Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
(*ordinamento ex D.M. 270/2004*)
in Scienze ambientali

Tesi di Laurea

Valutazione dell'efficacia di una tecnologia di bonifica di suoli attraverso un approccio ecotossicologico

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore
Ch. Prof.ssa Annamaria Volpi Ghirardini

Correlatore
Dr. Giovanni Libralato

Laureanda
Giulia Pesce
Matricola 829847

Anno Accademico
2015 / 2016

INDICE

INDICE DELLE FIGURE **4**

INDICE DELLE TABELLE **5**

LISTA DEGLI ACRONIMI **6**

RAZIONALE **7**

SCOPO **8**

METODOLOGIA DI LAVORO **9**

1. INTRODUZIONE **10**

1.1 NORMATIVA NAZIONALE IN MATERIA DI BONIFICHE 11

1.2 NORMATIVA NAZIONALE ED EUROPEA A CONFRONTO 13

1. 3 LE BONIFICHE IN ITALIA 14

1.3.1 Brownfields *16*

1.3.2 Destinazione dei prodotti di bonifica secondo il DM 186/2006 ..... *16*

2. TECNOLOGIE DI BONIFICA DEI SITI CONTAMINATI **19**

2.1 TRATTAMENTI CHIMICO – FISICI 20

2.2 TRATTAMENTO DI SOLIDIFICAZIONE/STABILIZZAZIONE (REVISIONE) 27

2.2.1. I leganti e le loro interazioni con il suolo *29*

2.2.2. Cemento Portland *29*

2.2.3. Additivi inorganici *33*

2.2.4 Additivi organici *33*

2.2.5 Stabilizzazione/solidificazione dei contaminanti inorganici *33*

2.2.6 Interferenze dei contaminanti inorganici durante il processo di S/S *35*

2.2.7 Meccanismi chimici di interferenza *36*

2.2.8 Il comportamento nel lungo termine dei prodotti di S/S a base cementizia *37*

2.2.9 Degradazione del calcestruzzo *38*

2.2.10 Porosità e permeabilità del cemento *39*

2.2.11 Forza del cemento *39*

2.2.12 Fattori che influenzano la permeabilità e la resistenza del cemento *40*

3.CASO DI STUDIO **41**

3.1 STORIA DEL SITO E ANALISI DEI PROCESSI PRODUTTIVI 41

3.2 CONFIGURAZIONE DEL SITO 42

3.3 PROGETTO DI BONIFICA 43

3.3.1 Sorgenti primarie e secondarie della contaminazione *43*

3.4 TECNOLOGIA SELEZIONATA 44

4. MATERIALI E METODI **46**

4.1 REAGENTI E ANALISI CHIMICO-FISICHE 46

4.2 RACCOLTA, PRODUZIONE E STOCCAGGIO DEI CAMPIONI 47

4.2.2 Preparazione dei granuli *47*

4.3 VALUTAZIONE FISICO-CHIMICA 47

4.3.1 Preparazione delle matrici lisciviato *47*
4.3.2 Test di cessione sui granuli *48*
4.3.3 Analisi granulometrica deigranuli *48*
4.4 ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE 49
4.4.1.Preparazione del lisciviato per prove eco tossicologiche *49*
4.4.2 Test di inibizione della bioluminescenza con Vibrio fischeri *50*
4.4.3. Test di fitotossicità *52*
4.5 ANALISI DATI 54
6. RISULTATI E DISCUSSIONE 55
6.1 VALUTAZIONE CHIMICO-FISICA 55
6.1.1. Caratteristiche fisico-chimiche del suolo *55*
6.1.2 LISCIVIATO PRODOTTO PER I TEST DI TOSSICITÀ 57
6.1.3 Analisi chimiche sul lisciviato *58*
6.2 ANALISI ECO TOSSICOLOGICHE 60
6.2.1 V. fischeri *60*
6.2.2 Dati di fitotossicità *63*
6.3 Valutazione del processo di bonifica *69*
CONCLUSIONI 73
BIBLIOGRAFIA 75
ALLEGATI 80

Indice delle Figure

Figura 1: Organizzazione dell'attività sperimentale

Figura: 2: Ubicazione ed estensione dei Siti di Interesse Nazionale

Figura 3 : Test ecotossicologici sull'eluato ai fini della classificazione del rifiuto come pericoloso per l'attribuzione della caratteristica "Ecotossico" (parametro H14) (IRSA/ISS); EC50 = concentrazione efficace sul 50% della popolazione esposta.

Figura 4: Vista aerea del sito oggetto di bonifica.

Figura 5: Configurazione storica del sito. Disposizione delle attività di produzione e attività commerciali

Figura 6: Valore dei metalli totali rinvenuti sul suolo oggetto di bonifica e previsti dal legislatore secondo l'allegato 5, Titolo V, Parte IV del 152/2006.

Figura 7 : Percentuale d'effetto (%) relative all'inibizione della bioluminescenza di *V. fischeri* a tempi di esposizione di 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c).

Figura 8: Box plot delle percentuali di inibizione dei campioni ufficiali a 30 minuti (c). A, B, C, D e E rappresentano il risultato dell'ANOVA ($p < 0.05$), a lettere uguali corrispondono campioni con dimensioni dei granuli non significativamente diverse.

Figura 9: Istogramma che raffigura, per le tre specie oggetto di studio, il numero di semi germinati sul totale*. L. sativum* (a), *S. alba* (b), *S. saccharatum* (c).

Figura 10: Box plot che raffigurano, per *L. sativum* (a), *S. alba* (b) e *S. saccharatum* (c), l'allungamento della plantula per ogni trattamento

Figura 11: Box plot che raffigurano, per *L. sativum* (a), *S. alba* (b) e *S. saccharatum* (c), la produzione di biomassa per ogni trattamento.

Figura 12: Istogrammi che rappresentano l'indice di germinazione (GI, %) per le tre specie oggetto del test e la relativa significatività statistica; i dati contrassegnati dalle stesse lettere (A, B) non sono statisticamente differenti (95%).

Figura 13: Il box-plot mette in evidenza la produzione l'allungamento della plantula di tutte e tre le specie per singolo trattamento e la relativa significatività statistica

Figura 14: sistema di classificazione della pericolosità delle acque naturali di Persoone et al. (2003); PE = percentuale d'effetto

Indice delle Tabelle

Tabella 1: Svantaggi e vantaggi delle varie tecniche di S/S (Science Report SC980003/SR2

Tabella 2 : Valori di pH, Eh, e T (°C) al termine del Jar test

Tabella 3 : Valori di pH, Eh, T (°C) e quantità di HCl 0.1 M necessarie, post correzione pH.

Tabella 4 : Analisi dei metalli e metalloidi totali sul lisciviato utilizzato per il di test con *V. fischeri, L. sativum, S. alba, S. saccharatum*.

Tabella 5: classificazione della pericolosità acuta secondo il sistema di Persoone et al. (2003) di tutti i campioni e bianco procedurale.

Tabella 5: classificazione della pericolosità acuta secondo il sistema di Persoone et al. (2003) di tutti i campioni e bianco procedurale (approccio restrittivo); score = punteggio

Tabella 6: classificazione della pericolosità acuta secondo il sistema di Persoone et al. (2003) di tutti i campioni e bianco procedurale; score = punteggio

Lista degli acronimi

AAEE: American Academy for Enviromental Engeenering

HPSS: High Performance Solidification/Stabilization

ISPRA: L'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale.

EC50: Concentrazione Efficace sul 50% della popolazione esposta.

EA: Environment Agency

G: Germinabilità dei semi.

GI: Indice di germinazione.

MATTM: Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

MOAS: Microtox® Osmotic Adjusting Solution.

SIN: Siti di Interesse Nazionale

Razionale

Il lavoro presentato in questa tesi riporta i risultati ottenuti durante il periodo di tirocinio che ho svolto presso il laboratorio di analisi dell'azienda In.T.Ec srl, ente privato incaricato di sostenere l'intervento di bonifica di un terreno appartenente al sito "Ex Consorzio Agrario Cooperativo" di Bagnolo Mella (BS). L'azienda ha sperimentato e sviluppato in collaborazione con Mapei S.p.a. la tecnologia *High Performance Solidification/Stabilization* (HPSS) volto al trattamento e alla bonifica di terreni e sedimenti contaminati.

Nel periodo trascorso all'interno del laboratorio aziendale (10/03/2015-01/12/2015), ho seguito le fasi di preparazione dei granuli e ho eseguito le analisi chimiche sulle matrici prodotte dalle operazioni di bonifica. La mia esperienza sperimentale è proseguita all'interno dei laboratori di ricerca del DAIS per l'esecuzione delle analisi ecotossicologiche sulle stesse matrici con vari organismi modello (*Vibrio fischeri*, *Lepidium sativum, Sinapis alba* e *Sorghum saccharatum*). L'attenzione dell'attività di tesi è stata focalizzata sul ruolo dell'ecotossicologia a supporto delle attività di caratterizzazione del sito contaminato e di verifica della qualità delle matrici prodotte post-bonifica in aggiunta alle analisi chimico-fisiche e con riferimento alla recente normativa (H14 e End-of-Waste).

Scopo

Le valutazioni riportate in questa tesi sono state volte alla caratterizzazione fisico-chimica ed ecotossicologica del lisciviato prodotto a partire da granuli prodotti nel processo di bonifica di suoli contaminati da metalli pesanti.
Gli obiettivi di questo lavoro hanno riguardato la:

- Valutazione dell'efficacia della tecnica di bonifica a partire da diversi lotti produttivi di terreno granulato;
- Caratterizzazione ecotossicologica del cemento utilizzato nel processo di bonifica;
- Caratterizzazione fisico-chimica del lisciviato prodotto dal terreno granulato;
- Caratterizzazione ecotossicologica del lisciviato prodotto dal terreno granulato (*V. fischeri, L. sativum, S. alba* e *S. saccharatum*)*;*

Metodologia di lavoro

La metodologia di lavoro ha previsto una prima fase di ricerca bibliografica e documentazione per ottenere una conoscenza adeguata delle tecnologie di bonifica, delle operazioni di bonifica e del contesto normativo di riferimento.
Nella seconda parte, quella sperimentale, sono state applicate tecniche di lisciviazione sulla matrice ottenuta dalle operazioni di bonifica al fine di procedere ad una loro caratterizzazione chimico-fisica. Parallelamente è stata allestita una batteria di saggi ecotossicologici (*V. fischeri*, *L. sativum, S. alba* e *S. saccharatum*) ai fini della valutazione ecotossicologia dei granuli prodotti.
Nella fase conclusiva ci si è posti l'obiettivo di fornire una stima del grado di abbattimento della contaminazione presente nella matrice attraverso la tecnica di S/S attraverso un dato integrato di tossicità.

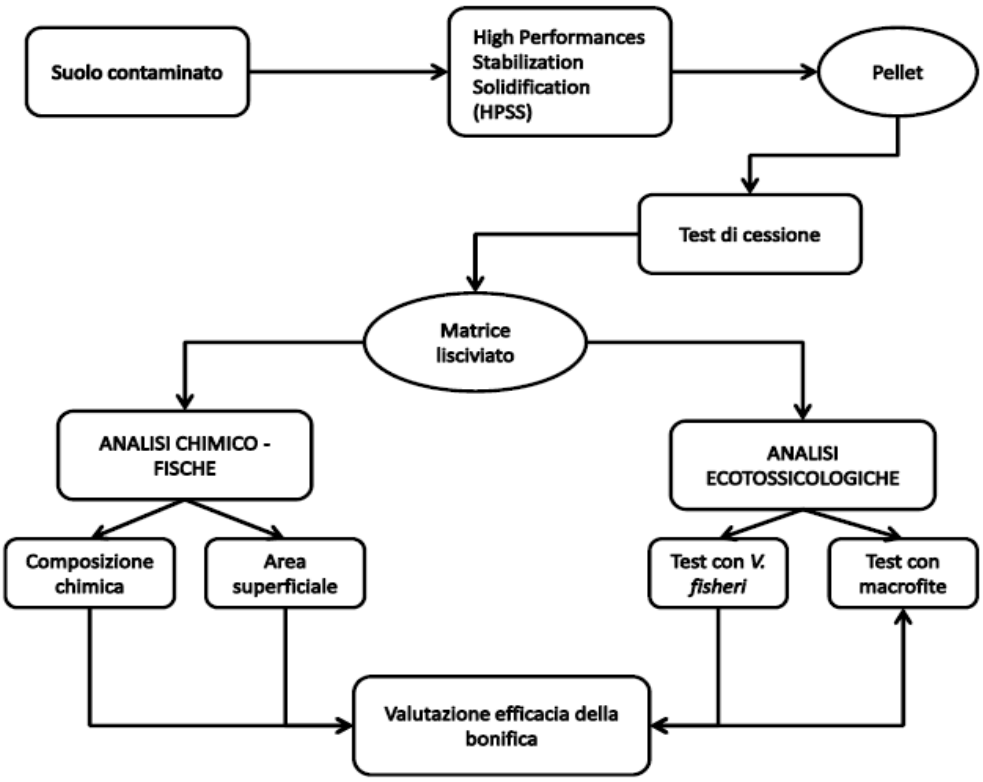


Figura 1: Organizzazione dell'attività sperimentale

1. Introduzione

Negli ultimi anni, il problema della tutela dell'ambiente, correlato a quello dello sviluppo economico, rappresenta dei tematichetemi più importanti che il mondo industrializzato si sia mai trovato ad affrontare. La ricerca di una soluzione ha portato sia alla realizzazione di tecnologie che producono tassi di inquinamento progressivamente ridotti, sia nuovi metodi per rimediare ai danni recati in passato all'ambiente. A tale proposito, la bonifica dei siti contaminati è l'attività che permette di valutare le diverse modalità d'intervento allo scopo di eliminare, o almeno ridurre, la presenza dell'inquinante nell'ambiente.

Particolare attenzione oggi è rivolta al tema del consumo di suolo; attenzione che deriva dall'acquisita consapevolezza che il territorio è una risorsa finita e che negli ultimi decenni ha subito modificazioni fisiche considerevoli, frutto di una pianificazione edilizia scarsamente regolamentata (SuRF Italy, 2014). In termini quantitativi, il consumo di suolo è aumentato ininterrottamente, raggiungendo ora gli 8 m^2/s, tasso che si stima tra i più alti d'Europa (ISPRA, 2014). È definito come "*un fenomeno associato alla perdita di una risorsa ambientale fondamentale, dovuta all'occupazione di superficie originariamente agricola, naturale o seminaturale. Il fenomeno si riferisce, quindi, ad un incremento della copertura artificiale di terreno, legato alle dinamiche insediative*" (ISPRA, 2014).

La sensibilizzazione verso quest'argomento, in realtà, è stato un incentivo ad investire nella bonifica dei siti contaminati già a partire dagli anni '80, dopo che studi scientifici in ambito chimico e biologico dichiararono l'inquinamento un fattore di rischio per la salute umana. Più tardi, il fenomeno dell'espansione del settore dei servizi nelle economie occidentali ha causato la dismissione di un gran numero di aree industriali (SuRF Italy, 2014). Poiché nel corso degli anni lo sviluppo del contesto urbano attorno a questi siti è stato molto intenso, essi possono essere considerati in molti casi parte effettiva della città. Molto spesso inoltre, ci si trova di fronte ad aree ad alto potenziale economico e commerciale che è sensato sfruttare nuovamente (SuRF Italy, 2014).

1.1 Normativa nazionale in materia di bonifiche

In Italia, l'ordinamento in materia di siti contaminati, si può considerare un corpo di leggi recente ed in fase di evoluzione (SuRF Italy, 2014).

La bonifica di un sito contaminato richiede la messa a punto di fasi operative finalizzate a rimuovere le fonti di inquinamento, ridurre le concentrazioni dei contaminanti nel suolo e nelle acque fino al raggiungimento dei limiti di accettabilità previsti dalla legge in funzione della destinazione d'uso del sito, in modo tale da assicurare la salvaguardia delle matrici ambientali nel tempo (Paparella, 2011).

La prima disposizione normativa arriva con la legge n. 349 del 1986 (disciplina delle aree ad alto rischio ambientale) e prevedeva appositi strumenti amministrativi e di finanziamento per il risanamento ambientale.

Successivamente, vennero emanati due decreti legge, convertiti nelle leggi n. 441 del 29 ottobre 1987 e n. 475 dell' 8 novembre 1988, che disciplinavano l'individuazione ed il finanziamento degli interventi di bonifica, affidando alle regioni l'approvazione di appositi piani regionali. Tuttavia, i criteri per redigere tali piani non vennero disciplinati nella legge (D'Aprile, 2010).

Mediante il D.M. n.121 del 16 maggio 1989 vengono fissati per la prima volta criteri e linee guida per l'elaborazione, la predisposizione e le modalità di finanziamento degli interventi di bonifica. Seguirono diverse leggi regionali per disciplinare le operazioni di bonifica (D'Aprile,2010).

Ma è solo con il D.M. 471/99, che si ha la prima normativa organica nazionale (D'Aprile et al, 2007). Tale D.M. è il regolamento attuativo del art. 17 del Dlgs n. 22 del 1997 (cosiddetto "Decreto Ronchi"), che già definiva il sito contaminato come un sito in cui "le concentrazioni dei contaminanti superano i valori limite".

La verifica dello stato di contaminazione derivava dall'applicazione di criteri di tipo tabellare e quindi da un confronto con valori limite per il suolo (per destinazioni d'uso industriale, commerciale, verde e residenziale) e per le acque sotterranee.

Il D.M. 471/99 si poneva diversi obiettivi che possono essere così elencati (D'Aprile et al, 2010):

- fornire una definizione unica di sito contaminato;
- stabilire criteri e procedure amministrative per attuare gli interventi di bonifica e definire competenze e responsabilità di soggetti pubblici e privati;

- definire i valori limite per le concentrazioni dei contaminanti nel suolo, sottosuolo e nelle acque sotterranee;
- definire i criteri per la caratterizzazione e la selezione delle tecnologie di bonifica;
- indicare alcuni criteri per l'applicazione dell'analisi di rischio (bonifica con misure di sicurezza).

Nel 2006 entra in vigore il DLgs 152/06, il cosiddetto "Testo Unico Ambientale" (TUA) che disciplina tuttora tutti i campi di competenza ambientale. Apporta inoltre, delle modifiche all'approccio tecnico per l'individuazione e la gestione dei siti contaminati, grazie all'introduzione del concetto di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) e Concentrazione Soglia di Rischio (CSR). Si definisce la differenziazione tra sito dismesso e sito con attività in esercizio (Paparella, 2011). È prevista la predisposizione di un Piano di Caratterizzazione in fase d'indagine ambientale al quale segue, se approvato, l'Analisi di Rischio (AR) sito-specifica, che quantifica i potenziali rischi ai quali vengono esposti uomo e ambiente. L'AR si ottiene considerando lo stato di contaminazione del sito e correlando la fonte di contaminazione con i bersagli potenziali, tramite lo studio dei possibili percorsi di migrazione. I valori di CSR delineano gli obiettivi della bonifica per le matrici contaminate garantendo la salute dell'uomo e la salvaguardia dell'ambiente (Paparella, 2011).

Vengono ripresi i valori tabellari definiti dal D.M. 471/99 e mantenuta la determinazione dei valori di fondo per il suolo e le acque sotterranee. Secondo il decreto 152/06 (art. 240, comma 1, lettera b), i valori di fondo sono da considerarsi sostitutivi dei valori di riferimento per terreni ed acque sotterranee. Al superamento di tali valori, è necessaria l'analisi di sito rischio-specifica (D'Aprile, 2010). Come per l'analisi di rischio prevista dal D.M. 471/99, anche quella contemplata nel Dls 152/06 prende in considerazione unicamente gli effetti sulla salute umana. Ad oggi nella normativa, non è contemplata la valutazione del rischio ecologico.

1.2 Normativa nazionale ed europea a confronto

La grande varietà del suolo a livello europeo è la causa della mancanza di una normativa comunitaria in materia di bonifiche. Adottare un'impostazione unica è impossibile oltre che inutile, mentre prevedere un sistema flessibile e che permetta di considerare le peculiarità locali del suolo e del suo utilizzo costituisce un approccio più adeguato. La Direttiva Quadro sul Suolo (COM 2006-232), infatti, fissa obiettivi e principi comuni e prevede che gli Stati membri abbiano la possibilità di applicare l'approccio amministrativo e territoriale che ritengono più opportuno. La Direttiva però non sembra ancora aver portato a risultati concreti (Riganti, 2014).

La normativa europea definisce la bonifica come: "*insieme delle azioni sul suolo mirate alla rimozione, al controllo, al contenimento o alla riduzione delle concentrazioni dei contaminanti, tenendo conto dell'uso attuale e futuro (approvato) del sito, in modo tale che il sito non comporti più un rischio significativo per l'uomo e per l'ambiente*".

Secondo la normativa italiana la bonifica è: "*l'insieme degli interventi atti ad eliminare le fonti di inquinamento e le sostanze inquinanti o a ridurre le concentrazioni delle stesse presenti nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque ad un livello uguale o inferiore ai valori delle concentrazioni soglia di rischio (CSR)*". Dal confronto tra le due definizioni, si nota che la definizione italiana, a differenza di quella europea, non comprende la destinazione d'uso e il rischio per l'ambiente, come già accennato precedentemente. Questo dettaglio è rilevante, se si prende in considerazione il fatto che il passaggio dal DM 471/99 che prevedeva i valori tabellari, al D.lgs. 152/06 che contempla l'analisi di rischio, si è verificato in modo diverso rispetto agli altri Paesi europei poiché (Folium, 2014):

- nella maggior parte dei casi, i valori soglia sono più restrittivi di quelli degli altri Stati;
- le sostanze per le quali sono fissati limiti di concentrazione accettabili sono in numero maggiore rispetto agli altri Stati.

Di conseguenza, con l'entrata in vigore del D.lgs. 152/06, in Italia sono stati individuati un numero di siti contaminati di interesse nazionale e costi di intervento superiore rispetto agli altri Paesi europei (Folium, 2014).

1. 3 Le bonifiche in Italia

Sulla base di dati ISPRA, riportati nell'Annuario dei Dati Ambientali 2008, in Italia i siti potenzialmente contaminati sono circa 15.000, di questi, oltre 3.400 sono già stati dichiarati contaminati. In aggiunta, di devono considerare gli oltre 1500 siti minerari abbandonati censiti e le aree comprese nei 57 Siti di Interesse Nazionale (SIN) istituiti dal MATTM e che ammontano a circa il 3% del territorio italiano e oltre 330.000 ettari di aree a mare. All'interno dei 57 siti di Interesse Nazionale (mega-siti contaminati) ricadono le più importanti aree industriali della penisola (tra queste: i petrolchimici di Porto Marghera, Brindisi, Taranto, Priolo; Gela, le aree urbane ed industriali di Napoli Orientale, Trieste, Piombino, La Spezia, Brescia, Mantova). Il quadro della contaminazione dei SIN è molto complesso, in quanto nella maggior parte dei casi attività industriali di diversa origine ed intensità si sono susseguite negli anni, compromettendo irreparabilmente l'uso delle risorse ambientali e paesaggistiche e creando emergenze sanitarie (D'Aprile, 2010)

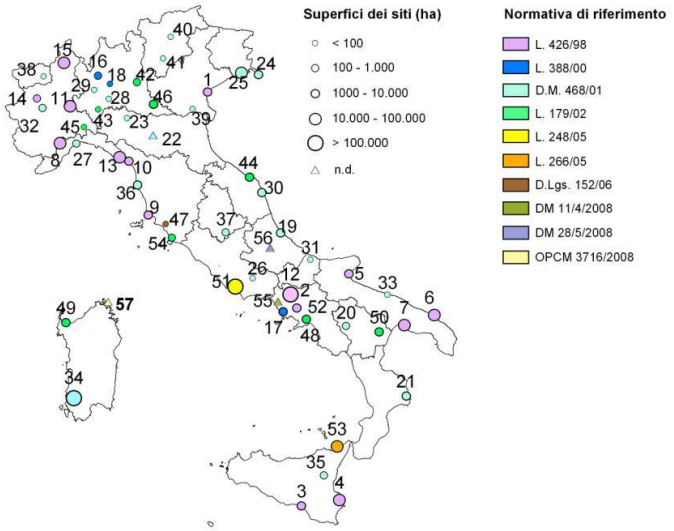


Figura 2: Ubicazione ed estensione dei Siti di Interesse Nazionale (ISPRA, Annuario dei dati ambientali, 2010)

Il quadro dello stato di avanzamento delle attività di bonifica, riportato nell'Annuario dei Dati Ambientali dell'ISPRA, viene rappresentato attraverso sei fasi:

- Procedimento avviato: sono ivi comprese, anche le aree nelle quali sono state effettuate azioni di messa in sicurezza di emergenza;
- Caratterizzazione avviata;

- Caratterizzazione conclusa;
- Progetto di bonifica proposto ma non approvato;
- Progetto di bonifica approvato;
- Sito bonificato e/o svincolato: aree bonificate e/o che non sono risultate contaminate a seguito delle indagini di caratterizzazione.

Lo stato di avanzamento è riferito esclusivamente alle aree a terra ed è generalmente espresso in termini di percentuale di superficie rispetto alla superfice a terra del SIN.

All'interno dei SIN appena definiti, sono compresi molti poli produttivi che costituiscono una parte rilevante dell'industria manifatturiera, in particolare dei settori della chimica e della petrolchimica, della siderurgia, della produzione di energia termoelettrica. Il risanamento di questi siti e la possibilità di coniugare lo sviluppo industriale con il risanamento ambientale è una sfida importante in Italia. Uno degli elementi di maggior rilevanza delle bonifiche è costituito dalla possibilità di risanare i siti a storica vocazione industriale, per attrarre investimenti ed industrie che altrimenti dovrebbero insediarsi in altre località del territorio nazionale (o all'estero). Considerato il territorio italiano dal punto di vista geografico ed ambientale, e la carenza di aree adatte agli insediamenti industriali, è evidente che in Italia si dovrebbe essere all'avanguardia nel procedere al riutilizzo di questi siti, ma è una realtà che non si ancora verificata (D'Aprile, 2010). Sulla base di questi propositi, è stato emanato il D.Lgs 4/2008 (c.d. correttivo ambientale) che ha integrato il D.Lgs 152/2006 con l'art 252 bis "Siti di preminente interesse pubblico per la riconversione industriale", che prevede l'emanazione di un Decreto Interministeriale per l'individuazione dei siti nei quali intraprendere azioni di risanamento ambientale strettamente correlate allo sviluppo produttivo ed industriale. La Delibera del CIPE del 2 Aprile 2008 successivamente emanata, prevedeva una serie di procedure precise e organizzate che avrebbero permesso l'individuazione dei siti di cui all'art. 252 bis. Queste procedure hanno portato all'elaborazione di un documento tecnico sottoscritto dal MATTM, dal Ministero dello Sviluppo economico ed approvato dalle rappresentanze regionali, le categorie produttive e sindacali e individuava n. 26 siti distribuiti in tutte le regioni italiane. Purtroppo però, la successiva proposta di Decreto Interministeriale predisposta dal Ministro dello Sviluppo Economico d'individuazione dei 26 siti sopracitati non è stata ad oggi sottoscritta dal Ministero dell'Ambiente.

1.3.1 *Brownfields*

I *Brownfields "sono siti inquinati nei quali gli interventi di riutilizzo o trasformazione d'uso, valorizzandone le caratteristiche e collocazione geografica, sono in grado di produrre benefici economici uguali o superiori ai costi, comprendendo nei costi sia quelli relativi alle opere di trasformazione che quelli relativi alle opere di bonifica o messa in sicurezza"* (APAT, 2006). Spesso si tratta di siti inquinati, degradati ed impattanti sulle matrici ambientali e sul tessuto antropico circostante si trovano all'interno dell'ambito urbano o in immediata periferia, ma che sovente sono forniti di tutte le opere di urbanizzazione (luce, acqua, gas, rete fognaria) e prossimi a linee e raccordi di trasporto. Se adeguatamente gestite, sono aree che rappresentano caratteristiche tali da poter essere trasformate e valorizzate al fine di produrre benefici finanziari ed economici e nuove opportunità di sviluppo sostenibile per la collettività.

Tuttora, a causa della mancanza di una normativa nazionale specifica, costruire su un terreno agricolo o libero ("greenfield") è ovviamente meno oneroso che costruire su un'area industriale dismessa ("brownfield"). Ma rimane evidente che il recupero delle aree industriali dismesse è un aspetto decisivo per il futuro delle città italiane. Il riuso delle medesime dovrebbe mirare soprattutto a contribuire alla riqualificazione delle città attraverso l'insediamento delle funzioni necessarie per lo sviluppo economico, la dotazione di servizi e aree verdi, senza intaccare ulteriori aree libere, tutelando in questo modo la risorsa suolo sempre più scarsa e delicata nei contesti urbani delle aree metropolitane.

1.3.2 Destinazione dei prodotti di bonifica secondo il DM 186/2006

L'articolo 184 (D.Lgs n. 152/2006) in tema di classificazione dei rifiuti, al c. 3, lett. b) prevede che siano da considerare rifiuti speciali "*i rifiuti derivanti dalle attività di demolizione, costruzione, nonché i rifiuti che derivano dalle attività di scavo, fermo restando quanto disposto dall'articolo 184-bis"*, ovvero fermo restando che tali materiali non siano classificati come sottoprodotti. Secondariamente è di rilievo quanto previsto dal nuovo regime delle esclusioni dall'ambito di applicazione della

disciplina rifiuti, contenuto nell'art. 185 che in diversi punti richiama le terre e le rocce. Secondo tale norma non sono rifiuti:

- Il terreno (*in situ*), inclusi il suolo contaminato non scavato e gli edifici collegati permanentemente al terreno, fermo restando quanto previsto dagli artt. 239 e successivi relativamente alla bonifica di siti contaminati (art. 185, c. 1 lett. b);
- Il suolo non contaminato e altro materiale allo stato naturale escavato nel corso di attività di costruzione, ove sia certo che esso verrà riutilizzato ai fini di costruzione allo stato naturale nello stesso sito in cui è stato escavato (art. 185, c. 1 lett. c).

Se ne conclude che ad oggi le terre e le rocce da scavo sono rifiuti speciali, salvo la verifica del regime delle esclusioni di cui all'art. 185 e la sussistenza delle condizioni per la classificazione come sottoprodotti, ed in quest'ultimo caso si dovranno gestire, ancora fino all'emanazione dei nuovi appositi decreti ministeriali, ai sensi e per gli effetti dell'art. 186.

Da quanto sopra si evince che, nonostante la riforma operata dal IV alla parte rifiuti del D.Lgs n. 152/2006, la disciplina delle terre e rocce da scavo rimane tutt'ora in fase di transizione.

Secondo le procedure in essere in Italia, un rifiuto sottoposto ad attività di recupero diventa una materia prima secondaria da utilizzare in una specifica attività industriale esclusa dal regime dei rifiuti se a valle del processo di trattamento sarà qualificato come *End-of-Waste* e sarà soggetto ai limiti disposti nell'allegato 3 del DM 186/2006.

Un'importante novità introdotta dal decreto 186/2006 (Decreto 5 aprile 2006, n. 186, "Regolamento recante modifiche al DM 5 febbraio 1998 «Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero, ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22") è rappresentata dai chiarimenti forniti in merito al campionamento e alle analisi del materiale in questione. Si premette che il campionamento dei rifiuti, ai fini della caratterizzazione chimico-fisica, è effettuato sul rifiuto tal quale, in modo tale da ottenere un campione rappresentativo secondo le nome UNI 10802, "*Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi - Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati"*. Ai sensi di quanto appena riportato, le procedure sono effettuate

secondo metodiche standardizzate o riconosciute valide a livello nazionale. In questo caso, trattandosi di prodotti di bonifica e loro destinazione, sono soggetti ad una valutazione tramite test ecotossicologici sulla matrice trattata (granuli) sulla base della norma EN 14735 che dispone le linee da seguire nella preparazione dei campioni di rifiuti per prove ecotossicologiche (CEN, 2005). La norma EN 12457-2 a tal proposito prevede la metodologia della "*prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi*" che nella pratica consiste nel mantenere un rapporto solido/liquido di 1:10 kg/L durante il test di cessione (CEN, 2002). Dal 2005, lo standard appena descritto è oggi il metodo standardizzato per la caratterizzazione dei rifiuti,

Tutta l'analisi servirà a stabilire se il rifiuto in questione risulta "*Ecotossico*" (parametro H14). A tal proposito, in Italia si fa riferimento ai saggi su *V. fischeri* (UNI EN ISO 11348:2009), *Pseudokirchneriella subcapitata* (UNI EN ISO 8692:2005) e *Daphnia magna* (UNI EN ISO 6341:1999) (Figura 3), proposti da ISPRA/ISS nel "*parere sulla classificazione dei rifiuti ai fini dell'attribuzione della caratteristica di pericolo Ecotossico*" (parametro H14). Questa caratteristica è attribuita in base a quanto previsto nei criteri di classificazioni che si trovano nell'accordo ADR per le materie della classe 9 con codice di classificazione M6 (UN 3082, materie pericolose per l'ambiente acquatico, liquide) e M7 (UN 3077 materie pericolose per l'ambiente acquatico, solide)

Saggio	Norma di riferimento	Organismo/Specie	tipo tossicità	Espressione del risultato
Determinazione dell'effetto inibitorio di campioni acquosi sull'emissione di luce di *Vibrio fischeri* (prova su batteri luminescenti)	UNI EN ISO 11348: 2009	Batteri/ *Vibrio Fischeri*	Acuta (5-15-30 minuti)	EC50
Prova di inibizione della crescita di alghe d'acqua dolce per mezzo di alghe verdi unicellulari	UNI EN ISO 8692: 2005	Alghe/ *Pseudokirchneriella sub capitata*	Cronica (72 ore)	EC20
Determinazione dell'inibizione della mobilità della *Daphnia magna*. Prova di tossicità acuta	UNI EN ISO 6341:1999	Croostacei/ *Daphnia Magna*	Acuta (24, 48 ore)	EC50

Figura 3 : test ecotossicologici sull'eluato ai fini della classificazione del rifiuto come pericoloso per l'attribuzione della caratteristica "Ecotossico" (parametro H14) (IRSA/ISS); EC50 = concentrazione efficace sul 50% della popolazione esposta.

2. Tecnologie di bonifica dei siti contaminati

Le principali cause di contaminazione del suolo sono lo smaltimento di rifiuti e le perdite accidentali. Mentre, dal punto di vista della tipologia, i siti contaminati sono soprattutto le discariche abusive e in misura minore le aree industriali dismesse o in esercizio (Fossati, 2007)

Gli interventi di bonifica possono avere due obiettivi:

- Isolamento e controllo delle sostanze contaminanti, ove non è possibile per motivi tecnici o economici la rimozione degli inquinanti. Questo trattamento prevede il contenimento della porzione di terreno contaminato, tramite operazioni di impermeabilizzazione (superficiali, laterali e, se necessario, di fondo), al fine di impedire la propagazione della contaminazione (es. discariche).
- Bonifica: prevede l'impiego di tecnologie di trattamento del suolo, sottosuolo e degli acquiferi sotterranei.

Le tecniche di bonifica attualmente in uso si possono classificare in base ai meccanismi di risanamento (Carabba, 2007):

- Trattamenti chimico-fisici;
- Trattamenti biologici;
- Trattamenti termici.

In funzione della movimentazione della matrice contaminata (terreno, acque sotterranee, sedimenti), gli interventi di risanamento possono essere classificati in:

- *In situ*: se effettuati senza movimentazione della matrice inquinata;
- *Ex situ:* quando prevedono la movimentazione della matrice inquinata dal sito originario. Si dividono in due tipologie: *on site* ed *off site.*

Il trattamento *on site* ricorre quando effettivamente si verifica la movimentazione del materiale inquinato ma il trattamento avviene sull'area, mentre il trattamento *off site* prevede che i materiali inquinati siano conferiti fuori dal sito ad impianti di trattamento o in discariche autorizzate.

La panoramica di seguito riportata è anche riferita a quanto riportato da (Evanko C., 1997) in *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater* e in

2.1 Trattamenti chimico – fisici

I trattamenti chimico-fisici possono a loro volta essere suddivisi in tre categorie.

***Trattamenti chimico-fisici di estrazione**:* permettono di ottenere la separazione e rimozione dei contaminanti dalla matrice solida del terreno. Sfruttano processi di natura chimica, tendenti a trasformare la sostanza inquinante in composti più facilmente rimovibili e processi di natura fisica, che operano il trasferimento di fase dei contaminanti o alla loro separazione dai granuli del terreno.

Trattamenti chimico-fisici di detossificazione: tramite processi di natura chimica le sostanze contaminanti sono trasformate in composti con tossicità ridotta alterandone la struttura chimica originaria.

Trattamenti chimico-fisici di immobilizzazione: permettono di ridurre la mobilità dei contaminanti, confinandoli in una matrice solida o stabilizzandoli chimicamente.

Questi trattamenti in genere, sono i più efficaci in termini di rapporto costi benefici e richiedono tempi di trattamento minori rispetto ai trattamenti biologici. Sono però più sensibili alle variazioni delle caratteristiche del terreno nel tempo. I trattamenti chimico-fisici si suddividono in diverse tipologie: *Soil washing, Soil flushing, Barriere reattive permeabili, Solidificazione/stabilizzazione, Trattamenti termici, Desorbimento termico ex situ* ed *in situ (Estrazione con vapori), Vetrificazione,* e infine *Isolamento.*

2.1.1 Soil washing

È una tecnologia di trattamento ex-situ che rimuove i contaminanti dal suolo sfruttando due processi. Il primo è di tipo fisico e consiste nella separazione dimensionale delle particelle, presupponendo che nella maggior parte dei casi, le sostanze inquinanti si trovano nella frazione fine del terreno (argille e sostanze umiche)(AAEE, 1993). In questo primo step si ottiene una riduzione del volume di terreno effettivamente inquinato. Il secondo invece è di tipo chimico e consente il trasferimento per dissoluzione delle sostanze contaminanti nel liquido di estrazione. Per favorire questo processo possono essere aggiunti opportuni reagenti chimici. Il procedimento si articola in 5 fasi:

1. Scavo del terreno ed eventuale trasporto in impianto;

2. Pre-trattamento del terreno: separazione meccanica o manuale del materiale che presenta dimensioni maggiori e rimozione delle zolle argillose. Il materiale di maggiore dimensione potrebbe infatti danneggiare le unità di trattamento, mentre il materiale più fine potrebbe comprometterne il rendimento;
3. Lavaggio ed estrazione: dopo il pretrattamento il materiale viene miscelato con un agente estraente. L'estrazione dei contaminanti avviene per opera di fenomeni di abrasione e sfregamento umido tra le particelle stesse e per processi di natura chimico-fisica, che determinano il distacco dei contaminanti a causa dell'interazione delle forze di adsorbimento o della risolubilizzazione dei precipitati;
4. Separazione delle fasi: dopo il processo di lavaggio si effettua la separazione in un sedimentatore delle particelle di terreno dal fluido di lavaggio che raccoglie i contaminanti disciolti e la frazione più fine di terreno;
5. Post-trattamento dei prodotti di uscita: il terreno depurato (in prevalenza ghiaia e sabbia) è lavato nuovamente per eliminare i residui e riutilizzato. La frazione fine che contiene la maggioranza dei contaminanti presenti in origine nel terreno dovrà essere nuovamente trattata e conferita in discarica, mentre il fluido di lavaggio dovrà essere trattato in un idoneo impianto di depurazione.

Il fluido di lavaggio deve avere una composizione differenziata in funzione del contaminante da rimuovere. Gli additivi che sono usati a questo scopo, però, spesso portano ad un considerevole aumento dei costi.

Questa tecnica dimostra di essere efficace per la rimozione di un'ampia gamma di contaminanti quali: sostanze organiche volatili e semivolatili, pesticidi, sali carbonati di Ni, Zn e Cu e anche metalli pesanti. Il terreno però deve essere sabbioso e con scarso contenuto in argilla e sostanza organica naturale. Inoltre, se il terreno riporta una contaminazione di materiale più refrattario, la tecnica potrebbe richiedere altri additivi o addirittura potrebbe risultare impossibile individuare un agente estraente idoneo.

2.1.2 Soil flushing

È un tipo di trattamento di lavaggio in-situ che prevede l'utilizzo di un flusso d'acqua (eventualmente arricchita con opportuni addittivi) direttamente all'interno del suolo contaminato. Il flusso viene immesso a monte attraverso pozzi o analoghi sistemi di irrigazione superficiale e viene estratto a valle. Il fluido estratto a valle, che sarà carico delle sostanze inquinanti, dovrà essere poi trattato in idonei impianti di depurazione e scaricato nella rete fognaria o ricircolato (AAEE, 1993).

Questa tecnologia si basa su due processi che la rendono molto simile al soil washing: (i) la solubilizzazione delle sostanze contaminanti nel fluido di lavaggio e (ii) la dispersione dei contaminanti nell'agente estraente.

A differenza del soil washing, per questa tecnologia è delicata la fase di selezione dell'agente estraente Infatti, essendo una tecnica in-situ, può sussistere il rischio di peggiorare le condizioni di contaminazione del terreno e delle acque sotterranee nel caso in cui sia immessa un'eccessiva quantità di fluido o commettano errori nella previsione delle reazioni tra il fluido e le sostanze inquinanti.

L'efficacia di questo trattamento dipende innanzitutto dal tempo di contatto tra il fluido di lavaggio e il terreno e da una corretta formulazione dell'agente estraente. Inoltre è importante considerare la tessitura e la permeabilità del terreno, l'umidità ed il contenuto organico.

2.1.3 Barriere Reattive Permeabili

Si tratta di barriere fisiche costituite da materiale permeabile al flusso idrico che intercettano e interagiscono con il contaminante disciolto, rimuovendolo dalla falda (Vignola R., 2001)

La rimozione del contaminante può avvenire tramite (i) processi chimico-fisici (che non riducono la massa complessiva dell'inquinante) quali ossido-riduzione, precipitazione e adsorbimento; (ii) processi chimici di degradazione (che riducono la massa complessiva dell'inquinante).

Il vantaggio di questa tecnologia è rappresentato dal fatto che non sussiste il rischio che si formino sottoprodotti di reazione pericolosi che fuoriescono dalla barriera per riversarsi nell'ambiente circostante. La conducibilità idraulica dev'essere molto elevata ed è necessario che la granulometria del materiale sia grossolana e possibilmente omogenea. I principali materiali reattivi utilizzati sono il

Ferro (0) (>95%) per solventi alifatici clorurati, anioni inorganici (Cr (VI), Se(VI), As (III), As (V), ecc.). Gli altri metalli zero valenti come Zn(0), Al(0), invece sono utili per rimuovere solventi alifatici clorurati e metalli riducibili. Per i solventi alifatici clorurati sono utilizzati anche sistemi bimetallici come il Fe-Pb. Per la contaminazione dei metalli sono usate barriere di calce ($Ca(OH)_2$ e idrossiapatite ($CaPO_4$). Le barriere costituite da agenti assorbenti quali carbone attivo, zeoliti e resine a scambio ionico sono efficaci anche per la rimozione dei composti organici, oltre che per la rimozione dei metalli. Le barriere permeabili reattive appena descritte sono di tipo continuo. Una variante è rappresentata dalle barriere di tipo Funnel and Gate (F&G). In tali barriere, il pennacchio contaminato (che in questo caso può essere anche di dimensioni molto allargate), è convogliato tramite pareti impermeabili (Funnel) nel tratto composto da strati di ghiaia e mezzo reattivo (Gate). Quest'alternativa necessita di minor volume di materiale reagente rispetto alle barriere continue ed inoltre richiede costi di monitoraggio ridotti.

La realizzazione delle Barriere permeabili può avvenire tramite (i) la realizzazione di una trincea con benna o mediante cassone e trivella, o tramite (ii) iniezione diretta del materiale per fatturazione idraulica o ad alta pressione di cemento (per i funnel).

2.1.4 Trattamenti termici

I trattamenti termici possono dividersi in (Paparella, 2011):

- Trattamenti di **desorbimento termico**. Il terreno è riscaldato fino ad una temperatura variabile tra 90°C e 650°C fino a vaporizzazione e pirolisi (processo di conversione di sostanze organiche tramite degradazione termica condotta in assenza di ossigeno) dei composti organici volatili e semivolatili. I gas prodotti vengono condensati e recuperati nella fase liquida o trattati a parte;
- **Termodistruzione**. Comporta la volatilizzazione e l'ossidazione termica dei contaminanti organici operando a temperature che vanno dai 600 °C ai 2000 °C. Temperature simili sono raggiunte nel caso di contaminanti organici particolarmente pericolosi o nel caso ci sia la necessità di immobilizzare, all'interno di una matrice solida di terreno fuso e vetrificato, eventuali contaminanti inorganici.

Temperature così elevate portano alla decontaminazione del terreno, tuttavia ne alterano temporaneamente o permanentemente le proprietà. In funzione della temperatura raggiunta si ottengono prodotti con diverse caratteristiche. Se la temperatura di processo è < 460 °C, la sostanza organica è mineralizzata senza precludere la possibilità di ricostruire le potenzialità agronomiche del terreno, che potranno in seguito essere ricostruite naturalmente (in alcune stagioni) o artificialmente (con aggiunta di ammendanti). Quando la temperatura di processo rimane compresa tra i 500 °C e i 900 °C si verifica l'alterazione permanete sia della struttura minerale che delle caratteristiche chimiche del terreno. In questo caso il terreno potrà essere utilizzato solamente come materiale di riporto. Se invece la temperatura di processo supera i 900 °C il terreno fonde e, a raffreddamento avvenuto si ottiene un prodotto vetrificato che può essere impiegato nelle costruzioni (es. sottofondi stradali).

Il **desorbimento termico** può essere operato *in-situ* o ex-situ.

Nel desorbimento termico *ex-situ* il fluido vettore (aria, gas di combustione o gas inerte) provvede ad allontanare l'acqua ed i contaminanti evaporati dall'unità di riscaldamento per avviarli al sistema di trattamento gas. Lo schema di processo prevede tre fasi: (i) fase di pre-trattamento, in cui il terreno viene scavato e sottoposto a vagliatura per eliminare il materiale grossolano; (ii) fase di desorbimento in cui il terreno pretrattato viene sottoposto a temperature tali da provocare evaporazione dell'acqua interstiziale e dei contaminanti organici; ed infine nella (iii) fase di processo i vapori prodotti vengono processati per rimuovere il particolato presente nei fumi. I contaminati raccolti saranno a loro volta sottoposti ad altri processi di trattamento in appositi impianti.

Le tecniche di trattamento termico *ex situ* sono applicabili nel caso di contaminazione da composti volatili e semivolatili e di PCB a più alto punto di ebollizione. Tra le sostanze inorganiche, gli unici metalli che possono essere rimossi alle temperature massime previste per questa tecnica sono il mercurio e l'arsenico. Se invece è presente cloro, può essere vaporizzato anche il piombo.

Il desorbimento termico *in situ* consiste nell'immettere nel terreno vapore, mediante pozzi di iniezione, ad una temperatura variabile tra i 150 °C e 230 °C estraendolo in seguito, da pozzi di estrazione, saturo di contaminanti. Il vapore insufflato riscalda il terreno causando la volatilizzazione dei contaminanti desorbiti. Raggiunto il punto di prelievo la miscela di vapore viene raffreddata in un

condensatore, ottenendo un fluido che verrà poi trattato e smaltito. I vapori che superano il condensatore passano attraverso un filtro a carboni attivi e sono rilasciati poi in atmosfera.
Questo tipo di vapori è efficace nel trattamento di terreni contaminati da sostanze vaporizzabili come gli IPA o da oli minerali vari. I rendimenti di rimozione possono arrivare fino al 99% quando il terreno trattato è uniforme e permeabile.

Termodistruzione in situ: Vetrificazione

La vetrificazione *in situ* prevede la fusione del terreno contaminato a temperature comprese tra i 1600 °C e 2000 °C tramite l'applicazione di corrente elettrica (Mulligan, 2000). Durante il raffreddamento il terreno diventa un blocco amorfo, non cristallino, compatto e con buona proprietà di resistenza meccanica. Il processo si articola in quattro fasi (Donati A., 2005):

1. Sul terreno contaminato si dispone uno strato di materiale conduttore (scaglie di grafite) per permettere l'instaurarsi del flusso di corrente. Si applica agli elettrodi una differenza di potenziale di 4000 V;
2. Il passaggio di corrente nello strato di materiale conduttore determina il riscaldamento e la fusione del terreno circostante e progressivamente, con la propagazione del calore, avanza anche il fronte di materiale fuso. La differenza di potenziale applicata agli elettrodi è progressivamente ridotta perché aumenta la conducibilità del terreno;
3. Il riscaldamento del terreno innesca (i) la vaporizzazione dei contaminanti organici e la loro successiva distruzione attraverso pirolisi e/o ossidazione (ii) la vaporizzazione dei composti inorganici a bassa temperatura di volatilizzazione; (iii) l'incapsulamento dei restanti prodotti organici e inorganici nella massa vetrosa determinatasi a seguito del raffreddamento. Le emissioni gassose che migrano vero la superficie sono intercettate da una cappa disposta sopra l'area da trattare ed inviate ad una linea di trattamento rifiuti;
4. Quando il fronte di fusione raggiunge una profondità sufficiente allo scopo, si sospende l'erogazione di energia e si lascia raffreddare la massa. Il volume del terreno in questa fase subisce un diminuzione del 20-40% del volume iniziale, poiché è alterata la porosità del mezzo e vengono a mancare sia la fase liquida sia quella gassosa del terreno.

Si possono verificare delle interferenze nel processo a causa della presenza dell'acqua di falda e della presenza di pezzi metallici interrati, che costituiscono una via preferenziale per il flusso di corrente. Affinchè il processo registri la massima efficacia, il terreno deve possedere alcune caratteristiche precise: contenuto di cationi conduttivi (K, Na) sufficiente per consentire il passaggio di corrente, discreto contenuto di costituenti del vetro (Si, Al), contenuto organico inferiore al 7-10% in peso, contenuto di metalli pesanti minore del 15% del peso iniziale e volume di eventuali detriti organici inferiore al 20% del peso.

2.1.4 Isolamento

L'isolamento è un processo che consiste nell'incapsulare, tramite opere di contenimento (superficiali, laterali, di fondo), la porzione di terreno contaminato per impedirne la propagazione dei contaminanti (Mulligan, 2000). È una tecnologia di contenimento impiegata nelle seguenti situazioni:

- Negli interventi di messa in sicurezza di emergenza, qualora si voglia contenere la diffusione dei contaminanti o impedire il contatto con potenziali bersagli prima di procedere alla bonifica;
- Negli interventi di messa in sicurezza permanente, nei casi in cui risulti inefficace o estremamente costosa qualsiasi tecnica di bonifica. Si procede ad isolare definitivamente il terreno inquinato dalle matrici ambientali circostanti e dai potenziali bersagli della contaminazione;
- Negli interventi di bonifica, nei casi si rende necessaria la realizzazione di barriere impermeabili quali opere accessorie di un intervento di bonifica per contenere sostanze dotate di particolare mobilità.

L'intervento di contenimento deve tenere in debita considerazione, nella fase di scelta del tipo di isolamento (superficie, perimetrale o fondo), la tecnologia e il materiale da impiegare; il tipo di inquinante presente e le caratteristiche geologiche del sito.

Nella fase organizzativa inoltre, si devono prevedere alcune fasi di studio quali: (a) definizione della tipologia di barriera e dei materiali da utilizzare, (b) progettazione delle barriere in termini di dimensionamento e posizionamento, (c)costruzione della barriera e controllo della qualità e (d) monitoraggio a lungo termine dell'opera.

È da precisare che, mentre le tecniche d'isolamento superficiale e perimetrale sono attualmente in una fase di sviluppo avanzato, quelle di isolamento di fondo sono ancora in fase sperimentale.

2.2 Trattamento di Solidificazione/stabilizzazione (revisione)

La tecnologia di solidificazione e stabilizzazione fa parte della categoria delle tecnologie d'immobilizzazione, volte a ridurre la mobilità dei contaminanti nell'ambiente per mezzo di metodi fisici o chimici. Il trattamento dei rifiuti pericolosi usando la tecnica di stabilizzazione/solidificazione (S/S) è un'importante opzione da considerare nelle operazioni per il recupero di siti contaminati. Tra le varie tecniche di trattamento, è tra le più usate per il trattamento dei rifiuti inorganici (Carabba, 2010)

Per comprendere l'utilità che si ricava dall'adottare questa tecnologia negli interventi di bonifica, occorre capire i meccanismi coinvolti nel processo. Essi dipendono: (i) dalla chimica del cemento, (ii) dall' effetto della presenza di composti organici e inorganici (metalli pesanti) sull'idratazione del cemento, e (iii) dai meccanismi di immobilizzazione dei diversi composti organici e inorganici (Carabba, 2010).

La tecnologia di Solidificazione/stabilizzazione (S/S) a base cementizia è un processo chimico di trattamento che ha lo scopo di legare e/o complessare i componenti di un rifiuto pericoloso in una forma insolubile stabile (stabilizzazione), o di intrappolarli all'interno di una matrice cementizia solida (solidificazione)(Wiles, 1987).

Se confrontata con altre tecnologie di bonifica, la S/S a base di cemento permette di ottenere diversi vantaggi (Conner e Hoeffner, 1998; Shi e Spence, 2004):

- Costi relativamente bassi, facilità di impiego e lavorazione;
- La composizione del cemento Portand è coerente in ogni sua parte e questo assicura di eliminare alcune delle variabili nella fase di progettazione del processi di S/S;
- Buona stabilità chimica e fisica a lungo termine;
- Assenza di tossicità dei componenti chimici;
- Elevata resistenza alla biodegradazione;

- Ridotta permeabilità.

La stabilizzazione dei metalli pesanti è principalmente ottenuta convertendoli in precipitati insolubili. Diversamente, i composti organici (non polari e idrofobici)non interagiscono con i leganti inorganici e possono interferire con le reazioni di idratazione del cemento e inibirne la presa. In genere, vengono dalla diffusione attraverso la matrice del rifiuto (Paria et al., 2006).

Nel processo di S/S, l'immobilizzazione dei contaminanti, a seconda della loro natura, si verifica tramite tre meccanismi principali (Paria et al., 2006):

1. Fissazione chimica dei contaminanti tramite interazione degli stessi con i prodotti di idratazione del cemento;
2. Assorbimento fisico dei contaminanti sulla superficie dei prodotti di idratazione del cemento,
3. Incapsulamento fisico dei rifiuti o del terreno contaminato.

Per facilitare la realizzazione della tecnica di S/S occorre innanzitutto conoscere le proprietà chimiche e fisiche del suolo, e le interazioni con i contaminanti.

Le interazioni tra le particelle di suolo e i contaminanti si verificano tramite tre meccanismi principali: (i) assorbimento, (ii) complessazione e (iii) precipitazione (Yong et al. 1992). Con il termine "assorbimento", generalmente si descrive il processo nel quale i soluti (ioni, molecole o composti) si ripartiscono tra la fase liquida (acqua interstiziale) e la superficie della particella. L'assorbimento fisico si verifica quando i contaminanti, presenti appunto nell'acqua interstiziale, vengono richiamati dalle forze attrattive che si trovano sulla superficie della particella di suolo.

L'assorbimento chimico invece, si verifica tramite la formazione di legami covalenti tra gli ioni inorganici e la particella di suolo.

Tramite complessazione invece, il catione metallico reagisce con l'anione che funge da legante inorganico. Il complesso che si forma è più debole rispetto a quello che si forma con un legante organico. Gli ioni metallici che possono subire questo processo sono anche i metalli di transizione e gli alcalino terrosi.

Infine, si può affermare che la precipitazione è il meccanismo chiave per contenere i metalli pesanti nel suolo se si controllano due importanti fattori: la concentrazione dei soluti e il pH, sia del suolo, sia dell'acqua interstiziale (Yong et al.1992)

2.2.1. I leganti e le loro interazioni con il suolo

I composti leganti sono impiegati assieme al cemento durante il processo di S/S per consentire lo smaltimento o il riutilizzo della matrice contaminata (science report). Questi additivi possono offrire sia stabilità chimica sia solidità fisica al prodotto trattato.
I leganti possono dividersi in due gruppi: agenti stabilizzanti primari e agenti stabilizzanti secondari.
Gli agenti stabilizzanti primari possono essere usati da soli per raggiungere la stabilità richiesta. È importante ricordare che quando si utilizza un sistema cementizio, le particelle di rifiuto o di suolo sono incapsulate sia fisicamente che chimicamente. Tra questi, il cemento Portland e il limo sono tra i più utilizzati.

2.2.2. Cemento Portland

Il cemento Portland si ottiene riscaldando una miscela di calcare, argilla e altri materiali come ceneri d'altoforno o rocce scistose a circa 1450 °C. In queste condizioni si formano, dopo parziale fusione, i moduli di clinker che è il componente base per la produzione del cemento (Kosmatka et al. 2002). Dopo il raffreddamento, il clinker è macinato e mescolato con gesso (2-5%), per tenere sotto controllo il prodotto durante l'aggiunta di acqua. Il clinker ha una composizione tipica di CaO al 67%, SiO_2 al 22%, Al_2O_3 al 5%, Fe_2O_3 al 3%, e altri componenti per il restante 3%(EA, 2004).
Generalmente contiene quattro fasi principali (EA, 2004): alite, belite, allumnite e ferrite, con alcali, solfati e calce libera presenti in proporzioni minori.
Sebbene le quattro fasi svolgono funzioni diverse nel prodotto finale, le fasi di alite e belite sono le più importanti perché grazie alla loro abbondanza nel clinker, apportano un significativo contributo alla resistenza alla compressione (Paria et al., 2006)
La pasta cementizia indurita è una materiale composto le cui proprietà finali dipendono dalle caratteristiche dei componenti e dal rapporto acqua/solido. I pori presenti variano entro un ampio range di grandezza, ma fino a che non arrivano a formare un reticolo continuo, esercitano un'influenza limitata sulla permeabilità

(Paria et al., 2006). La porosità totale, che è misurata considerando la quantità d'acqua persa in seguito al riscaldamento, influenza fortemente le proprietà dell'impasto cementizio. Un altro parametro importante è la distribuzione della porosità, purtroppo però non è semplice determinare (Paria).

In generale i composti organici a causa della natura e della struttura delle molecole, possono incidere sulle caratteristiche della microstruttura dell'impasto cementizio. Per esempio,la presenza del 1-cloro naftalene ne incrementa la porosità e ne diminuisce la resistenza meccanica, mentre l'effetto del 2-clorofenolo è meno significativo (Cioffi et al. 2001). Infine, Lea (1970) dimostrò che non vi è differenza rilevante tra le aree superficiali specifiche del cemento idratato considerando le diverse proporzioni dei componenti del clinker.

La tecnica di stabilizzazione dei contaminanti è ormai studiata da molti anni. Tuttavia, il processo basato sull'impiego del cemento Portland rimane tuttora il più comunemente usato, ma sono stati messi a punto diversi additivi per migliorarne l'efficacia e ridurne i costi a seconda del tipo di rifiuto trattato (Conner e Hoeffner, 1998).

Tabella 1: svantaggi e vantaggi delle varie tecniche di S/S (Paria et. al, 2006)

Tecnica	**Vantaggi**	**Svantaggi**
Cemento Portland	La quantità di cemento può essere variata per ottenere un prodotto tecnicamente migliore o per ridurne la permeabilità. I reagenti sono abbondanti e poco costosi La tecnica provata che non richiede personale specializzato Non è richiesta la disidratazione delle materie prime; il cemento può essere regolato per contenuto di acqua esistente o impiegati per fini riempitivi. Sistema che tollera la maggior parte delle reazioni chimiche (pH acido, sostanze fortemente ossidanti come clorati e nitrati, ecc) Le caratteristiche di eluizione possono essere migliorate con l'aggiunta di additivi. Pre-trattamento necessario solo per le sostanze ritardanti o che interferiscono nel processo di lavorazione	L'aggiunta di cemento comporta un grande aumento del materiale da trattare. L'eluizione può essere eccessiva per alcuni tipi di contaminanti Borati, solfati e altri contaminanti inorganici e organici possono influenzare lo sviluppo della forza. Alcuni contaminanti organici (es. zuccheri, solventi, oli) possono ridurne la forza Materiali volatili (es COV, ammoniaca) possono essere rilasciati durante la lavorazione
Limo	La permeabilità migliora nel lungo termine Materiale prontamente disponibile e poco costoso Tecnica provata che non richiede personale specializzato Sistema che tollera la maggior parte delle reazioni chimiche Pre-trattamento necessario solo per le sostanze ritardanti o che interferiscono nel processo di lavorazione	L'aggiunta di consistenti quantità di calce comporta un grande aumento del materiale da trattare. L'eluizione può essere eccessiva per alcuni tipi di contaminanti Borati, solfati e altri contaminanti inorganici e organici possono influenzare lo sviluppo della forza Alcuni contaminanti organici (es. zuccheri, solventi, oli) possono ridurne la forza. Materiali volatili (es COV, ammoniaca) possono essere rilasciati durante la lavorazione. Contaminanti organici con un basso punto di infiammabilità possono bruciare
Materiali pozzolanici contenenti	Il prodotto trattato ha buone caratteristiche di maneggiabilità e permeabilità I reagenti sono relativamente poco costosi e facilmente reperibili Non sono necessarie attrezzature specializzate per la lavorazione	Gli additivi possono aumentare il peso e il volume di materiale da trattare L'eluizione può essere eccessiva per alcuni tipi di contaminanti Potrebbe essere necessario un pre-trattamento delle materie prime

limo	La chimica del processo è ben consolidata Probabilità minori di formazione di crepe per opera dei solfati	Processo sensibile alla quantità di contenuto organico Potenziale emissione di polveri diffuse I rifiuti possono essere trasformati in una forma più pericolosa
Materiali pozzolanici contenenti cemento Portland	Generalmente come riportato per il cemento Portland, ma più economico Talvolta permette di ottenere un prodotto permeabile con maggiore resistenza agli attacchi chimici e cicli di gelo/disgelo (a seconda della formulazione)	Generalmente come riportato per il cemento Portland, talvolta sviluppa maggiore forza
Materiali termoplastici	Poiché le materie prime sono essiccate prima della lavorazione, i volumi complessivi sono ridotti. Il materiale trattato è resistente agli attacchi di soluzioni acquose La degradazione microbica di materiale trattato è insignificante Se ben miscelato, si otterrà buona resistenza alla compressione Contenuto di umidità richiesto è minore rispetto al bitume stabilizzato	Attrezzature, materiali, energia richiesta e complessi di trasformazione possono essere costosi. Componenti organici (ad esempio plastiche) possono decomporsi durante il trattamento. Composti volatili e odori possono essere rilasciati durante la lavorazione. Temperature elevate e sostanze fortemente ossidanti rappresentano un rischio di incendio con alcuni leganti (ad esempio bitume) Non adatto a tutti i tipi di terreno.

2.2.3. Additivi inorganici

I sali solubili inorganici hanno l'effetto di accelerare l'idratazione del cemento. In ordine di efficienza crescente si possono così elencare (Kantro, 1975): Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} ~ Li^{+} > K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+} > Na^{+} > NR_4^{+} > H_2O; dove NR_4^{+} sta ad indicare lo ione ammonio e H_2O l'assenza di additivi. Risulta evidente che (i) il calcio è il catione più efficiente e che (ii) l'efficienza dipende principalmente dalla carica e dalle dimensioni dello ione. Lo stesso trend in termini di dimensioni dello ione può essere riscontrato nell'ordine di efficacia studiato per gli anioni: Br^{-} ~ Cl^{-} > SCN^{-} > I^{-} > NO_3^{-} > ClO^{-} > H_2O. I sali di Zn, Sn, Pb, i fosfati solubili e i fluoruri ritardano il processo d'idratazione così come i sali inorganici che formano un complesso con il calcio agiscono come ritardanti (Paria et al, 2006).

2.2.4 Additivi organici

Quasi tutti i composti organici ritardano la presa del cemento. Anche molti acidi organici che hanno la caratteristica di chelare il calcio sono fortemente ritardanti. I composti organici hanno questo effetto perché formano uno strato protettivo attorno al granello di cemento e non permettono quindi la formazione dell'idrossido di calcio (Chandra e Foldin 1987; Edmeades & Heweltt, 1998; Montgomery et al. 1991; Sora et al. 2002). Gli alcoli organici come il metanolo e fenolo, non solo ritardano il processo d'idratazione, ma portano alla formazione di una struttura amorfa dopo l'idratazione con effetto dannoso sulla resistenza alla compressione del cemento (Sora et al. 2002). È stato dimostrato che i fenoli ritardano la presa del cemento ostacolando le normali reazioni d'idratazione prevenendo la formazione dell' idrossido di calcio (Vipulanandan e Krishnan 1993). In generale, l'effetto ritardante è causato da: (i) formazione di composti di calcio insolubili, (ii) assorbimento, e (iii) complessazione.

2.2.5 Stabilizzazione/solidificazione dei contaminanti inorganici

Il processo di stabilizzazione/solidificazione, come già accennato, può essere usato per incapsulare i contaminanti: essi sono chimicamente immobilizzati nella matrice tramite adsorbimento, idrolisi e reazioni di precipitazione. Il sistema S/S

deve poter resistere agli agenti aggressivi, come per esempio acque di falda o piogge acide. Ad ogni modo, la scelta appropriata del legante può portare a condizioni di bassa permeabilità per permettere l'isolamento fisico del contaminante (Science Report SC980003/SR2).

L'efficacia nell'utilizzo della tecnica di S/S è stato dimostrato per diversi contaminanti inorganici (USEPA, 1993) che includono:

- Metalli volatili;
- Metalli non volatili;
- Materiali radioattivi;
- Amianto;
- Corrosivi inorganici;
- Cianuri inorganici.

I processi chimico fisici per i quali gli anioni e i cationi interagiscono con i leganti cementizi consente di fare previsioni utili per il trattamento dei rifiuti. Per il trattamento dei terreni contaminati vanno considerati anche i componenti del suolo.
I processi di stabilizzazione chimica dei contaminanti sono dominati dalla frazione argillosa del suolo (EA, 2004): le reazioni tra le particelle di argilla e i leganti permettono l'instaurarsi di un processo di stabilizzazione a lungo termine che faciliterà l'adsorbimento e la precipitazione dei metalli.
La fase acquosa presente nella struttura dei pori dei residui cementizi è alcalina e promuove la precipitazione di specie insolubili, in particolare idrossidi di metalli (Li et al, 2001). L'elevato pH dei fluidi nei pori non dipende dalla quantità di fase idratata, ma dal mantenimento di una sorta di equilibrio tra fase solida ed acquosa (Glasser, 1993), in modo tale da avere una continua ritenzione dei contaminanti all'interno della matrice.
Le interazioni dei contaminanti con il suolo ed i leganti, coinvolge diversi meccanismi di fissazione quali (EA, 2004):

- Adsorbimento sulla matrice suolo-legante. È ottenuto a pH elevato al fine di portare maggior adsorbimento alla superficie del minerale. Mollah et al. (1995) hanno dimostrato che i metalli hanno una forte affinità con l'area

superficiale delle argille. L'efficacia dei processi di adsorbimento dipende sia dalla mineralogia del suolo, sia dalla presenza di un ambiente a pH alcalino. Tuttavia, riuscire a mantenere un pH elevato nel tempo risulta problematico poiché le condizioni naturali tendono all'acidità piuttosto che all'alcalinità. A tale proposito, la capacità neutralizzante dei sistemi leganti si dimostra un aspetto importante da considerare;

- Precipitazione pH dipendente. Oltre ad agevolare l'adsorbimento superficiale di ioni metallici, un aumento della concentrazione di ioni OH^- in soluzione può portare alla formazione di complessi metallici che precipitano come sali. Griffin e Shrimp (1976) presero in considerazione le reazioni di precipitazione del piombo (Pb) da percolato di discarica e dimostrarono che le diverse specie di Pb^2 erano a concentrazioni relativamente insignificanti a pH inferiori a 6: è evidente che a pH superiori l'adsorbimento di Pb coincide con la formazione dell'idrossido. Quindi, la speciazione del metallo, la sua disponibilità e fattori come pH, Eh, capacità di scambio ionico, e complessazione/chelazione con la materia organica influenzano direttamente la solubilità del metallo;
- Precipitazione di composti insolubili controllata dal potenziale redox. Gli additivi possono essere impiegati per produrre un ambiente ossidante o riducente all'interno dei pori del suolo. In generale tuttavia, i cementi tipicamente utilizzati sono prodotti in condizioni ossidanti con valori tipici di Eh tra 100 e 200 mV principalmente per effetto dell'ossigeno disciolto. (Taylor, 1997). Un ambiente con un basso Eh risulta più favorevole per l'immobilizzazione dei contaminanti perché gli anioni metallici possono essere ridotti a specie meno solubili (Glasser, 1993) ;
- Adsorbimento/incapsulamento all'interno e sulla superficie dei pori del gel C-S-H;
- Incorporazione all'interno di componenti cristalline della matrice cementizia.

2.2.6 Interferenze dei contaminanti inorganici durante il processo di S/S

Il successo dell'uso della tecnica di S/S nel trattamento di suoli o rifiuti contaminati da composti inorganici o inorganici dipende dal fatto che i componenti specifici

compromettono la forza o la durabilità del prodotto o sono facilmente lisciviabili (Trussell and Spence, 1994).

Limitazioni tecnologiche

L'efficacia del processo di S/S per un particolare contaminante dipenderà sia dal tipo di pre-trattamento adottata, sia dalla scelta di un legante appropriata (Paria et al, 2006). L'applicazione della tecnica però, può comunque risultare difficile per alcuni materiali inorganici che causano interferenze chimiche e fisiche a causa della loro natura complessa.

Limitazioni fisiche

Possono essere imposte da una serie di fattori:

- Le caratteristiche fisiche del terreno o dei rifiuti trattati;
- L'ambiente che accoglierà il materiale trattato;
- Vincoli logistici/economici/temporali.

Le limitazioni fisiche in relazione alle caratteristiche del materiale, possono portare a problemi come un'inadeguata miscelazione del legante con il materiale da trattare, un contenuto troppo elevato di umidità o un'aggregazione irregolare (Jones, 1990; US EPA 1993).

2.2.7 Meccanismi chimici d'interferenza

I meccanismi chimici che possono causare interferenza nel processo riguardano principalmente le reazioni di precipitazione, assorbimento e complessazione. Diversi composti inorganici, contenenti Cu, Pb, Zn, borati, fosfati e ioduri, sono noti per interferire con i processi di S/S che utilizzano cemento (US.EPA, 1986; Wiles e Barth, 1990 Bhatty e West. 1996; Hills e Pollard, 1997).

La concentrazione di un contaminante efficace per interferire con la presa o portare ad una lisciviazione eccessiva è composto-specifica. Alcuni composti che normalmente a basse quantità ritardano la presa, la accelerano invece a concentrazioni più alte. Ancora, alcuni composti che non causano interferenze singolarmente, possono essere efficaci una volta combinati all'interno di un materiale contaminato (Hills & Pollard). Nella pratica, i materiali da trattare spesso

contengono miscele di contaminanti inorganici e organici. Trussell & Spence (1994) descrissero una serie di studi in cui rifiuti di natura mista furono trattati con cemento mescolato con calce, zeolite e additivi di argilla, ottenendo buoni risultati.
Wilk (1997) misurò la lisciviazione di Pb, Cr, Cd, As e Hg su lotti ottenuti tramite la tecnica di S/S con base cementizia, e concluse che la mobilità dei metalli era generalmente condizionata dal pH. Tuttavia, la lisciviazione risultò essere di gran lunga inferiore rispetto ai valori previsti dalla solubilità teorica dei corrispondenti idrossidi metallici, in particolare per il piombo. Il comportamento così osservato, è stato parzialmente attribuito all'incorporazione dei metalli nei prodotti d'idratazione del cemento, rafforzata dal fatto che sembrava esserci una correlazione tra aumento del Pb lisciviato e l'aumento dell'allumina lisciviata, nonché una correlazione simile tra Cr e Si. In uno studio condotto da Hills et al (1994), fu dimostrato che una combinazione di sali di metalli è in grado di inibire completamente la presa del cemento, cosa che non avveniva con gli stessi metalli presi singolarmente. Questo lavoro venne supportato dai risultati di Fernandez Olmo et. al (2001) che studiò il Pb, il Fe^{3+}, lo Zn, e il Cr^{3+} a livelli presenti nei rifiuti provenienti da processi termici. Gli autori dimostrarono che lo Zn interferisce con lo sviluppo della resistenza e che Cr_2O_3, invece, non interferiva a meno che non fosse in associazione con altri metalli.
La maggior parte dei contaminanti inorganici può essere coinvolti nel processo di solidificazione tramite S/S con base cementizia e limo-pozzolanica. Prevedere un appropriato pre-trattamento o assumere precauzioni come la diluizione o la miscelazione, può risultare utile per ridurre le concentrazioni critiche dei composti interferenti. In questo modo, tali composti non saranno più una minaccia per l'integrità della matrice prodotta (Paria et al, 2006).

2.2.8 Il comportamento nel lungo termine dei prodotti di S/S a base cementizia

Molte delle fasi principali all'interno dei prodotti di S/S risultano termodinamicamente instabili (Klich et. al, 1999). Di conseguenza, è necessario prendere in considerazione il fatto che i contaminanti trattenuti, potranno essere rilasciati nell'ambiente circostante. Sarebbe più opportuno che i sistemi di

smaltimento e riutilizzo delle matrici venissero progettati con l'obbiettivo di ottenere un rilascio controllato che può essere attenuato, piuttosto che puntare ad un isolamento per un tempo indefinito (Paria et al, 2006). Ci sono molti studi in proposito. Alcuni utilizzano i risultati dei test di lisciviazione, e la durata dei granuli di S/S potrebbe essere basata su una stima della misura della lisciviazione di componenti pericolosi nel lungo termine, dopo l'esposizione ad agenti esterni (Felix et al., 2000). Tuttavia, tale approccio non prende in esame i processi che portano alla degradazione dei moduli, i cambiamenti chimico-fisici che possono portare ad un aumento (o diminuzione) di contaminanti lisciviati e l'impatto di agenti esterni sulle caratteristiche del processo di lisciviazione (Felix et al., 2000). Non c'è molta letteratura a disposizione sull'argomento, perciò è necessario osservare altri materiali esposti in ambiente per ottenere informazioni sulle probabili prestazioni in campo dei prodotti della tecnologia di S/S (EA, 2004).

2.2.9 Degradazione del calcestruzzo

Sebbene la degradazione delle strutture in calcestruzzo si sia verificata raramente, sono state effettuate ricerche approfondite per conoscere i processi che ne compromettono la durabilità.
Molte di queste informazioni sono state impiegate nello sviluppo di standard, codici di condotta, documenti di orientamento e metodi di lavoro nel corso degli ultimi 20 anni (Basheer et al., 2001; Walker, 2002). La durabilità del calcestruzzo, dipende dalle proporzioni dell'aggregato, dalla natura del cemento, dalla quantità d'acqua, dal controllo della miscelazione, compattazione e cura del processo (Kropp, 1995; Ali e Dunster, 1998). Le reazioni che si verificano intrinsecamente ai materiali possono essere controllate in fase di progettazione, mentre gli effetti dei fattori estrinseci che riguardano gli agenti aggressivi sono spesso imprevedibili e potrebbero avere un impatto maggiore per penetrazione nella massa tramite la rete dei pori.

2.2.10 Porosità e permeabilità del cemento

La porosità e la permeabilità sono fondamentali per le prestazioni del calcestruzzo in ambiente, perché la dimensione e la forma dei pori presenti al suo interno definiscono la superficie specifica e di conseguenza la superficie disponibile per reazioni con eventuali agenti aggressivi. Il grado di penetrazione di questi ultimi dipenderà dalla permeabilità del calcestruzzo (Ollivier et al., 1995). La permeabilità, a sua volta, è funzione della dimensione, della distribuzione e della connettività dei pori. La permeabilità può essere espressa in termini di coefficienti di trasporto per diffusione, permeazione, e capillarità per ioni, liquidi e gas. Questi coefficienti sono stati discussi da Kropp (1995), Buenfeld (1997). Buenfeld (1997) afferma che la durabilità del calcestruzzo in genere, è inversamente correlata ai coefficienti di trasporto pertinenti.

La via di diffusone più rapida nelle matrici di calcestruzzo è attraverso la rete di pori, come via diretta (Glasser, 2001). I pori all'interno della matrice di cemento variano nel tempo in termini di dimensioni e forma, perché il cemento nel calcestruzzo, continua ad idratarsi per mesi, addirittura anni.

Tipici coefficienti di permeabilità son 10^{-13} ms^{-1} per un tasso acqua/cemento di 0.4 e $10^{-}5$ ms^{-1} per un tasso acqua/cemento di 0.7 (Mehta, 1986).

2.2.11 Forza del cemento

La forza è un parametro chiave nella fase di progettazione del calcestruzzo. Un cemento con una forza molto alta ha in genere minore permeabilità e porosità ed è quindi più resistente tuttavia, ci dev'essere un compromesso tra resistenza, durabilità e lavorabilità. La resistenza alla compressione è controllata dalla porosità capillare, e la sua misurazione rappresenta un valore medio sul volume testato. Al contrario, la durata è controllata dalle proprietà del calcestruzzo in prossimità della parte superficiale (Hilsdorf, 1995). Yuasa et al. (2000), indicano che la resistenza alla compressione vicino alla superficie è inferiore rispetto alla parte interna a causa di un aumento di volume totale dei pori. Questa diversità è attribuita ad un'insufficiente polimerizzazione e ad un'asciugatura anticipata degli strati superficiali.

2.2.12 Fattori che influenzano la permeabilità e la resistenza del cemento

Ci sono diversi parametri che influenzano la permeabilità del cemento e le modalità di azione di un particolare agente aggressivo. Lo sviluppo di fessurazioni nel cemento può provocare un aumento di permeabilità e la formazione di percorsi preferenziali all'interno della massa. Diversi processi ne sono la causa: alcuni coinvolgono gli strati superficiali (1-2 mm) e altri gli strati interni (vedi EA, 2004).
Il ritiro plastico e la fessurazione termica si verificano qualche tempo dopo la produzione del cemento. Il primo fenomeno è il risultato di un essiccamento troppo rapido, mentre il secondo risulta dalla presenza di diversi coefficienti di dilatazione termica tra i vari componenti del cemento (quando è esposto a sorgenti esterne di calore). I processi che causano la fratturazione del cemento, hanno come risultato la perdita di forza e desquamazione della superficie, accelerando l'attacco degli agenti aggressivi esterni attraverso l'aumento della permeabilità (St. John, 1998).

3.Caso di studio

3.1 Storia del sito e analisi dei processi produttivi

Il sito oggetto del presente studio è l'Ex Consorzio Agrario Cooperativo" di Bagnolo Mella (BS), una delle prime fabbriche cooperative impiegata nella produzione di concimi per l'agricoltura attiva dal 1897, ma attualmente dismessa.

Il sito è situato nella parte centrale del territorio comunale e ha un'estensione complessiva di circa 30.000 m^2.

Le attività svolte sul sito erano di diverso tipo:

1. Produzione di concimi per l'agricoltura.

   All'interno dell'impianto erano prodotti fertilizzanti superfosfati. Allo scopo erano previsti un impianto di macinazione della fosforite che contenente il 70-80% si fosfato tricalcico insolubile. Il prodotto era poi trattato con acido solforico fino ad ottenere fosfato monocalcico e solfato di calcio tramite la reazione:

   $$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4+Ca(H_2PO_4)_2$$

   Il processo avveniva in camere di reazione statiche per permettere che i fosfati solubili si arricchissero con composti azotati provenienti da sostanze organiche.

   L'acido solforico impiegato nel processo era prodotto *in situ* per arrostimento della pirite (FeS_2) in presenza di ossigeno ottenendo anidride solforosa ed in seguito acido solforico.

   Questa attività risulta essere cessata nel 1985.
2. Deposito e insacco concimi. Attività che si svolse in contemporanea con la produzione di concimi, ma che prosegui anche dopo la cessazione della stessa, comunque non oltre il 1999.
3. Deposito oli minerali per uso commerciale. Iniziata presumibilmente nel 1968 è l'attività che è stata dismessa per ultima, dopo il 1999.

Nel Marzo 2008 sono state eseguite indagini ambientali preliminari nel sito da parte dell'acquirente (ditta Finprisma). Il sito è risultato essere contaminato nella

porzione di suolo compresa tra il piano campagna e una profondità massima di 2.5 m, nella porzione denominata “sud-est” dell’ area. Sono stati registrati nel terreno alcuni superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSR) di cui alla Tabella 1, Colonna B, Allegato 5, Titolo V, Parte VI del D. Lgs 152/2006.

Figura 4: vista aerea del sito oggetto di bonifica. Data acquisizione dell’immagine 3/12/2014 (45°25ˈ32,35ˈˈN 10°10ˈ49,87ˈˈE), alt 882 m (Google earth)

3.2 Configurazione del sito

Nella parte nord del sito erano presenti diversi edifici e strutture dedicate in passato alla produzione, deposito e insacco dei concimi. Nella parte nord-ovest vi erano uffici, portineria, pesa, autorimessa e deposito. Il deposito e insacco dei prodotti finali (prevalentemente concimi) costituiva l’edificio centrale (circa 3.500 m^2) ed era in discreto stato di conservazione. La produzione di concimi, avveniva all’estremità est del sito, dove si trovavano appunto l’impianto di granulazione e macinazione del perfosfato. Lo stoccaggio dei fosfati era ubicato nella parte nord-est in buone condizioni di conservazione. In avanzato stato di

degradazione si trovava invece la zona di produzione di alcune materie prime necessarie alla produzione dei concimi, quali l'acido solforico, che si trovava immediatamente a sud dell'edificio della produzione di concimi. L'impianto di produzione dell'acido solforico era costituito da sale forni e camere di piombo.
Gli impianti appena elencati sono stati in gran parte rimossi, così come diversi materiali/rifiuti soprasuolo, sparsi o in cumulo che furono ritrovati all'interno degli edifici e nelle aree esterne.

3.3 Progetto di bonifica

L'intervento di riqualificazione non prevedeva un cambiamento di destinazione urbanistica: al fine della determinazione dei limiti legislativi di confronto nell'area a carico del terreno, il sito è da considerarsi a destinazione d'uso industriale/commerciale.
Diverse attività d'indagine condotte in campo hanno permesso di ottenere informazioni sul superamento delle CSC per alcuni dei parametri ricercati nella matrice terreno (principalmente arsenico, cadmio, piombo, rame, selenio e in minima parte anche idrocarburi petroliferi leggeri e pesanti) in alcune delle aree investigate e riconducibili ad inquinamento storico.

3.3.1 Sorgenti primarie e secondarie della contaminazione

Come già accennato in precedenza, il sito è riconducibile ad un' area industriale dismessa all'interno della quale: l'attività di produzione di concimi risulta sospesa da almeno 20 anni, quella di deposito e insacco concimi da almeno 10 anni mentre quella di deposito oli minerali è rimasta attiva fino al 1999.
La sorgente primaria di contaminazione per l'arsenico e gli altri metalli pesanti è associata al ciclo produttivo sostenuto in passato, mentre per gli idrocarburi petroliferi è riconducibile all'attività della stazione di deposito e distribuzione dei combustibili. Al momento del sopralluogo, gli impianti negli edifici dedicati alla produzione e insacco di concimi sono stati quasi completamente rimossi, in particolare quelli metallici.

I terreni e le acque sotterranee in genere rappresentano potenziali sorgenti secondarie della contaminazione, a causa del processo di lisciviazione che si verifica dai terreni alle acque sotterranee con conseguente trasporto in falda. Tuttavia, dal rilievo effettuato nel marzo 2015, i campioni di acqua di falda analizzati non hanno evidenziato superamenti delle CSC previste dal D. Lgs. 152/2006.

Figura 5: configurazione storica del sito. Disposizione delle attività di produzione e attività commerciali

3.4 Tecnologia selezionata

La tecnologia di bonifica adottata è un trattamento *ex situ* (di tipo *on site*) che garantisce una movimentazione del materiale contaminato riducendone il rischio di dispersione, ma che allo stesso tempo garantisca la compatibilità dei terreni trattati con gli obiettivi di qualità previsti dalla normativa vigente.

La tecnologia è la MAPEI HPSS (High Performance Solidification and Stabilization), un processo integrato di “solidificazione/stabilizzazione” (S/S) e

decontaminazione per il trattamento di terreni e sedimenti contaminati in grado di produrre conglomerati cementizi granulari caratterizzati da cessioni estremamente ridotte, ottima compatibilità ambientale, elevate proprietà meccaniche ed elevata durabilità.

Il processo di HPSS permette di ottenere un prodotto granulare, rendendo il materiale adatto per il suo riutilizzo nei ripristini ambientali come materiale di riempimento.

Per questo motivo, l'impasto è trattato con additivi fluidificanti e impermeabilizzanti che permettono di ridurre la quantità d'acqua necessaria nel processo, ottenendo allo stesso tempo conglomerati omogenei e molto densi.

La riduzione del rapporto acqua/cemento (A/C) permette di ridurre sensibilmente la porosità e la conducibilità del materiale. In tali condizioni, i fenomeni di cessione sono regolati principalmente da fenomeni di diffusione e perciò il rilascio dei contaminanti nel lungo periodo è drasticamente ridotto.

La riduzione del rapporto A/C migliora le proprietà meccaniche e la capacità di mantenere inalterate nel tempo tali proprietà: un minor contenuto d'acqua rende più forti i legami tra i granuli di cemento a seguito dell'idratazione, aumentandone la resistenza meccanica del conglomerato finale.

Oltre alla resistenza meccanica, migliorano la resistenza all'urto e all'abrasione, nonché la resistenza ai cicli di gelo/disgelo.

4. Materiali e metodi

4.1 Reagenti e analisi chimico-fisiche

La misurazione dei parametri di pH, potenziale di ossidoriduzione (Eh) e temperatura (°C) sono state effettuate mediante pHmeter HI 9025 Microcomputer di HANNA Instrument®.

Le analisi dei metalli e metalloidi sono state ottenute tramite *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) (Spectro Genesis fee Ametek, Kleve, Germania) in dotazione nei laboratori di In.T.Ec S.r.l..

L'analisi sul suolo tal quale è stata eseguita secondo le norme APAT e IRSA-CNR (2003) utilizzando in particolare la mineralizzazione con acido nitrico e cloridrico con sistema aperto (Di Stefano, 2015). Per la produzione della matrice lisciviato si è fatto riferimento alle norme UNI 10820 (2002) e UNI EN 14735 (2005).

L'acido borico (H_3BO_3) e lo zinco solfato ($ZnSO_4$ $7H_2O$) sono le sostanze che sono state utilizzate come tossici di riferimento per il test di fitossicità con macrofite e il test con *V. fischeri*, rispettivamente. Tutti i reagenti utilizzati erano di grado analitico.

4.2 Raccolta, produzione e stoccaggio dei campioni

4.2.2 Preparazione dei granuli

I campioni di suolo sono lasciati ad essiccare all'aria, fino al raggiungimento del contenuto d'acqua ottimale per essere processati (max 20% di umidità in peso), Il cemento utilizzato allo scopo è Portland 42,5 (CEM II/A-L 42,5 R).
Nella preparazione del granulato, oltre al cemento, sono presenti due additivi Mapei (ECO1A e ECO1B), che sono stati aggiunti all'impasto e un certo volume di acqua che si aggiunge prima e durante il processo di S/S. I granuli, una volta raccolti dal piatto granulatore, sono stati insaccati e sigillati in modo tale da garantire una corretta maturazione del materiale ed evitare perdita di umidità che è fondamentale durante il processo di maturazione. Esso è caratterizzato da due fasi: i) nella prima avvengono delle reazioni esotermiche che comportano una perdita di acqua nei granuli; ii) nella seconda, il cemento tenderà a riassorbire l'acqua per completare le reazioni di S/S.
I campioni GR1-GR4 sono stati prodotti dall'impianto a scala reale dal 27/10/2014 al 24/02/2015 e frutto di un campionamento composito da parte degli operatori tecnici di InTec srl. I campioni B01 ÷ B04 sono stati prodotti durante la messa in marcia dello stesso impianto di granulazione.

4.3 Valutazione fisico-chimica

4.3.1 Preparazione delle matrici lisciviato

Le modalità di allestimento del test di cessione sul suolo tal e quale sono riportate in Di Stefano (2015). Il test è stato eseguito secondo il protocollo UNI 10802:2002) utilizzando acqua demineralizzata a pH = 7. Il test è stato eseguito utilizzando un agitatore Tumbler (Velp Scientifica Rotax 6.8 over head mix, Europa) per 24 ± 1 h con un rapporto S/L di 1:10 a 5 rpm.
I dati relativi alla caratterizzazione del suolo sono riportati in Figura 6.

4.3.2 Test di cessione sui granuli

La fase successiva alla produzione dei granuli è la fase di maturazione, che dura almeno 28 giorni (anche se questo processo continuerà a verificarsi per anni).

È stato possibile effettuare i test di cessione sulla base dell'appendice A della norma UNI 10802 e della metodica prevista dalla norma UNI EN 12457-2 (Decreto ministeriale 5 Febbraio 1998 e ss.mm.ii.). I test di cessione condotti sui granuli dell'impianto pilota sono stati condotti da Di Stefano (2015), mentre il test condotto sui granuli di verifica è stato eseguito in occasione di questo lavoro di tesi.

La procedura di preparazione dei campioni prevede le seguenti fasi.

1. Determinazione del contenuto d'acqua dei granuli essiccandoli in stufa a 105 ± 1°C per 24 ± 1h.
2. Aggiunta di granuli e acqua distillata in rapporto 1:10 all'interno delle bottiglie Tumbler. La quantità d'acqua da aggiungere è stata calcolata considerando anche l'umidità relativa dei granuli determinata nel punto 1;
3. Inizio test di cessione azionando il Tumbler per 24 ± 1 h a 5 rpm;
4. Filtrazione del contenuto delle bottiglie tramite una pompa a vuoto su filtro da 0,45 µm;
5. Riempimento di Falcon da 50 mL con 45 mL di filtrato, portando poi a volume con acido nitrico superpuro.

4.3.3 Analisi granulometrica dei granuli

La misurazione è avvenuta allo stereoscopio con l'ausilio di carta millimetrata. In tutti e due i casi sono stati prelevati in modo casuale n. 50 granuli per ogni campione, in modo da avere un numero di dati tale da ottenere un insieme di misure statisticamente rappresentative.

In fase di elaborazione del dato, la forma del granulo è stata approssimata a quella di una sfera per poterne calcolare agevolmente l'area superficiale. In

seguito è stata effettuata l'ANOVA per i diametri e per le aree superficiali, in modo da evidenziare le eventuali differenze dimensionali tra i campioni.

4.4 Analisi ecotossicologiche

4.4.1.Preparazione del lisciviato per prove eco tossicologiche

Le soluzioni impiegate per l'esecuzione dei test eco tossicologici sono state preparate secondo la norma UNI EN 14735 (2005) nella quale vengono definite le linee guida per la caratterizzazione ecotossicologia dei rifiuti. I granuli prodotti nel processo di bonifica infatti, sono considerati come rifiuti e come tali saranno sottoposti al trattamento di seguito riportato. La norma prevede che sia i test ecotossicologici sia i test del lisciviato vengano condotti su materiale di almeno il 95% (massa) inferiore ai 4 mm di diametro: se nel campione la frazione con diametro > 4mm non eccede il 5% della massa si procederà a setacciatura, mentre, se eccede il 5%, il campione dovrà essere macinato con opportuni macchinari (frantoio a mascella o dispositivo di taglio). Viene precisato che si deve evitare di rendere il materiale eccessivamente fine poiché una maggiore superficie di esposizione porterebbe a livelli di lisciviazione maggiori.
Per il caso in esame i campioni oggetto di verifica sono stati ottenuti tramite setacciatura con maglie di 4 mm.
Come previsto da protocollo ISO 11465, si è preceduto con la determinazione della massa secca del campione, essiccando i granuli in stufa (UNE500, Memmert) a 105 ± 5°C e applicando la seguente formula:

$$MC = 100 \times \frac{(M_w - M_d)}{M_w}$$

Dove M_w (kg) rappresenta la massa umida ed M_d (kg) la massa secca e MC(%) il contenuto di umidità della frazione di campione analizzata.
A questo punto è stata allestita la procedura di lisciviazione come segue:

- Sono stati pesati 90 ± 5 gr di campione umido in becker del volume di 1L;

- La quantità d'acqua ultrapura da aggiungere (Milli-Q, Millipore), necessaria per ottenere esattamente un rapporto S/L= 1:10, è stata determinata tramite la formula:

$$L = (10 - \frac{MC}{100}) \times M_w$$

Con L che rappresenta il volume d'acqua (in litri) da aggiungere nel becher contenente il campione;

- La lisciviazione è stata effettuata con Jar test (Mod. ISCO, Vittadini, Milano, Italia), per 24 ± 0,5 h a 20 rpm, alla temperatura di 20 ± 1°C in cella termostatica;
- Il lisciviato ottenuto è stato in seguito filtrato mediante pompa da vuoto su filtro da 0.45 µm (Whatman);
- Misurazione di temperatura (°C), pH e potenziale redox (Eh);
- Correzione del pH fino a raggiungere un valore all'interno di un intervallo di 6,00 e 8,00 utilizzando HCl 0,1 M o NaOH 0,1M (come da protocollo UNI EN 14735, 2005);
- La matrice così ottenuta, è stata conservata in barattoli di PET e riposta al buio alla temperatura di 4°C in attesa delle prove eco tossicologiche.

4.4.2 Test di inibizione della bioluminescenza con *Vibrio fischeri*

Il test con *V. fischeri* (commercialmente noto come MICROTOX®) è stato eseguito seguendo quanto riportato nel manuale "Metodi Analitici per le Acque" di APAT, IRSA-CNR (2003) nella sezione 8030 "Metodo di valutazione della tossicità acuta con batteri bioluminescenti".
Il sistema Microtox per la rilevazione della tossicità è stato messo a punto negli USA alla fie degli anni 70 ed è da tempo diventato una valida alternativa ai test convenzionali con pesci ed invertebrati, quale strumento di *screening* per il controllo della qualità di campioni liquidi.

L'organismo indicatore utilizzato è il *V. fischeri* (*Eubacteria, Vibrionacea*): un batterio marino bioluminescente Gram negativo, aerobio-anaerobio facoltativo. È stato isolato nelle acque di mare, dalle pareti e dai contenuti intestinali di animali marini e degli organismi luminosi specializzati di alcuni pesci e presenta un ampio range di tolleranza alla salinità. La caratteristica che viene sfruttata

nei test di tossicità è la sua bioluminescenza: può infatti emettere luce di colore blu-verde con una lunghezza d'onda massima pari a 490 nm, purchè sia presente ossigeno. La sequenza di reazioni che provoca l'emissione di luce è associata alla catena respiratoria di trasporto degli elettroni ed è catalizzata dall'enzima luciferasi. La reazione di produzione della luce è la seguente:

$FMNH_2 + O_2 + R\text{-}CHO \rightarrow FMN^* + H_2O + R\text{-}COOH + hv$

Il prodotto immediato della reazione è la forma eccitata della flavin mononucleotide ($FMN^{*)}$ che, ritornando allo stato di minima energia, emette un quanto di energia luminosa responsabile della biolumionescenza.

Quando i batteri vengono esposti a sostanze tossiche si ha un abbassamento quantitativamente misurabile della luminescenza: questo perché il tossico inibisce alcuni aspetti della fisiologia celulare (inibizione di enzimi, alterazione dei processi di trasporto di membrana), portando ad un rallentamento delle reazioni di produzione di energia della cellula, che si traduce in riduzione dell'emissione di bioluminescenza.

La bioluminescenza emessa da una popolazione monospecifica di 106 cellule di batteri della specie *V. fischeri*, ceppo NRRL-B-11177, è stata utilizzata per un saggio con un tempo di esposizione di 5, -15, e -30 minuti per la determinazione dell'EC50, dell'EC20 e della diluizione di non effetto.

I batteri utilizzati nel test sono liofilizzati, surgelati e conservati nel freezer alla temperatura di -20 C°. Per l'esecuzione del test si è proceduto a reidratare la coltura, ottenendo una sospensione che è stata esposta alla soluzione di lisciviato ottenuta per ogni campione (10µlm di sospensione batterica per ogni campione). Il test è stato eseguito sul lisciviato al 98% arricchito con la "Microtox® Osmotic Adjusting Solution" (MOAS), che permette di avere la pressione osmotica adatta per la sopravvivenza del microrganismo.

Al termine del tempo di esposizione (5, 15, 30 minuti); si è preceduto con la misurazione della bioluminescenza tramite lo strumento Microtox Analyzer Model 500, un fotometro termostato a 15°C munito di tubo fotomoltiplicatore. La quantità di luce emessa, opportunamente corretta per la diminuzione fisiologica in assenza di tossico, è proporzionale al danno cellulare L'analizzatore di tossicità è interfacciato da un computer dotato di software per l'elaborazione statistica dei dati. Dall'analisi dei dati si ottiene una curva concentrazione-

risposta da cui si può ricavare il valore di EC_{50}, ossia la concentrazione del campione che determina la diminuzione del 50% della luce emessa dagli organismi.

Sullo stesso lotto di batteri è stato inoltre allestito il test con il tossico di riferimento $ZnSO_4$ 7H2O secondo il protocollo Basic (Azur Environmental, 1998).

4.4.3. Test di fitotossicità

I test con macrofite sono particolarmente importanti perché sono eseguiti su organismi che stanno alla base della catena trofica, in quanto produttori primari. Infatti, un'alterazione della comunità vegetale porterà a ripercussioni anche ai livelli trofici superiori. Nello specifico, sono stati messi a punto dei test che permettono di valutare l'effetto dei metalli.

I test sono stati effettuati secondo la metodologia messa a punto da Beltrami et al. (1999) e OECD (2006).

Gli organismi oggetto del test sono: due dicotiledoni (*L. sativum*e *S. alba*) e una monocotiledone (*S. saccharatum*) i cui semi sono stati ottenuti da lotti certificati (Ecotox Ltd.) (*L. sativum*- lot. LES290311; *S. alba* - lot. SIA051011; *S. saccharatum* - lot. SOS140611).

Gli endpoint con i quali sono stati valutati i campioni sono:

- Germinabilità (G) rappresentata dal numero di semi germinati sul totale di quelli esposti alle condizioni sperimentali prescelte. Dopo il tempo di incubazione prefissato (72h), i semi vengono esaminati per determinare il successo della germinazione. Poiché anche specie non resistenti riescono a germinare in presenza di elevate concentrazioni di metalli, la germinabilità non è un parametro sufficiente se considerato singolarmente. Infatti, il seme contiene le riserve necessarie per la germinazione e l'effetto delle sostanze tossiche nel meszzo di crescita generalmente si manifesta quando sono già emerse le radici, ovvero con il processo di assunzione di elementi e composti dall'ambiente esterno. Un seme è considerato germinato se presenta un allungamento radicale di almeno 1mm (Baudo et al. 2004).

- L’allungamento della plantula (SEI) (mm) considera i primi stadi di crescita (lunghezza e/o peso delle radice e del germoglio) ed il confronto con gli opportuni controlli negativi consente di stabilire se il mezzo di coltura influenza in qualche modo lo sviluppo della plantula. L’allungamento della plantula è calcolato come la differenza tra la lunghezza media (mm) delle plantule esposte al campione “Xi” e la lunghezza media (mm) delle plantule esposte al controllo negativo “X_0”: $SEI=(X_i-X_0/X_0)*100$.
- L’Indice di Germinazione(GI)(%), $GI = (Gi *SEI_i)/(G_0 *SEI_0)$; dove i=concentrazione i-esima, 0=controllo negativo, è la combinazione dei valori di germinazione dei semi con i valori di l’allungamento della plantula ed è espresso come percentuale del GI del controllo negativo che ha valore uguale a 100 (Beltrami et al., 1999). Per considerare valido il controllo negativo, la frazione dei semi non germinati dev’essere ≤10% rispetto al totale dei semi per ogni replica;
- Produzione di biomassa, espresso in grammi, è la quantità di biomassa secca prodotta.

Nella fase di allestimento del test sono state preparate tre capsule Petri del diametro di 10 cm per ogni specie e per ogni campione. All’interno delle Petri vi è stato posizionato un filtro Whatman n. 1. Successivamente in ciascuna capsula sono stati versati 5 ml di lisciviato prodotto a partire dai granuli della bonifica (TEST UNI 1002:2002) e collocati infine, dieci semi per ogni replica. Il tempo di incubazione del test è di 72 ± 1 h a 25°C al buio.

A test terminato, ogni capsula Petri è stata fotografata con l’ausilio di fotocamera digitale in attesa della rielaborazione dei dati. Le immagini sono state analizzate graficamente tramite il software Imajei, che ha permesso di acquisite i valori di allungamento radicale che sono stati poi espressi in mm.

Sono stati acquisiti i pesi umidi totali per ogni capsula prima di riporre le plantule in stufa a 105 ± 1 C° per 24 ± 1h (UNE500, Memmert) ottenendo infine il peso della biomassa secca.

4.5 Analisi dati

In fase di elaborazione dei dati, si è cercato di valutare:

- l'efficacia del trattamento di Solidificazione/Stabilizzazione;
- la sensibilità degli organismi usati nel test (*L. sativium, S. alba, S. saccharatum*);

È stato possibile esprimere la tossicità come concentrazione d'effetto sul 50% della popolazione (EC_{50}) con un limite di confidenza del 95% con i dati acquisiti nel test con *V. fischeri.* Nell' elaborazione dei dati ottenuti nel test con le macrofite invece, la tossicità è stata espressa come percentuale d'effetto (%).

Per misurare la diversità statistica è stata effettuata l'analisi della varianza (test ANOVA) utilizzando un limite di confidenza del 95%. Si è scelto di rappresentare i dati ottenuti tramite Box Plot che consente di ottenere una migliore visualizzazione grafica della dispersione dei dati.
L'analisi statistica è stata eseguita mediante i software Microsoft® Excel 2013/XLSTAT©-Pro (Version 7.2, 2003, Addinsoft, Inc., Brooklyn, NY, USA) e Minitab Version 17.2.1.

6. Risultati e discussione

6.1 Valutazione chimico-fisica

In questa sezione vengono riportati nell'ordine i seguenti risultati: a) le caratteristiche chimiche del suolo ante bonifica, b) le caratteristiche chimiche dei lisciviati prodotti a partire dai granuli ottenuti dall'impianto a scala sito nell'area di Bagnolo-Mella.

6.1.1. Caratteristiche fisico-chimiche del suolo

Il risultati del test di cessione (UNI 10802:2002, 12457-2) sul suolo sono stati ottenuti da Di Stefano (2015) (Figura 4). Il campionamento del suolo è stato effettuato tramite carotaggio. Dalla tabella si può notare che lo scheletro (frazione di suolo di granulometria compresa tra 2 e 20 mm), è omogeneo a tutte e tre le profondità (valore medio del 29%) (Di Stefano, 2015) di campionamento. Il sito è a destinazione d'uso commerciale o industriale, perciò relativamente ai contaminanti è soggetto ai limiti riportati nella Colonna B, secondo l'Allegato 5, Titolo V, Parte IV del D.Lgs 152/2006.

Parametro	superfic.	medio	fondo	LIMITI 152/06 colonna A	LIMITI 152/06 colonna B
Scheletro	%				
	26	30	32	-	-
Metalli	ppb				
Al	4151	4444	3608	-	-
Sb	7	22	18	10	30
As	368	1226	637	20	50
Ba	97	72	46	-	-
Be	0,3	0,3	0,3	2	10
B	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
Cd	3	6	10	2	15
Co	27	82	123	20	250
Cr (tot.)	30	23	16	150	800
Fe	243598	279278	325524	-	-
Mn	1552	987	343	-	-
Hg	3	<0,2	<0,2	1	5
Ni	20	12	4	120	500
Pb	1194	2696	3711	100	1000
Cu	188	602	1030	120	600
Se	<0,3	<0,3	<0,3	3	15
Sn	39	100	148	1	350
Tl	11	13	15	1	10
V	21	18	17	90	250
Zn	652	1488	2875	150	1500
Mo	13	20	26	-	-

Figura 6: valore dei metalli totali rinvenuti sul suolo oggetto di bonifica e previsti dal legislatore secondo l'allegato 5, Titolo V, Parte IV del 152/2006.

Per tutte e tre le profondità si nota un superamento delle sudette concentrazioni limite per i metalli: Arsenico (As), Piombo (Pb) e Tallio (TI). Mentre, le concentrazioni limite di Rame (Cu) e Zinco (Zn) vengono superate solo nei campioni prelevati a media e alta profondità. Si può inoltre notare, che in superficie vengono comunque superati i limiti elencati in colonna A. Il trend che si può evincere dalla tabella, dimostra che tutti gli elementi (escluso l'arsenico), tendono ad accumularsi alle profondità maggiori. Una prima ipotesi attribuisce questo risultato all'effetto del dilavamento delle acque meteoriche sul suolo (Di Stefano, 2015). È stato preso in considerazione come valore di riferimento, il valore risultante dalla media delle concentrazioni misurate alle tre diverse quote. Con tale approccio, la concentrazione problematica è stata quella dell'arsenico: 744 µg/kg (quasi 15 volte la concentrazione massima prevista per legge per la specifica destinazione d'uso). Il secondo elemento che supera la concentrazione limite - di due volte e mezzo - è il Pb con una concentrazione media di 2534 µg/kg. Seguono il TI (13 µg/kg), Zn (1672 µg/kg) e Cu (606 µg/kg). Sono stati considerati come più rappresentativi delle condizioni di contaminazione del sito i valori medi di concentrazione sulle tre quote perché il suolo poi doveva essere movimentato meccanicamente durante il processo di bonifica (Di Stefano, 2015).

6.1.2 Lisciviato prodotto per i test di tossicità

Al termine del processo di lisciviazione mediante Jar test, è stato misurato il pH degli otto campioni (GR-01, GR-02, GR-03, GR-04, PB-01, Cemento, BP). Il pH è risultato molto basico, poiché i granuli contengono una parte di matrice cementizia (28%), tranne che nel BP (acqua ultrapura). Prima di eseguire il test con gli organismi è stato necessario correggere il pH, per riportarlo a condizioni vicine alla neutralità ($7 < pH < 8$) confrontabile con quello del Bianco procedurale. Per questa operazione si è utilizzato HCl 0.1 M. Oltre alle misurazioni del pH, sono stati registrati i valori di T° e potenziale redox (Eh). In tabella 2 sono riportati i valori di pH, Eh e T alla cessazione del Jar test. Com'era prevedibile, il trattamento eseguito con il cemento puro ha riportato valori di pH estremamente alti (pH = 12,40).

Campione	pH	Eh (meV)	T(°C)
Bianco procedurale	7,07	-18,60	20
GR-01	11,82	-307,70	19,4
GR-02	11,71	-301,70	19,7
GR-03	11,7	-300,90	19,9
GR-04	11,6	-298,30	19,6
PB-01	11,89	-3120,40	19,7
PB-04	11,42	-283,80	19,6
CEMENTO	12,4	-341,80	19,8

Tabella 2 : valori di pH, Eh, e T° al termine del Jar test

Qui di seguito sono riportati i valori di pH, Eh e T°, dopo la correzione del pH nel lisciviato. Inoltre sono state riportate le quantità di HCl che sono servite a raggiungere la neutralità (Tabella 3).

Campione	volume (gr)	HCl (0,1 M		pH finale	Eh finale	T(°C)
		ml	gr			
Bianco procedurale						
GR-01	930,67	27,30	25,13	7,84	-65,50	19,8
GR-02	920,10	31,00	28,7	7,53	-46,50	20,1
GR-03	833,90	25,35	26,32	7,67	-55,60	20,2
GR-04	953,00	31,00	29,09	7,83	-64,40	19,8
PB-01	942,95	58,35	52,16	7,74	-59,80	20,4
PB-04	941,26	16,10	16,06	7,44	-41,30	19,9
CEMENTO	942,95	249,00	98,31	7,46	-42,20	20,7

Tabella 3 : valori di pH, Eh, T (°C) e quantità di HCL 0.1 M necessarie, post correzione pH.

6.1.3 Analisi chimiche sul lisciviato

In tabella 4 invece, vengono riportati i valori delle concentrazioni dei metalli presenti nel lisciviato prodotto a partire dai granuli ottenuti nell'impianto a scala reale. In questo caso, nessuno dei metalli supera la concentrazione limite stabilita dal DM 186/06, in nessuno dei campioni testati. Solo il campione rappresentativo del cemento risulta avere concentrazioni di Cr ben cinque volte

superiori (267 ppb) al limite consentito (se fosse soggetto a questi vincoli). Si nota come per ogni campione ci sia un rilascio di Cr, ma senza mai superare i 30 ppb.

Elemento	Unità di misura	CEMENTO	GR 04	GR 03	GR 02	GR 01	piano B 04	piano B 01	Limite DM 186/2006
Al	ppb	<1	11	37	43	588	779	458	
As	ppb	<13	<13	<13	<13	<13	<13	<13	50
B	ppb	<1	3	2	3	5	9	3	
Ba	ppb	219	62	76	73	69	43	131	1000
Be	ppb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10
Cd	ppb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5
Co	ppb	<1	<1	1	1	1	<1	<1	50
Cr	ppb	267	29	27	25	28	10	27	50
Cu	ppb	1	19	19	18	17	4	13	50
Fe	ppb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Hg	ppb	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	1
Mn	ppb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Mo	ppb	46	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Ni	ppb	<1	<1	<1	1	<1	<1	1	10
Pb	ppb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	50
Sb	ppb	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	
Se	ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10
Sn	ppb	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	
Tl	ppb	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	
V	ppb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	250
Zn	ppb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3000

Tabella 4: Analisi di metalli e metalloidi totali sul lisciviato da granuli dell'impianto a scala reale per l'esecuzione dei test di tossicità con *V. fischeri, L. sativum, S. alba, S. saccharatum*

6.2 Analisi eco tossicologiche

In questa sezione sono riportati nell'ordine i seguenti risultati: a) i risultati del test di inibizione della bioluminescenza con *V. fischeri*; b) i risultati dei test di tossicità con macrofite (germinabilità, inibizione dell'allungamento della plantula, inibizione della produzione di biomassa)

6.2.1 V. fischeri

L'EC_{50} del controllo positivo con $ZnSO_4$ ha riportato una valore di 13,0 ± 1% e 3,0 ± 1% rispettivamente per il tempo di esposizione di 15 minuti. I risultato è in linea con i valore di riferimento riportato dal fornitore del lotto certificato utilizzato nel presente lavoro (ceppo NRRL-B-11177). In Figura 9, sono riportati i risultati relativi alle percentuali di inibizione della bioluminescenza di *V. fischeri* rispettivamente dopo un tempo di esposizione di 5 minuti (a), 15 minuti (b), 30 minuti (c). In tutti e tre i grafici, è evidente che ricorre un effetto di stimolazione (0 < %), escluso il BP (5-3%). In particolare, nel grafico (a), i campioni (GR-01, GR-02, GR-03, GR-04 e PB-04) riportano valori di stimolazione < 10% di effetto, quindi piuttosto modesti. Il campione PB-01 presenta una stimolazione leggermente superiore (12%). L'effetto di stimolazione maggiore si ha con il Cemento, (30%). Il BP riporta un debole effetto d'inibizione (5%).

È interessante notare come, all'aumentare del tempo di esposizione (b) (c) gli effetti appena descritti sembrano intensificarsi. Con un tempo di esposizione di 30 minuti, anche il campione GR-04 riporta un valore di stimolazione >10%, mentre il Cemento arriva anche fino a 30%.

Questo trend non vale per il Bianco procedurale, che ad un tempo di esposizione di 15 minuti riporta una diminuzione della percentuale di inibizione (da 5% a 3,6%) fino ad arrivare ad un 3% dopo un esposizione di 30 minuti.

L'effetto di stimolazione riscontrato, può essere ipoteticamente attribuito alla presenza di sostanza organica: l'organismo cerca di diluire l'eccesso di nutrienti attraverso processi metabolici che portano, nel caso dei batteri bioluminescenti, ad un aumento dell'emissione luminosa. È anche noto che attività deboli di uno stressore possano determinare un incremento del livello metabolico. Il fenomeno apparentemente innocuo, è considerato da alcuni autori un segnale di tossicità incipiente (Cairns e Niederlehner, 1995).

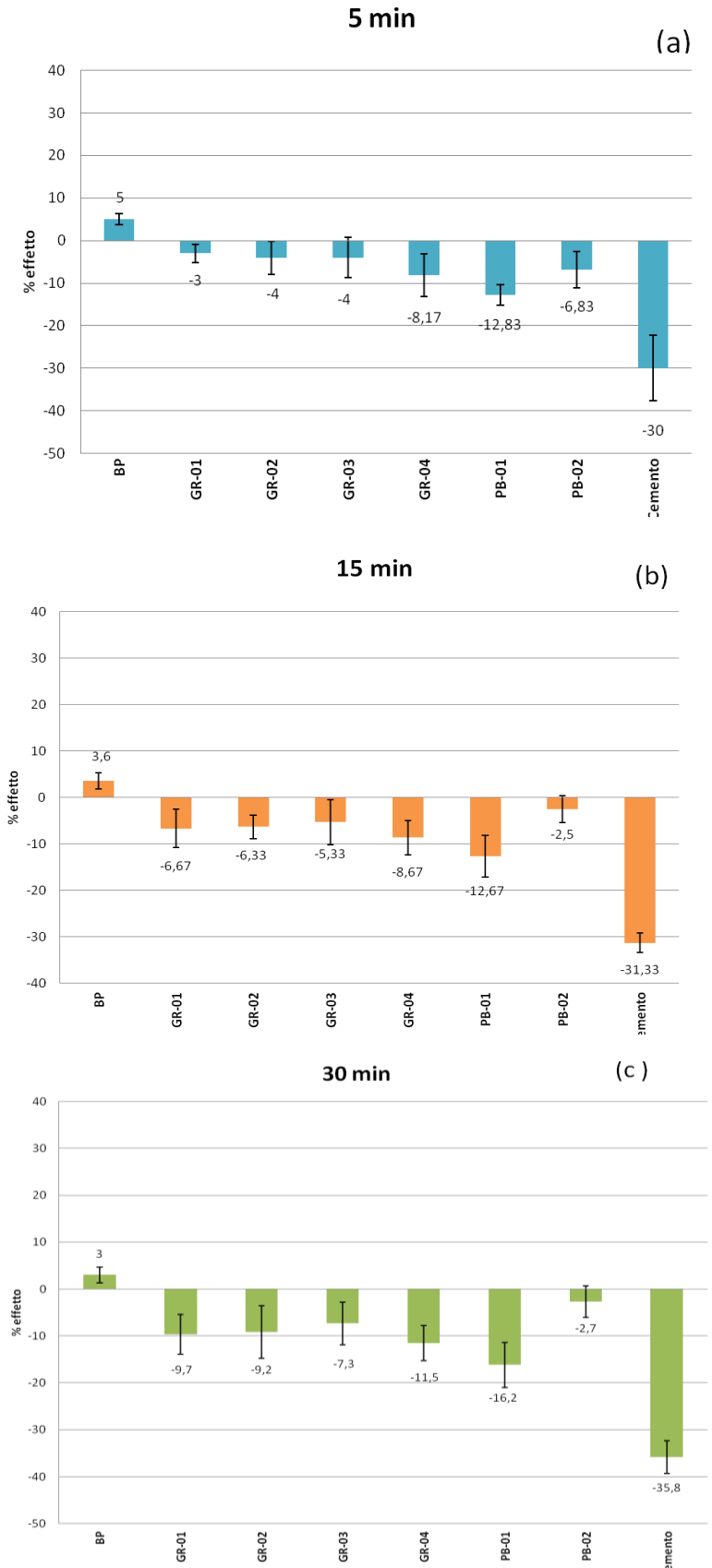


Figura 7 : Percentuale d'effetto (%) relative all'inibizione della bioluminescenza di *V. fischeri* a tempi di esposizione di 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c).

In Figura 10, sono mostrati i risultati del test ANOVA per il trattamento ritenuto più significativo, cioè a trenta minuti di esposizione. È evidente che sono riconfermate le affermazioni sopra riportate. Infatti, il bianco procedurale e i cemento si dimostrano statisticamente molto differenti, nel trattamento con tempo di esposizione. I campioni GR-01, GR-02, GR-03, GR-04 in tutti e tre i tempi di esposizione hanno dimostrato effetti molto simili.

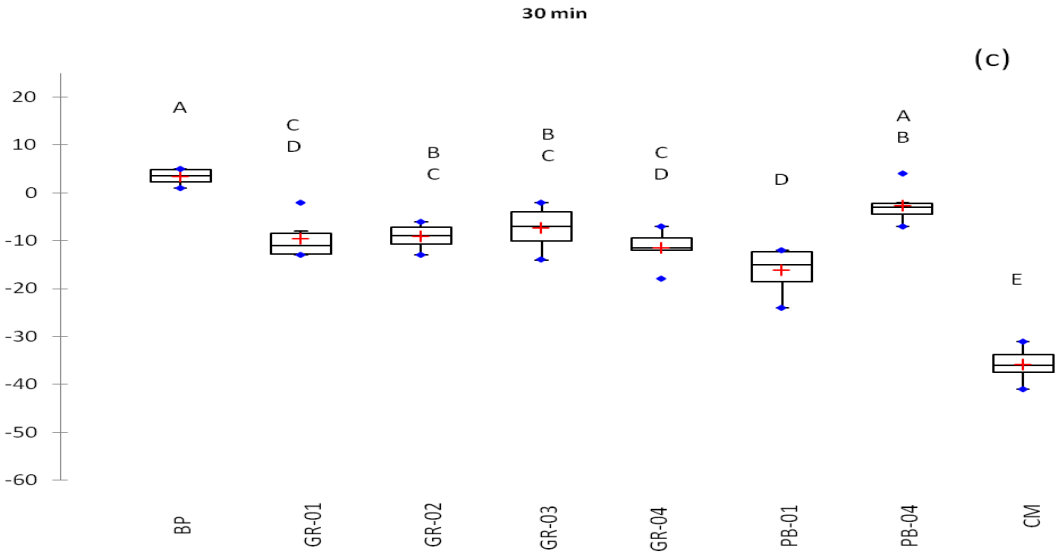


Figura 8: Box plot delle percentuali di inibizione dei campioni ufficiali a 30 minuti (c). A, B, C, D ed E rappresentano il risultato dell'ANOVA ($p < 0.05$), a lettere uguali corrispondono campioni con dimensioni dei granuli non significativamente diverse.

6.2.2 Dati di fitotossicità

6.2.2.1 Germinabilità

In Figura 11, sono riportati i risultati del test di germinabilità per le tre specie: *L. sativum* (a), *S. alba* (b) e *S. saccharatum* (c). Tutti i campioni testati con *S. alba* risultano avere un effetto di inibizione della germinabilità ≤ 10%. Per il test con *S. saccharatum* si può notare un effetto d'inibizione del 17% per in campione PB-04. Molto diversi appaiono i risultati per *L. sativum*. Infatti, ad esclusione di GR-02 tutti gli altri trattamenti dimostrano un inibizione della germinabilità maggiore del 10%: GR-01(17%), GR-03 (17%), GR-04 (23%), PB-01 (20%), PB-04 (17%), Cemento (17%) e BP (10%). I valori di germinabilità del controllo positivo (H_3BO_3) per *L. sativum* sono del 90%, più basso rispetto al controllo positivo di *S. saccharatum* e *S. alba*, rispettivamente di 100% e 93%. Per cui valori così bassi di germinabilità potrebbero anche essere dovuti a del lotto dal quale derivano i semi.

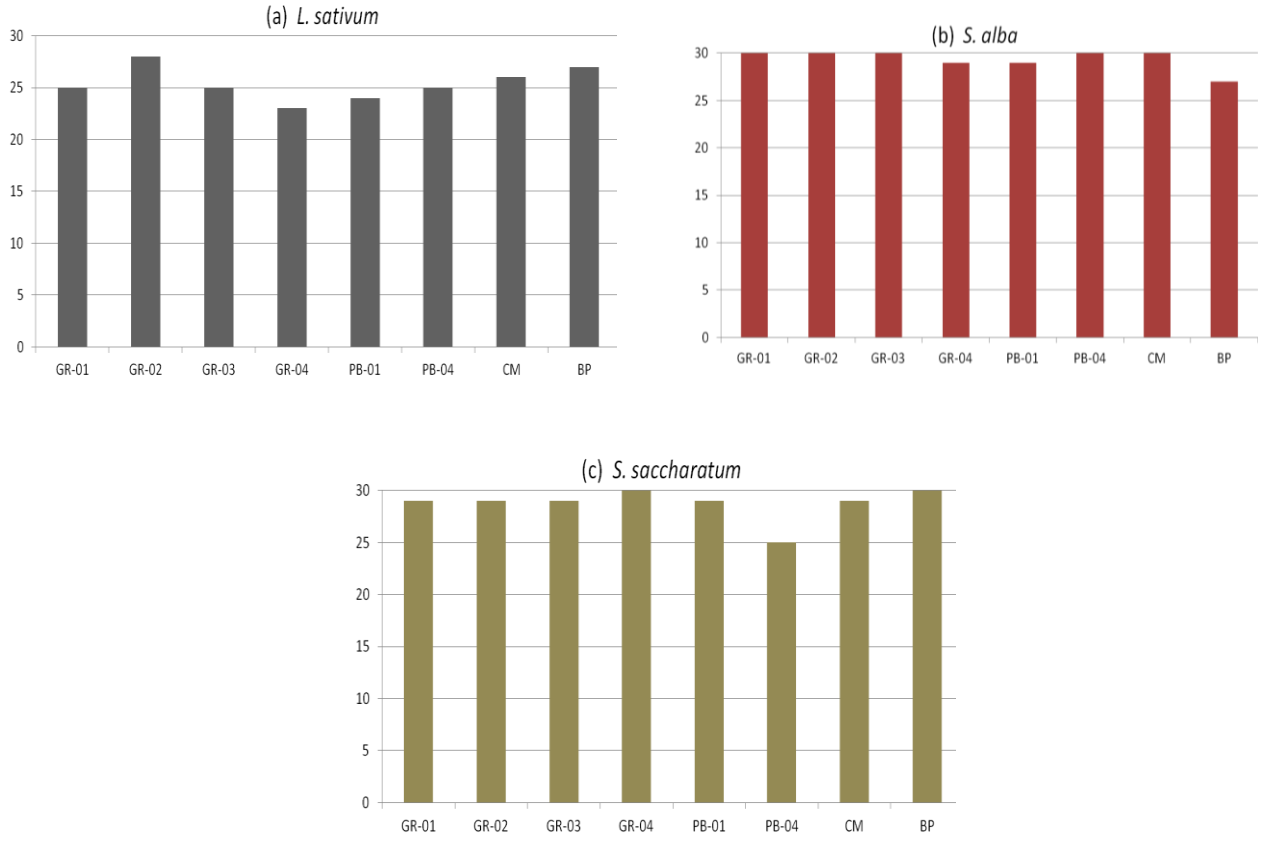


Figura 9: istogramma che raffigura, per le tre specie oggetto di studio, il numero di semi germinati sul totale. *L. sativum*(a), *S. alba* (b), *S. saccharatum* (c).

6.2.2.2 Allungamento della plantula

In Figura 12, è rappresentato l'allungamento delle plantule per le tre specie *L. sativum*(a), *S. alba* (b), *S. saccharatum* (c). Nel box plot di *L. sativum*, la media risulta di 31,24 ± 4 mm, inferiore al controllo negativo che è risultato essere 42,27 ± 4 mm. Il grafico dimostra inoltre che non ci sono differenze statisticamente significative tra i campioni e nemmeno all'interno degli stessi trattamenti (Tukey's test). Lo stesso ragionamento si può fare con *S. alba* (b): il controllo negativo ha riportato un valore di 49,72 ± 4 mm a confronto con un allungamento medio di 61,06 ± 4 mm nel controllo. Ancora una volta non sono presenti differenze statisticamente significative all'interno degli stessi trattamenti.

Il boxplot per *S. saccharatum* mostra invece risultati differenti: l'allungamento medio delle plantule esposte al lisciviato è stato di 55,73 ± 4 mm mentre quello nel controllo negativo di 77,54 ± 4 mm. Solamente il bianco procedurale risulta simile al controllo negativo. Il risultato dell'ANOVA inoltre mostra che tra il bianco procedurale e il campione GR-01 appartengono a due gruppi statisticamente diversi. Gli altri campioni, invece, dimostrano risultati tra loro omogenei. Il trattamento con GR-01 per le altre piante non ha dimostrato risultati similari, e il confronto con i risultati di germinabilità in Figura 11c, riporta alcun effetto degno di nota.

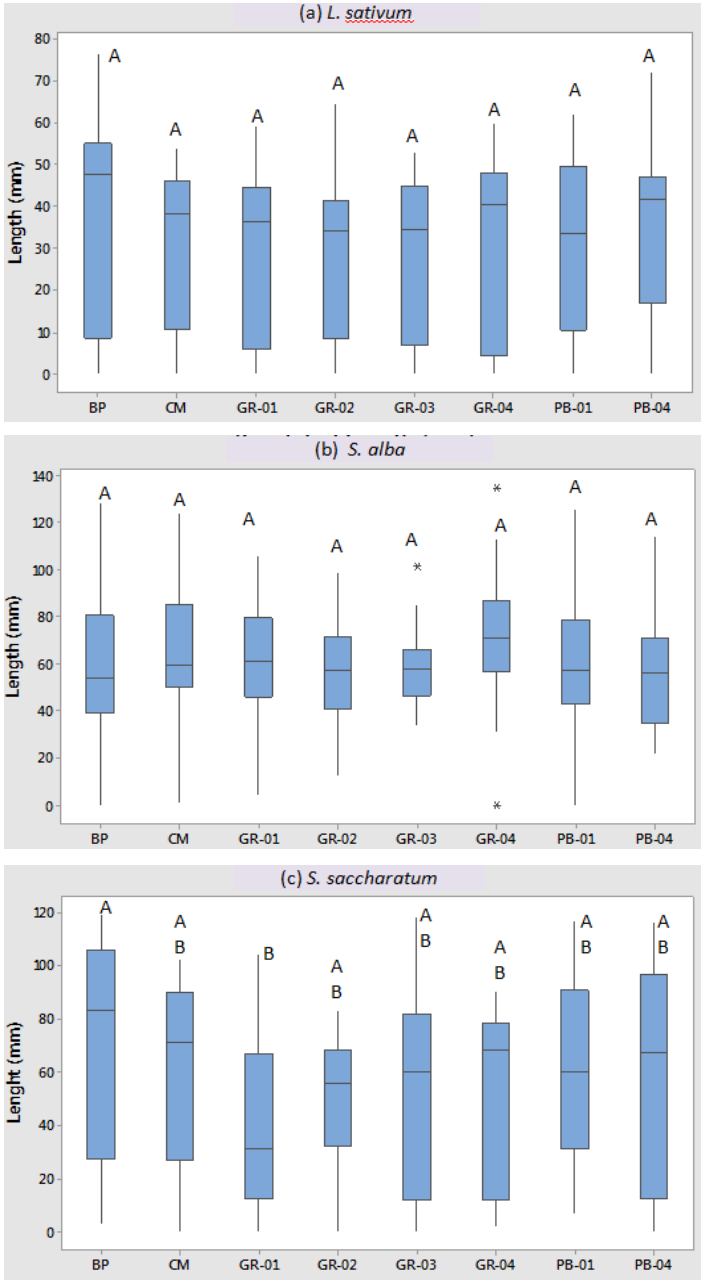


Figura 10: Box plot che raffigurano, per *L. sativum*(a), *S. alba* (b) e *S. saccharatum* (c), l'allungamento della plantula per ogni trattamento

6.2.2.3 Produzione biomassa

In Figura 11, sono riportati i box plot che dimostrano l'andamento della biomassa in *L. sativum* (a), *S. alba* (b) e *S. saccharatum* (c). *L. sativum* è più sensibile al trattamento con il lisciviato prodotto dal cemento. I risultati ottenuti dall'ANOVA, hanno riportato una differenza statisticamente significativa tra il campione di lisciviato del cemento e di PB-04. Il test effettuato con *S. alba* mostra delle differenze statisticamente significative tra il trattamento con il cemento e GR-01, mentre tutti gli altri campioni riportano risultati simili tra loro. Il test effettuato su *S. saccharatum* invece non riporta risultati significativamente differenti tra i campioni e il controllo negativo.

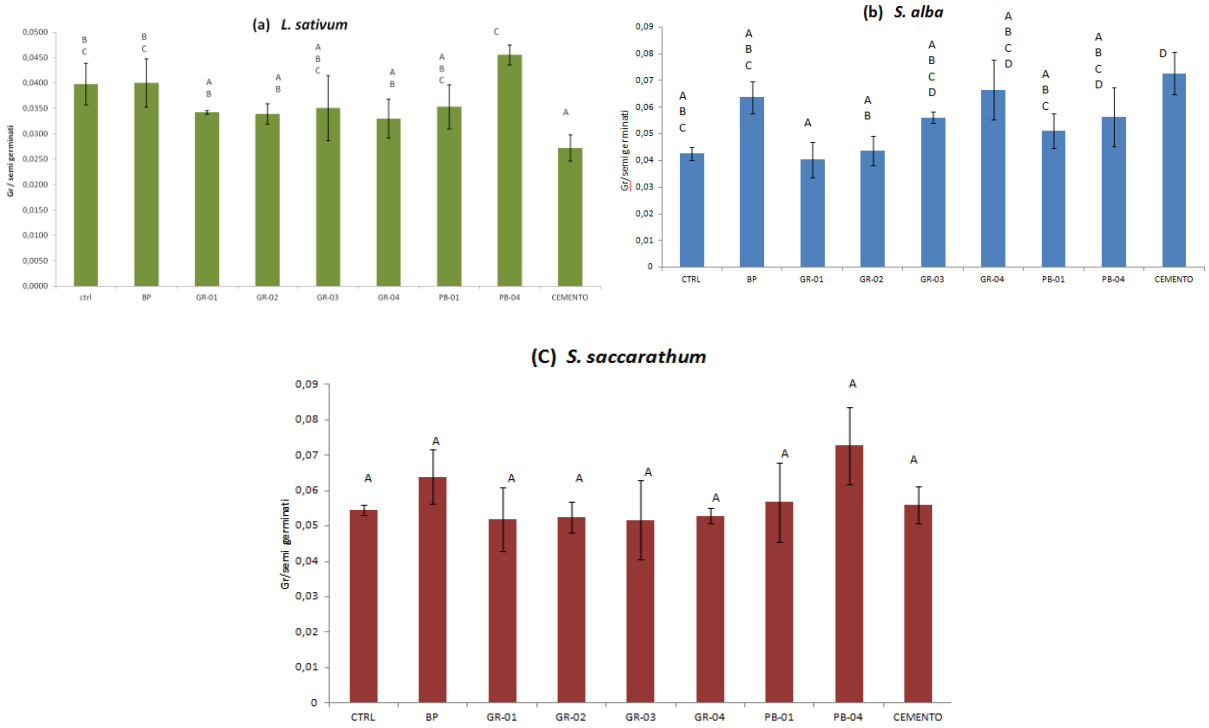


Figura 11: Istogrammi che raffigurano, per *L. sativum* (a), *S. alba* (b) e *S. saccharatum* (c), la produzione di biomassa per ogni trattamento.

6.2.2.4 Indice di germinazione

In Figura 14, è riportato l'esito del GI (%) per le tre specie utilizzate nel test. Nel grafico di *L. sativum* (a), non sono evidenti particolari effetti d'inibizione o stimolazione della crescita rispetto al controllo negativo (90%). Infatti, la media del GI per *L. sativum* è 83%. Tra i trattamenti è stata evidenziata una differenza

significativa tra PR-04 (87%), BP (96 %), molto più simili ai valori del controllo negativo, e GR-01 che presenta un GI (%) più basso (82%). Per *S. alba* la media del GI (%) è di 160%, per cui rispetto al controllo negativo si può parlare di effetto di stimolazione. L'ANOVA in questo caso valuta statisticamente rilevante rispetto al controllo il campione GR-04 che presenta un valore di GI (%) di 186%. Nel caso di *S. saccharatum* la media del GI (%) è del 146%, per cui è presente anche in questo caso un effetto di stimolazione. Secondo l'ANOVA si rivelano statisticamente differenti rispetto a GR-01 (109%) i campioni PB-04 (159%) e BP (186%). Il campione GR-01 aveva mostrato si essere statisticamente diverso dagli altri trattamenti anche nel caso dell'analisi dell'allungamento della plantula di *S. saccharatum*.

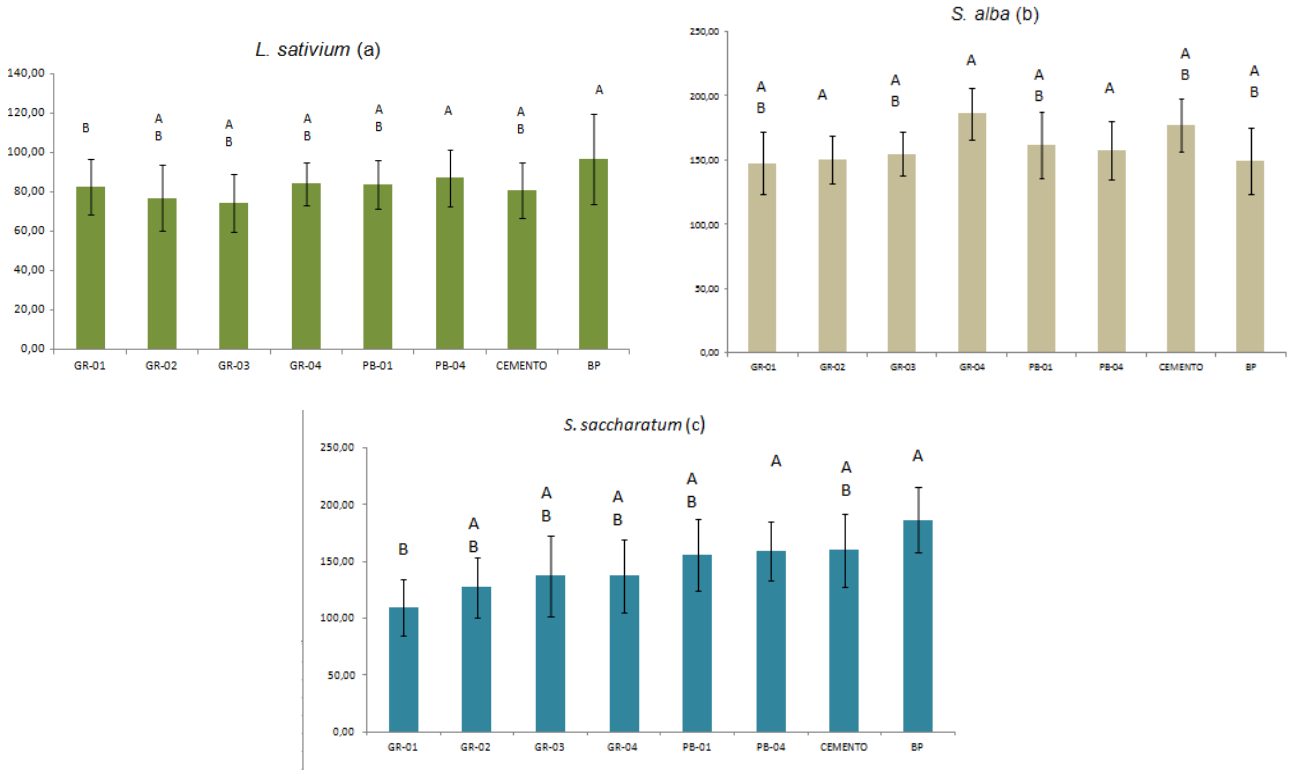
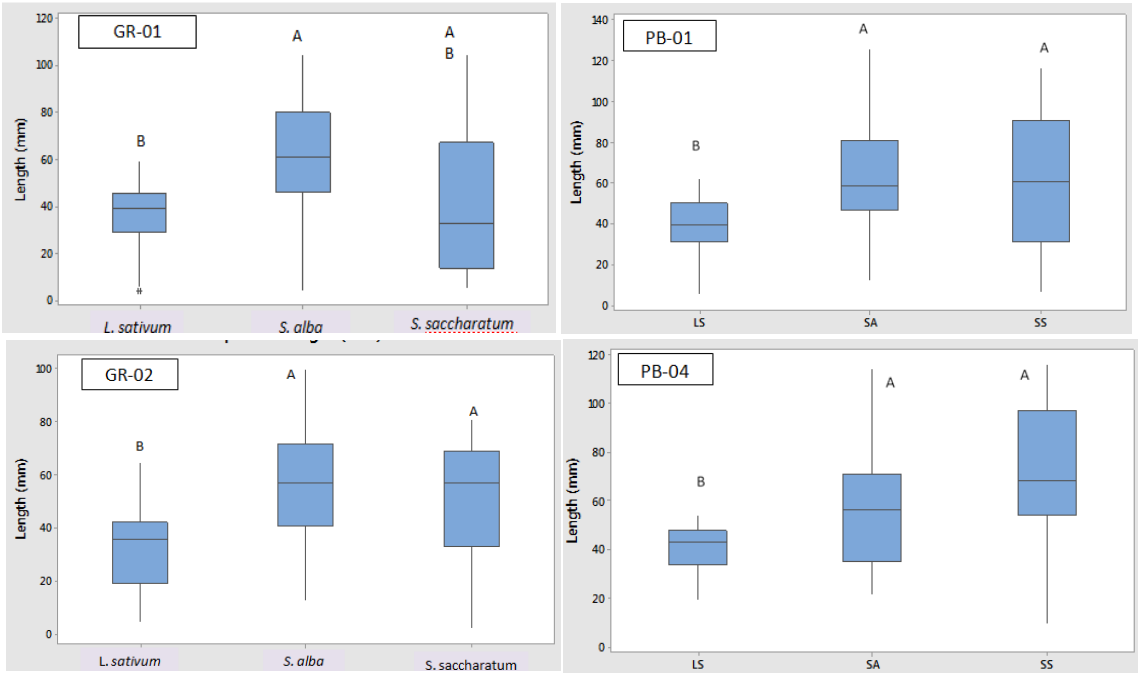


Figura 12: Istogrammi che rappresentano l'indice di germinazione (GI, %) per le tre specie oggetto del test e la relativa significatività statistica; i dati contrassegnati dalle stesse lettere (A, B) non sono statisticamente differenti (95%).

6.2.2.5 Confronto tra specie

La serie di box plot che sono presentati in Figura 15, mostra l'allungamento della plantula di tutte e tre le specie per ogni singolo trattamento. Lo scopo è quello di evidenziare eventuali differenze tra la risposta biologica di una specie rispetto alle altre due. In questo modo si può paragonare la sensibilità di un organismo rispetto ad un altro. L'elaborazione dei dati è stata compiuta prevedendo un intervallo di confidenza del 95%. Si può notare che in tutti i grafici, l'ANOVA ha avuto come risultato la differenza statisticamente significativa tra *L. sativum* e le altre due specie. La dicotiledone sembra essere la specie più sensibile in base alle informazioni ottenute. I risultati ovviamente concordano con i dati di germinabilità, in cui *L. sativum* risultava essere la specie con il minor numero di semi germinati.



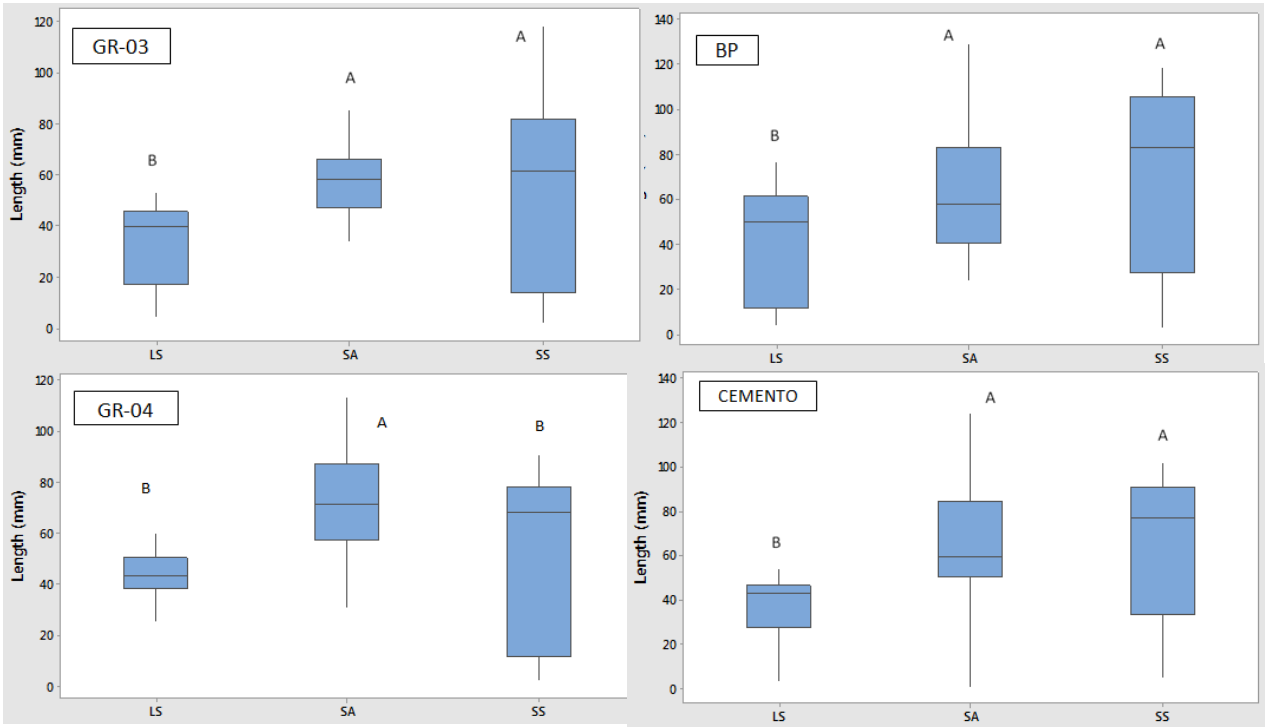


Figura 13: Il box-plot mette in evidenza la produzione l'allungamento della plantula di tutte e tre le specie per singolo trattamento e la relativa significatività statistica

6.3 Valutazione del processo di bonifica

Si è ritenuto utile adottare il sistema di classificazione proposto da Persoone et al. (2003) che valuta le percentuali d'effetto e/o le TU a seconda delle necessità Questo sistema è applicato per la valutazione di campioni non diluiti di acque naturali o di scarico, prima o dopo il trattamento, ma può essere esteso anche a lisciviati e percolati di discarica e da suoli contaminati. I campioni sono classificati in 5 classi di diversa tossicità (tabella 5) che hanno un peso percentuale diverso indicato dal "weight score" (%). Il weight score (%) sta ad indicare l'effetto di tossicità pesato sulla batteria di test considerati con riferimento al modello più sensibile.

PE		Hazard	Symbol
⩽ 20%	Class I	No acute hazard	
20% ⩽ PE < 50%	Class II	Slight acute hazard	
50% ⩽ PE < 100%	Class III	Acute hazard	
PE 100% in at least one test	Class IV	High acute hazard	
PE 100% in all tests	Class V	Very high acute hazard	

Figura 14: sistema di classificazione della pericolosità delle acque naturali di Persoone et al. (2003). PE = percentuale d'effetto

I dati di tossicità prima esposti evidenziano anche effetti di stimolazione (percentuali di effetto con valore negativo), e per questo sistema di classificazione dovrebbero essere considerati come di non effetto. Per questo studio, tuttavia, la valutazione della classe di tossicità è stata ottenuta seguendo un duplice approccio: (i) approccio meno restrittivo (Persoone et al., 2003), valutando la stimolazione come no effetto; (ii) approccio restrittivo, considerando la stimolazione come un effetto indesiderato.

Il calcolo del weight score per ogni batteria di test, si ottiene assegnando un punteggio per ogni percentuale di effetto (PE) misurata, secondo le seguenti modalità:

- Nessun effetto tossico "significativo"= score 0;
- Effetto tossico significativo ≤ PE50 = score 1;
- Effetto tossico ≥ PE50 ma ≤ PE100 = score 2;
- PE100 = score 3.

A questo punto si procede con il calcolo della classe del weight score dividendo la media degli score per il numero totale dei test presenti in batteria (Σ scores di tutti i test/ numero dei test), e successivamente ponderati per il massimo valore dello score riscontrato all'interno della batteria stessa (score% = (class score)/(maximum class weight score) x 100).

In tabella 5 è presentata la classificazione della pericolosità acuta per tutti i campioni e il bianco procedurale (BP).

Nel caso del test con *V. fischeri*, l'unico campione al quale è stato attribuito lo score pari a 1 è il cemento (PE = 35%).

Per il test di fitotossicità con *L. sativum*, invece, gli unici campioni che hanno ottenuto uno score uguale a 1 sono stati GR-02 (PE = 26%) e GR-03 (PE = 20%). Punteggi maggiori si riscontrano nei campioni testati con *S. alba*, per la quale nessun campione ha ricevuto un punteggio pari a 0. Per questa specie, a GR-04 (PE = -73%), PB-01(PE = -50%) e cemento (PE = 60%) è stato attribuito uno score pari a 2. È da sottolineare che le percentuali d'effetto per questa specie non rappresentano un effetto inibitorio, bensì di stimolazione. I risultati per *S. saccharatum* presentano una variabilità maggiore rispetto agli altri test, infatti, solamente due campioni GR-01 (PE = -2) e GR-02 (PE = -18), riportano un punteggio uguale a 1, mentre ad altri due campioni, (PB-02 = -72) e al BP (PE = -74%) è stato assegnato uno score 2.

Da questa classificazione si evince che il campione GR-03 rientra nella classe III di *"Acute hazard"* con uno score del 75%, superiore agli altri campioni, che rientrano invece nella classe II *"Slight acute hazard"* con uno score che in nessun caso supera il 50%.

	V. fischeri		*L. sativium*		*S. alba*		*S. saccharatum*		Class	weight score	weight score %
Campioni	% effetto	score	% effetto	score	% effetto	score	% effetto	score			
GR-01	-10	0	11	0	-33	1	-2	0	Class II	0,3	25
GR-02	-9	0	26	1	-36	1	-18	0	Class II	0,5	50
GR-03	-7	0	20	1	-39	1	-28	1	Class III	0,8	75
GR-04	-12	0	1	0	-73	2	-24	1	Class II	0,4	38
PB-01	-16	0	6	0	-50	2	-45	1	Class II	0,4	38
PB-04	-3	0	6	0	-41	1	-72	2	Class II	0,4	38
cemento	-36	1	16	0	-60	2	-49	1	Class II	0,5	50
BP	3	0	3	0	-49	1	-74	2	Class II	0,4	38

Tabella 5: classificazione della pericolosità acuta secondo il sistema di Persoone et al. (2003) di tutti e sette i Campioni e bianco procedurale (approccio restrittivo); score = punteggio

Considerando la stimolazione come un dato di *non-effetto*, si può notare come la valutazione vari. Tutti i campioni rientrano nella classe I di tossicità ad esclusione di GR-03 e GR-02 che presentano una tossicità di Classe II. Da questa analisi si può notare come il cemento, che presenta un'alta concentrazione di cromo totale nel lisciviato, non risulta avere una tossicità maggiore rispetto agli altri campioni.

	V. fischeri		*L. sativium*		*S. alba*		*S. saccharatum*		Class	weight score	weight score %
Campioni	% effetto	score	% effetto	score	% effetto	score	% effetto	score			
GR-01	-10	0	11	0	-33	0	-2	0	Class I	0,0	0
GR-02	-9	0	26	1	-36	0	-18	0	Class II	0,3	25
GR-03	-7	0	20	1	-39	0	-28	0	Class II	0,3	25
GR-04	-12	0	1	0	-73	0	-24	0	Class I	0,0	0
PB-01	-16	0	6	0	-50	0	-45	0	Class I	0,0	0
PB-04	-3	0	6	0	-41	0	-72	0	Class I	0,0	0
cemento	-36	0	16	0	-60	0	-49	0	Class I	0,0	0
BP	3	0	3	0	-49	0	-74	0	Class I	0,0	0

Tabella 6: classificazione della pericolosità acuta secondo il sistema di Persoone et al. (2003) di tutti i campioni e bianco procedurale; score = punteggio

Conclusioni

La caratterizzazione chimica storica eseguita sul suolo tal quale nel sito di Bagnolo Mella (BS) ha evidenziato il superamento dei limiti riportati nell'Allegato B del D.Lgs n. 152/2006 per le aree a destinazione d'uso commerciale e industriale per arsenico, rame, piombo, tallio e zinco.

La caratterizzazione chimica sul lisciviato prodotto dai granuli prodotti durante l'attività di bonifica a scala reale non ha riportato alcun superamento dei limiti per i suddetti parametri. Il lisciviato ottenuto dal campione di cemento utilizzato per la produzione dei granuli di bonifica è risultato contenere concentrazioni di Cr cinque volte superiori (267 ppb) ai limiti riportati nella normativa (50 ppb). Nonostante la presenza di Cr nel cemento utilizzato nel processo, i campioni hanno presentato un limitato rilascio, che in nessun caso ha superato i 30 ppb (GR-01: 28 ppb; GR-02: 25 ppb; GR-03: 27 ppb; GR-04: PB-01: 10 ppb, PB-04: 27 ppb). Rimane da chiarire che tipo di Cr (e.g. speciazione) è presente in soluzione e quali sono le correlazioni specifiche tra la presenza di Cr e la tipologia/marca di cemento.

Da un punto di vista eco tossicologico è stato visto che:

- *V*. *fischeri* ha presentato una prevalenza di effetti stimolatori che inibitori – in relatà non risulta essere una specie particolarmente sensibile alla contaminazione da metalli pesanti;
- *L*. *sativum* ha dimostrato di essere tra le macrofite utilizzate la specie più sensibile in caso da contaminazione da metalli pesanti,
- *S. alba e S. saccharatum* non hanno evidenziato nessun effetto di tossicità (i.e. inibizione);
- Integrando i dati sulla base dell'approccio più restrittivo, (quello in cui è considerata la biostimolazione con un effetto negativo) solamente il campione GR-03 risulta avere un potenziale effetto tossico. Tuttavia considerando gli effetti registrati per il bianco procedurale, non è certa l'attribuzione di un effetto negativo all'evento espositivo;
- Integrando i dati sulla base dell'approccio meno restrittivo (ove l'effetto di biostimolazione riscontrato nei test ecotossicologici è considerato come un non-effetto), nessun campione presenta un potenziale effetto tossico.

Rispetto al bianco procedurale, lisciviati prodotti dai granuli GR-03 e GR-04 presentano un lieve effetto di tossicità.

Una valutazione conclusiva sulle caratteristiche qualitative delle matrici prodotte si avrà solo, però, prendendo in considerazione anche il test di tossicità microalgale con *P. subcapitata* e con il cladocero *D. magna*. A breve anche questi dati saranno a disposizione per integrare il database prodotto nel presente lavoro di tesi.

Bibliografia

Ali, A. and Dunster, A. (1998) *Durability of Reinforced Concrete: Effects of Concrete Composition and Curing on Carbonation under Different Exposure Conditions*. BRE Report 360, Building Research Establishment

American Academy of Enviromental Engineers (AAEE), (1993), *Soil Washing/Soil Flushing, Innpovative Site Remediation*. Anderson, W.C. (Ed.), vol. 3, WASTEC

Basheer, L., Kropp, J., Cleland, D.J. (2001) *Assessment of the Durability of Concrete From its Permeation Properties: A EA, 2004*. Construction and Building Materials 15

Bassu C., D'Aprile L. (2009), *La gestione dei materiali provenienti da siti oggetto di bonifica*, Analisi I-COM 12/(2009),

Baudo R., Beltrami; 2004. Test di germinazione e allungamento radicale. Biologi Italiani

Bates, E.R., Sahle-Demessie, E. and Grosse, D.W. (1999) *Solidification /Stabilization for Remediation of Wood Preserving Sites: Treatment for Dioxins, PCP, Creosote and Metals*. Portland Cement Association Publication RP371

Buenfeld, N. (1997) *Measuring and Modelling Transport Phenomena in Concrete for Life Prediction of Structures*. In: Glanville, J. and Neville, A. (Eds.) Durability of Concrete. Spon.

Cairns J. Niederlehner B.R. (1995) *Predictive ecotoxicology*. In Casarett L. and

CEN 2002. Norma EN 12456, "prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi".

CEN 2005. Norma UNI EN 14735, "Preparazione di campioni di rifiuti per prove ecotossicologiche".

Chandra, S., and Flodin, P. (1987). *Interactions of polymers and organic admixtures on Portlandcement hydration.* Cement and Concrete Research.

Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L., and Glasser, F.P. 2001. *Stabilization of chloro-organics using organophilic bentonite in a cement-blast furnace slag matrix*. Waste Manage. 21

Decreto Legislativo del 3 aprile 2006, n. 152. "*Norme in materia ambientale*". Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n.96.

Decreto Ministeriale del 15 dicembre 1999, Decreto Ministeriale 15 dicembre 1999, n. 301. In materia di “Sperimentazione art. 75 decreto legislativo 30 luglio 1999, n. 300”.

Decreto Ministeriale del 5 febbraio 1998, “Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22”. Pubblicato in Gazzetta Ufficiale n. 88 del 16 aprile 1998.

Donati A., Ridolfi R., Tiezzi E., (2005) *Trattamenti chimici innovativi per la bonifica dei siti inquinati,* Aria&Acqua nr.2

Environment Agency, (2004). *Review of scientific literature on the use of stabilization/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges (Science Report SC980003/SR2)*

Edmeades, R.M., and Hewlett, P.C. 1998. *Cement admixtures*. In Leas’s chemistry of cement and concrete, 4th ed. Edited by P.C. Hewlett.

Evanko C., 1997 , *Remediatio of metals-contaminated soils and groundwater e in Allegato di Piano 7* – Bonifiche: aspetti tecnici e progettuali.

Felix, F., Fraaij, A.L.A. and Hendriks, Ch.F. (2000) *Assessment of the Leaching due to Degradation Factors of Stabilised/Solidified Waste Materials.* In: WASCON 2000 Fourth International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials. Harrogate, UK.

Fernandez Olmo, I, Chacon, E. and Irabien, A. (2001) *Influence of Lead, Zinc, Iron (III) and Chromium (III) Oxides on Setting Time and Strength Development of Portland Cement.* Cement and Concrete Research 3,

Glasser, F.P. (1993) *Chemistry of Cement-Solidified Waste Forms*. In: Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms, (Ed. R.D. Spence), Lewis Publishers. Ann Arbor,

Griffin, R. A., and Shrimp, N. F. (1976) *Effect of pH on Exchange-Adsorption or Precipitation of Lead from Landfill Leachates by Clay Minerals*. Environmental Science and Technology 10 (13)

Hills, C.D., Sollars, C.J. and Perry, R. (1994b) *Solidification of Hazardous Wastes Containing Cyanide.* Cement and Concrete Research

Hills, C.D. and Pollard, S.J.T. (1997) *The influence of Interference Effects on the Mechanical, Microstructural and Fixation Characteristics of Cement-Solidified Waste Forms.* Journal of Hazardous Materials 52,

Hilsdorf, H.K. (1995) *Concrete Compressive Strength, Transport Characteristics*

and Durability. In: Kropp, J and Hilsdorf, H.K. (Eds.) Performance Criteria for Concrete Durability. RILEM Report 12. Spon.

ISPRA/ISS 29 settembre 2011. Classificazione dei rifiuti ai fini dell'attribuzione della caratteristica H14 "Ecotossico".

Jones, L.W. (1990) *Interference Mechanisms in Waste Stabilisation/Solidification Processes- Project Summary*. USEPA Risk Engineering Laboratory. EPA/600/S2-89/067.

Kantro, D.L. (1975). *Tricalcium silicate hydration in the presence of various salts*. J. Test. Eval. 3.

Klich, I., Batchelor, B., Wilding, L.P., and Drees, L.R. (1999) *Mineralogical Alterations that Affect the Durability and Metals Containment of Aged Solidified and Stabilized Wastes*. Cement and Concrete Research 29,

Kosmatka, S.H., Kerkhoff, B., Panarese, W.C., MacLeod, N.F., and McGrath, R.J. 2002. *Design and control of concrete mixtures, EB101, 7th ed*. Cement Association of Canada, Ottawa, Ontario.

Kropp, J. (1995) *Relations Between Transport Characteristics and Durability*. In Kropp, J and Hilsdorf, H.K. (Eds.) Performance Criteria for Concrete Durability. RILEM report 12. Spon

Lea, F.M. 1970. *The chemistry of cement and concrete*, E. Arnold, London.

Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., and Kirk, D.W. 2001. *Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials*. J. Hazard. Mater. 82: 215–230.

MAPEI S.p.a., 2009. “IL SISTEMA HPSS – High Performance Solidification-Stabilization”.

Mehta, P.K. (1986). *Concrete Structures, Properties and Materials*. Prentice-Hall.

METEA, 2007, I trattamenti termici, Acqua&Aria, 2007

Mollah, Y.M., Vempati, R.K., Lin, T.C. and Cocke, D.L. (1995a) *The Interfacial Chemistry of Solidification/ stabilisation of Metals in Cement and Pozzolanic Material Systems*. Waste Management 15,

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*. Microstructural analysis of cement-organic interactions.

Ollivier, J.P, Massat, M and Parrott, L. (1995) *Parameters Influencing Transport Characteristics*. In: Kropp, J and Hilsdorf, H.K. (Eds.) Performance Criteria for Concrete Durability. RILEM Report 12. Spon

Paparella, 2008 S. (2011) *La bonifica dei siti contaminati.* Acqua&Aria. 1.

Paria S and K. Yuet (2006). Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review

Persoone, G., Marsalek, B., Blinova, I., Törökne, A., Zarina, D., Manusadzianas, L., Nalecz-Jawecki, G., Tofan, L., Stepanova, N., Tothova, L., Kolar, B., 2003. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. Environmental Toxicology 18,

Shi, C., and Spence, R. 2004. *Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed was*tes. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 34.

Sora, I.N., Pelosato, R., Batto, D., and Dotelli, G. 2002. *Chemistry and microstructure of cement pastes admixed with organic liquids*. J. European Ceramic Soc. 22: 1463–1473.

St. John, D.A., Poole, A.B. and Sims, I. (1998) *Concrete Petrography*. Arnold Publishers: London

Trussell, S and Spence, R.D. (1994) *A EA, 2004 of Solidification/Stabilisation Interferences*. Waste Management 14,

Taylor, H.F.W. (1997) *Cement Chemistry*, (Second Edition), Thomas Telford Press, London.

U.S. EPA. (1989). *Stabilization/solidification of CERCLA and RCRA wastes*, EPA/625/6- 89/022, May 1989.

UNI (Ente nazionale italiano di unificazione) 10802:1999. Norma italiana “Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi: campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati”.

United States Environmental Protection Agency. (1993) *Solidification/Stabilisation of Organics and Inorganics*. Engineering Bulletin EPA/540/S-92/015.

United States Environmental Protection Agency. (1986*) Handbook of Stabilisation/Solidification of Hazardous Wastes*. EPA/540/2-86/001.

Vignola R., 2001, *Barriere permeabili reattive* (Eni Tecnologie)

Vipulanandan, C., and Krishnan, S. (1993). *Leachability and biodegradation of highconcentrations of phenol and o-chlorophenol*. Hazard. Waste Hazard. Mater. 10: 27–47.

Walker, M., (Ed.) (2002) *Guide to the Construction of Reinforced Concrete in the Arabian Peninsula*. CIRIA Publication C577, Concrete Society Special Publication CS136.

Wiles, C.C and Barth, E. (1990) *Solidification/Stabilisation: is it Always Appropriate*. ASTM, Pa.

Wilk, C. M. (1997) *Stabilisation of Heavy Metals with Portland Cement*: *Research Synopsis*. Waste Management Information, Public Works Department, Portland Cement Association, Skokie, Il.

Yong, R.N., Mohamed, A.M.O. and Warkentin, B.P. (1992) P*rinciples of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier, Amsterdam.

Yuasa, N., Kasai, Y and Matsui, I., (2000). *Inhomogeneous Distribution of Compressive Strength from Surface Layer to Interior of Concrete in Structures*. In: Malhotra, V.M. (Ed.) Durability of Concrete. Proceedings of the Fifth International Conference. Volume 1. Barcelona, Spain

Allegati

Allegato 1: Tabella 1, dell'Allegato 5, Titolo V, Parte IV del D.Lgs 152/2006).

		Suoli ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg^{-1} espressi come s.s.)	Suoli ad uso Commerciale o Industriale (mg kg^{-1} espressi come s.s.)
	Composti inorganici		
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
7	Cromo VI	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500
17	Cianuri (liberi)	1	100
18	Fluoruri	100	2000