

TRATTAMENTI DI OSSIDAZIONE E DI RIDUZIONE CHIMICA PER LA BONIFICA DI SEDIMENTI CONTAMINATI

Alessandro Careghini¹, Kevin Gardner², Scott Greenwood²,
Andrea Mastorgio¹, Sabrina Saponaro^{1,*}, Elena Sezenna¹

¹Politecnico di Milano, DICA sez. Ambientale, Milano.

²University of New Hampshire, Environmental Research Group, Durham, NH (USA),

Sommario – La gestione dei sedimenti dragati rappresenta una complessa problematica in tutti i paesi industrializzati per gli ingenti quantitativi di materiale asportati e per le loro caratteristiche di qualità ambientale. Le opzioni più diffuse prevedono il refluito nel corpo idrico di origine (per i sedimenti non contaminati), lo smaltimento in discarica o il trattamento per raggiungere specifici obiettivi di bonifica. Le principali alternative di trattamento ad oggi identificate sono essenzialmente mutate dalle tecniche di decontaminazione dei terreni; i sedimenti possiedono tuttavia caratteristiche peculiari che possono complicarne l'esecuzione, ridurre l'efficienza o incrementarne drasticamente i costi. Tra le opzioni disponibili, i trattamenti di ossidazione e di riduzione chimica sono stati usati con successo in vari casi reali, ma la loro applicabilità ed efficacia dipendono fortemente dalle caratteristiche del sedimento e della contaminazione.

In questo lavoro vengono presentati i principali risultati ottenuti a scala di laboratorio su due differenti sedimenti contaminati sottoposti a trattamenti chimici. Sedimenti provenienti da Porto Marghera (VE, Italia) sono stati trattati con sistemi di ossidazione "tipo Fenton" o con sistemi di riduzione basati su ferro zero valente per rimuovere idrocarburi del petrolio, Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e policlorobifenili. Materiali dragati da un canale industriale di New York City (USA) sono invece stati trattati con differenti ossidanti ("tipo Fenton", persolfato e perossido-acido) per rimuovere IPA e valutare le possibili alterazioni sulla mobilità dei metalli e sulla resistenza alla filtrazione.

Abstract – The management of sediments is a significant issue in the industrialized countries due to the huge amounts of materials dredged yearly and to their environmental characteristics. Among the options, there are relocation in water (when the pollutant concentration is low enough), disposal to landfill, or treatment to accomplish cleanup goals. Nowadays, technologies used for the treatment of contaminated sediments are those applied to soil, but the specific characteristics of sediments may complicate their technical implementation, reduce contaminant abatements or increase significantly costs. Among different options, the chemical oxidation and reduction treatments have been successfully applied in several real cases, but their efficacy strictly depends on the sediment and the contamination being treated.

This work reports on laboratory chemical oxidation and reduction batch tests conducted on two different sediments. Sediments from Porto Marghera (VE, Italy) were treated with Fenton-like reagents to remove total petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and polychlorinated biphenyls. Dredged materials from an industrial canal of New York City (NY, USA) were treated with different oxidizers (Fenton-like reagents, persulfate and peroxy-acid) to remove PAHs. For the latter sediments, the leachability of metals in the treated sediments and filtration resistance were also assessed to understand potential unintended consequences of chemical treatment.

Parole chiave: *Sedimenti Contaminati, Ossidazione Chimica, Riduzione Chimica, Mobilità Metalli, Idrocarburi Policiclici Aromatici*

Keywords: *Contaminated Sediments, Chemical Oxidation, Chemical Reduction, Metals mobility, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*

Ricevuto il 16-09-2014; Correzioni richieste il 15-10-2014; Accettazione finale il 23-10-2014.

1. INTRODUZIONE

I sedimenti sono una componente chiave di ogni ecosistema acquatico per il loro ruolo di habitat e di riserva di cibo di molti organismi e per la forte interazione con la colonna d'acqua sovrastante. I sedimenti rappresentano però anche la destinazione finale e il serbatoio di accumulo degli inquinanti immessi nelle acque superficiali da scarichi di attività urbane e industriali o da dilavamento di suoli; possono inoltre rivestire il ruolo di nuova sorgente di contaminazione per la colonna d'acqua sovrastante, soprattutto se le fonti primarie di contaminazione vengono rimosse e/o controllate. In molti casi, i sedimenti risultano contaminati sia da metalli pesanti che da composti organici, con valori di concentrazioni anche molto elevati (U.S. EPA, 2005).

La gestione dei sedimenti contaminati è un tema di grande rilevanza ambientale, ma anche socio-economica. Ogni anno decine di milioni di metri cubi di materiali vengono dragati per il solo mantenimento della navigabilità di porti e canali. A titolo di esempio, si consideri che nei soli Stati Uniti

* Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano.
Tel 02.23996432; fax 02 23996499,
sabrina.saponaro@polimi.it,

d'America vengono dragati 300 milioni di m³ di sedimenti ogni anno, in Europa circa 200 milioni di m³. In Italia, dati aggiornati al 1997 indicano un dragaggio medio di 6 milioni di m³ anno⁻¹, ma tale valore rappresenta sicuramente una sottostima dei volumi dragati attualmente e di quelli che dovranno essere dragati nel prossimo futuro, vista la necessità di incrementare le profondità delle strutture esistenti. Dal 10 al 25 % in peso di questi materiali risulta contaminato (Bortone, 2007). Il dragaggio dei sedimenti può anche essere parte integrante della strategia di risanamento di uno specifico sito contaminato. Risulta quindi necessario gestire in superficie enormi quantità di materiali con caratteristiche di contaminazione molto eterogenee; elemento fondamentale della gestione di questi materiali è la loro destinazione finale. La ricollocazione nel corpo idrico di origine è la prima opzione da considerare, se le concentrazioni di inquinanti risultano compatibili e se previsto dalla normativa locale. In caso contrario, è necessario ricorrere al trattamento e/o allo smaltimento controllato. I materiali trattati possono essere eventualmente destinati al riutilizzo, qualora possiedano idonee proprietà geotecniche e fisico-meccaniche e garantiscano la stabilità nel lungo periodo degli eventuali contaminanti residui (U.S. EPA, 2005; Hamer et al., 2005). Le tecnologie utilizzate per il risanamento dei sedimenti contaminati derivano generalmente da quelle utilizzate per la decontaminazione dei suoli; tuttavia, le caratteristiche intrinseche dei sedimenti (elevati tenori di umidità, preponderanza delle frazioni granulometriche più fini, rilevante contenuto di sostanza organica, eterogeneità della contaminazione e copresenza di più classi di contaminanti, elevato contenuto salino nel caso di sedimenti marini o salmastri) possono complicarne l'esecuzione, ridurne l'efficienza di rimozione dei contaminanti o incrementarne considerevolmente i costi (Detzner et al., 2007).

L'ossidazione chimica è una tecnologia per il risanamento di suoli e sedimenti contaminati da composti organici basata sull'utilizzo di agenti chimici per promuoverne la mineralizzazione o la trasformazione in composti meno tossici e/o più facilmente biodegradabili. L'evoluzione delle reazioni di ossidazione è in generale molto complessa a causa di molteplici reazioni che possono avvenire nei sistemi reali; come conseguenza, difficilmente si può arrivare alla mineralizzazione dei composti di interesse, con la possibile formazione di sottoprodotti o intermedi di reazione in alcuni casi anche più tossici dei composti originari. La riduzione chimica è un processo utilizzato tipicamente per il trattamento di composti organici alogenati RX,

che promuove la sostituzione degli atomi di alogeno X con atomi di idrogeno (dealogenazione); il processo di riduzione richiede la presenza di un donatore di elettroni (riducente), ruolo solitamente svolto da un metallo zero-valente. L'applicabilità e l'efficacia di questi trattamenti dipendono fortemente dalle caratteristiche della matrice (proprietà chimico-fisiche e composizione) e dal tipo di contaminazione. L'esecuzione di specifici test di laboratorio è sempre necessaria per selezionare il miglior reagente e le migliori condizioni operative (Song et al., 2006; Reis et al., 2007; Ferrarese et al., 2008). Si rimanda a review di letteratura per approfondire le tematiche teoriche sui trattamenti chimici applicati a sedimenti (Di Palma, 2005; Cundy et al., 2008; Ferrarese et al., 2008; Saponaro et al., 2011).

Nel presente lavoro si sono investigati i trattamenti chimici di ossidazione e riduzione utilizzando sedimenti contaminati provenienti da Porto Marghera (VE) e da un canale industriale di New York City (NY, USA). In particolare, sui sedimenti veneziani sono stati condotti test di ossidazione con reagenti "tipo Fenton" (perossido di idrogeno catalizzato da ferro bivalente) e prove di riduzione con ferro zero valente per valutare l'applicabilità di questi trattamenti al risanamento di sedimenti contaminati e per ottimizzarne i parametri di processo sulla base dei tassi di rimozione degli inquinanti. I sedimenti americani sono invece stati utilizzati in test di ossidazione con diversi agenti ossidanti: reagenti tipo Fenton, persolfato e sistema acido-perossido (acido organico + perossido di idrogeno). Scopo di queste prove è stata la valutazione dell'efficacia dei vari agenti ossidanti e la selezione del migliore sulla base delle rimozioni di inquinanti; sono inoltre stati misurati i potenziali effetti del trattamento chimico sulla mobilità delle specie metalliche contenute nei sedimenti e sulla resistenza alla filtrazione dei materiali dragati.

2. MATERIALI E METODI

2.1 Sedimenti utilizzati

Nella prima parte della sperimentazione (trattamenti chimici di ossidazione e riduzione) sono stati utilizzati sedimenti provenienti dal canale industriale nord di Porto Marghera (VE). Le analisi chimiche hanno evidenziato alte concentrazioni di idrocarburi totali del petrolio, Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e PoliCloro Bifenili (PCB); in Tabella 1 si riportano i valori di concentrazione misurati, con indicazione dei limiti previsti dal

Tabella 1 – Concentrazioni misurate degli inquinanti nel sedimento di Porto Marghera e classificazione dei materiali in base ai limiti previsti dal protocollo di Venezia (1993).

Composto	Unità	Valore misurato	Limiti protocollo Venezia			Classificazione
			Classe A	Classe B	Classe C	
Idrocarburi totali del petrolio	mg kg ⁻¹ s.s.	213 ± 38	30	500	4000	B
IPA	mg kg ⁻¹ s.s.	90 ± 5	1	10	20	sopra C
PCB	µg kg ⁻¹ s.s.	202 ± 98	10	200	2000	C

protocollo di Venezia (1993). Sulla base di tali valori, i sedimenti impiegati nella sperimentazione sono classificati di classe B per gli idrocarburi totali del petrolio, di classe sopra C per gli IPA e di classe C per i PCB. Il campione di sedimento dragato è stato asciugato mediante essiccazione naturale; successivamente, è stata eseguita la frantumazione meccanica dei materiali essiccati e una loro omogeneizzazione. Sono stati usati i seguenti metodi chimici nell'analisi dei sedimenti di Porto Marghera: i) EPA 3541 per l'estrazione di composti organici (U.S. EPA, 2007); ii) EPA 3630C per i clean-up (U.S. EPA, 2007); iii) EN 14039 mediante GC/MS (CV: ±20%) per gli idrocarburi totali del petrolio (EN, 2004); iv) EPA 8260 B mediante GC/MS (CV: ±20%) per IPA (U.S. EPA, 2007); v) EN 12766-1 mediante GC/ECD per i PCBs (EN, 2000).

Nelle successive prove di ossidazione sono stati utilizzati sedimenti provenienti dal canale industriale "Gowanus" sito a Brooklyn, New York City (NY, USA), pesantemente contaminati da IPA: le analisi condotte sul campione specifico utilizzato nelle sperimentazioni hanno rilevato una concentrazione di IPA totali pari a 1340 ± 265 mg kg⁻¹ s.s. In Tabella 2 si riportano inoltre le concentrazioni dei principali parametri inorganici misurati nel sedimento del canale Gowanus. Su questi sedimenti è stata inoltre determinata la Resistenza Specifica alla Filtrazione (SRF) secondo il test dell'imbuto di Buchner (descritto in U.S. EPA, 1987); il valore di SRF è risultato pari a $3,1 \pm 0,4 \cdot 10^{12}$ m kg⁻¹, indice di una medio-alta filtrabilità dei materiali (Guangwei et al., 2009). Il campione di sedimento è stato omogeneizzato, ma non è stato asciugato poiché i test di ossidazione sono stati condotti direttamente sul materiale dragato. Sono stati usati i seguenti metodi chimici nell'analisi dei sedimenti di New York: i) EPA 3545A per l'estrazione degli IPA (U.S. EPA, 2007); ii) EPA per i clean-up (U.S. EPA, 2007); iii) EPA 8260 B mediante GC/MS (CV: ±20%) per IPA (U.S. EPA, 2007). I composti

inorganici sono stati misurati mediante digestione acida in microne (EPA 3051 A, U.S. EPA, 2007) e analisi ICP secondo EPA 6010C (U.S. EPA, 2007).

2.2 Trattamenti chimici di ossidazione e riduzione

I sedimenti di Porto Marghera sono stati sottoposti a prove di ossidazione chimica, utilizzando reagenti tipo Fenton, e a prove di riduzione chimica, mediante ferro zero valente; tutte le prove sono state eseguite in duplicato. Le prove di ossidazione sono state condotte in batch, impiegando un rapporto Liquido/Solido (L/S) pari a 10 (v p⁻¹); i test sono stati condotti in contenitori in vetro posti in agitazione per tutta la durata della prova. Le differenti condizioni operative e i valori di pH misurati all'inizio e alla fine delle prove sono riassunti in Tabella 3; tali condizioni sono state stabilite sulla base della letteratura esistente (Watts e Dilly, 1996; ARS Technologies, 1999). Le prove di riduzione sono state condotte in batch, con un rapporto L/S costante pari a 2; ogni prova è stata mantenuta in agitazione per 24 ore. La Tabella 4 riassume le differenti condizioni operative adottate. Sia nelle prove di ossidazione che in quelle di riduzione, al termine del tempo stabilito, i campioni sono stati centrifugati a 2000 rpm e la fase liquida separata è stata successivamente filtrata a 0,45 µm.

I test di ossidazione condotti sui sedimenti provenienti da New York sono stati eseguiti in batch, impiegando reagenti tipo Fenton (FEN), persolfato (SUL) e sistema acido-perossido (ACI), con differenti rapporti L/S. In Tabella 5 vengono riassunte le condizioni operative adottate, stabilite sulla base della letteratura esistente (Alderman et al., 2007; Ferrarese et al., 2008). Le prove, eseguite in duplicato, sono state condotte in contenitori in vetro tenuti in agitazione per 24 ore. Al termine delle stesse, i campioni sono stati centrifugati a 2000 rpm e le fasi liquide separate sono state filtrate a 0,45 µm.

Tabella 2 – Principali parametri inorganici relativi al sedimento del canale industriale “Gowanus”, New York City (USA). Vengono inoltre riportati i limiti italiani per suoli da D.Lgs. 152/06 per una migliore interpretazione dei valori misurati.

Composto	Unità di misura	Valore misurato	Limiti italiani suoli (D.Lgs. 152/06)	
			Residenziale	Industriale
As	mg kg ⁻¹ s.s.	8,8 ± 1,3	20	50
Cd	mg kg ⁻¹ s.s.	8,4 ± 1,4	2	15
Co	mg kg ⁻¹ s.s.	7,6 ± 1,0	20	250
Cr (tot)	mg kg ⁻¹ s.s.	91 ± 14	150	800
Cu	mg kg ⁻¹ s.s.	218 ± 25	120	600
Ni	mg kg ⁻¹ s.s.	40 ± 5	120	500
Pb	mg kg ⁻¹ s.s.	346 ± 35	100	1000
Se	mg kg ⁻¹ s.s.	<1,6 · 10 ⁻⁴	3	15
V	mg kg ⁻¹ s.s.	44 ± 7	90	250
Zn	mg kg ⁻¹ s.s.	473 ± 55	150	1500
Fe	% (p p ⁻¹)	2,2 ± 0,8	-	-

Tabella 3 – Test di ossidazione condotti sui sedimenti di Porto Marghera.

Test ⁽¹⁾	Durata (ore)	H ₂ O ₂ (mmol H ₂ O ₂ g ⁻¹ s.s. sed.)	Fe ²⁺ agg, (mmol Fe ²⁺ mmol ⁻¹ H ₂ O ₂)	HCl + CH ₃ COOH (ml)	H ₃ PO ₄ (ml)	CH ₃ COOH (ml)	pH	
							Iniziale	Finale
A e A*	2	16,2		2,4 + 2			3,6	3,6
B	24	16,2					7,1	7,1
C	24	16,2	1:990				7,0	7,0
D	24	16,2	1:123				6,8	6,8
E	24	32,4					7,1	7,1
F e F*	24	32,4	1:966				6,5	6,5
G*	6 e 24	16,2			20		5,0	5,0
H*	6 e 24	16,2				10	5,0	5,0
I*	6 e 24	16,2		0,3 + 20			5,0	5,0
K*	6 / 18	16,2 / 2,74	- / 1:96		20 / -		5,0	5,0

(1) * indica l'utilizzo di acqua di rete; le prove senza * sono state eseguite con acqua deionizzata.

La fase liquida post-filtrazione è stata avviata alla digestione acida per la determinazione dei metalli. Sono state eseguite due ulteriori repliche di ogni condizione operativa per la determinazione della SRF.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Trattamenti di ossidazione chimica su sedimenti di Porto Marghera

In Figura 1 si riportano le concentrazioni di idrocarburi totali del petrolio misurati al termine delle differenti prove di ossidazione condotte sui sedimenti di Porto Mar-

ghera. Sono state osservate alte efficienze di rimozione > a 80%... in tutte le configurazioni rispetto al campione iniziale (SED). Per questa tipologia di contaminante, nelle prove A*, G*, H* e I* si è inoltre conseguito il declassamento dei sedimenti (da B ad A). Le concentrazioni di IPA totali al termine dei trattamenti sono mostrate in Figura 2. La maggiore rimozione di IPA (circa 50%) si è registrata nella configurazione A*. In H* si è osservata una rimozione del 40%, mentre in tutte le altre prove non sono state misurate rimozioni statisticamente significative. Il declassamento dei sedimenti non è stato conseguito in nessuna prova per questa tipologia di inquinanti.

Tabella 4 – Test di riduzione condotti sui sedimenti di Porto Marghera.

Test ⁽¹⁾	Fe ⁰ aggiunto (% p Fe ⁰ p ⁻¹ s.s. sed.)	Fase liquida
L*	1	acqua di rete
M*	5	acqua di rete
M**	5	soluzione H ₃ PO ₄ (0,2 % v v ⁻¹)
N*	10	acqua di rete
O*	20	acqua di rete
O**	20	soluzione H ₃ PO ₄ (0,2 % v v ⁻¹)

(1) * e ** si riferiscono al tipo di fase liquida usata (* acqua di rete, ** soluzione H₃PO₄).

Tabella 5 – Test di ossidazione condotti sui sedimenti di New York City.

Test	L/S (ml g ⁻¹ s.s. sed)	Ossidante (mmol ossidante g ⁻¹ s.s. sed.)	Fe ²⁺ aggiunto (mmol Fe ²⁺ mmol ⁻¹ ossidante)
FEN-1	1,7	6,7	-
FEN-2	1,9	6,7	1:50
FEN-3	1,7	3,3	-
FEN-4	1,9	3,3	1:50
FEN-5	5,0	3,3	-
FEN-6	5,0	3,3	1:50
SUL-1	5,0	6,7	1:25
SUL-2	5,0	3,3	1:25
ACI-1	3,7	15,7 H ₂ O ₂ + 15,7 CH ₃ COOH	-
ACI-2	3,7	10,5 H ₂ O ₂ + 15,7 CH ₃ COOH	-
ACI-3	5,0	10,5 H ₂ O ₂ + 15,7 CH ₃ COOH	-

In Figura 3 sono indicate le concentrazioni di PCB totali al termine delle prove. A causa dell'elevata variabilità associata a tale parametro, non è possibile individuare differenze significative tra le concentrazioni misurate al termine delle prove di ossidazione e la concentrazione del sedimento pre-trattamento. I più bassi valori di PCB residui sono stati comunque rilevati nelle prove A*, F* e G*.

3.2 Trattamenti di riduzione chimica su sedimenti di Porto Marghera

Le concentrazioni di idrocarburi totali del petrolio al termine delle prove di riduzione sono mostrati in Figura 4. In tutte le prove si sono registrate elevate efficienze di rimozioni (90÷95%); il declassamento dei sedimenti (da B ad A) è stato conseguito in tutte le prove effettuate.

In Figura 5 si riportano le concentrazioni di IPA totali misurate nei sedimenti di Porto Marghera al termine delle prove di riduzione. Le efficienze di

rimozione osservate, tra il 20 e il 35%, non appaiono significativamente differenti tra le varie configurazioni testate. Il declassamento dei sedimenti non è stato raggiunto in nessuna prova per questa classe di inquinanti.

Le concentrazioni di PCB totali misurate al termine del trattamento di riduzione sono riportate in Figura 6. Solo nelle prove O* e O** sono state rilevate delle variazioni significative rispetto alla concentrazione di PCB totali nel sedimento non trattato; in entrambi i casi, l'efficienza di rimozione è stata pari a circa il 60%. L'analisi delle concentrazioni dei singoli congeneri PCB (in Figura 7 si riportano i dati più significativi) ha però evidenziato in tutte le prove di riduzione il corretto verificarsi del processo di dealogenazione, vista la diminuzione delle concentrazioni dei congeneri PCB a più alto grado di clorurazione e il contemporaneo incremento delle concentrazioni dei congeneri PCB a più basso grado di clorurazione.

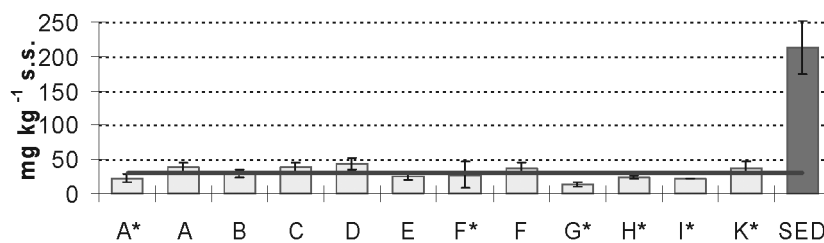


Figura 1 – Concentrazioni di idrocarburi totali del petrolio al termine delle prove di ossidazione sui sedimenti di Porto Marghera. La linea nera indica il limite della classe A in accordo al protocollo di Venezia.

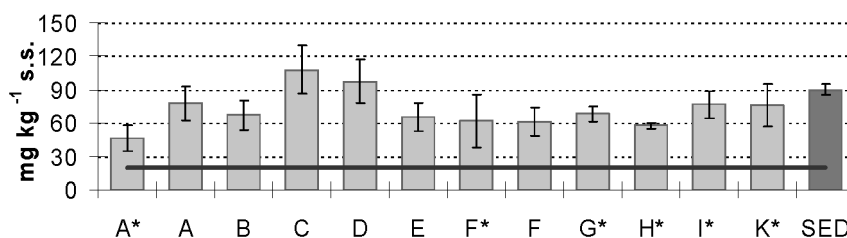


Figura 2 – Concentrazioni di IPA totali al termine delle prove di ossidazione sui sedimenti di Porto Marghera. La linea nera indica il limite della classe C in accordo al protocollo di Venezia.

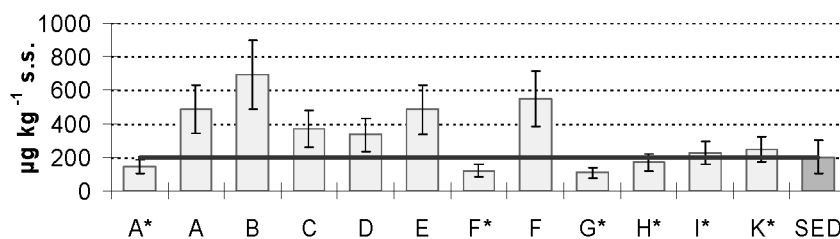


Figura 3 – Concentrazioni di PCB totali al termine delle prove di ossidazione sui sedimenti di Porto Marghera. La linea nera indica il limite della classe B in accordo al protocollo di Venezia.

3.3 Trattamenti di ossidazione chimica su sedimenti di New York City

La Figura 8 mostra le concentrazioni di IPA totali misurate al termine delle prove di ossidazione condotte sui sedimenti di New York City. In tutte le prove si sono riscontrate rimozioni significative di IPA totali. Il maggiore valore di efficienza di rimozione (54%) si è osservato utilizzando il sistema acido-perossido nella configurazione in cui si è utilizzato il maggiore quantitativo di ossidante (ACI-1). Una maggiore rimozione nelle prove eseguite con quantitativi superiori di ossidanti è osservabile anche nelle prove FEN, ma non nelle prove con

persolfato (SUL). Nelle prove con reagenti tipo Fenton, l'aggiunta di ioni Fe^{2+} ha migliorato il tasso di rimozione dei contaminanti. Le variazioni del rapporto L/S non hanno prodotto differenze significative delle concentrazioni finali di IPA.

Le percentuali dei principali inquinanti inorganici (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) recuperati nelle fasi liquide delle varie prove sono riportate in Figura 9; nella prova "SED" si è usato sedimento tal quale senza aggiunta di ossidanti. Nelle prove di bianco non sono stati rilevati quantitativi significativi di metalli. Un andamento analogo è stato osservato nelle prove FEN, con eccezione di FEN-4 e FEN-6, che presentano percentuali non trascurabili di

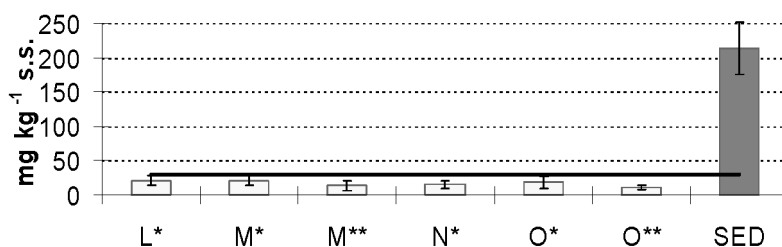


Figura 4 – Concentrazioni di idrocarburi totali del petrolio al termine delle prove di riduzione sui sedimenti di Porto Marghera. La linea nera indica il limite della classe A in accordo al protocollo di Venezia.

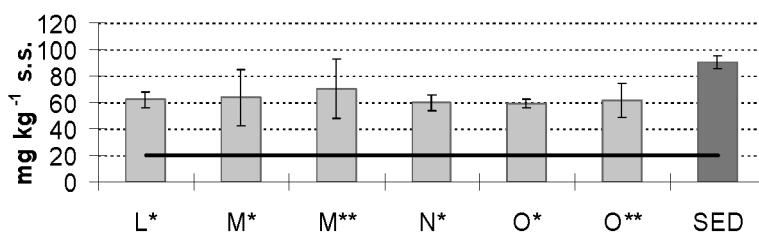


Figura 5 – Concentrazioni di IPA totali al termine delle prove di riduzione sui sedimenti di Porto Marghera. La linea nera indica il limite della classe C in accordo al protocollo di Venezia.

Cd, Zn e Ni in fase liquida. Sono invece stati rilevati quantitativi molto ingenti di metalli in fase liquida nelle prove di ossidazione con persolfato e col sistema acido-perossido, evidenziando quindi un incremento generalizzato della lisciviabilità dei metalli contenuti nei sedimenti. Tale comportamento è imputabile ai cambiamenti di pH e di condizioni redox dopo il trattamento chimico: i valori misurati di pH nelle prove SUL e ACI (rispettivamente pari a circa 2,0 e 2,7) sono indice di un ambiente fortemente acido e sono molto inferiori a quelli registrati nel bianco (circa 7,1) e nelle prove FEN (tra 4,0 e 4,7). L'incremento di mobilità delle specie metalliche potrebbe però essere legato anche ad una maggiore ossidazio-

ne dei complessi metallo-solfuri o di composti organici su cui i metalli erano precedentemente trattenuti (Sparrevik et al., 2009). Questi risultati sottolineano l'esigenza di implementare adeguati sistemi di controllo e trattamento delle fasi liquide nel processo a piena scala.

La Figura 10 mostra i valori misurati di SRF e le umidità residue dei materiali post-trattamento al termine delle prove di filtrazione. I risultati non mostrano differenze significative del parametro SRF tra il sedimento pre-trattamento e i materiali trattati chimicamente. Solo nelle prove FEN-3, SUL-1 e ACI-1 si sono riscontrate riduzioni significative dell'umidità residua, ma questi cambiamenti appaiono troppo modesti per un potenziale risolto pratico.

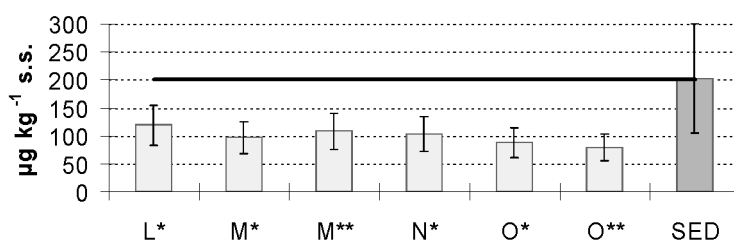


Figura 6 – Concentrazioni di PCB totali al termine delle prove di riduzione sui sedimenti di Porto Marghera. La linea nera indica il limite della classe B in accordo al protocollo di Venezia

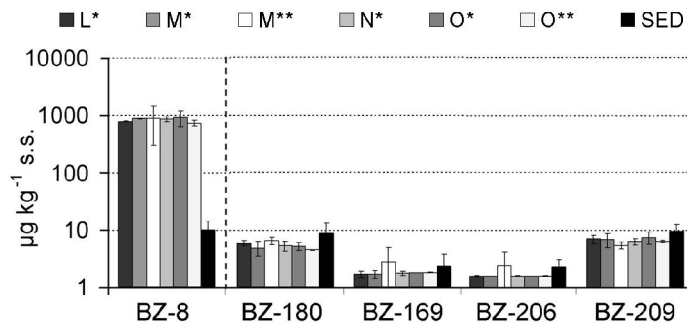


Figura 7 – Concentrazioni di alcuni congeneri PCB a differente grado di clorurazione misurati al termine delle prove di riduzione su sedimento di Porto Marghera (BZ-8: basso grado di clorurazione; BZ-180, BZ-169, BZ-206 e BZ-209: alto grado di clorurazione).

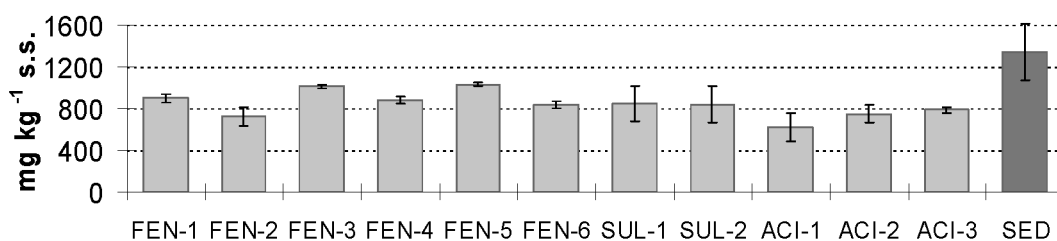


Figura 8 – Concentrazioni di IPA totali al termine delle prove di ossidazione condotte sul sedimento di New York City.

4. CONCLUSIONI

Le prove di ossidazione condotte sul sedimento di Porto Marghera hanno evidenziato ottime rimozioni di idrocarburi del petrolio (80-95% in tutte le configurazioni testate), permettendo di raggiungere l'obiettivo di declassamento dei sedimenti per questa classe di composti (da classe B a classe A) rispetto ai limiti fissati dal Protocollo di Venezia per i sedimenti della laguna. Il declassamento non è invece stato conseguito per le altre due tipologie di contaminanti presenti; per gli IPA, la massima rimozione raggiunta (configurazione A*) è stata comunque pari al 50%, mentre non sono state misurate rimozioni significative di PCB. In generale, i maggiori tassi di rimozione delle prove di ossidazione sono stati raggiunti nelle configurazioni che prevedevano l'uso di acqua di rete (al posto di acqua deionizzata) e condizioni acide. La presenza di alcune specie chimiche (nitrati solfati, carbonati) nell'acqua di rete può infatti rallentare le cinetiche di dissoluzione degli ioni ferro, rallentando quindi anche la formazione di radicali ossidrilici (Greenberg et al. 1992; Watts e Dilly, 1996). Le prove di riduzione hanno evidenziato una scarsa efficacia

del trattamento per gli IPA totali, mentre si sono osservate alte rimozioni di idrocarburi del petrolio in tutte le configurazioni testate (con relativo declassamento). Il trattamento, oltre a permettere di conseguire una riduzione fino al 60% della concentrazione di PCB totali e di declassare quindi il sedimento (da classe C a classe B) anche per questo parametro, si è rivelato efficace nel promuovere la dealogenizzazione dei congeneri PCB. Le variazioni dei parametri di processo studiati (quantità di ferro zero-valente aggiunto, pH del sistema) non hanno generato differenze significative sulla rimozione dei vari contaminanti analizzati. Sulla base dei risultati ottenuti, sia il trattamento di ossidazione che quello di riduzione non sono in grado di garantire il declassamento dei sedimenti se applicati come unico sistema di risanamento. L'introduzione di un trattamento di tipo biologico in fase slurry successivo al trattamento chimico potrebbe consentire di raggiungere tale obiettivo, permettendo di rimuovere molecole parzialmente ossidate che altrimenti non verrebbero rimosse da parte di un sistema biologico se applicato come unico trattamento vista la refrattarietà alla biodegradazione delle molecole di IPA più pesanti e dei congeneri

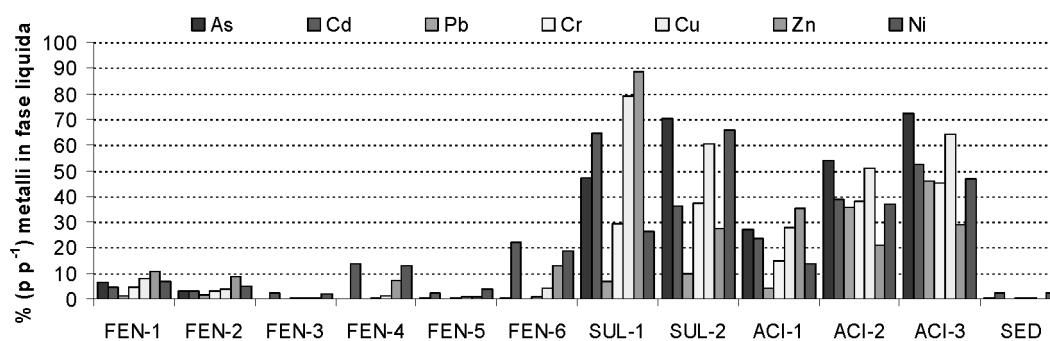


Figura 9 – Percentuale di metalli raccolti nella fase liquida dei vari test e nella prova di bianco (SED). Le percentuali si riferiscono ai quantitativi di metalli misurati nel sedimento.

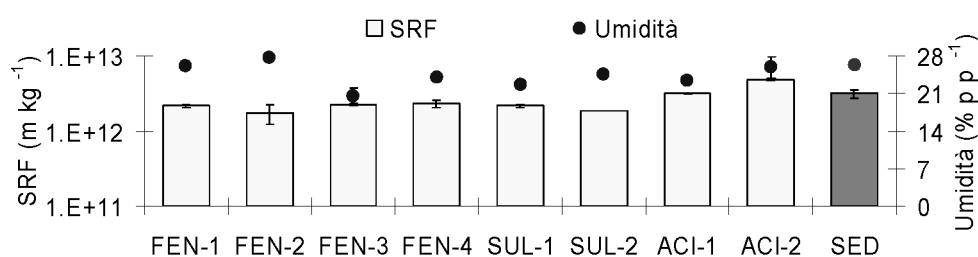


Figura 10 – Valori di SRF e umidità residue (misurate dopo test di filtrazione) al termine delle prove di ossidazione condotte sul sedimento di New York City.

PCB con più elevato grado di clorurazione. Inoltre, un trattamento biologico successivo allo step chimico potrebbe ridurre la presenza di potenziali sottoprodotti e intermedi di reazione tossici formati durante il processo chimico (Palmroth et al., 2006; Valderrama et al., 2009).

In tutte le prove di ossidazione effettuate sul sedimento di New York City si sono misurate buone efficienze di rimozione degli IPA; il valore massimo di efficienza di rimozione (54%) è stato raggiunto con il sistema acido-perossido, nella configurazione in cui è stato aggiunto il maggiore quantitativo di ossidante (ACI-1). I test hanno però evidenziato un forte incremento della mobilità di molte specie metalliche nelle prove effettuate con persolfato e sistema acido-perossido; non si sono invece osservati effetti significativi sulla concentrazione dei metalli in fase liquida nelle prove relative al sistema Fenton. Infine non sono stati evidenziati cambiamenti significativi relativi alla resistenza alla filtrazione a seguito del trattamento chimico in nessuno dei test eseguiti.

Lo studio effettuato ha permesso di trarre alcune indicazioni utili per valutare l'applicabilità del trattamento di ossidazione chimica ai sedimenti stu-

diati e valutare quale configurazione e/o ossidante potesse essere il migliore da utilizzare. Questo tipo di studio è necessario come primo step per la valutazione dell'applicabilità del sistema e dovrà essere seguito, nel caso si voglia proseguire con questo trattamento nella piena scala, da una sperimentazione a scala pilota per la messa a punto dei parametri a scala maggiore.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

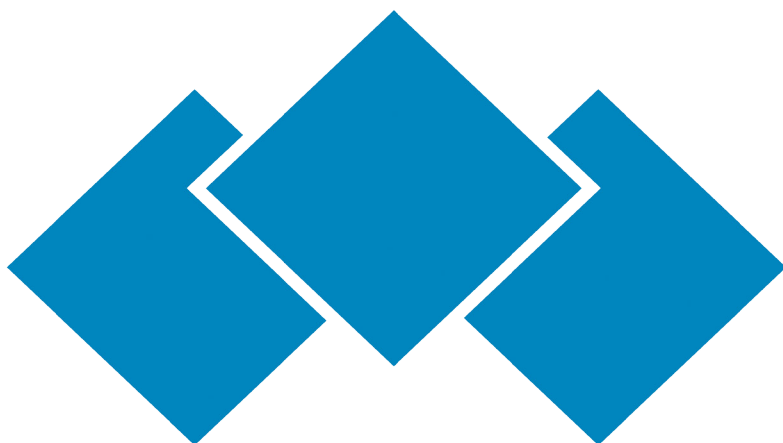
- Alderman NS, N'Guessan AL, Nymana MC (2007) Effective treatment of PAH contaminated Superfund site soil with the peroxy-acid process. *Journal of Hazardous Material* 146: 652-660.
- ARS Technologies (1999) Use of Zero-Valent Iron Powder for the Treatment of Contaminated Dredge Material and Marine Sediments. CN-832. Disponibile su: http://www.arstechnologies.com/nj009_NJCST_dredging_trenton_new_jersey.html
- Bortone G (2007) Sediment treatment, a general introduction. In: Bortone G., Palumbo L. (a cura di), Sustainable management of sediment resources. Volume 2: Sediment and dredged material treatment. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier, 1-10.

- Cundy AB, Hopkinson L, Whitiby RLD (2008) Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment* 400: 42-51.
- Detzner HD, Hakstege AL, Hamer K, Pallemans I (2007) Overview on treatment and disposal options. In: Bortone G, Palumbo L (a cura di), *Sustainable Management of sediment resources. Volume 2: Sediment and Dredged Material Treatment*. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier, 59-67.
- Di Palma L (2005) In situ chemical oxidation of contaminated environments. In: Lens P, Grotenhuis T, Malina G, Tabak H (a cura di) *Soil and Sediment Remediation. Mechanisms, technologies and applications*. London (UK): IWA Publishing, 200-222.
- EN 12766-1 (2000) Methods of test for petroleum and its products. Petroleum products and used oils. Determination of PCBs and related products. Separation and determination of selected PCB congeners by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD).
- EN 14039 (2004) Characterization of waste. Determination of hydrocarbon content in the range of C10 to C40 by gas chromatography.
- Ferrarese E, Andreottola G, Oprea IA (2008) Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 152: 128-139.
- Greenberg J, Tomson M (1992) Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature. *Applied Geochemistry* 7: 185-190.
- Guangwei Y, Hengyi L, Tao B, Zhong L, Qiang Y, Xianqiang (2009) In-situ stabilization followed by ex-situ composting for treatment and disposal of heavy metals polluted sediments. *Journal of Environmental Science* 21 (7): 877-883.
- Hamer K, Hakstege P, Arevalo E (2005) Treatment and disposal of contaminated dredged sediments. In: Lens P, Grotenhuis T, Malina G, Tabak H (a cura di), *Soil and Sediment Remediation. Mechanisms, technologies and applications*. London (UK): IWA Publishing, 345-369.
- Palmroth MRT, Langwaldt JH, Aunola TA, Goi A, Puhakka JA, Tuhkanen TA (2006) Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 81 (4): 598-607.
- Protocollo di Venezia (1993) Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e impiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.
- Saponaro S, Careghini A, Gardner KH, Greenwood S (2011) Treatment of contaminated sediments by chemical oxidation.. In: Friedman AG (a cura di) *Lagoons: Biology, Management and Environmental Impact*. Nova Science Publisher, 279-300.
- Sparrevik M, Eek E, Grini RS (2009) The importance of sulphide binding for leaching of heavy metals from contaminated Norwegian marine sediments treated by stabilization/solidification. *Environmental Technology* 30(8): 831-840.
- Song H, Carraway ER, Kim YH (2006) Reduction of chlorinated methanes by nano-sized zero-valent iron. Kinetics, pathways and effect of reaction conditions. *Environmental Engineering Science* 23: 272-284.
- Reis E, Lodolo A, Miertus S (2007) Survey Of Sediment Remediation Technologies. International Centre for Science and High Technology. Disponibile su: <http://www.ics.trieste.it/Portal/Publication.aspx?id=883>
- U.S. EPA (1987) Design Manual. Dewatering Municipal Wastewater Sludges. EPA number: 625187014. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati (OH, USA).
- U.S. EPA (2005) Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites. EPA-540-R-05-012. United States Environmental Protection Agency, Washington (DC, USA).
- U.S. EPA (2007) Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods; SW-846; United States Environmental Protection Agency: Washington (DC, USA). <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>
- Valderrama C, Alessandri R, Aunola T, Cortina JL, Gamiñans X, Tuhkanen T (2009) Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2-3): 594-602 .
- Watts RJ, Dilly SE (1996) Evaluation of iron catalyst for the Fenton-like remediation of diesel contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 51: 209-224.

Ingenieria dell' Ambiente per il 2015 è sostenuta da:



Veolia Water Technologies Italia S.p.A.



UNICALCE

Innoviamo la tradizione



comieco

Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo
degli Imballaggi a base Cellulosica