

CARATTERIZZAZIONE E TRATTAMENTO DEI SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI: VALUTAZIONI SUI SEDIMENTI DELLA RADA DI AUGUSTA (SR)

Lucia Lumia^{1,*}, Maria Gabriella Giustra¹, Gaspare Viviani², Gaetano di Bella¹

¹ Università degli Studi di Enna "Kore", Facoltà di Ingegneria e Architettura.

² Università degli Studi di Palermo, DICAM.

Sommario – Nel presente lavoro sono riportati i risultati ottenuti durante le attività sperimentali sviluppate nell'ambito di differenti campagne di analisi riguardanti la caratterizzazione dei sedimenti contaminati e il loro potenziale trattamento di decontaminazione. In particolare, il trattamento dei sedimenti contaminati è stato condotto a scala di laboratorio, con l'obiettivo finale di valutare la potenziale applicabilità del trattamento di lavaggio dei sedimenti provenienti dalla Rada di Augusta. La discussione analitica presenta sia i dati della caratterizzazione dei sedimenti, sia i risultati dell'efficienza di rimozione sulla base di differenti test di lavaggio in cui sono state variate le concentrazioni degli agenti di estrazione e i tempi di contatto. Le prove di lavaggio in batch sono state effettuate esclusivamente sulla frazione fine che è risultata essere la più contaminata. Sono stati utilizzati differenti agenti, tra i quali l'acido acetico, l'acido etilendiamminotetracetico (EDTA), l'acido etilendiamminodisuccinico (EDDS) e l'acido citrico, risultato alla fine tra gli additivi più performanti. Infine, sulla base dei risultati ottenuti, si è proceduto all'analisi del possibile lay-out di trattamento, sulla base di uno schema ottimale di Sediment-Washing.

Parole chiave: batch test, bonifica, dosaggio, estrazione, sediment washing.

CHARACTERIZATION AND TREATMENT OF CONTAMINATED MARINE SEDIMENTS: THE SEDIMENTS OF THE RADA DI AUGUSTA (SR)

Abstract – The present work reports the results obtained during the experimental activities developed in the context of different analysis campaigns concerning the characterization of contaminated sediments and their potential decontamination treatment. In particular, the treatment of contaminated sediments, coming from the Augusta Rada, was carried out at a laboratory scale, with the final objective of assessing the potential applicability of the sediment washing treatment. The analytical discussion presents both the data of the sediment characterization and the results of treatment tests performed adopting different agents and contact time. The batch wash tests were carried out exclusively on the fine fraction which proved to be the most contaminated. Different agents have been used, among them acetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), ethylenediaminodisuc-

cinic acid (EDDS) and citric acid, the latter resulting to be the most performing additive. Finally, on the basis of the results obtained, a possible sediment washing treatment lay-out was proposed and the related costs estimated.

Keywords: batch test, dosage, reclamation, extraction, sediment washing.

Ricevuto il 19-7-2018. Correzioni richieste il 13-9-2018. Accettazione il 1-10-2018.

1. INTRODUZIONE

Le attività di dragaggio di sedimenti portuali, di norma eseguite per garantire la fruibilità delle aree portuali e il mantenimento di adeguate batimetrie, possono assumere il ruolo di veri e propri interventi di risanamento ambientale a causa della consistente rimozione di materiale contaminato. In particolare, viste le ingenti quantità di materiale che vengono periodicamente dragate, risulta necessario individuare valide opzioni di gestione che ne riducano lo smaltimento in discarica, soprattutto in relazione alle recenti disposizioni normative (US EPA, 2008).

Le aree portuali, sono tra le zone costiere maggiormente soggette a fenomeni di inquinamento, spesso legati alle varie attività industriali che vi si concentrano. In particolare, la Rada di Augusta (Siracusa, Italia) è sede di numerose attività industriali e di raffinazione che hanno determinato un serio stato di contaminazione, sia delle acque che dei sedimenti di fondo, tanto da far rientrare la Rada nella perimetrazione dei Siti di Interesse Nazionale (SIN) individuata dal D.M. 468/2001. Tale inquinamento è dovuto principalmente alla presenza di composti tossici, di natura organica ed inorganica, come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i policlorobifenili (PCB), i metalli pesanti ma anche diossine, furani e pesticidi vari.

Tra i parametri di maggiore rilievo in grado di influenzare il trasferimento di un inquinante dalla colonna d'acqua ai sedimenti, risultano di particolare interesse: le caratteristiche fisiche e chimiche

* Cittadella Universitaria 94100, Enna, Italia. Tel. 0935 536359, email: lucia.lumia@unikore.it.

degli inquinanti (idrofobicità, coefficiente di ripartizione acqua/ottanolo, solubilità, stato di ossidazione, biodegradabilità), le proprietà superficiali delle particelle (capacità di scambio cationico/adsorbimento, superficie specifica, contenuto di sostanza organica, capacità tampone), le caratteristiche chimiche e fisiche della porzione di acqua a contatto con i sedimenti (pH, Eh, alcalinità, forza ionica, salinità, temperatura) (Gaward et al., 2008; Gomez-Gutierrez et al., 2007; Yu et al., 2006).

Molti dei fenomeni e delle trasformazioni alla base del trasferimento dalla colonna d'acqua ai sedimenti sono di tipo reversibile, pertanto i sedimenti possono costituire sia il ricettore della contaminazione sia, laddove contaminati, una potenziale fonte di inquinamento per l'ecosistema acquatico (Dastoli et al., 2013).

In questo contesto, esistono diverse tecnologie di trattamento aventi lo scopo di rimuovere i contaminanti presenti nei sedimenti e principalmente volte alla rimozione dei contaminanti organici e inorganici più recalcitranti. Tra le tecnologie di maggiore interesse, grazie alla grande flessibilità gestionale, vanno citate quelle di estrazione e/o lavaggio dei sedimenti. La scelta della modalità di trattamento più idonee, tuttavia, è comunque fortemente influenzata dalla natura dei sedimenti (granulometria, mineralogia), dalle caratteristiche quali-quantitative della contaminazione (presenza di metalli pesanti, di idrocarburi o co-presenza, concentrazione di sostanza organica), dai volumi di sedimenti da trattare e dalle condizioni sito-specifiche del sito quali la disponibilità delle aree di stoccaggio di destinazione finale. Bisogna inoltre tenere conto dei limiti, in termini di concentrazione residua, imposti dalla normativa vigente, dell'affidabilità della tecnologia e soprattutto dei costi.

In ogni caso, gli studi riportati in letteratura dimostrano l'elevata potenzialità delle tecniche di lavaggio, che sono spesso già state utilizzate soddisfacentemente per il trattamento di terreni contaminati principalmente da metalli pesanti e idrocarburi. In particolare, il trattamento di *Sediment Washing* (nel seguito SW) consente di estrarre i contaminanti dalle particelle di sedimento e rimuovere gli inquinanti solubilizzabili (Rulkens e Bruning, 2005). A tale scopo, possono essere utilizzati una vasta gamma di agenti chelanti, come ad esempio tensioattivi ionici e non ionici, acidi organici ed inorganici, ma anche idrossido di sodio e metanolo. Fanno parte degli acidi inorganici l'acido solforico (H_2SO_4) e l'acido nitrico (HNO_3) (Dermont et al., 2008), mentre tra quelli organici l'acido ci-

trico ($C_6H_8O_7$) (Di Palma et al., 2005; Di Palma e Mecozzi, 2007) e l'acido tartarico ($C_4H_6O_6$) (Wuana et al., 2010).

In questo contesto, lo studio condotto da Khodoust et al. (2005) ha mostrato un'elevata efficienza di rimozione di contaminanti quali zinco, piombo e fenantrene dai suoli, utilizzando come agente chelante acido citrico ($C_6H_8O_7$). Poletti et al. (2006) e Lee et al. (2005), invece, hanno studiato la cinetica di estrazione di metalli pesanti da fanghi di depurazione, una matrice tecnicamente paragonabile ai sedimenti fini, mediante l'uso di acido citrico e di acido acetico ($C_2H_4O_2$), confermandone per entrambi un incremento dell'efficienza all'aumentare del tempo di contatto.

Tra gli agenti chelanti più utilizzati per la rimozione di metalli, vanno citati anche l'acido *etilendiamminotetraacetico* o EDTA e il l'acido *dietilendiamminopentacetico* o DPTA (Hong et al., 1999; Ehsan et al., 2007; Robles et al. 2015): numerosi studi in letteratura, mostrano come l'EDTA sia in grado di rimuovere gran parte dei metalli pesanti come il piombo, il cadmio, il ferro e lo zinco (Wasay et al, 2001; Finžgar e Lestan, 2008; Voglar e Lestan, 2013).

Da Zhuhong et al. (2013) è stato proposto uno schema ad estrazione singola con EDTA. Tale studio è stato condotto facendo variare diversi parametri, ovvero il tempo di estrazione, i valori di pH della soluzione estraente e le diverse frazioni granulometriche. Da tale studio è emerso che la massima efficienza di rimozione sui metalli pesanti si ha per la frazione fine e per un tempo di estrazione di 24 h. Inoltre, l'estrazione decresce significativamente all'aumentare del valore del pH. Particolarmente rapida risulta essere la cinetica di complessazione dell'EDTA con il piombo (Kim et al., 2003; Sarkar et al., 2008). Per quanto riguarda l'effetto del tempo di contatto e del rapporto solido/liquido estraente, Fanguero et al. (2002) hanno condotto uno studio in cui è emerso che per brevi tempi di estrazione è preferibile utilizzare una piccola quantità di sedimento; mentre per tempi di estrazione più elevati, a parità di rapporto di diluizione solido-liquido, si hanno efficienze di estrazione più elevate aumentando la quantità di campione.

Nonostante la possibilità di ottenere elevate efficienze di rimozione, la ridotta biodegradabilità degli agenti estraenti presenti potrebbe determinare forme di contaminazione particolarmente recalcitrante. Di conseguenza, l'individuazione di ulteriori agenti ad elevata biodegradabilità, in grado di amplificare i processi estrattivi rappresenterebbe

un'importante ed innovativa alternativa (González et al., 2011). Per tale ragione, in diversi studi, l'EDDS (acido *etilendiamminodisuccinico*) è stato proposto come alternativa all'EDTA in quanto prodotto naturalmente da specifici microrganismi. A tale proposito, Ritschel et al. (2003) hanno condotto alcuni esperimenti al fine di determinare le cinetiche di estrazione dei metalli (Fe, Cd, Cu, Ni, Zn e Pb) e degli altri componenti del suolo (Ca e Mn) utilizzando come agenti chelanti l'EDTA e l'EDDS. Lo studio è stato condotto a pH acido e neutro, al fine di valutare l'influenza del pH sulle cinetiche di estrazione. I risultati mostrano che l'estrazione del Fe è risultata più consistente a pH acido per entrambi i chelanti. Per quanto riguarda il Pb, invece, l'estrazione da parte dell'EDTA è risultata notevolmente più alta rispetto a quella dell'EDDS in ambiente acido, mentre le due estrazioni sono state paragonabili a pH neutro.

Anche Wang et al. (2007) hanno condotto numerosi studi al fine di valutare l'efficienza di estrazione di Cu, Zn, Cd e Pb dal terreno contaminato, da parte di EDTA ed EDDS a differenti valori di concentrazione. I risultati ottenuti mostrano che l'EDDS, per via della sua degradazione, è stato efficace solo per un determinato periodo di tempo, a seconda della sua concentrazione. In particolare, sono state ottenute elevate efficienze di rimozione del Cu tramite EDDS, mentre per gli altri metalli è risultato più efficiente l'EDTA.

Di contro, Niinae et al. (2008) hanno riprodotto gli studi precedenti, al fine di valutare l'applicabilità dell'acido citrico, confrontando i risultati con quelli ottenuti con EDTA ed EDDS. I dati di performance ottenuti hanno mostrato efficienze di estrazione chiaramente migliori con EDTA ed EDDS di estrazione solamente per il Pb, e soprattutto in range di pH compresi tra 7 e 10. Secondo lo studio, i risultati ottenuti sono confermati dagli elevati valori delle costanti di dissociazione e di stabilità ottenute per il Pb con EDTA ed EDDS, rispetto ai valori ottenuti per il Pb con acido citrico. Tali costanti, infatti, giocano un ruolo fondamentale nelle efficienze di estrazioni dei contaminanti, in quanto, più è elevato il loro valore, più il complesso risulterà stabile e maggiore sarà l'efficienza di estrazione. Dall'altro lato, nessuna differenza rilevante è stata osservata per quanto riguarda altri contaminanti.

Generalmente, l'estraibilità dei metalli pesanti più cationici aumenta quando il pH della soluzione diminuisce; infatti, a pH basso, l'adsorbimento sul suolo dei metalli pesanti cationici diminuisce e au-

menta la dissoluzione dei composti metallici. D'altra parte, la solubilità dei metalli anionici aumenta all'aumentare del pH della soluzione (Ko I. et al, 2005). In particolare, l'adsorbimento delle specie anioniche del cromo Cr(VI) aumentano a pH basso. A tale proposito, Isoyama e Wada hanno studiato che l'utilizzo di HCl, come agente estraente, era relativamente efficiente per la rimozione del CrO₄ dai terreni non allofonicici ma era inefficiente per la rimozione del cromo trivalente Cr³⁺, in particolare su suolo con elevata capacità di scambio cationico e contenuto di sostanza organica (Isoyama M. et al, 2006).

Corami et al. (2010) hanno, invece, studiato i sedimenti, provenienti dalla laguna di Venezia, contaminati da inquinanti organici (IPA e PCB) ed inorganici presenti in tracce (quali cromo, nichel, rame, zinco, cadmio, arsenico, mercurio e piombo). Lo studio si è focalizzato sugli idrocarburi policiclici aromatici e policlorobifenili. In seguito al trattamento di Sediment Washing, per il quale sono stati adoperati surfattanti naturali, è stata osservata una riduzione percentuale degli idrocarburi policiclici aromatici del 40% e dei policlorobifenili del 57%.

Inoltre, i sedimenti marini sono una componente fondamentale dei cicli biogeodinamici del mercurio e i sedimenti che si accumulano in prossimità delle aree industriali e urbane vengono considerati punti di partenza dai quali il mercurio può essere mobilizzato attraverso processi biologici e fisico-chimici verso l'ambiente acquatico circostante (Covelli et al., 2001). Nei sedimenti dei sistemi acquatici le concentrazioni di mercurio variano tra 0,01 e 500 mg kg⁻¹. Valori inferiori a 0,1 mg kg⁻¹ possono essere correlati alle aree naturali (non inquinate), mentre i valori superiori a 1 mg kg⁻¹ sono generalmente riferiti a aree contaminate (Carmargo, 2002).

Mantenendo a mente tutte le osservazioni precedenti, storicamente ricostruite dalla letteratura del settore dell'ultimo decennio, in questa nota si descrive una dettagliata indagine sperimentale per valutare le potenzialità di trattamento dei sedimenti della Rada di Augusta, sulla base di prove in batch basate sull'utilizzo di differenti agenti estraenti e differenti condizioni al contorno (tempo di contatto, controllo del pH, concentrazione dell'agente etc.). Lo studio è stato completato dalla valutazione tecnica di alcuni aspetti ingegneristicamente rilevanti: l'effetto della distribuzione granulometrica del sedimento da trattare e l'analisi tecnico-economica di un possibile e completo layout del *train treatment* di SW.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Area di studio

L'area industriale di Augusta-Priolo è una delle più grandi aree petrolchimiche in Italia e in Europa, caratterizzata dalla presenza di numerosi stabilimenti industriali il cui impatto inquinante si riversa nella Rada di Augusta (nel seguito spesso definita solamente come "Rada"), causando una notevole contaminazione dei sedimenti marini. La Rada ricade nella costa orientale della Sicilia, all'interno dell'omonima Baia; essa si sviluppa tra Capo Santa Croce e Punta Magnisi, per una lunghezza di circa 8 km e una distanza dalla linea di costa di circa 4 km, raggiungendo un'estensione superficiale di circa 23,5 km² e una profondità media di 14,9 m s.l.m. In passato, parte dell'insenatura naturale è stata separata dal mare aperto mediante la costruzione di una diga foranea, mirata a formare un ampio bacino portuale comunicante con il mare attraverso due strette imboccature (est e sud), in corrispondenza delle quali si registra una profondità massima di circa 30 m s.l.m.. La Rada risulta pertanto suddivisa in tre zone principali:

- Porto Xifonio (Rada esterna), compreso fra Punta Izzo e Punta Carcarella;
- Porto Megarese (Rada interna), compreso fra la costa nord e ovest della Rada e le dighe nord, centrale e sud;
- Seno del Priolo, compreso tra la diga sud e la penisola di Magnisi.

Il porto di Augusta è uno dei più importanti centri costieri del Mediterraneo, per via delle ingenti operazioni di *bunkeraggio*, cambio equipaggio, riparazioni e manutenzione navi, carico/scarico merci che in esso hanno luogo. L'area commerciale è localizzata a Nord Ovest nella Rada. Le operazioni più frequenti in essa svolte sono: carico di zolfo in pillole, cemento e merce varia come marmo e legno, parti meccaniche e pezzi speciali che non potrebbero essere spostati via terra. A causa del ridotto ricambio delle acque, dell'intensa urbanizzazione e delle numerose attività industriali presenti nel bacino, si è determinato un notevole stato di degrado all'interno dello stesso. Inoltre, l'intera area della Rada di Augusta risulta fortemente antropizzata: sul Golfo di Augusta infatti si affaccia un polo industriale di dimensioni rilevanti, costituito da numerosi insediamenti produttivi, quali raffinerie, stabilimenti petrolchimici e cementifici. La caratterizzazione della contaminazione dei sedimenti nella Rada di Augusta è stata già affronta-

ta da un accurato lavoro prodotto dall'Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare nel biennio 2006-2008 (ICRAM, 2008). In particolare, la caratterizzazione ambientale, finalizzata alla bonifica, ha seguito uno sviluppo articolato in 2 fasi successive:

- nella Fase I, a sua volta eseguita in due step successivi, è stata realizzata la caratterizzazione dei sedimenti marini facenti parte delle cosiddette "aree prioritarie" e del biota. Questa fase aveva lo scopo di velocizzare l'inizio delle attività di caratterizzazione nelle due aree potenzialmente più critiche, consistenti in un settore compreso tra la diga foranea e il pontile esterno e in uno più a Nord compreso tra Ponte Cantera e la foce del fiume Marcellino;
- nella Fase II, sono stati caratterizzati i sedimenti ricadenti all'interno delle aree rimanenti dette "di completamento Fase I". In questa fase sono state priorizzate le analisi rivolte alle aree residue e, al contempo, ad approfondire la caratterizzazione dei sedimenti delle aree e dei campioni "contrastanti".

L'interpretazione preliminare dei risultati analitici da parte dell'ICRAM ha mostrato un'analisi dei dati caratterizzata prevalentemente da esigenze ecotossicologiche e da uno specifico approccio di analisi che ha permesso di definire il corretto stato di qualità ambientale del sito. In tal senso, nonostante alcuni risultati ottenuti non abbiano definito un effettivo superamento dei limiti di legge, l'analisi condotta da ICRAM ha permesso di individuare dei "limiti di intervento" sulla base degli aspetti ecologici ed ecotossicologici, in linea con l'indirizzo generale definito recentemente dalla comunità Europea (Directive 2000/60/CE). In sostanza, al fine di definire la qualità dei sedimenti e la successiva gestione, i risultati analitici sono stati valutati rispetto a valori di riferimento specifici per ogni elemento strategico, sulla base del singolo aspetto caratterizzante:

- Limiti di intervento: valori d'intervento ICRAM per le sostanze per le quali sono stati formulati;
- Rischio ecologico sanitario: Valore limite della colonna B della Tab. 1 dell'All. 5 al Titolo V alla Parte Quarta del D.Lgs 152/06 per tutti i parametri analizzati, ai fini della gestione dei sedimenti contaminati;
- Smaltimento residuale: Valore limite per la classificazione delle sostanze pericolose, in linea con l'Allegato D del D.Lgs 152/2006 Parte IV – Titolo I e II, come indicato dall'art. 1 comma

996 della Legge n. 296 del 27 dicembre 2006, ai fini della gestione dei sedimenti contaminati.

I risultati ottenuti evidenziano aspetti interessanti che riguardano l'applicabilità dei trattamenti di intervento e l'interpretazione generale dell'inquinamento (con l'eventuale necessità di estendere l'interesse ad altri contaminati non prioritari). In particolare:

- per tutti i campioni la contaminazione risulta principalmente concentrata nella frazione fine;
- i limiti di "intervento ICRAM" sono spesso superati, specialmente per il rame e lo zinco;
- nel caso dell'inquinamento da cromo e da nichel, nonostante il sedimento originale non mostra contaminazioni che superino i limiti di intervento individuati da ICRAM, la frazione fine < 63 μ m presenta superamenti consistenti a seguito della suddivisione granulometrica;
- la concentrazione di IC > 12 risulta nettamente inferiore ai limiti normativi del D.Lgs 152/2006 (750 mg/Kg_{SS}), per contro l'ICRAM non ha individuato limiti di intervento sulla base dei suoi studi.

Discorso a sé merita il mercurio per il quale è stato riscontrato il superamento di tutti i limiti di rispetto: "di intervento" secondo l'ICRAM (1 mg/Kg_{SS}); "di rischio ecologico sanitario" secondo il D.Lgs 152/06 (5 mg/Kg_{SS}) e "di smaltimento" secondo

l'allegato D del suddetto decreto. Anche in questo caso, la caratterizzazione è stata condotta per tutte le matrici (tal quale, grossolana e fine) e su tutti i campioni.

In sintesi, l'ICRAM ha elaborato una distribuzione geografica delle concentrazioni, evidenziando con diversi colori le zone di superamento di ogni valore di riferimento: *zone viola*, che identificano le aree in cui è stato riscontrato il superamento dei valori limite di classificazione per sostanza pericolose, in queste zone è stato riscontrato il livello di contaminazione più alto in assoluto; *zona rosse*, rappresentate dalle aree in cui le concentrazioni rilevate risultavano superiori ai valori limite del D.Lgs 152/2006 (presenza di rischio sanitario, ma concentrazioni inferiori ai valori limite di classificazione di sostanze pericolose); *zone gialle*: rappresentate dalle aree in cui le concentrazioni rilevate risultavano superiori ai valori di intervento ICRAM, in cui quindi è attribuibile la presenza del rischio ecologico, ma inferiori ai limiti del D.Lgs 152/2006; *zone verdi*: in cui le concentrazioni riscontrate sono risultate inferiori ai valori limite di intervento ICRAM.

In Figura 1, sono riportate le mappe di contaminazione relative ai primi 50 cm di sedimento, per Mercurio e Idrocarburi.

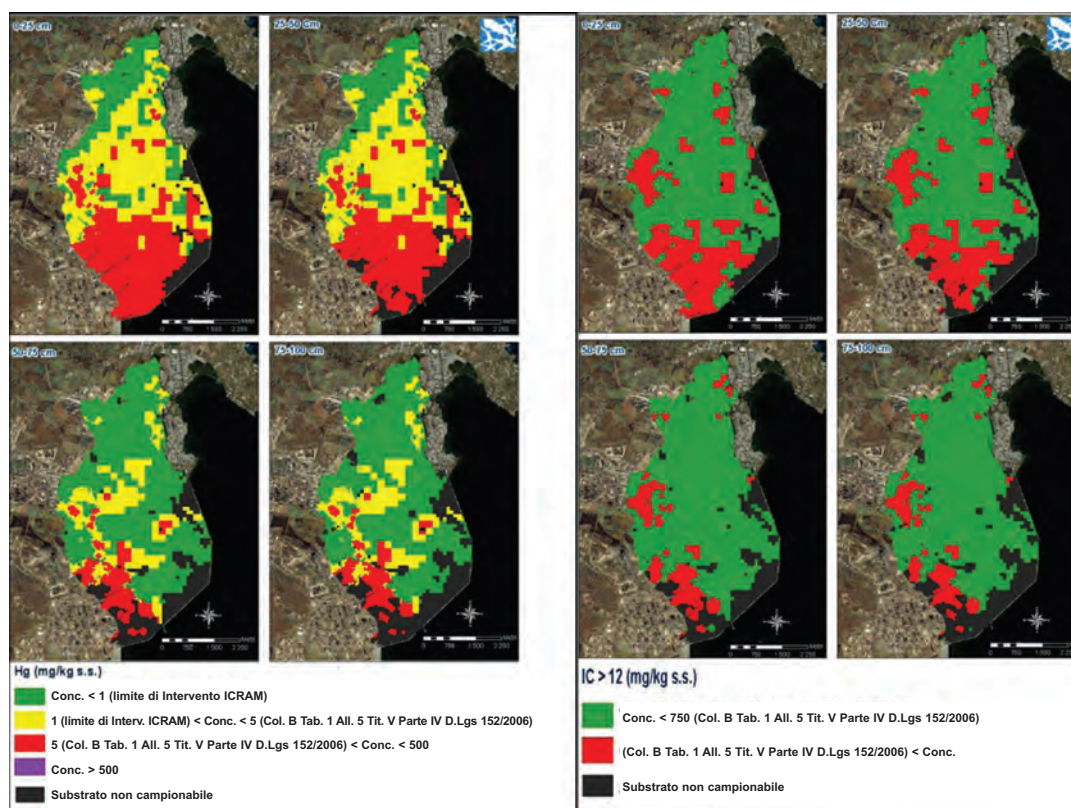


Figura 1 – Mappe di contaminazione per il mercurio e idrocarburi a numeri di atomi di carbonio maggiore di 12 (IC>12) (ri-adattato da ICRAM 2008)

2.2. Preparazione dei campioni di sedimento

Sulla base della caratterizzazione effettuata dall'ICRAM, a partire dal 2014 gli autori hanno condotto due nuove campagne di campionamento ed indagine dei sedimenti della Rada di Augusta, finalizzati allo studio del possibile trattamento di SW nell'ambito di un progetto Europeo condotto dall'Università di Enna "Kore" (Di Bella et al., 2014). Considerando l'estrema eterogeneità dell'area, l'attività di campionamento dei sedimenti è stata condotta laddove si sono ravvisati livelli di contaminazione tali da giustificare il trattamento dei sedimenti prelevati. In particolare, i campioni di sedimenti analizzati sono stati costituiti a partire da due differenti campagne di campionamento, realizzate in-situ nell'arco di un anno.

I campionamenti, previsti a profondità modeste (in generale inferiore a 1 metro e comunque non superiore a 1,5 m), sono stati condotti da una squadra di tre operatori subacquei autorizzati e supportati da natante. Ogni prelievo è stato effettuato mediante infissione del carotiere nello strato superficiale di sedimento. Inoltre, al fine di valutare l'effetto del frazionamento granulometrico preliminare, tutti i campioni sono stati caratterizzati secondo tre frazioni differenti:

- *Tal Quale (TQ)*;
- *frazione fine*: la matrice sedimentaria passante dallo staccio a 63 μm ;
- *frazione grossolana*: la matrice trattenuta dallo staccio a 63 μm e non superiore ai 2 mm.

Per quanto riguarda lo studio sul trattamento di decontaminazione, si sono eseguiti test di lavaggio in batch per mezzo di un reattore di circa 3 litri, miscelato a 200 rpm. Ogni test, per date condizioni al contorno e per ogni campione analizzato, è stato riprodotto in almeno 3 differenti repliche.

La prima campagna d'indagine ha coinvolto il prelievo e la caratterizzazione in laboratorio di campioni prelevati in due aree differenti della Rada (Figura 2), scelte sulla base dello studio preliminare basato sull'indagine dell'ICRAM (2008):

- *Area 1*: a sud-est dei pontili ENEL ed ENEL e della foce del Torrente Canterra, che risultava affetta da un carico inquinante prevalentemente inorganico (metalli pesanti);
- *Area 2*: ricadente leggermente più a Nord della precedente e potenzialmente caratterizzata dalla presenza di un inquinamento mediamente più marcato rispetto all'area precedente.

In questa prima campagna sperimentale, le analisi di laboratorio hanno riguardato l'iniziale caratte-

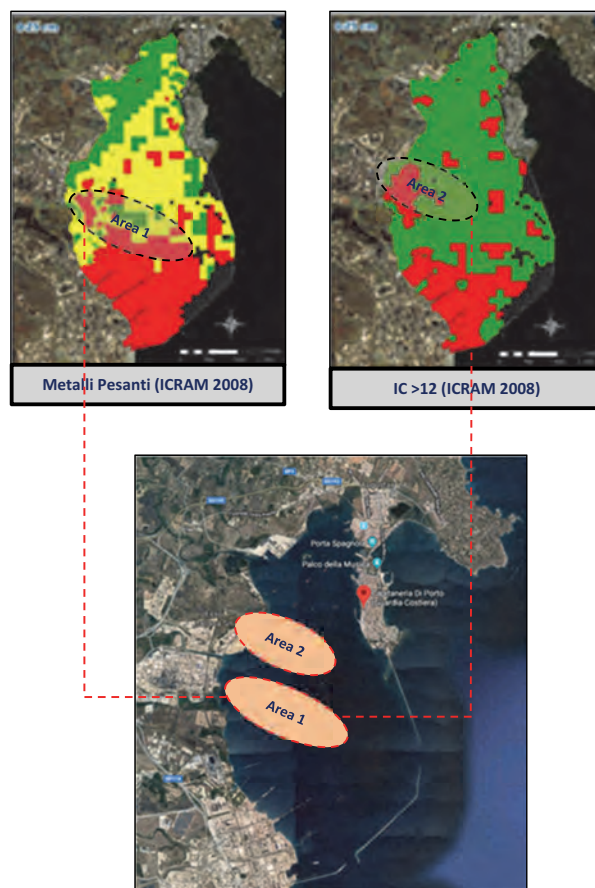


Figura 2 – Ubicazione dei sondaggi condotti durante la prima campagna di indagini

rizzazione di 4 differenti campioni di sedimenti prelevati nelle due zone di studio (S_1 e S_2 in Area 1, S_3 ed S_4 in Area 2). Su questi campioni si è proceduto alla caratterizzazione dei campioni "Tal quali" e "frazionati" previa setacciatura a 63 micrometri.

Per quanto riguarda i test di lavaggio, in questo primo approccio sperimentale si sono avanzate prove in batch sulla base delle condizioni al contorno scelte sulla mera consultazione della letteratura esistente (Tessier et al., 1979; Yan et al., 2004):

- *campione di lavoro*: costituito dalla miscela delle sole frazioni fini (< 63 micrometri) delle quattro aliquote di sedimento prelevato nell'area di indagine, al fine di ottenere un unico campione rappresentativo definito nel seguito "campione composito";
- *miscela solido/Liquido* (sedimento/soluzione di lavaggio): pari a 1:10 peso/peso;
- *agitazione del reattore in batch*: 200 rpm;
- *tempo di contatto*: si sono analizzati due scenari, il primo che prevedeva un tempo di reazione breve pari a 3h, il secondo in cui il tempo di reazione è stato prolungato a 24 h;



Figura 3 – Ubicazione dei sondaggi condotti durante la seconda campagna di indagini

- *agenti estraenti*: si sono analizzati 3 differenti chelanti (EDTA, Acido Acetico e Acido Citrico) a 3 differenti concentrazioni (0,05M; 0,1 M; 1M);
- *analisi dei dati*: ogni prova è stata ripetuta tre volte al fine di valutare la ripetibilità del dato.

Il secondo campionamento, eseguito circa un anno dopo, ha riguardato il prelievo di sedimenti in tre punti specifici della Rada di Augusta. In particolare, sulla scorta della caratterizzazione della precedente campagna (in cui si è evidenziato un inquinamento organico modesto, come evidenziato nel paragrafo dei risultati), sono stati volutamente ricercati campioni di sedimenti caratterizzati da una elevata concentrazioni di idrocarburi, almeno potenziale: i punti di campionamento sono riportati in Figura 3. Tutti i campioni sono stati miscelati al fine di valutare una matrice statisticamente idonea. Si è proceduto, anche in questo caso, alla caratterizzazione dei campioni “Tal quali” e frazionati.

In questa seconda campagna sperimentale, lo studio sul trattamento di decontaminazione è stato pianificato sulla base delle caratteristiche della nuova matrice (prevalentemente contaminata da materia organica, e sulla base del necessario approfondimento di alcuni aspetti precedentemente non analizzati (ad esempio lo studio a pH controllato):

- *campione di lavoro*: costituito da un unico “campione medio composito” a granulometria fine (<63 micrometri) ottenuto dalla miscelazione di tutti i campioni di sedimento prelevati durante la seconda campagna di indagine;

- *miscela solido/Liquido* (sedimento/soluzione di lavaggio): pari a 1:10 peso/peso;
- *agitazione del reattore in batch*: 200 rpm;
- *tempo di contatto*: l’analisi preliminare ha rilevato che tempi superiori a 6 ore non mostravano nessun ulteriore beneficio, conseguentemente si sono analizzati tempi di contatto relativamente brevi (0,5h; 2h; 4h; 5h);
- *controllo del pH*: sono stati replicati tre test, in ambiente acido (pH=4), basico (pH=9) e neutro (pH=7);
- *agenti estraenti*: si sono analizzati 3 differenti chelanti (EDTA, EDDS e Acido Citrico) tutti alla concentrazione media di 0,05M.

2.3. Metodi analitici e strumentali per la caratterizzazione delle matrici sedimentarie

La caratterizzazione chimico-fisica di tutti i campioni, tal quali e trattati, è stata basata sull’applicazione di una serie di metodiche e procedure analitiche standardizzate al fine di effettuare una caratterizzazione confrontabile con i dati riportati in letteratura.

Le metodiche utilizzate ai fini della caratterizzazione dei sedimenti provenienti dall’area in esame fanno riferimento ai protocolli standard di riferimento (ASTM, 1985; APAT-IRSA, 2003; EPA 2007; US EPA, 2007) e al Manuale Tecnico “Metodologie di analisi di riferimento” dell’ICRAM (2008).

La misura degli idrocarburi totali (TPH) è stata effettuata prima e dopo le prove di lavaggio in batch, mediante l’utilizzo del gascromatografo GC/FID previa estrazione attraverso l’uso del *SpeedExtractor E-916*[®] che permetteva di estrarre campioni solidi in accordo con la metodica di estrazione EPA (2007). Specificatamente, per il caso in esame e in linea con la matrice di studio, la retta di calibrazione ha previsto la standardizzazione degli idrocarburi C>10, con particolare attenzione alle catene pesanti, più o meno tutte rappresentate.

La misura dei metalli è stata effettuata, previa estrazione con il digestore *Discovery Cem*[®] secondo il metodo APAT IRSA – CNR 3020 Man 29 2003 relativo, mediante spettroscopia al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES, OPTIMA 4300 DV della Perkin Elmer[®]) su campioni “in soluzione”. Tale metodo ha previsto la digestione totale del campione mediante mineralizzazione con una miscela di acidi forti (HCl, HNO₃ e HF) a caldo, in un sistema chiuso, a microonde.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Caratterizzazione dei sedimenti

In accordo con le due differenti campagne di indagini e le premesse sopra discusse, i campioni caratterizzati hanno presentato due differenti tipologie di contaminazione.

Nella prima campagna di indagine, le Aree 1 e 2 hanno evidenziato un inquinamento di natura tendenzialmente inorganica, caratterizzato dalla presenza di metalli pesanti piuttosto che idrocarburi (espressi come TPH). In Tabella 1, è riportata la caratterizzazione chimica di tutti i campioni: tal quali (TQ), della frazione grossolana (>63 µm) e fine (<63 µm). Quest'ultima è risultata la frazione granulometrica predominante in quanto, come rilevato dall'analisi granulometrica, i campioni sono classificabili come "limo con sabbia argillosa" costituiti dal 50% da limo, 30% da sabbia e 20% da argilla. I risultati ottenuti dalla caratterizzazione evidenziano alcuni aspetti interessanti che riguardano l'applicabilità dei trattamenti di intervento e l'interpretazione della caratterizzazione.

- nel caso dei "metalli pesanti" i limiti di intervento (ICRAM, 2008) sono sempre superati: in alcuni casi, il sedimento originale mostra contaminazioni che peggiorano criticamente una volta che il sedimento viene pre-frazionato;
- per quasi tutti i campioni la contaminazione risulta principalmente concentrata nella frazione fine: tale aspetto è particolarmente marcato nei campioni di sedimento presenti nell'area 2, probabilmente per la presenza di una percentuale maggiore di materiale organico sulla frazione fine (vedi anche dati di TPH);
- nonostante ci sia la presenza di una modesta concentrazione di idrocarburi nel punto di campionamento "S3", la miscelazione di tutti e 4 i campioni di sedimenti definisce un campione "medio composito" con un valore di TPH sempre inferiore ai limiti di legge (Colonna B, Tabella 1, All V, Parte IV = 750 mg_{TPH}/kg_{SS}).

Al fine di migliorare la consultazione dei dati più significativi in tabella, nella Figura 4 (a pagina seguente) sono riassunti graficamente i dati relativi alla contaminazione osservata durante prima campagna di indagine.

In definitiva, nella prima campagna di indagine è stato dimostrato che, se da un lato, la separazione granulometrica finalizzata all'eventuale recupero della frazione grossolana non contaminata consentirebbe di ridurre peso e volume, di circa il 30%,

Tabella 1 – Risultati della caratterizzazione condotta durante prima campagna di indagine

Parametro	UM	FRAZIONE "TAL QUALE"				
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Composito
TPH	g/kg _{SS}	0,03	0,06	0,22	0,11	0,17
Ni	g/kg _{SS}	65,9	45,1	12,5	21,8	55,0
Cu	g/kg _{SS}	54,8	48,8	89,7	116,3	103,2
Zn	g/kg _{SS}	78,2	6,7	204,2	187,9	196,2
Cr	g/kg _{SS}	118,1	78	21,8	101,2	109,7
Hg	g/kg _{SS}	0,083	0,01	0,0001	0,045	0,02
Parametro	UM	FRAZIONE "TAL QUALE"				
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Composito
TPH	g/kg _{SS}	0,03	0,07	0,42	0,17	0,25
Ni	g/kg _{SS}	70,0	47	12,0	25	58,5
Cu	g/kg _{SS}	57,3	51	82,0	134,4	129,5
Zn	g/kg _{SS}	81,9	0,9	233,3	258	245,7
Cr	g/kg _{SS}	125,3	82	18,0	140,8	133,1
Hg	g/kg _{SS}	0,006	0,005	0,008	0,032	0,015
Parametro	UM	FRAZIONE "TAL QUALE"				
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Composito
TPH	g/kg _{SS}	0,01	0,01	0,33	0,04	0,04
Ni	g/kg _{SS}	19,2	31,2	15,2	15,2	17,2
Cu	g/kg _{SS}	25,9	3,4	125,3	77,9	80,1
Zn	g/kg _{SS}	35,3	49,4	71,7	38,8	55,3
Cr	g/kg _{SS}	36,2	48,8	39,1	17,5	26,6
Hg	g/kg _{SS}	0,095	0,011	0,0001	0,013	0,008

della frazione da sottoporre a trattamento e/o smaltimento, dall'altro lato rischierebbe di aumentare il rendimento di rimozione degli inquinanti richiesto per l'eventuale trattamento (o in alternativa, il livello di protezione ambientale dell'impianto di smaltimento finale). In tal senso, la caratterizzazione chimica del solo sedimento "Tal quale" non risulterebbe esaustiva per la progettazione di interventi di bonifica ex-situ dei sedimenti eventualmente dragati. In particolare, ove si voglia ricorrere al riutilizzo dei sedimenti dragati, piuttosto che al loro smaltimento, occorre procedere alla caratterizzazione, oltre che del sedimento tal quale, anche di frazioni granulometriche di "interesse" al fine di verificarne il rispetto dei limiti previsti dalle norme in materia (D.Lgs 152/2006). In questo contesto, infatti, occorre precisare che il *Sediment Washing* (BIOGENESIS, 2008), necessita del pretrattamento dei sedimenti mirato alla separazione delle frazioni granulometriche che li compongono, per cui l'aspetto sopra evidenziato diventa una pre-

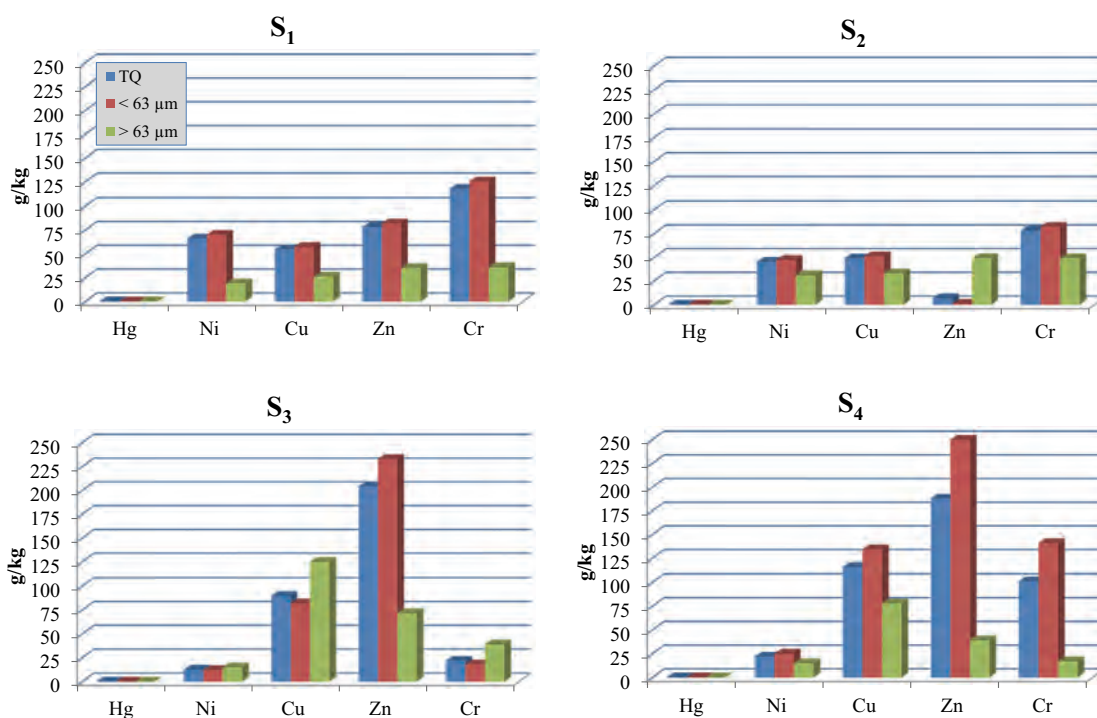


Figura 4 – Risultati della caratterizzazione condotta durante la prima campagna di indagini

scrizione fondamentale nella pianificazione e nella progettazione dell'impianto di trattamento. Il frazionamento preliminare riduce la quantità di sedimenti da sottoporre a trattamento, che può essere limitato solamente alla frazione più fine (limo e argilla), in cui tende a concentrarsi la maggior parte degli inquinanti; di contro, la frazione più grossolana (sabbia, ghiaia) può risultare non contaminata e quindi riutilizzabile senza alcun trattamento. Come premesso, la seconda campagna di indagine ha riguardato la caratterizzazione di un solo campione, ottenuto miscelando campioni puntuali prelevati in Rada, lungo transetti e zone in cui ICRAM precedentemente aveva rilevato un'alta presenza di idrocarburi adsorbiti sul sedimento superficiale. In Tabella 2 sono riassunti i dati di caratterizzazione secondo i contaminanti di interesse.

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione evidenziano che:

- la contaminazione dei metalli pesanti, per quanto eccedente i limiti di legge, risulta tendenzialmente minore a quella rilevata nei campioni della prima indagine (Area 1 e 2);
- la contaminazione "inorganica" si concentra anche in questo caso nella frazione fine;
- confermando la corretta scelta dei punti di misura, la concentrazione di TPH risulta elevata, con superamenti anche di 1-2 ordini di grandezza rispetto ai valori limite della colonna B della Tab. 1 dell'All. 5 al Titolo V Parte IV del D.Lgs 152/2006;

Tabella 2 – Risultati della caratterizzazione condotta durante la seconda campagna di indagine (n.a. parametro non analizzato)

Parametro	UM	Campione composito		
		TQ	< 63 μm	> 63 μm
TPH (> 12)	g/Kg _{ss}	13,5	17,8	9,5
Ni	g/Kg _{ss}	19,4	37,43	0,5
Cu	g/Kg _{ss}	0,2	0,2	0,18
Pb	g/Kg _{ss}	8,5	14,3	0,85
Cr	g/Kg _{ss}	11	19,4	0,7
Hg	g/Kg _{ss}	n.a.	n.a.	n.a.

- nel caso dell'inquinamento da idrocarburi, l'operazione di frazionamento evidenzia una equilibrata distribuzione dei TPH in entrambe le matrici, fine e grossolane, con una tendenza al concentrazione nella frazione inferiore a 63 micrometri.

In definitiva, la seconda campagna di indagine ha permesso, da un lato, di confermare i dati ICRAM sulle aree "critiche" di sversamento storiche di idrocarburi, poi adsorbiti nei sedimenti superficiali. Dall'altro lato, la campagna di campionamento ha permesso di costituire una matrice di studio utile per le valutazioni delle prove di decontaminazione volte all'analisi dell'inquinamento organico. Nel seguito, come osservato in precedenza, la matrice di "sedimento composito" e i relativi dati di caratterizzazione della prima e della seconda cam-

pagna, sono stati utilizzati per l'analisi del potenziale rendimento di "Sediment Washing" nei confronti dei metalli pesanti e degli idrocarburi pesanti, rispettivamente.

3.2. Performance di rimozione dei metalli pesanti con Sediment Washing

La valutazione delle potenziali capacità di trattamento del "Sediment washing" in termini di rimozione di metalli pesanti è stato inizialmente eseguito sulla base dei risultati della prima campagna di indagine sperimentale. In questo caso, le prove di lavaggio dei sedimenti sono state effettuate con test in batch a scala di laboratorio sulla frazione fine di sedimento preventivamente setacciato ($< 63 \mu\text{m}$). I test di lavaggio in batch sono stati condotti con (Di Bella et al., 2015; Di Bella e Viviani, 2015):

- EDTA, agente diffusamente studiato per le applicazioni su sedimenti contaminati, che ha dimostrato una buona efficienza di estrazione per molti metalli pesanti;
- acido citrico, per la sua elevata biodegradabilità, trattandosi di un prodotto naturale, derivante dal metabolismo di gran parte degli organismi viventi;
- acido acetico, composto più degradabile e meno tossico dell'EDTA, ma avente proprietà estrattive e a minor costo;
- acqua, che ha permesso di valutare il solo effetto "washing" della componente più facilmente separabile.

Dal confronto tra i diversi agenti estraenti selezionati (Figura 5, a pagina seguente) si rileva che l'agente più performante, in termini di efficienza di rimozione, risulta essere l'acido citrico.

Per quanto riguarda invece l'influenza della concentrazione, essa varia in funzione dell'agente e della specie da complessare. In generale, confrontando le performance in funzione della molarità dell'agente migliore (che risulta talaltro alquanto economico), si evince che già a 0,05 M le efficienze risultano più che soddisfacenti anche sulla base della riduzione dell'uso di additivi.

Di contro, l'analisi parallela sul tempo di contatto ha evidenziato che:

- solamente nel caso della concentrazione 1 M di acido citrico, si è riscontrato un aumento significativo delle performance con un tempo di contatto (t_c) pari a 24 h;
- nel caso del Mercurio, neanche l'aumento di concentrazioni e tempo di contatto, sembra favorire una soddisfacente decontaminazione.

Al fine di completare gli scenari di indagine, la Figura 6 (a pagina 182) riporta i valori più significativi di rendimento di rimozione per i metalli pesanti, utilizzando anche EDDS (oltre ad EDTA e acido citrico) e il controllo di pH, sulla base delle prove effettuate sul "campione composito" della seconda campagna di indagini.

Il confronto con i dati riportati nel paragrafo precedente confermano le osservazioni generali precedentemente già discusse:

- l'acido citrico, in generale, ha garantito per i metalli pesanti efficienze di rimozione tendenzialmente maggiori, ancor più in ambiente acido e un tempo di contatto di 5h. In particolare, le maggiori efficienze di rimozione sono state raggiunte per il piombo (70%), nichel (50%) e rame (56%);
- nel caso dell'utilizzo di EDTA, le efficienze di rimozione dei contaminanti inorganici hanno mostrato valori più elevati in ambiente basico e al tempo di contatto di 5h. Elevate efficienze di rimozione sono state raggiunte per il Pb (96%), il Cr (72%), e il Ni (66%);
- nel caso dell'EDDS sono state ottenute delle buone efficienze di rimozioni in ambiente basico ma minori rispetto agli agenti chelanti precedentemente descritti.

I risultati globalmente ottenuti, sono in accordo con studi riportati in letteratura e le performance osservate sono confrontabili con le efficienze di rimozione dedotte dai valori delle costanti di stabilità. In particolare, nel caso della seconda campagna di caratterizzazione, è stato valutato anche il Pb: quest'ultimo è risultato essere il contaminante inorganico maggiormente estraibile, con EDTA a pH basico.

Un'ulteriore indagine è stata effettuata sull'effetto di mobilitazione esercitato dagli agenti chelanti nei confronti dei macroelementi (Ca, Mg e Fe) presenti nei sedimenti al fine di verificare l'esistenza di eventuali fenomeni di competizione per la formazione di complessi metallo-chelante. Gli agenti chelanti EDTA, EDDS e acido citrico hanno mostrato una grande affinità nei confronti del Ca e del Mg dando luogo ad elevate efficienze di estrazione dopo 5h del trattamento. Tali agenti chelanti hanno dimostrato una buona capacità di mobilitazione anche nei confronti del Fe e del Na, benché le cinetiche di estrazione siano risultate più lente rispetto a quelle osservate per il Ca e per il Mg. In base ai risultati ottenuti, la capacità estraente dimostrata da tali agenti chelanti nei confronti del Fe e del Na è da associare alla loro capacità di dar luogo alla dissoluzione degli ossidi di tali metalli, confermata anche da precedenti autori (Nowack et al. 2001), seb-

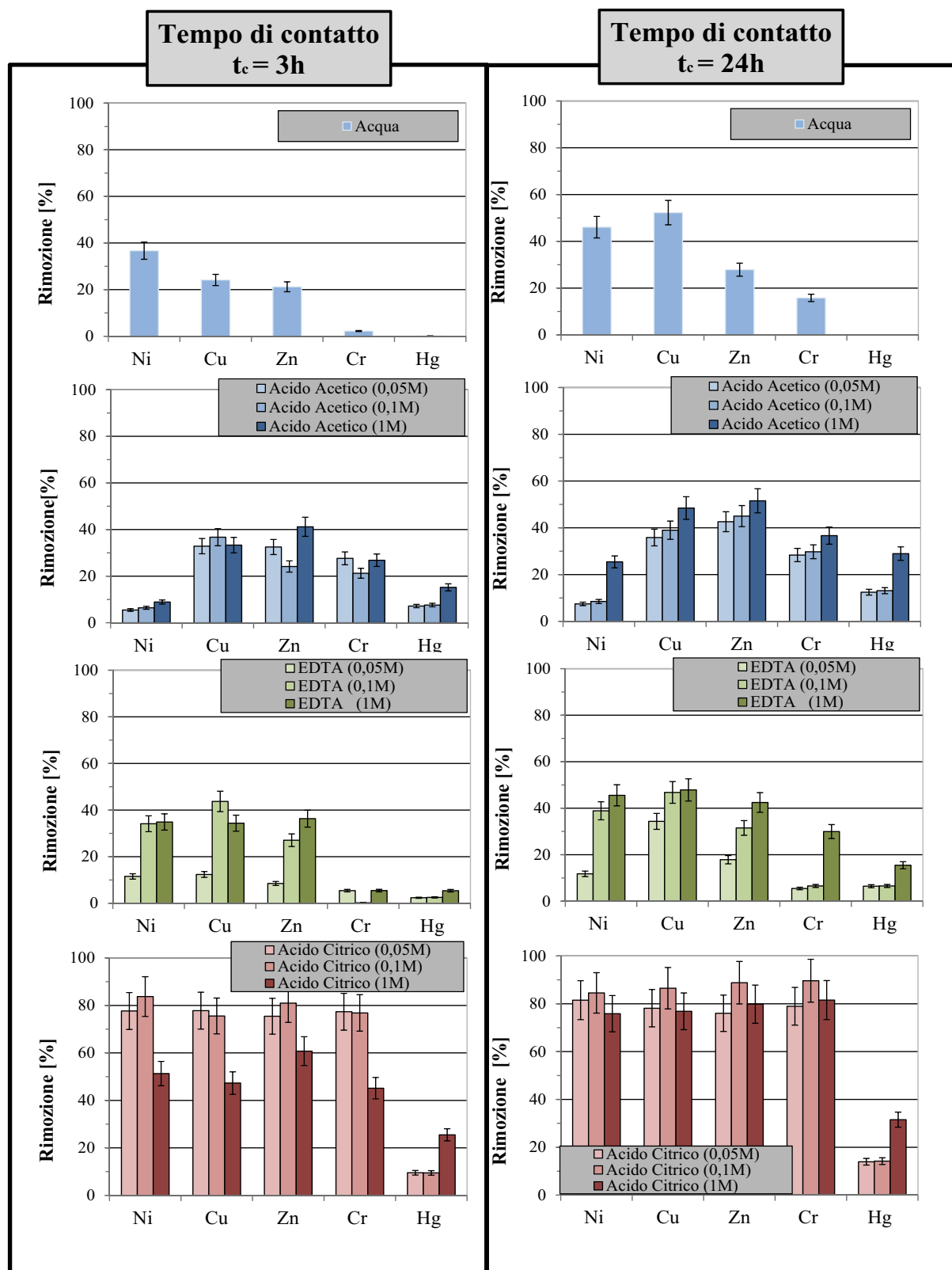


Figura 5 – Efficienza di rimozione degli inquinanti inorganici nelle prove di washing sui sedimenti della prima campagna di indagini

bene altri studi abbiano indicato cinetiche di dissoluzione degli ossidi di Fe e Na più lente. Concludendo, dagli ulteriori risultati di approfondimento sulla base del campione medio composito della seconda campagna di indagini, è emerso

che, sebbene le osservazioni generali della prima campagna risultino essere globalmente confermate, la scelta del tempo di contatto (comunque inferiore a 5h) e delle condizioni operative (acide o basiche), possono notevolmente influenzare le effi-

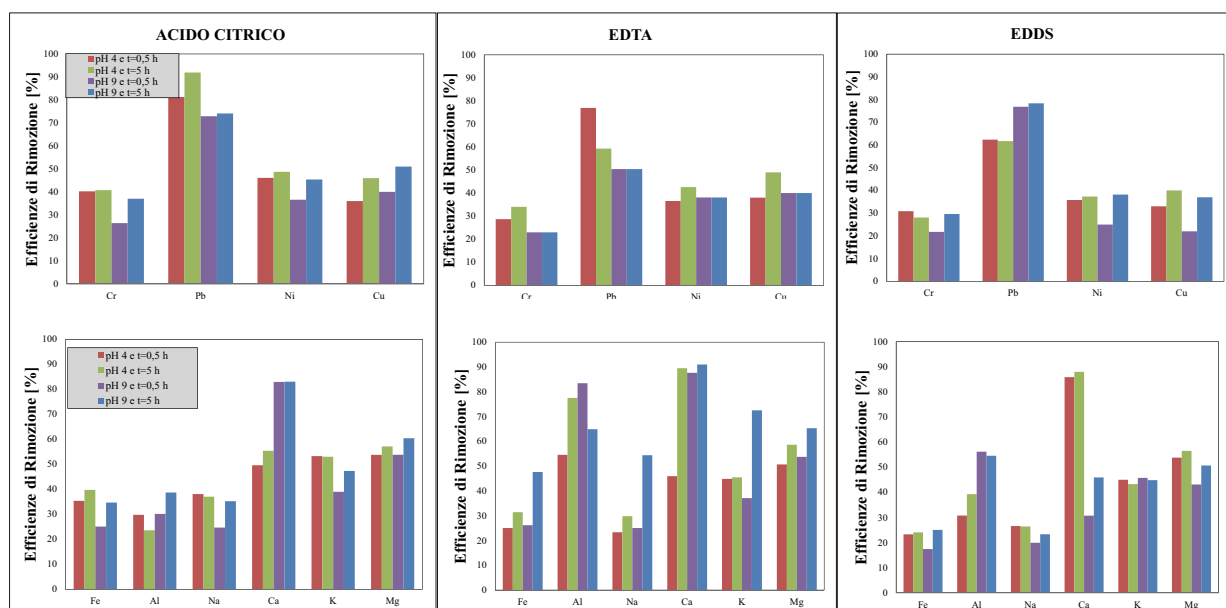


Figura 6 – Efficienza di rimozione dei metalli pesanti con i test di lavaggio a pH controllato sui sedimenti della seconda campagna di indagini. Concentrazioni di agenti estraenti pari a 0,05 M

cienze di rimozione dei contaminanti e quindi l'ottimizzazione gestionale impiantistica.

Una discussione a parte merita il mercurio. In generale, è stato riscontrato il superamento in tutte le frazioni dei campioni analizzati (TQ, grossolana e fine) sia dei limiti di intervento fissati dall'ICRAM (1 mg/kg_{SS}), sia del valore tabellare di colonna B fissato dal D.Lgs 152/06 (5 mg/kg_{SS}), sia infine "di smaltimento" secondo l'allegato D del suddetto decreto, riferito proprio allo smaltimento in discarica per rifiuti non pericolosi.

In particolare, nel caso dei risultati relativi alla prima campagna sperimentale, i campioni TQ presentano differenze di concentrazione di mercurio abbastanza rilevanti, anche se tutte ricadenti nel range di concentrazione riportate dall'analisi ICRAM (2008).

A differenza del comportamento medio degli altri inquinanti, specialmente inorganici, non esiste un'evidente concentrazione nella frazione fine dell'inquinante; addirittura in alcuni campioni il mercurio si è ritrovato quasi tutto nella frazione grossolana (Orecchio e Polizzotto, 2013). Questa estrema variabilità è stata addebitata alla differente forma in cui il mercurio si trova legato: solubile, debolmente o fortemente legato. In questo contesto, poiché il problema della variabilità del mercurio non è stato oggetto di una ricerca approfondita in questa fase di sperimentazione, si può solo ipotizzare che:

- le differenti forme di mercurio presenti nei sedimenti interagiscono diversamente con le differenti frazioni granulometriche dei sedimenti;

- dato che le metodiche utilizzate per le analisi sui metalli pesanti riguardano una quantità esigua di campione (0,5 g), è probabile che la natura estremamente variabile del mercurio (rispetto ad altri metalli) sia condizionata maggiormente da una non perfetta omogeneizzazione;
- è possibile che i risultati siano stati influenzati da una differente movimentazione pregressa del sedimento in situ: alla luce delle analisi e delle ricerche svolte, è possibile ipotizzare anche che la porzione solubile del mercurio è presente solamente quando le concentrazioni di questo nel campione TQ superano qualche decina di mg/kg_{SS}.

Infine per quanto riguarda il potenziale trattamento per mezzo di SW, i test effettuati (tutti relativi alla prima campagna di indagini) non hanno mostrato particolari e soddisfacenti risultati. L'efficienza di trattamento migliore si è registrata con Acido Acetico e Acido Citrico alla concentrazione di 1M: in ogni caso, l'efficienza di rimozione si è attestata al massimo a circa il 30%.

3.3. Efficienza di rimozione TPH con Sediment Washing

La valutazione delle potenziali capacità di trattamento del "Sediment washing" in termini di rimozione di idrocarburi è stata eseguita solamente nella seconda campagna di indagine sperimentale e sull'unico campione "medio composito".

In tal senso, occorre precisare che l'analisi in questa seconda fase sperimentale (seconda campagna

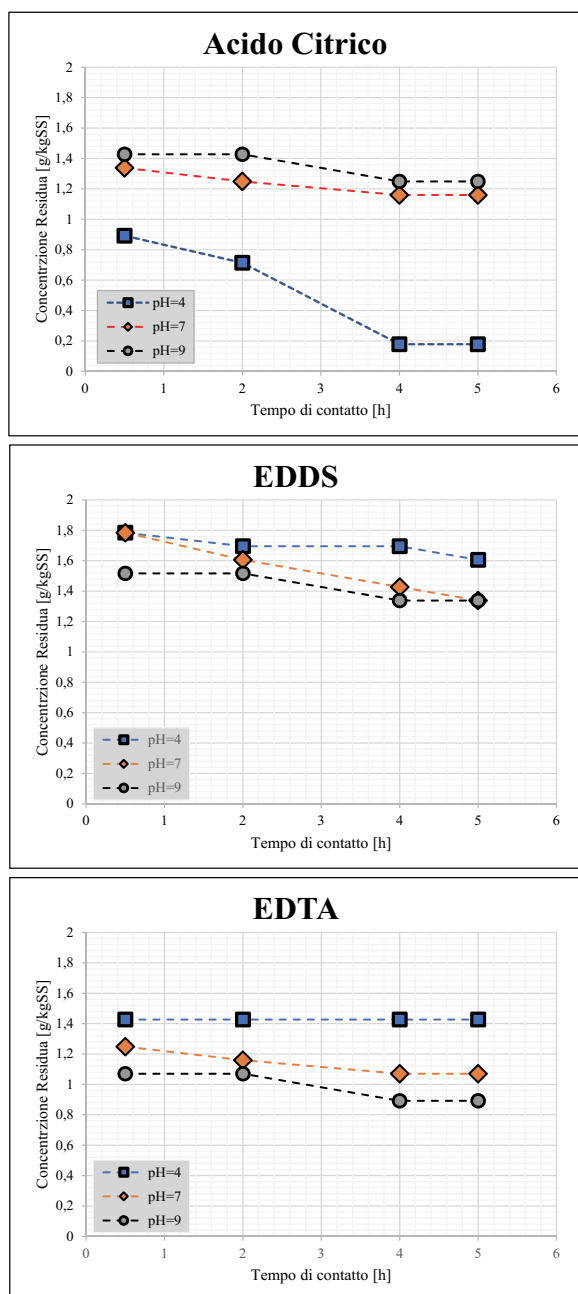


Figura 7 – Concentrazione residua di TPH dopo i test di lavaggio a pH controllato

di indagine) è stata preceduta da una serie di test preliminari atti alla valutazione e validazione delle osservazioni rilevate in precedenza (compreso per i metalli pesanti, già discussi in precedenza). In questo contesto, per queste prove è stata adottata la concentrazione pari a 0,05 M e, come riportato nel paragrafo dei “Materiali e Metodi”, oltre all’EDTA e all’acido citrico, è stato investigato anche l’effetto dell’EDDS.

Per quanto riguarda i risultati, ottenuti a pH controllato, in Figura 7 sono riportate le concentrazioni residue di idrocarburi dopo i relativi test di lavaggio.

Si evidenzia che i migliori rendimenti si sono ottenuti con acido citrico a pH=4 e t_c maggiore o uguale a 4 ore: in generale l’ambiente basico favorisce la dissoluzione degli inquinanti solamente con EDDS ed EDTA; di contro, l’acido citrico sembra poco influenzato dall’ambiente alcalino, anzi favorito dall’ulteriore abbassamento di pH. È importante notare che anche in questo caso l’acido citrico risulta essere soddisfacente, anche a pH neutro: solamente il batch test condotto in ambiente fortemente alcalino con EDTA ha mostrato un incremento di prestazioni rispetto all’acido citrico alle stesse condizioni al contorno. In tal senso, un’analisi costi-benefici (multicriteria) risulterebbe utile per integrare l’indagine, con lo scopo di valutare sia la semplificazione gestionale derivante da un trattamento a pH neutro, quindi senza correzioni di pH, sia il risparmio economico legato all’utilizzazione dell’acido citrico.

Inoltre i risultati ottenuti per la rimozione dei contaminanti organici (TPH) mostrano che per tutti e tre gli agenti estraenti analizzati, le efficienze di estrazione sono aumentate all’aumentare del tempo di contatto e ad eccezione del caso in cui si è utilizzato EDTA in ambiente acido. A pH acido, il migliore agente estraente è risultato essere l’acido citrico, in quanto ha raggiunto un’efficienza di rimozione del 99%, mentre l’EDTA ha mostrato una efficienza costante e pari al del 92% e l’EDDS del 93%. A pH neutro, acido citrico ed EDTA hanno raggiunto entrambi efficienze di estrazione di circa il 93-94%, più elevate rispetto l’EDDS. Infine, a pH basico, l’EDTA è risultato essere il migliore agente estraente raggiungendo un’efficienza di estrazione del 95%.

3.4. Possibile configurazione dell’impianto di “Sediment Washing”

Dai risultati ottenuti nei test descritti, l’acido citrico si è mostrato essere il miglior agente per la rimozione dei contaminanti organici e inorganici, mentre l’EDTA efficace per la rimozione dei contaminanti inorganici. Inoltre, sulla base dell’indagine di mercato, i due chelanti sembrano essere anche più economici rispetto ad altri: in media, l’acido citrico costa 19 €/kg, contro gli 82 €/kg per l’EDTA e addirittura i 920 €/kg per l’EDDS.

Pertanto, la scelta di utilizzare l’acido citrico come agente per la rimozione dei contaminanti nei sedimenti in studio appare il più vantaggioso dal punto di vista tecnico-economico.

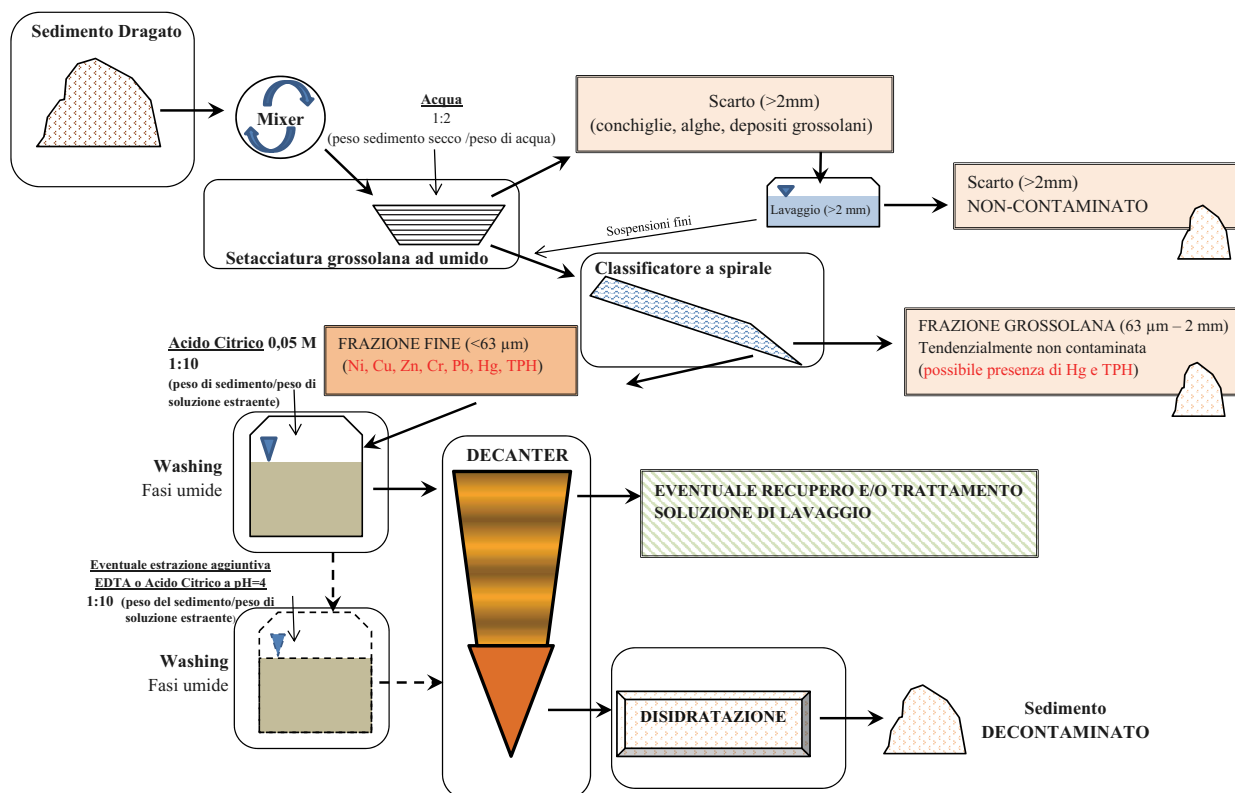


Figura 8 – Schematizzazione del trattamento proposto

In tal senso, la Figura 8 propone un “Schema generale” di *train treatment*, per il trattamento dei sedimenti indagati. Lo schema prevede il lavaggio con acido citrico e la successiva estrazione del residuo inorganico con EDTA; in alternativa si potrebbe sostituire l’EDTA con l’ulteriore dosaggio di acido citrico a pH=4.

L’impianto di *Sediment Washing*, proposto e schematizzato in linea generale in Figura 8, deve operare alle seguenti condizioni:

- pezzatura massima dei sedimenti lavorabili: 50 mm;
- caratteristiche materiale: materiale sciolto (granulare) di tipo non coesivo/adesivo (plastico), palabile, con umidità massima 25%, in grado di passare attraverso una griglia orizzontale di luce 90 mm e che consenta l’impiego di un gruppo di alimentazione dotato di nastro estrattore;
- prodotti finale: limi – argille < 0,063 mm, 0,063-2 mm, scarto > 2 mm (ghiaietto 4-25 mm, ghiaia 25-90 mm), materiale organico 0-90 mm, materiale ferroso 0-90 mm;
- eventuale recupero e/o trattamento soluzione di lavaggio.

Sulla base di queste ipotesi e dello schema generale ipotizzato, si è valutato (grossolanamente) un costo di trattamento variabile tra 75 €/m³ (grande sca-

la, ≈300.000 m³) a 128 €/m³ (piccola scala, ≈50.000 m³); questa stima la quantità di sedimenti eventualmente riutilizzata è stata considerata semplicemente come una voce di “risparmio” per mancato smaltimento, piuttosto che una voce di “guadagno” per vendita e valorizzazione.

Le ipotesi del computo hanno inoltre previsto:

- impianti omnicomprensivi “chiavi in mano”, con uso di chelanti “economici” (quali l’Acido Citrico) per il trattamento di composti sia organici che inorganici, con una doppia filiera di trattamento in parallelo per la frazione fine (70%) e grossolana (30%, utile per il residuo di mercurio e idrocarburi);
- nonostante tutti i costi siano stati normalizzati per m³ di matrice trattata, sono state avanzate una serie di ipotesi di lavoro che prevedevano l’effetto scala, impiantistico e gestionale, legato soprattutto ai costi CAPITAL EXpenditure, validati anche sulla scorta di dati di letteratura;
- i costi di ammortamento hanno previsto un “tasso costante al 6%” e una vita utile dell’impianto di 15 anni;
- la valutazione dei costi Operating EXpenditure è stata fatta su base analitica, con riferimento a test pilota e di laboratorio effettuati nell’ambito di un approfondimento sperimentale da effettuare.

In estrema sintesi, si potrebbe prevedere:

- un impianto pilota a piccola scala, del costo complessivo di 1.000.000 – 1.500.000 di euro per il trattamento di circa 10-15 t/h;
- un impianto pilota scala medio-grande, del costo complessivo di 1.750.000 – 2.500.000 di euro per il trattamento di circa 25-30 t/h;
- un impianto a scala reale, del costo complessivo di 5.000.000 – 8.000.000 di euro per il trattamento superiore a 60 t/h.

In tutti i casi la distribuzione delle voci prioritarie di costo prevede: circa il 50% per macchine e carpenterie zincate; circa il 35% per l'intera sezione di trattamento di acque e fanghi residuali; circa il 15% impianti e servizi di completamento.

Il costo complessivo di "bonifica" dovrebbe, comunque, essere confrontato con i costi di gestione di tali "matrici", facendo riferimento alle reali condizioni sito-specifiche siciliane. In ogni caso, occorre sottolineare che l'analisi non tiene conto dei "benefici ambientali" e della flessibilità che questo tipo di filiera può garantire.

4. CONCLUSIONI

La caratterizzazione dei sedimenti ha evidenziato la differente capacità di interazione degli inquinanti, in funzione delle caratteristiche granulometriche. Ciò risulta di particolare interesse nelle fasi preliminari di valutazione dei possibili interventi di trattamento, recupero o smaltimento a cui sottoporre i sedimenti stessi; infatti, anche nei casi in cui sia possibile separare una frazione grossolana non contaminata da avviare al recupero, potrebbe essere comunque utile trattare la frazione fine (ai fini del recupero o della riduzione della tariffa di smaltimento). In tal senso, la caratterizzazione dei sedimenti "Tal quale" è finalizzata alla valutazione della necessità di intervento ma non risulta "completa" ai fini dell'intervento successivo e alla gestione del "sotto-prodotto recuperato" o del "Rifiuto prodotto". Dal punto di vista del trattamento atto alla bonifica dei sedimenti, i processi di lavaggio basati sull'utilizzo di agenti chelanti sono considerati promettenti ai fini di una decontaminazione di sedimenti, per quanto riguarda l'inquinamento sia organico che inorganico.

L'ottimizzazione del processo, ovviamente, richiede in ogni caso una preventiva fase di analisi e approfondimento di numerosi aspetti: scelta dell'agente estraente e della sua concentrazione, influenza del tempo di contatto e del pH; rapporto

solido-liquido; pre-trattamento e separazione granulometrica iniziale.

Nel caso dei sedimenti contaminati prelevati nella Rada di Augusta, si è evidenziato che la bonifica può essere condotta soddisfacentemente con tecniche di *Sediment Washing*, pre-frazionando la frazione fine (< 63 micrometri) e sottoponendola a lavaggio sequenziale (rapporto solido-liquido pari a 0,1 in peso) con acido citrico in ambiente neutro e successivamente in ambiente acido, o in alternativa con acido citrico prima e EDTA a pH non controllato.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- APAT IRSA – CNR 3020 Man 29 (2003) Metodi analitici per le acque.
- ASTM (1985) – Test designation D 421 Standard Practice for Dry Preparation of Soil Samples for Particle-size Analysis and Determination of Soil Constants. Vol. 04.08. ASTM Philadelphia, USA.
- BIOGENESIS (2008) Sediment washing technology – Bench-Scale Treatability Study Report; D.Lgs 152/2006 "Norme in materia Ambientale", G.U. n. 88 del 14 aprile 2006, Supplemento ordinario n. 96 e s.m.i.
- Camargo J.A. (2002) Contribution of Spanish-American silver mines (1570-1820) to the present high mercury concentrations in the global environment: a review. *Chemosphere* 48, 51-57.
- Corami F., Cairus W.R.I., Rigo C., Vecchiato M., Piazza R., Cescon P. (2010) "Sediment washing" dei sedimenti fortemente contaminati della Laguna di Venezia: un approccio sostenibile.
- Covelli S., Faganelli J., Horvat M., Brambati A. (2001) Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic sea). *Appl. Geochem.* 16, 541-548.
- D.M. 468/2001. Decreto Ministeriale 18/09/2001 n°468 "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale" e s.m.i.
- Dastoli S., De Gioannis G., Morelli M., Muntoni A., Peretti R., Poletti A., Pomi R., Romano E., Serci A., Stramazzo A., Villani B., Zucca A. (2013a). Individuazione di una strategia per la gestione sostenibile dei sedimenti provenienti dal dragaggio di porti a rilevanza locale. In: Atti workshop "Siti Contaminati: Esperienze negli interventi di risanamento", pp. 305-322.
- Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafli M. (2008) Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications, *Hazard J. Mater.* 152, pp. 1-31.
- Di Bella G., De Marchis M., Freni G., Giustra M.G., Mancini G., Viviani G. (2014). "Caratterizzazione dei sedimenti marini contaminati della rada di Augusta". SiCon 2014 Workshop su: Siti Contaminati. Esperienze negli interventi di risanamento. Brescia (Italia). 6-8 Febbraio 2014.
- Di Bella G. e Viviani G. (2015). Caratterizzazione e lavaggio in batch di sedimenti contaminati. *RECOVER Magazine* N°32, 2015.
- Di Bella G., Di Prima N., Giustra M.G., Viviani G. (2015). "Trattamento di sedimenti marini contaminati nella Rada di Augusta: prove di lavaggio in batch". SiCon 2015 Work-

- shop su: Siti Contaminati. Esperienze negli interventi di risanamento. Taormina, Messina (Italia). 5-7 Febbraio 2015.
- Di Palma L., Ferrantelli P., Medici F. (2005). Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution, *Journal of Environmental Management*, 77, pp. 205-211.
- Di Palma, L., Mecozzi, R. (2007) Heavy metals mobilization from harbour sediment using EDTA and citric acid as chelating agents, *Hazard J. Mater*, 147, pp. 768-775.
- Directive 2000/60/ec of the european parliament and of the council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- Ehsan S., Prasher S.O., Marshall W.D. (2007) Simultaneous mobilization of heavy metals and polychlorinated biphenyl (PCB) compounds from soil with cyclodextrin and EDTA in admixture, *Chemosphere* 68, pp.150-158.
- EPA (2007) Pressurized fluid extraction (PFE). EPA SW 846 – Method 3545A rev.1.
- Fangueiro D., Bermonda A., Santos E., Carapuça H., Duarte A. (2002)- Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions – *Analytica Chimica Acta* 459, 245-256.
- Finzgar N., Lestan D. (2008) The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution, *Chemosphere*, 73, pp. 1484-1491.
- Gomez-Gutierrez A., Garnacho E., Bayina Josep M., Albaiges J. (2007) Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants, *Environmental Pollution*, 148, pp. 396-408.
- González I., Cortes A., Neaman A., Rubio P. (2011) Biodegradable chelate enhances the phytoextraction of copper by *Oenothera picensis* grown in copper-contaminated acid soils, *Chemosphere*, 84, pp. 490-497.
- Hong P.K., Li C., Banerji S.K., Regmi T. (1999). Extraction, Recovery, and Biostability of EDTA for Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soil, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 8 (1), 81-103.
- ICRAM 2008. Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata Al Mare. Progetto preliminare di bonifica della rada di augusta inclusa nel sito di bonifica di interesse nazionale di Priolo fase I e II elaborazione definitiva Giugno 2008.
- Isoyama M., Wada S.I. (2006) Soil chemistry effect on feasibility of Cr decontamination by acid-washing, *J. Fac. Agric. Kyushu Univ.* 51, 33-36.
- Khodadoust A.P., Krishna R., Maturi K. (2005). Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil, *Journal of Hazardous Materials* 117, 15-24.
- Kim C., Lee Y., Ong S.K. (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere*, 51, pp. 845-853.
- Ko I., Chang Y.Y., Lee C.H., Kim K.W. (2005) Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction, *J.Hazard. Mater.* 127 1-13.
- Lee H., Wang Y.J., Chern J.M. (2005) Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge, *Journal of Hazardous Materials* 123, pp. 112-119.
- Niinae, M., Nishigaki, K. and Aoki, K. (2008) Removal of Lead from Contaminated Soils with Chelating Agents. *Materials Transactions*, 49, 2377-2382.
- Nowack B., Kari F.G., Krüger H.G. (2001) The Remobilization of Metals from Iron Oxides and Sediments by Metal-EDTA Complexes. *Water Air Soil Pollut.*, 125: 243-257.
- Orecchio S., Polizzotto, G. (2013). Fractionation of mercury in sediments during draining of Augusta (Italy) coastal area by modified Tessier method. *Microchemical Journal* 110, 452-457.
- Poletti A., Pomi R., Rolle E., Ceremigna D., De Propis L., Gabellini M., Tornato A. (2006). A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment-*Journal of Hazardous Material B137* (2006) 1458-1465.
- Ritschel J. (2003) Extraction of heavy metals from soil with selected biodegradable complexing agents.
- Robles I., Lozano M.J., Solas S., Hernandez G., Paz M.V., Olvera M.G. (2015) Electrokinetic Treatment of Mercury-Polluted Soil Facilitated by Ethylenediaminetetraacetic Acid Coupled with A Reactor with A Permeable Reactive Barrier of Iron To Recover Mercury from Water, *Electrochim, Acta*, pp. 68-72.
- Rulkens W.H., Bruning H. (2005) Cleanup technologies for dredged fine sediments: review and future challenges. *Proceeding of the Third International Conferences on Remediation of Contaminated Sediments*, Louisiana, New Orleans.
- Sarkar D., Andra S.S., Saminathan S.K.M. e Datta R. (2008). Chelant-aided enhancement of lead mobilization in residential soils, *Environmental Pollution*, 156, pp. 1139-1148.
- Tessier A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 1979; 51: 844-851.
- US EPA (2008) Revisions to the Clean Water Act Regulatory Definition of “Discharge of Dredged Material”.
- US EPA (2007) Method 8015C – Nonhalogenated organics by gas chromatography.
- Voglar D., Lestan D. (2013) Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling, *Chemosphere*, 91, pp. 76-82.
- Wang G., Koopmans G.F., Song J., Temminghoff E.J., Luo Y., Zhao Q., Japenga J. (2007) Mobilization of heavy metals from contaminated paddy soil by EDDS, EDTA and elemental sulfur. *Environ. Geochem. Health* 29, pp. 221-235.
- Wasay S., Barrington S., Tokunaga S. (2001) Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns, *Water, Air, Soil Pollut.* 127, pp. 301-314.
- Wuana R., Okieimen F., Imborvungu J. (2010) Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids, *Int. Environ. I. Sci. Technol.* 7, pp. 485-496.
- Yu Z., Huang W., Song J., Qian Y., Peng P., (2006) Sorption of organic pollutants by marine sediments: Implication for the role of particulate organic matter, *Chemosphere*, 65, pp. 2093-2501.
- Zhuhong D., Quyi W., Xin H. (2013) – Extraction of heavy metals from water-stable soil aggregates using EDTA – *Procedia Environmental Sciences* 18, 679-685.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la Ditta B.S.I. srl (2008) Società Brescia Impianti, per i preventivi e il supporto nella fase di definizione dei costi di investimento del Sediment Washing.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2018 è sostenuta da:



ecopneus
il futuro dei pneumatici fuori uso, oggi

xylem
Let's Solve Water

VEOLIA
Veolia Water Technologies Italia S.p.A.

UNICALCE
Innoviamo la tradizione

SOLVair Solutions

suez

eco
TECHNO
Vacuum Evaporation Systems

SIAD

VOMM

EcH₂Osid
Ingegneria e Impianti srl

ALLEGRI
ecologia
trattamento acque

CONOU

KSB

comieco
Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo
degli imballaggi a base Cellulosica

SESEAM
engineering
l'acqua e l'ambiente

STADLER[®]
STADLER ITALIA S.r.l.

**INGEGNERIA
DELL'AMBIENTE**



N. 3/2018

COLORSHADE