzo(e)pirene	ng/mc	22	<22
Benzo(a)pirene	ng/mc	22	<22
Perilene	ng/mc	22	<22
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	ng/mc	22	<22
Dibenzo(a,h)antracene	ng/mc	22	<22
Benzo(g,h,i)perilene	ng/mc	22	<22
Dibenzo(a,l)pirene	ng/mc	22	<22
Dibenzo(a,e)pirene	ng/mc	22	<22
Dibenzo(a,i)pirene	ng/mc	22	<22
Dibenzo(a,h)pirene	ng/mc	22	<22

Il confronto dei risultati dei due campioni è riportato in figura 40 e 41.

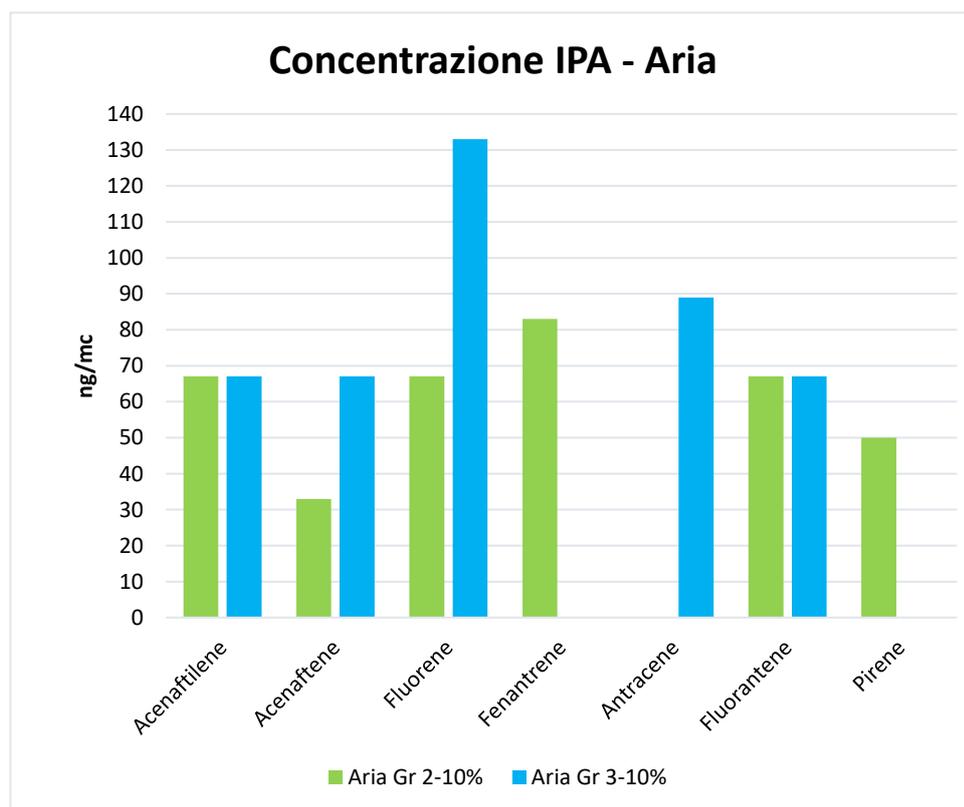


FIGURA 24: CONFRONTO DEI RISULTATI TRA I DUE CAMPIONI DI ARIA ANALIZZATI.

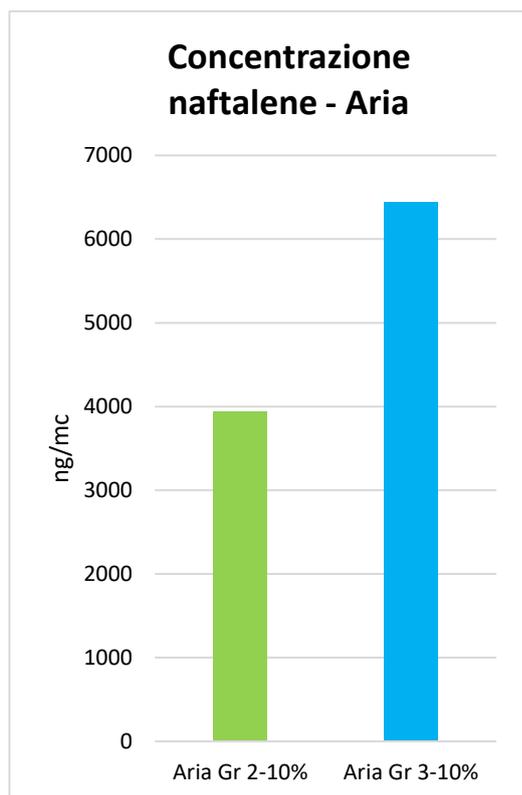


FIGURA 25: CONFRONTO TRA LE CONCENTRAZIONI DI NAFTALENE NEI DUE CAMPIONI DI ARIA.

Dal confronto tra i due campioni emerge che le concentrazioni di contaminanti organici presenti nell'aria risultano molto basse in entrambi i campioni. Il pirene e il fenantrene, che nei risultati derivanti dalle analisi del contenuto totale del granulato presentano le concentrazioni più elevate, riportano valori molto bassi per il campione d'aria derivante da "Gr. 2-10%" e sono al di sotto del limite di rilevabilità nel campione d'aria derivante da "Gr. 3-10%". Analogamente, il benzo(a)antracene e il benzo(a)pirene hanno valori elevati nel contenuto totale del granulato, ma risultano inferiori al limite di rilevabilità in entrambi i campioni di aria. Va ricordato che il benzo(a)pirene, uno tra i primi IPA per il quale si è accertata la cancerogenità, rappresenta l'intera classe di contaminanti IPA in aria, e nel D. Lgs 155/2010 ha un valore obiettivo calcolato su base annuale pari a 1.0 ng/mc.

Questi risultati possono essere interpretati utilizzando i pesi molecolari e la pressione di vapore di tali analiti. Ad esempio, il pirene e il benzo(a)antracene, presentano un peso molecolare pari rispettivamente a 202.25 g/mol e 228.3 g/mol rispetto ai 128.17 g/mol del naftalene. La pressione di vapore del pirene è pari a $4.5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg a 25 °C e per il benzo(a)antracene

2.1*10⁻⁷ mm Hg a 25 °C. Questi valori sono molto più bassi rispetto alla pressione del naftalene pari a 0.085 mm Hg a 25 °C.

TABELLA 17: CONFRONTO TRA PESO MOLECOLARE E PRESSIONE DI VAPORE PER ALCUNI ANALITI
([HTTPS://PUBCHEM.NCBI.NLM.NIH.GOV/](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/)).

Analiti	Peso molecolare	Pressione di vapore
Naftalene	128.17 g/mol	0.085 mm Hg a 25 °C
Fluorene	166.22 g/mol	6.0X10 ⁻⁴ mm Hg a 25 °C
Pirene	202.25 g/mol	4.5*10 ⁻⁶ mm Hg a 25 °C
Benzo(a)antracene	228.3 g/mol	2.1*10 ⁻⁷ mm Hg a 25 °C
Benzo(a)pirene	252.3 g/mol	5.49*10 ⁻⁹ mm Hg a 25 °C

Inversamente, il naftalene è uno degli analiti che riporta le concentrazioni inferiori all'interno del granulato (1.4 mg/kg s.s. per il campione "Gr.2-10%" e 1.5 mg/kg s.s. per il campione "Gr. 3-10%") mentre in aria risulta essere il composto presente in concentrazione di gran lunga più elevata. Tale evidenza è riscontrabile soprattutto nel campione derivante dal "Gr. 3-10%" poiché presenta una concentrazione maggiore di naftalene nel granulato rispetto al campione "Gr. 2-10%".

Entrambi i campioni di aria, tuttavia, derivano dai campioni di granulato in cui la quantità di cemento è rimasta invariata (10%) e non avendo a disposizione i risultati concernenti i campioni formati con una miscela del 25% di cemento non è possibile verificare in che modo la differente ricetta avrebbe potuto influenzare il trasferimento in aria degli analiti e in particolare del naftalene.

È da sottolineare inoltre come tali emissioni siano state contenute in un luogo confinato e ristretto. Non è pertanto possibile confrontare tali risultati, ad esempio, con i valori di esposizione a breve e lungo termine per i lavoratori, poiché i risultati ottenuti si riferiscono ad uno volume di aria circoscritto in cui non avviene il rimescolamento d'aria operato invece nei luoghi aperti. Di conseguenza, anche i risultati relativi al monitoraggio dell'aria previsto dal Progetto di Bonifica (riportati in Allegato 1) che si riferiscono all'aria *outdoor* non consentono di effettuare paragoni con i risultati di aria *indoor*. In tale contesto il naftalene aveva registrato una concentrazione pari a 469 ng/m³ per la stazione a monte e 649 ng/m³ per la stazione a valle.

7.3 TEST DI CESSIONE

La tabella 21 riporta i dati derivanti dal test di cessione eseguito per i quattro campioni di granulato. Per agevolare la comprensione dei risultati, sono stati riportati anche i valori della solubilità in acqua degli analiti in analisi (tabella 22).

Il benzo(a)antracene ha dei valori al di poco superiori del limite di rilevabilità strumentale per tutti e quattro i campioni, sebbene la concentrazione presente all'interno dei quattro granulati fosse elevata. Tutti i quattro campioni mostrano valori sono al di sotto della concentrazione soglia di contaminazione delle acque sotterranee (0.1 µg/L - D.Lgs. 152/2006 Allegato 5, Parte IV, Tabella 2).

In modo analogo, anche il benzo(a)pirene e il benzo(g,h,i)perilene hanno valori che risultano inferiori ai limiti di rilevabilità e di conseguenza i valori rispettano le CSC delle acque sotterranee (0.01 µg/L). La solubilità in acqua a 25°C di questi tre analiti è relativamente bassa se confrontata con quella di naftalene, fluorene e fenantrene (tabella 22). La bassa solubilità in acqua (Ma et al., 2018) unita all'efficacia della matrice cementizia nel trattenere all'interno dei granuli questi composti ha avuto come risultato una lisciviazione quasi assente.

Il pirene possiede una discreta solubilità in acqua in relazione alla classe di contaminanti a cui appartiene (0.135 mg/L a 25°C), tuttavia, sebbene sia l'analita con la concentrazione maggiore nei campioni di granulato, mostra una lisciviazione molto bassa. Il valore inferiore si registra per il campione "E. 3-10%" (0.108 µg/L) mentre quello più alto per il campione "E. 3-25%". Tutti i risultati ottenuti sono ampiamente al di sotto delle CSC delle acque sotterranee, il cui valore è pari a 50 µg/L.

Il fluorene ha una concentrazione nell'eluato che è simile nel campione "E. 2-10%" e "E. 2-25%" (1.59 e 1.63 µg/L rispettivamente) mentre il valore più alto si registra per il campione "E. 3-25%" (3.4 µg/L).

Il fenantrene ha una solubilità in acqua simile al fluorene (1.15 mg/L a 25 °C), tuttavia nei campioni di granulato le sue concentrazioni erano superiori a quelle del fluorene. Anche nei quattro campioni di eluato la sua concentrazione è superiore al fluorene; il valore più elevato si registra per il campione "E. 3-25%" pari a 10.6 µg/L.

Infine, il naftalene è il composto che tra quelli oggetto di studio presenta la solubilità in acqua maggiore (31 mg/L a 25°C). La sua concentrazione nei quattro campioni di granulato tuttavia

era molto bassa, ed anche nei quattro campioni di eluato è presente a concentrazioni relativamente basse. Il campione “E. 3-25%” è quello che ha la concentrazione maggiore di tale composto (4 µg/L).

TABELLA 18: RISULTATI DEL TEST DI CESSIONE DERIVANTE DAI QUATTRO CAMPIONI DI GRANULATO.

Analiti	E 2-10% (µg/L)	E 2-25% (µg/L)	E 3-10% (µg/L)	E 3-25% (µg/L)
Naftalene	2.8 (±1.1)	2.05 (±0.82)	1.2 (±0.48)	4 (±1.6)
Fluorene	1.59 (±0.57)	1.63 (±0.59)	0.139 (±0.05)	3.4 (±1.2)
Fenantrene	4.5 (±1.16)	5.2 (±1.9)	0.57 (±0.21)	10.6 (±3.8)
Pirene	0.35 (±0.13)	0.81 (±0.31)	0.108(±0.041)	1.57 (±0.59)
Benzo(a)Antracene	0.002 (±0.00072)	0.003 (±0.0011)	0.001 (±0.00036)	0.002 (±0.00072)
Benzo(a)Pirene	<0.001	0.001 (±0.00038)	<0.001	<0.001
Benzo(g,h,i)Perilene	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

TABELLA 19: VALORI DELLA SOLUBILITÀ IN ACQUA (MG/L) PER GLI ANALITI PRESI IN ESAME
([HTTPS://PUBCHEM.NCBI.NLM.NIH.GOV/](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/)).

Analiti	Solubilità in acqua a 25°C (mg/L)
Naftalene	31
Fluorene	1.69
Fenantrene	1.15
Pirene	0.135
Benzo(a)Antracene	9.4*10 ⁻³
Benzo(a)Pirene	1.62*10 ⁻³
Benzo(g,h,i)Perilene	2.6*10 ⁻⁴

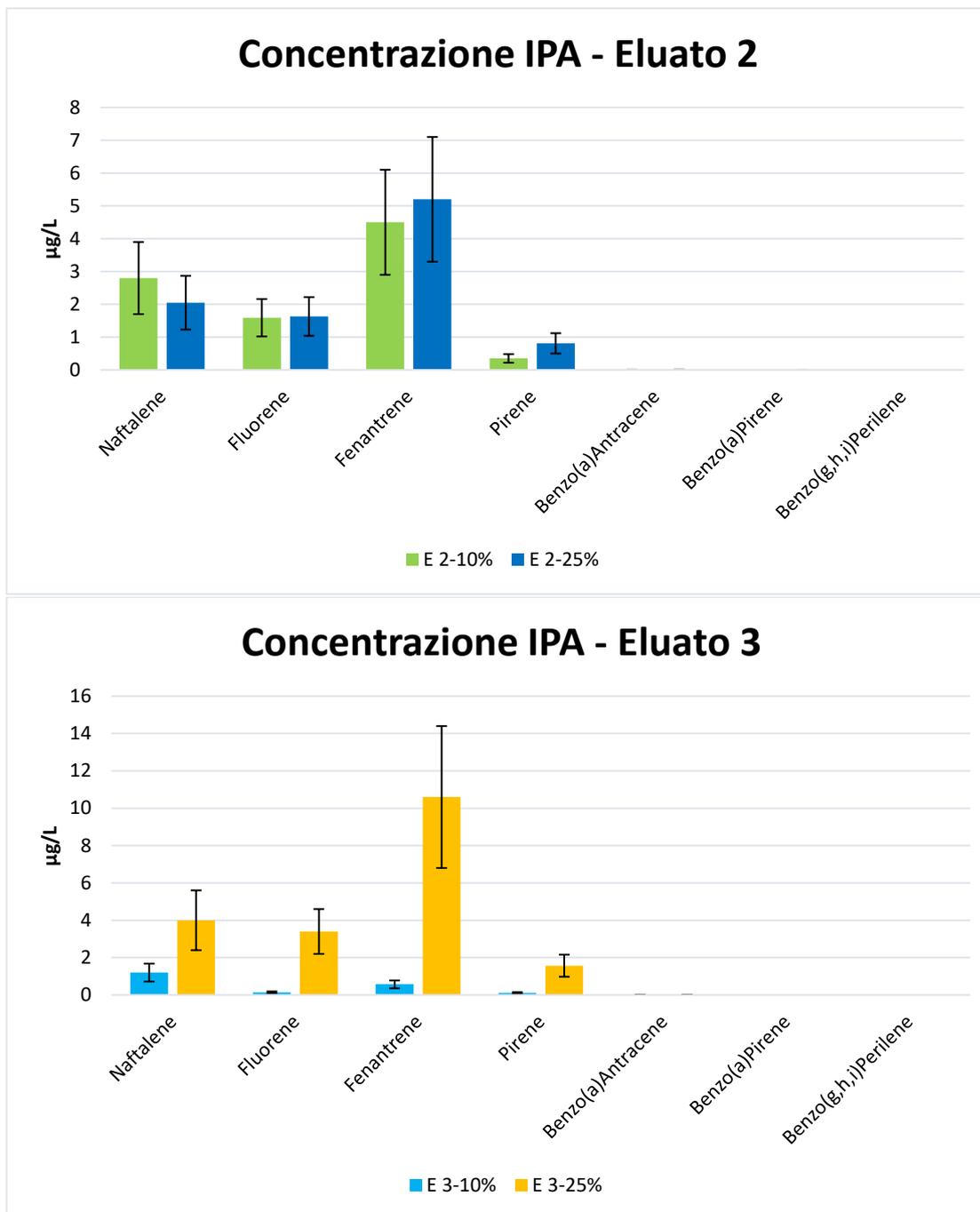


FIGURA 26: CONCENTRAZIONE DEGLI ANALITI NELL'ELUATO A SEGUITO DEL TEST DI LISCIVIAZIONE.

TABELLA 20: CONCENTRAZIONE SOGLIA DI CONTAMINAZIONE NELLE ACQUE SOTTERRANEE.

Composti	Limite acque sotterranee (µg/L) – Allegato Parte V - D. Lgs 152/2006 - Tabella 2
Naftalene	NA
Fluorene	NA
Fenantrene	NA
Pirene	50
Benzo(a)antracene	0.1
Benzo(a)pirene	0.01
Benzo(g,h,i)perilene	0.01

Come già detto in precedenza, il campione di granulato “Gr. 3-25%” risulta avere delle concentrazioni di contaminanti organici di gran lunga più elevate rispetto al campione “Gr. 3-10%” sebbene la maggior quantità di cemento avrebbe dovuto causare un effetto di diluizione. A tal proposito, per comprendere al meglio i risultati dei campioni di eluato sono state riportate le concentrazioni dei contaminanti presenti nell’eluato come percentuale di lisciviazione rispetto alle concentrazioni dei contaminanti presenti nel granulato. In questo modo è possibile operare una sorta di normalizzazione con la quale interpretare al meglio i valori. In figura 43 sono riportati i tre contaminanti organici che hanno mostrato la maggiore lisciviazione, ovvero naftalene, fluorene e fenantrene. Quest’ultimi mostrano che il campione “E. 2-10%” è quello che riporta la maggior percentuale di lisciviazione. Il naftalene e il fluorene nel campione “E. 2-25%” subiscono una riduzione della lisciviazione, probabilmente legata all’aumento della quantità di cemento utilizzato. Questo comportamento è infatti osservabile anche tra i due campioni “E. 3-10%” e “E. 3-25%”: la lisciviazione è maggiore nel campione derivante dal granulato con la quantità di cemento inferiore.

Il fenantrene mostra una lisciviazione maggiore nel campione “E. 2-10%”, mentre viene efficacemente ridotta ulteriormente nel campione “E. 2-25%” grazie alla maggiore quantità di cemento utilizzato. Negli altri due campioni la differente quantità di cemento sembra influenzare in minor misura la lisciviazione, che si mantiene quasi costante.

Sulla base dei risultati ottenuti, l'aumento della quantità di cemento utilizzato nella ricetta per la preparazione del granulato dal 10% al 25%, e di conseguenza anche degli additivi Mapeplast ECO1 che vengono addizionati in relazione alla quantità di cemento, risultano efficaci nel ridurre la lisciviazione dei composti organici presi in analisi.

TABELLA 21: PERCENTUALE DI LISCIVIAZIONE RISPETTO ALLE CONCENTRAZIONI DI PARTENZA PRESENTI NEI QUATTRO CAMPIONI DI GRANULATO.

Analiti	Lisciviazione %	Lisciviazione %	Lisciviazione %	Lisciviazione %
Benzo(a)antracene	0.000	0.000	0.000	0.000
Benzo(a)pirene	0.000	0.000	0.000	0.000
Benzo(g,h,i)perilene	0.000	0.000	0.000	0.000
Pirene	0.001	0.001	0.001	0.001
Naftalene	0.187	0.037	0.086	0.030
Fluorene	0.122	0.053	0.035	0.023
Fenantrene	0.021	0.009	0.008	0.006

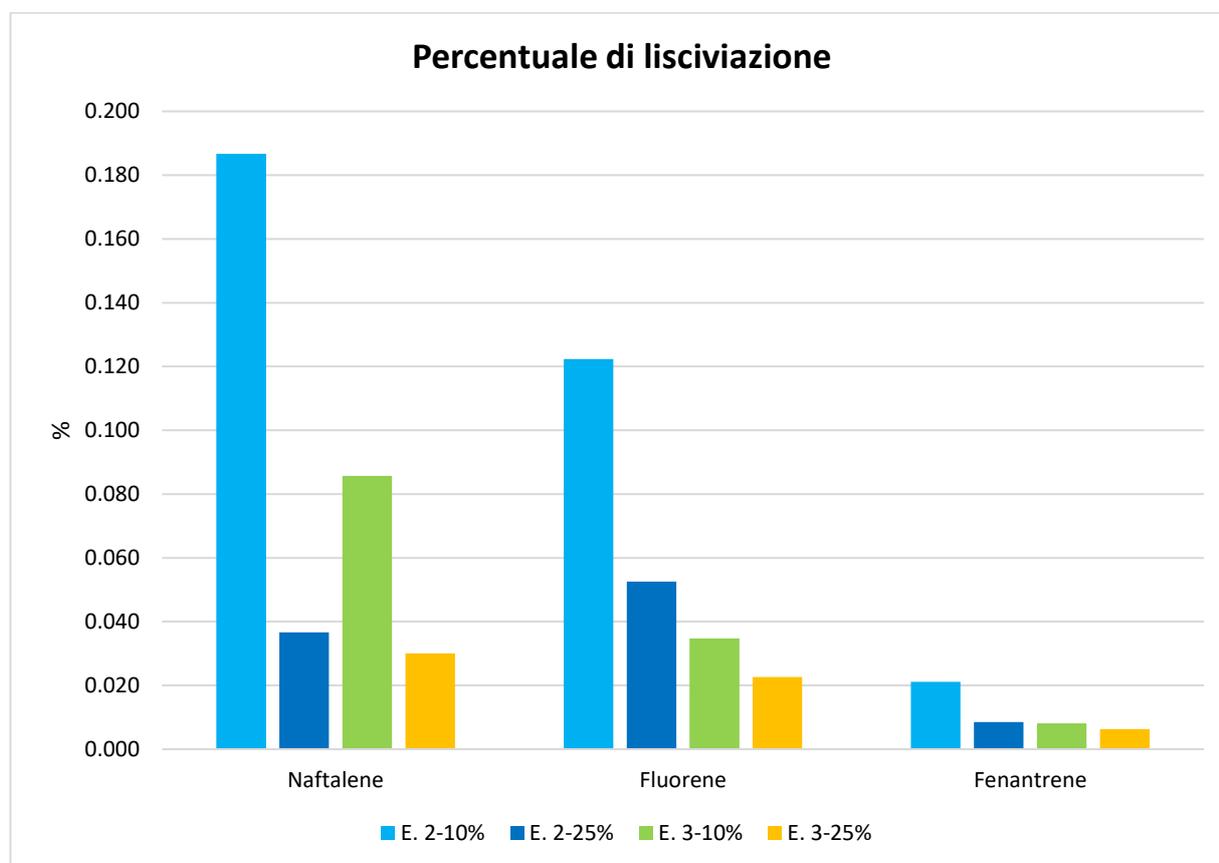


FIGURA 27: PERCENTUALE DI LISCIVIAZIONE DEI TRE CONTAMINANTI ORGANICI CON LE CONCENTRAZIONI PIÙ ELEVATE.

7.4 TEST ACV

I risultati del test ACV (tabella 25) permettono di indagare il corretto sviluppo della matrice cementizia, e dunque del completamento delle reazioni di idratazione del cemento. In questo test sono stati utilizzati anche i due campioni di granulato creato tramite il terreno 1. Il risultato del test ACV è espresso come percentuale del peso della frazione fine (materiale inferiore ai 2.36 mm) rispetto al peso iniziale del campione prima del test. Pertanto, più basso è il valore prodotto, maggiore è la resistenza del campione alla compressione e rottura. I due valori più bassi sono da ricondurre ai due campioni di granulato proveniente dal terreno 1, quindi con le più basse concentrazioni di contaminanti organici. Il campione "Gr. 1-10%" ha un valore ACV di 30.57%, mentre lo stesso campione creato con il 25% di cemento produce un valore più basso e dunque migliore (27.83%). Questi due risultati indicano che un aumento della quantità di cemento comporta un maggiore sviluppo della resistenza alla compressione e rottura del granulato.

I due campioni di granulato prodotti utilizzando il campione di terreno a medie concentrazioni di inquinanti organici (Terreno 2) producono dei valori più elevati rispetto ai due campioni precedenti, pertanto hanno delle caratteristiche fisiche peggiori. Il campione "Gr.2-10%" ha un valore ACV pari a 33.80%, mentre nel campione "Gr. 2-25%" il valore si abbassa leggermente a 33.37%, a causa dell'aumento di cemento.

I due campioni di granulato provenienti dal terreno contenente la maggior concentrazione di contaminanti organici (Terreno 3), tuttavia, sembrano non essere influenzati dalla diversa quantità di cemento. Infatti, il valore più elevato è ottenuto dal campione con la maggiore quantità di cemento (40.24%), mentre il campione "Gr. 3-10%" produce un valore leggermente inferiore (39.50%). In entrambi i casi, i valori relativamente elevati indicano che l'alta concentrazione di contaminanti organici crea delle interferenze nella matrice cementizia, probabilmente inibendo o rallentando parte delle reazioni di idratazione del cemento. All'aumentare delle concentrazioni di contaminanti organici presenti, l'aumento della quantità di cemento non corrisponde ad un aumento delle prestazioni fisiche del granulato.

TABELLA 22: RISULTATI DEL TEST ACV. SONO RIPORTATI I PESI PRIMA DEL TEST (A) E IL PESO DELLA FRAZIONE PASSANTE IL SETACCO DA 2.36 MM A SEGUITO DEL TEST (PESO B).

	Gr. 1-10%	Gr. 1-25%	Gr. 2-10%	Gr. 2-25%	Gr. 3-10%	Gr. 3-25%
Peso A (g)	272.85	292.35	248.85	239.00	255.20	291.50
Peso B (g)	83.40	81.35	84.10	79.75	100.80	117.30
ACV Value (%)	30.57	27.83	33.80	33.37	39.50	40.24

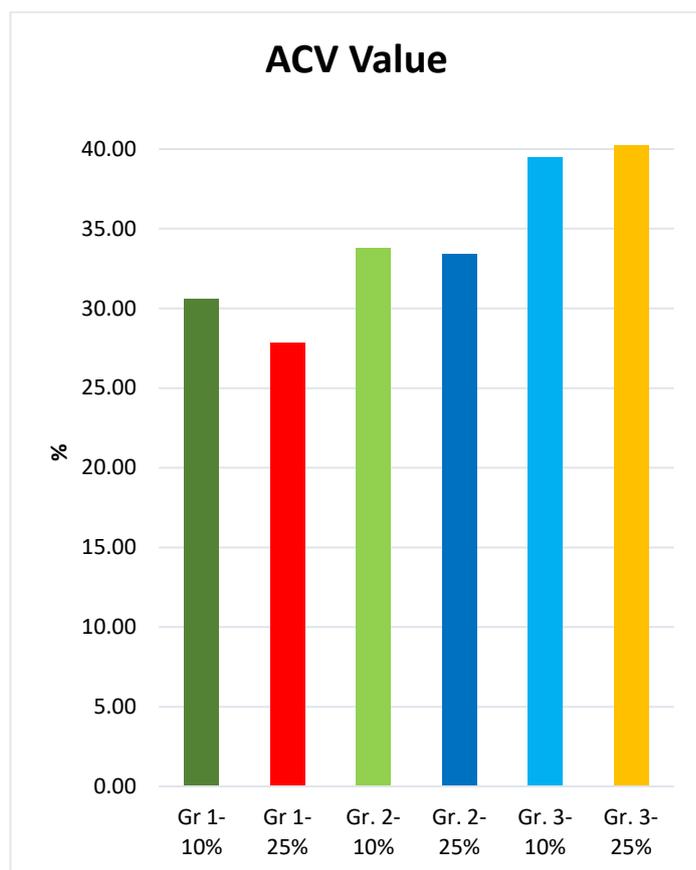


FIGURA 28: RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DEI RISULTATI DEL TEST DI ACV.

7.5 RIASSUNTO COMPORTAMENTO ANALITI NEI TEST

Il pirene è l'analita presente nella concentrazione maggiore nei campioni di granulato (fino a 211 mg/kg s.s. per il campione "Gr3.-25%). Nonostante ciò, a causa della sua bassa pressione di vapore, la sua concentrazione rilevata nel campionamento dell'aria risulta essere di 50 ng/mc per il campione "Aria Gr.2-10%" e al di sotto del limite di rilevabilità per il campione "Aria Gr. 3-10%.

Per quanto riguarda il test di cessione, il pirene possiede una discreta solubilità in acqua, tuttavia la sua lisciviazione è molto bassa, con un valore minimo per il campione "E. 3-10%" (0.108 µg/L).

Il fenantrene possiede una concentrazione massima rilevata nel campione di granulato "Gr. 3-25%" pari a 169 mg/Kg s.s.. L'analisi dell'aria ha rilevato l'analita nel campione in cui era presente a minore concentrazione ovvero "Gr. 2-10%" (83 ng/mc) mentre il suo valore non ha superato il limite di rilevabilità strumentale per il campione "Aria Gr. 3-10%".

Il test di cessione dimostra come nei campioni "E. 2" la differente quantità di cemento è efficace nel ridurre la lisciviazione, mentre per i due campioni "E. 3" un aumento della quantità di cemento causa una trascurabile diminuzione della lisciviazione.

Il benzo(a)antracene possiede delle concentrazioni nel granulato elevate (massimo 118 mg/Kg per il campione "Gr. 3-25%). Tuttavia, a causa della sua bassa volatilità ed alto peso molecolare, non è stato rilevato per nessuno dei due campioni d'aria. Allo stesso modo, per la sua bassa solubilità in acqua ($9.4 \cdot 10^{-3}$ mg/L) la sua concentrazione nei quattro campioni di eluato è a appena superiore al limite di rilevabilità strumentale.

Il benzo(a)pirene e il benzo(g,h,i)perilene, presenti con una concentrazione massima nel campione di granulato "Gr. 3-25%" rispettivamente di 96 mg/kg s.s. e 53 mg/kg s.s., non sono stati rilevati sia nel campionamento dell'aria sia nei quattro eluati. Questo comportamento è da ricondurre alla loro scarsa solubilità in acqua (tabella 22), bassa pressione di vapore ed alto peso molecolare (tabella 20).

Il fluorene presenta delle concentrazioni nei quattro campioni di granulato relativamente molto basse (massimo 15 mg/kg s.s.) rispetto agli altri analiti. Nonostante ciò, viene rilevato nel campione "aria Gr. 2-10%" con un valore pari a 67 ng/mc, e di 133 ng/mc nel campione "aria Gr-3-10%. Analogamente, anche nel test di cessione presenta delle concentrazioni

considerevoli, grazie alla sua discreta solubilità (1.69 mg/L a 25°C). L'aumento di cemento, inoltre, causa una diminuzione della sua lisciviazione in tutti i campioni.

Il naftalene, come in precedenza il fluorene, ha delle concentrazioni nei quattro campioni di granulato molto basse se confrontate con gli altri analiti (tabella 17). Tuttavia, a causa del suo basso peso molecolare e ad alta pressione di vapore (tabella 20), è l'unico analita ad avere concentrazioni ragguardevoli nei due campioni di aria (3933 ng/mc e 6444 ng/mc rispettivamente per il campione "Aria Gr. 2-10%" e "Aria Gr. 3-10%"). La sua discreta solubilità porta ad avere delle discrete concentrazioni per tutti e quattro i campioni di eluato. Anche in questo caso, all'aumentare della quantità di cemento corrisponde una diminuzione della sua lisciviazione.

8. LIMITI DELLO STUDIO E SVILUPPI FUTURI

Questo studio ha previsto l'esecuzione di più test per comprendere in che modo e in quale misura alcune classi di contaminanti organici alterino le performance della tecnica HPSS e se tale tecnologia risulti efficace anche nel limitare nel tempo la volatilizzazione degli elementi più volatili. Durante la fase di campionamento e di formazione dei campioni a differenti tenori di concentrazione di inquinante è possibile che siano stati persi i composti più volatili, come ad esempio il naftalene. Questa criticità, difficilmente arginabile, si è ripresentata durante la fase di granulazione. Infatti, affinché il granulo assuma la classica forma sferica, il piatto granulatore è stato fatto roteare ad una velocità piuttosto sostenuta: anche in questa circostanza i contaminanti organici più volatili possono essere facilmente persi dal campione. Tuttavia, il confronto tra le abbondanze degli analiti presenti nei campioni di terreno e nel granulato (fig. 39) porta a ritenere che, nel caso vi siano state perdite, queste non risultano significative poiché le concentrazioni di partenza sono molto elevate. È da sottolineare però come le alte concentrazioni con cui sono stati creati i campioni 2 e 3 di terreno non possono rappresentare gli scenari classici incontrati in campo: solo il campione "Terreno 2" può rappresentare un *worst case scenario*.

I risultati del contenuto totale del granulato hanno evidenziato come per entrambi i campioni aventi il 25% di cemento, le concentrazioni risultino più elevate rispetto ai campioni aventi il 10% di cemento. Tuttavia, l'aggiunta di una maggiore quantità di cemento avrebbe dovuto causare un effetto di diluizione tale per cui le concentrazioni degli analiti avrebbe dovuto essere inferiore. Di conseguenza, anche i risultati derivanti dal test di cessione mostrano un comportamento analogo, e per questo motivo i risultati sono stati espressi anche in forma percentuale rispetto alle concentrazioni iniziali contenute nel granulato. A tal proposito, sarebbe stato utile eseguire ulteriori analisi sul granulato.

Le analisi dell'aria sono state eseguite aspirando l'aria contenuta nei sacchi in cui il granulato è rimasto per 28 giorni a maturare e dopo una serie di cicli in cui il granulato è stato scaldato fino a 40 °C per circa 15 minuti. Per questioni economiche, è stato deciso di campionare solo l'aria derivante dal campione "Gr. 2-10%" e "Gr. 3-10%". Il confronto con gli altri due campioni ("Gr. 2-25%" e "Gr. 3-25%") avrebbe permesso di comprendere se la maggiore quantità di cemento avrebbe limitato ulteriormente il già basso passaggio dei contaminanti dal granulo all'aria. In

questo caso vi è stata una difficoltà legata sia all'assenza nella letteratura di un piano di analisi sia al rapportare i dati con valori guida nazionali o europei, poiché l'intera classe degli IPA viene rappresentata dal solo benzo(a)pirene (1 ng/mc, Decreto-legge 155/2010)

Infine, il limitato budget economico disponibile ha obbligato ad eliminare le analisi di alcuni campioni. L'assenza di un campione non soggetto a granulazione, ovvero un campione senza la presenza di cemento e additivi, avrebbe reso meno complesso comprendere l'aumento delle prestazioni che si ottengono tramite l'applicazione della tecnologia HPSS.

Questo aspetto sarà oggetto di miglioramento poiché sono stati già predisposte ulteriori analisi che verranno integrate al presente lavoro, grazie alla volontà dell'azienda TEV di ottenere una visione ancora più completa. Nella fattispecie, saranno effettuati due ulteriori test di cessione e analisi dell'aria per il "Terreno 2" e "Terreno 3" senza che questi subiscano il processo HPSS. I test saranno condotti tramite le medesime modalità descritte nel capitolo 6, in modo tale che i risultati siano confrontabili.

In un ipotesi di lavoro futuro, inoltre, i dati provenienti dai risultati del campionamento dell'aria, potrebbero essere considerati come dati di *soil gas* e utilizzati come dati di input per l'analisi di rischio. In questo modo sarebbe possibile verificare che tali concentrazioni non risultino una fonte di rischio da inalazione.

9. CONCLUSIONI

Questo elaborato di tesi ha permesso di condurre per la prima volta un piano di analisi (seppur limitato) degli effetti dei contaminanti organici sulla tecnologia di bonifica HPSS. L'azienda TEV srl, nell'ottica di migliorare e aumentare l'efficacia di tale tecnologia nel trattamento dei contaminanti organici, ha promosso il presente studio che ha goduto anche del supporto economico di Fondazione Università Ca' Foscari la quale è stata incaricata di realizzare i monitoraggi in fase di bonifica.

Nello specifico, i risultati dell'analisi bibliografica evidenziano come la tradizionale tecnica di solidificazione/stabilizzazione risulti alquanto inefficace nel trattamento di rifiuti contenenti anche modeste quantità di sostanze organiche. Nella fattispecie, gli effetti avversi che si riscontrano sono dell'interferenze nelle reazioni di idratazione e reticolazione del cemento (Rho et al., 2001b) che si traducono in una degradazione delle caratteristiche chimico-fisiche del prodotto stabilizzato. Di conseguenza, diminuisce anche la capacità del materiale di ritenere all'interno della matrice i contaminanti, con concentrazioni del contaminante all'interno dell'eluato a seguito del test di cessione molto elevate (Yilmaz et al., 2003).

Per tale motivo, la tecnica S/S per essere efficace verso i contaminanti organici necessita di un pretrattamento del rifiuto da trattare (Paria & Yuet, 2006b), tramite ad esempio l'uso di carboni attivi o argille modificate, aumentando tuttavia i costi e rendendo meno vantaggioso l'utilizzo di tale tecnica. L'immobilizzazione diretta, quindi tramite il solo uso di cemento, infatti, produce risultati uguali o anche peggiori nei test di cessione eseguiti su campioni ad elevato tenore di contaminanti organici, rispetto al rifiuto non inertizzato (Karamalidis & Voudrias, 2007). Questo comportamento è in parte dovuto all'ambiente idrofilo che si viene a creare tramite l'aggiunta di cemento, meno adatto a trattenere, in questo caso specifico, gli idrocarburi policiclici aromatici.

I risultati del presente studio sono stati ottenuti tramite un piano di analisi appositamente ideato, con la volontà di studiare anche le possibili emissioni gassose. I dati indicano come la tecnologia HPSS si dimostri efficace nell'immobilizzare gli IPA presi in esame, sia nel test di cessione ma anche nell'analisi delle emissioni gassose provocate dal materiale granulato. Il test di cessione ha infatti dimostrato come, sebbene le concentrazioni di partenza della quasi

totalità di analiti fosse elevata (pirene, benzo(a)antracene, benzo(g,h,i)perilene, benzo(a)pirene, fenantrene e in minor misura naftalene e fluorene), le concentrazioni presenti nell'eluato hanno sempre rispettato il valore delle CSC del D.Lgs. 152/2006 Allegato 5, Parte IV, Tabella 2.

In aggiunta sono state campionate le emissioni del granulato avvenute nell'arco di 28 giorni in uno spazio limitato (50 L) per comprendere in che misura e se i composti organici più volatili potessero creare una fonte di rischio aggiuntiva. I dati ottenuti hanno dimostrato come solo il contributo del naftalene sia chiaramente individuabile, ma al tempo stesso le concentrazioni risultano molto basse (generalmente inferiori di almeno 3 ordini di grandezza), se confrontate con le concentrazioni limite per i lavoratori (TWA naftalene pari a 50 mg/m³). risultano

Infine, il test ACV ha evidenziato come all'aumentare delle concentrazioni dei contaminanti organici e alla diminuzione della quantità di cemento, si ha una diminuzione delle prestazioni meccaniche del granulo anche se si mantengono comunque più che accettabili (<40%).

In conclusione, nonostante alcune limitazioni presenti nel piano di analisi eseguito che potranno essere superate da futuri approfondimenti, tramite tale studio è possibile affermare che la tecnologia HPSS risulta adeguata anche nei confronti di alcune classi di contaminanti organici. Tale evidenza potrà essere supportata da ulteriori studi che permetteranno di ottenere dati aggiuntivi tramite test standardizzati.

ALLEGATI

ALLEGATO 1

Risultati degli idrocarburi policiclici aromatici. I valori sono riportati sia per la stazione a monte, che per quella a valle.

IPA DETERMINAZIONE	U.M	VALORE SU FIALA			VALORE SU FILTRO		
		Detection Limit	A monte	A valle	Detection Limit	A monte	A valle
PM 10	µg/mc				1	49	41
Naftalene	ng/mc	1.4	469	649	0.1	0.1	0.1
Acenafitlene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Acenaftene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Fluorene	ng/mc	1.4	4.2	1.4	0.1	<0.1	<0.1
Fenantrene	ng/mc	1.4	6.9	4.2	0.1	<0.1	<0.1
Antracene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Fluorantene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	0.1	0.1
Pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	0.1	0.1
Benzo(a)antracene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Crisene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	0.1	0.1
Benzo(b)fluorantene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	0.1	<0.1
Benzo(j)fluorantene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Benzo(k)fluorantene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Benzo(e)pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	0.1	<0.1
Benzo (a) pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Perilene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Indeno (1,2,3-c,d) pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	0.1	<0.1
Dibenzo (a,h) antracene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Benzo (g,h,i) perilene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	0.1	<0.1
Dibenzo (a,l) pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Dibenzo (a,e) pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Dibenzo (a,i) pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1
Dibenzo (a,h) pirene	ng/mc	1.4	<1.4	<1.4	0.1	<0.1	<0.1

ALLEGATO 2

Risultati della Frazione Inalabile delle polveri aerodisperse e relativi metalli presenti. I valori sono riportati sia per la stazione a monte, che per quella a valle.

DETERMINAZIONE	Unità Misura	<i>Detection</i> <i>Limit</i>	VALORE	
			A monte	A valle
Frazione Inalabile delle polveri aerodisperse	mg/mc	0.1	0.3	<0.1
METALLI NELLA FRAZIONE INALABILE DELLE POLVERI AERODISPERSE				
Arsenico	mg/mc	0.001	<0.001	<0.001
Cadmio	mg/mc	0.001	<0.001	<0.001
Piombo	mg/mc	0.001	<0.001	<0.001
Rame	mg/mc	0.001	<0.001	<0.001
Stagno	mg/mc	0.001	<0.001	<0.001
Zinco	mg/mc	0.001	<0.001	<0.001
Mercurio	mg/mc	0.001	<0.001	<0.001
Mercurio elementare volatile	mg/mc	0.002	<0.002	<0.002

ALLEGATO 3

Risultati dei solventi organici volatili. I valori sono riportati sia per la stazione a monte, che per quella a valle.

SOLVENTI ORGANICI VOLATILI	Unità Misura	<i>Detection</i> <i>Limit</i>	VALORE	
			A monte	A valle
Toluene	mg/mc	0.01	<0.01	0.02
Etanolo	mg/mc	0.01	<0.01	0.04
n-Esano	mg/mc	0.01	0.16	0.03

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- Al-Ansary, M. S., & Al-Tabbaa, A. (2007). Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings. *Journal of Hazardous Materials*, 141(2), 410–421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.079>
- Al-Tabbaa, A., & Prose, S. (1996). Treatability study of in-situ stabilisation/solidification of soil contaminated with methylene blue. *Environmental Technology*, 17(2), 191–197.
- Beccaloni, E., Musmeci, L., & Stacul, E. (2001). Confronto fra test di eluibilità di microinquinanti metallici. *Inquinamento (Milano)*, 43(31), 52–55.
- Birchall, J. D., Howard, A. J., & Double, D. D. (1980). Some general considerations of a membrane/osmosis model for Portland cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 10, 145–155. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90071-X)
- Botta, D., Dotelli, G., Biancardi, R., Pelosato, R., & Sora, I. N. (2004). Cement–clay pastes for stabilization/solidification of 2-chloroaniline. *Waste Management*, 24(2), 207–216.
- Chalasan, D., Cartledge, F. K., Eaton, H. C., Tittlebaum, M. E., & Walsh, M. B. (1986). The effects of ethylene glycol on a cement-based solidification process. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 3(2), 167–173.
- Colleparidi, M., Colleparidi, S., & Troli, R. (2002). Il nuovo calcestruzzo, ed. *Tintoretto, Villorba (TV) Cerca Con Google*.
- Conner, J. R., & Hoeffner, S. L. (1998). The History of Stabilization/Solidification Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(4), 325–396. <https://doi.org/10.1080/10643389891254241>
- Dalton, J., Gardner, K., Seager, T., Weimer, M., Spear, J., & Magee, B. J. (2004). Properties of Portland cement made from contaminated sediments. *Resources, Conservation and Recycling*, 41, 227–241. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2003.10.003>
- EM Gartner, JF Young, DA Damidot, I. J. (2002). Hydration of Portland cement. *Structure and Performance of Cements*, 2, 57–113.
- Firouzbakht, S., Gitipour, S., & Rooz, A. F. H. (2017). Cement-Based and AC-Based Solidification/Stabilization Processes of Aliphatic Hydrocarbons Contaminated Soils in Kharg Island Oil Terminal. *International Journal of Environmental Research*, 11(4), 439–448. <https://doi.org/10.1007/s41742-017-0039-x>
- Flatt, R. J. (2004). Towards a prediction of superplasticized concrete rheology. *Materials and Structures*, 37(5), 289–300.
- Gitipour, S., Bowers, M. T., & Bodocsi, A. (1997). The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196(2), 191–198. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5063>
- Glasser, F. (1997). Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52, 151–170. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(96\)01805-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(96)01805-5)
- Halim, C. E., Amal, R., Beydoun, D., Scott, J. A., & Low, G. (2004). Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.025>
- HEBATPURIA, V. M., ARAFAT, H. A., BISHOP, P. L., & PINTO, N. G. (1999). Leaching Behavior of Selected Aromatics in Cement-Based Solidification/Stabilization under Different Leaching Tests. *Environmental Engineering Science*, 16(6), 451–463. <https://doi.org/10.1089/ees.1999.16.451>
- Hewlett, P. C. (2004). Lea's Chemistry of Cement and Concrete. *Special Cement*, 783–840.

- Karamalidis, A. K., & Voudrias, E. A. (2007). Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. *Journal of Hazardous Materials*, *148*(1–2), 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.032>
- Klemm, W. A., & Association, P. C. (1998). *Ettringite and Oxyanion-substituted Ettringites, Their Characterization and Applications in the Fixation of Heavy Metals: A Synthesis of the Literature*. Portland Cement Association. <https://books.google.it/books?id=va7uAAAACAAJ>
- Lawrence, C. D. (2003). The Constitution and Specification of Portland Cements. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50016-3>
- Leonard, S. A., & Stegemann, J. A. (2010). Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. *Journal of Hazardous Materials*, *174*(1–3), 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.078>
- Lo, I. M. C. (1996). Solidification/stabilization of phenolic waste using organic-clay complex. *Journal of Environmental Engineering*, *122*(9), 850–855. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1996\)122:9\(850\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1996)122:9(850))
- Ma, F., Wu, B., Zhang, Q., Cui, D., Liu, Q., Peng, C., Li, F., & Gu, Q. (2018). An innovative method for the solidification/stabilization of PAHs-contaminated soil using sulfonated oil. *Journal of Hazardous Materials*, *344*, 742–748. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.015>
- MARKWICK, A. H. D., & Shergold, F. A. (1945). THE AGGREGATE CRUSHING TEST FOR EVALUATING THE MECHANICAL STRENGTH OF COARSE AGGREGATES. *Journal of the Institution of Civil Engineers*, *24*(6), 125–133.
- Means, J. L., & Nehring, K. W. (1995). *Application of Solidification and Stabilization to Waste Materials*. CRC-Press. <https://books.google.it/books?id=KC5SAAAAMAAJ>
- Millot, N., Dalga, N., & Foussard, N. (1986). Two options for treatment of acidic organic industrial wastes. *Water Science and Technology*, *18*(1), 5–17. <https://doi.org/10.2166/wst.1986.0002>
- Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Perry, R., Tarling, S. E., Barnes, P., & Henderson, E. (1991a). Treatment of Organic-Contaminated Industrial Wastes Using Cement-Based Stabilization/Solidification— I. Microstructural Analysis of Cement-Organic Interactions. *Waste Management & Research*, *9*(2), 103–111. <https://doi.org/10.1177/0734242X9100900115>
- Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Perry, R., Tarling, S. E., Barnes, P., & Henderson, E. (1991b). Treatment of Organic-Contaminated Industrial Wastes Using Cement-Based Stabilization/Solidification— II. Microstructural Analysis of the Organophilic Clay as a Pre-Solidification Adsorbent. *Waste Management & Research*, *9*(2), 113–125. <https://doi.org/10.1177/0734242X9100900116>
- Natali Sora, I., Pelosato, R., Botta, D., & Dotelli, G. (2002). Chemistry and microstructure of cement pastes admixed with organic liquids. *Journal of the European Ceramic Society*. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00473-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00473-3)
- Notarnicola, M., Todaro, F., Campanaro, V., & De Gisi, S. (2016). Setting appropriate technologies in the remediation of brownfield contaminated with hydrocarbons: The case study of the Ex-gasometer in Bari, Italy. *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*.
- Paria, S., & Yuet, P. K. (2006a). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: A literature review. *Environmental Reviews*, *14*(4), 217–255.

- <https://doi.org/10.1139/A06-004>
- Paria, S., & Yuet, P. K. (2006b). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: A literature review. In *Environmental Reviews* (Vol. 14, Issue 4). <https://doi.org/10.1139/A06-004>
- Perraki, T., Kakali, G., & Kontoleon, F. (2003). The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and Mesoporous Materials*, *61*, 205–212. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00369-X)
- Pollard, S. J. T., Montgomery, D. M., Sollars, C. J., & Perry, R. (1991). Organic compounds in the cement-based stabilisation/ solidification of hazardous mixed wastes-Mechanistic and process considerations. *Journal of Hazardous Materials*, *28*(3), 313–327. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(91\)87082-D](https://doi.org/10.1016/0304-3894(91)87082-D)
- Rho, H., Arafat, H. A., Kountz, B., Buchanan, R. C., Pinto, N. G., & Bishop, P. L. (2001a). Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon. *Waste Management*, *21*(4), 343–356.
- Rho, H., Arafat, H. A., Kountz, B., Buchanan, R. C., Pinto, N. G., & Bishop, P. L. (2001b). Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon. *Waste Management*, *21*(4), 343–356. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00080-5)
- Romano E., Ausili A., Bergamin L., Celia Magno M., Pierfranceschi G., V. F. (2018). *Analisi granulometriche dei sedimenti marini. Linee Guida SNPA 18/2018*.
- Rossetti, V. A. (1995). *Il calcestruzzo: materiali e tecnologia* (Vol. 2, Issue 007). McGraw-Hill.
- Roy, A., Eaton, H. C., Skipper, D. G., Cartledge, F., & Tittlebaum, M. (1986). Phase formation in cement/organic mixtures. *Proceedings of the 8th International Conference on Cement Microanalysis, Florida, CCSA*, 45–47.
- Safiuddin, M., West, J. S., & Soudki, K. A. (2010). Hardened properties of self-consolidating high performance concrete including rice husk ash. *Cement and Concrete Composites*, *32*(9), 708–717.
- Scanferla, P. (2009). *I fattori che limitano lo sviluppo del mercato delle tecnologie di bonifica dei siti contaminati e la validazione della tecnologia innovativa HPSS quale strumento per abbattere le barriere di mercato*.
- SHI, C., & SPENCE, R. (2004). Designing of Cement-Based Formula for Solidification/Stabilization of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *34*(4), 391–417. <https://doi.org/10.1080/10643380490443281>
- Smith, M. A. (1985). The effect of phenol upon concrete. *Magazine of Concrete Research*, *37*(133), 234–236.
- Söregård, M., Kleja, D. B., & Ahrens, L. (2019). Stabilization and solidification remediation of soil contaminated with poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of Hazardous Materials*, *367*(December 2018), 639–646. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.005>
- Spence, R. D., & Shi, C. (2004). *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*. CRC press.
- USEPA. (2007). Treatment technologies for site cleanup: Annual Status Report. In *Response*.
- V, E. S. P. B., & Wiles, C. (1987). *A review of solidification/stabilization technology*. *14*, 5–21.
- van der Sloot, H., & Dijkstra, J. (2004). *Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material or release based approach? Identical leaching*

- mechanisms for different materials.* <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11986.76486>
- Van der Sloot, H. A. (2003). Horizontal standardization and harmonization of leaching test methods for waste, secondary raw materials, construction materials and (contaminated) soil. *Proceedings of WASCON San-Sebastian, Spain*.
- van der Sloot, Hans A. (2002). Developments in testing for environmental impact assessment. *Waste Management*, 7(22), 693–694.
- Van Eijk, R. J., & Brouwers, H. J. H. (1998). Study of the relation between hydrated Portland cement composition and leaching resistance. *Cement and Concrete Research*, 28(6), 815–828.
- Walton, J. C., Plansky, L. E., & Smith, R. W. (1990). *Models for estimation of service life of concrete barriers in low-level radioactive waste disposal*. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA). Div. of Engineering; EG ...
- Waste, H., & Rouge, B. (1987). *Hazardous Waste Research Center, College of Engineering and College of Basic Sciences, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, U.S.A.* 9, 133–142.
- Wastewater Technology Centre. (1990). *Compendium of Waste Leaching Tests: Vol. EPS 3/HA/7*.
- Yilmaz, O., Ünlü, K., & Cokca, E. (2003). Solidification/stabilization of hazardous wastes containing metals and organic contaminants. *Journal of Environmental Engineering*, 129(4), 366–376. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:4\(366\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:4(366))
- Zhang, Y., Collepardi, M., Coppola, L., Guan, W., & Zaffaroni, P. (2003). Optimization of the high-strength superplasticized concrete of the 3-Gorge dam in China. *Industria Italiana Del Cemento*, 58–69.
- Al-Ansary, M. S., & Al-Tabbaa, A. (2007). Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings. *Journal of Hazardous Materials*, 141(2), 410–421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.079>
- Al-Tabbaa, A., & Prose, S. (1996). Treatability study of in-situ stabilisation/solidification of soil contaminated with methylene blue. *Environmental Technology*, 17(2), 191–197.
- Beccaloni, E., Musmeci, L., & Stacul, E. (2001). Confronto fra test di eluibilità di microinquinanti metallici. *Inquinamento (Milano)*, 43(31), 52–55.
- Birchall, J. D., Howard, A. J., & Double, D. D. (1980). Some general considerations of a membrane/osmosis model for Portland cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 10, 145–155. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90071-X)
- Botta, D., Dotelli, G., Biancardi, R., Pelosato, R., & Sora, I. N. (2004). Cement–clay pastes for stabilization/solidification of 2-chloroaniline. *Waste Management*, 24(2), 207–216.
- Chalasan, D., Cartledge, F. K., Eaton, H. C., Tittlebaum, M. E., & Walsh, M. B. (1986). The effects of ethylene glycol on a cement-based solidification process. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 3(2), 167–173.
- Collepardi, M., Collepardi, S., & Troli, R. (2002). Il nuovo calcestruzzo, ed. *Tintoretto, Villorba (TV) Cerca Con Google*.
- Conner, J. R., & Hoeffner, S. L. (1998). The History of Stabilization/Solidification Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(4), 325–396. <https://doi.org/10.1080/10643389891254241>
- Dalton, J., Gardner, K., Seager, T., Weimer, M., Spear, J., & Magee, B. J. (2004). Properties of Portland cement made from contaminated sediments. *Resources, Conservation and*

- Recycling*, 41, 227–241. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2003.10.003>
- EM Gartner, JF Young, DA Damidot, I. J. (2002). Hydration of Portland cement. *Structure and Performance of Cements*, 2, 57–113.
- Firouzbakht, S., Gitipour, S., & Rooz, A. F. H. (2017). Cement-Based and AC-Based Solidification/Stabilization Processes of Aliphatic Hydrocarbons Contaminated Soils in Kharg Island Oil Terminal. *International Journal of Environmental Research*, 11(4), 439–448. <https://doi.org/10.1007/s41742-017-0039-x>
- Flatt, R. J. (2004). Towards a prediction of superplasticized concrete rheology. *Materials and Structures*, 37(5), 289–300.
- Gitipour, S., Bowers, M. T., & Bodocsi, A. (1997). The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196(2), 191–198. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5063>
- Glasser, F. (1997). Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52, 151–170. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(96\)01805-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(96)01805-5)
- Halim, C. E., Amal, R., Beydoun, D., Scott, J. A., & Low, G. (2004). Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cement and Concrete Research*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.025>
- HEBATPURIA, V. M., ARAFAT, H. A., BISHOP, P. L., & PINTO, N. G. (1999). Leaching Behavior of Selected Aromatics in Cement-Based Solidification/Stabilization under Different Leaching Tests. *Environmental Engineering Science*, 16(6), 451–463. <https://doi.org/10.1089/ees.1999.16.451>
- Hewlett, P. C. (2004). Lea's Chemistry of Cement and Concrete. *Special Cement*, 783–840.
- Karamalidis, A. K., & Voudrias, E. A. (2007). Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.032>
- Klemm, W. A., & Association, P. C. (1998). *Ettringite and Oxyanion-substituted Ettringites, Their Characterization and Applications in the Fixation of Heavy Metals: A Synthesis of the Literature*. Portland Cement Association. <https://books.google.it/books?id=va7uAAAACAAJ>
- Lawrence, C. D. (2003). The Constitution and Specification of Portland Cements. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50016-3>
- Leonard, S. A., & Stegemann, J. A. (2010). Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.078>
- Lo, I. M. C. (1996). Solidification/stabilization of phenolic waste using organic-clay complex. *Journal of Environmental Engineering*, 122(9), 850–855. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1996\)122:9\(850\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1996)122:9(850))
- Ma, F., Wu, B., Zhang, Q., Cui, D., Liu, Q., Peng, C., Li, F., & Gu, Q. (2018). An innovative method for the solidification/stabilization of PAHs-contaminated soil using sulfonated oil. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 742–748. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.015>
- MARKWICK, A. H. D., & Shergold, F. A. (1945). THE AGGREGATE CRUSHING TEST FOR EVALUATING THE MECHANICAL STRENGTH OF COARSE AGGREGATES. *Journal of the Institution of Civil Engineers*, 24(6), 125–133.
- Means, J. L., & Nehring, K. W. (1995). *Application of Solidification and Stabilization to Waste Materials*. CRC-Press. <https://books.google.it/books?id=KC5SAAAAMAAJ>

- Millot, N., Dalga, N., & Foussard, N. (1986). Two options for treatment of acidic organic industrial wastes. *Water Science and Technology*, 18(1), 5–17. <https://doi.org/10.2166/wst.1986.0002>
- Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Perry, R., Tarling, S. E., Barnes, P., & Henderson, E. (1991a). Treatment of Organic-Contaminated Industrial Wastes Using Cement-Based Stabilization/Solidification— I. Microstructural Analysis of Cement-Organic Interactions. *Waste Management & Research*, 9(2), 103–111. <https://doi.org/10.1177/0734242X9100900115>
- Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Perry, R., Tarling, S. E., Barnes, P., & Henderson, E. (1991b). Treatment of Organic-Contaminated Industrial Wastes Using Cement-Based Stabilization/Solidification— li. Microstructural Analysis of the Organophilic Clay as a Pre-Solidification Adsorbent. *Waste Management & Research*, 9(2), 113–125. <https://doi.org/10.1177/0734242X9100900116>
- Natali Sora, I., Pelosato, R., Botta, D., & Dotelli, G. (2002). Chemistry and microstructure of cement pastes admixed with organic liquids. *Journal of the European Ceramic Society*. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00473-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00473-3)
- Notarnicola, M., Todaro, F., Campanaro, V., & De Gisi, S. (2016). Setting appropriate technologies in the remediation of brownfield contaminated with hydrocarbons: The case study of the Ex-gasometer in Bari, Italy. *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*.
- Paria, S., & Yuet, P. K. (2006a). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: A literature review. *Environmental Reviews*, 14(4), 217–255. <https://doi.org/10.1139/A06-004>
- Paria, S., & Yuet, P. K. (2006b). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: A literature review. In *Environmental Reviews* (Vol. 14, Issue 4). <https://doi.org/10.1139/A06-004>
- Perraki, T., Kakali, G., & Kontoleon, F. (2003). The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 205–212. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00369-X)
- Pollard, S. J. T., Montgomery, D. M., Sollars, C. J., & Perry, R. (1991). Organic compounds in the cement-based stabilisation/ solidification of hazardous mixed wastes-Mechanistic and process considerations. *Journal of Hazardous Materials*, 28(3), 313–327. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(91\)87082-D](https://doi.org/10.1016/0304-3894(91)87082-D)
- Rho, H., Arafat, H. A., Kountz, B., Buchanan, R. C., Pinto, N. G., & Bishop, P. L. (2001a). Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon. *Waste Management*, 21(4), 343–356.
- Rho, H., Arafat, H. A., Kountz, B., Buchanan, R. C., Pinto, N. G., & Bishop, P. L. (2001b). Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon. *Waste Management*, 21(4), 343–356. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00080-5)
- Romano E., Ausili A., Bergamin L., Celia Magno M., Pierfranceschi G., V. F. (2018). *Analisi granulometriche dei sedimenti marini. Linee Guida SNPA 18/2018*.
- Rossetti, V. A. (1995). *Il calcestruzzo: materiali e tecnologia* (Vol. 2, Issue 007). McGraw-Hill.
- Roy, A., Eaton, H. C., Skipper, D. G., Cartledge, F., & Tittlebaum, M. (1986). Phase formation in cement/organic mixtures. *Proceedings of the 8th International Conference on Cement*

- Microanalysis, Florida, CCSA*, 45–47.
- Safiuddin, M., West, J. S., & Soudki, K. A. (2010). Hardened properties of self-consolidating high performance concrete including rice husk ash. *Cement and Concrete Composites*, 32(9), 708–717.
- Scanferla, P. (2009). *I fattori che limitano lo sviluppo del mercato delle tecnologie di bonifica dei siti contaminati e la validazione della tecnologia innovativa HPSS quale strumento per abbattere le barriere di mercato*.
- SHI, C., & SPENCE, R. (2004). Designing of Cement-Based Formula for Solidification/Stabilization of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(4), 391–417. <https://doi.org/10.1080/10643380490443281>
- Smith, M. A. (1985). The effect of phenol upon concrete. *Magazine of Concrete Research*, 37(133), 234–236.
- Söregård, M., Kleja, D. B., & Ahrens, L. (2019). Stabilization and solidification remediation of soil contaminated with poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of Hazardous Materials*, 367(December 2018), 639–646. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.005>
- Spence, R. D., & Shi, C. (2004). *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*. CRC press.
- USEPA. (2007). Treatment technologies for site cleanup: Annual Status Report. In *Response*.
- V, E. S. P. B., & Wiles, C. (1987). *A review of solidification/stabilization technology*. 14, 5–21.
- van der Sloot, H., & Dijkstra, J. (2004). *Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11986.76486>
- Van der Sloot, H A. (2003). Horizontal standardization and harmonization of leaching test methods for waste, secondary raw materials, construction materials and (contaminated) soil. *Proceedings of WASCON San-Sebastian, Spain*.
- van der Sloot, Hans A. (2002). Developments in testing for environmental impact assessment. *Waste Management*, 7(22), 693–694.
- Van Eijk, R. J., & Brouwers, H. J. H. (1998). Study of the relation between hydrated Portland cement composition and leaching resistance. *Cement and Concrete Research*, 28(6), 815–828.
- Walton, J. C., Plansky, L. E., & Smith, R. W. (1990). *Models for estimation of service life of concrete barriers in low-level radioactive waste disposal*. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA). Div. of Engineering; EG ...
- Waste, H., & Rouge, B. (1987). *Hazardous Waste Research Center, College of Engineering and College of Basic Sciences, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, U.S.A.* 9, 133–142.
- Wastewater Technology Centre. (1990). *Compendium of Waste Leaching Tests: Vol. EPS 3/HA/7*.
- Yilmaz, O., Ünlü, K., & Cokca, E. (2003). Solidification/stabilization of hazardous wastes containing metals and organic contaminants. *Journal of Environmental Engineering*, 129(4), 366–376. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:4\(366\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:4(366))
- Zhang, Y., Collepardi, M., Coppola, L., Guan, W., & Zaffaroni, P. (2003). Optimization of the high-strength superplasticized concrete of the 3-Gorge dam in China. *Industria Italiana Del Cemento*, 58–69.

The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)

<https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0322.html> (sito visitato 20/12/20)

<https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0322.html> (sito visitato 21/12/20)

PubChem – National Library of Medicine

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (sito visitato 10/03/21)