



MINISTERO DELL'AMBIENTE
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE

commissario straordinario
BRESCIA CAFFARO

Servizio di progettazione operativa di bonifica (progettazione definitiva) e progettazione esecutiva concernente un primo lotto funzionale degli interventi di: messa in sicurezza di emergenza e bonifica/messa in sicurezza permanente delle acque sotterranee, bonifica/messa in sicurezza permanente del suolo e del sottosuolo, presso lo stabilimento della Caffaro a Brescia.

SPECIFICA TECNICA PER L'ESECUZIONE DI PROVE DI TRATTABILITÀ

Prepared for:

Commissario Straordinario Brescia Caffaro

Prepared by:

AECOM URS Italia S.p.a.
20143 - Via Giacomo Watt 27
Milano
Italia

T: +39 02 4225561
aecom.com

Quality information

Prepared by

Checked by

Verified by

Approved by

Ing. Ciro Viscotti

Dott.sa Donata Camiolo

Dott. Giacomo Donini

Dott. Gianmarco Lucchini

Revision History

Revision	Revision date	Details	Authorized	Name	Position
0	30/11/2018	Emissione	GL	Dott. Gianmarco Lucchini	

Distribution List

Code Number	# Hard Copies	PDF Required	Association / Company Name
CIG 7590107271_MI_R3-REV-00	-	1	Commissario Straordinario Brescia Caffaro

© Novembre 30 2018 AECOM URS Italia S.p.A. All Rights Reserved.

This document has been prepared by AECOM URS Italia S.p.A. ("AECOM") for sole use of our client (the "Client") in accordance with generally accepted consultancy principles, the budget for fees and the terms of reference agreed between AECOM and the Client. Any information provided by third parties and referred to herein has not been checked or verified by AECOM, unless otherwise expressly stated in the document. No third party may rely upon this document without the prior and express written agreement of AECOM.

INDICE

N° di Pag.

1.	INTRODUZIONE	4
2.	ATTIVITA' PROPEDEUTICHE	5
2.1.	Prelievo dei campioni.....	5
2.1.1.	Definizione punti di prelievo e tipologia campioni.....	5
2.1.2.	Prelievo e trasporto delle matrici ambientali	6
2.2.	Analisi chimiche.....	6
3.	PROVE DI TRATTABILITA'	10
3.1.	Prove di soil washing	10
3.1.1.	Principi generali	10
3.1.2.	Vincoli e limitazioni della tecnologia	10
3.1.3.	Obiettivi	10
3.1.4.	Test di laboratorio.....	11
3.2.	Prove di stabilizzazione chimica.....	11
3.2.1.	Principi generali	11
3.2.2.	Vincoli e limitazioni	12
3.2.3.	Obiettivi	12
3.2.4.	Test di laboratorio.....	12
3.3.	Prove di ossidazione chimica avanzata	13
3.3.1.	Principi generali	13
3.3.2.	Vincoli e limitazioni	14
3.3.3.	Obiettivi	14
3.3.4.	Test di laboratorio.....	14
3.3.5.	Determinazione SOD.....	15
3.3.6.	Test di campo speditivo	16
3.4.	Prove di riduzione chimica e biologica.....	16
3.4.1.	Principi generali	16
3.4.2.	Vincoli e limitazioni	17
3.4.3.	Obiettivi	18
3.4.4.	Test di laboratorio	18

1. INTRODUZIONE

La presente Specifica Tecnica, descrive le prove di trattabilità a scala di laboratorio (bench scale), che AECOM URS Italia (nel seguito AECOM) intende eseguire allo scopo di definire le modalità di implementazione delle tecnologie di bonifica dei suoli individuate per il S.I.N. di Caffaro, così come previsto nel documento *“Servizio di progettazione di fattibilità tecnica ed economica per Lotto 1) Messa in sicurezza di emergenze e bonifica/messa in sicurezza permanente delle acque sotterranee presso lo stabilimento della Caffaro a Brescia – CIG 6804677519 e Lotto 2) Bonifica/messa in sicurezza permanente del suolo e del sottosuolo dello stabilimento della Caffaro a Brescia – CIG 6804685BB1”* redatto da AECOM per conto del Commissario Straordinario Brescia Caffaro nel giugno 2018.

Le prove di trattabilità saranno realizzate da laboratori e centri di ricerca specializzati, appositamente selezionati, e consentiranno di verificare in tempi brevi l'applicabilità e l'efficacia delle diverse tecnologie di trattamento per le matrici ambientali contaminate prelevate direttamente dal sito. Forniranno quindi gli elementi per individuare processi, metodologie e dosaggi da applicare per i successivi campi prova in sito.

Il presente documento riporta le specifiche tecniche per l'esecuzione delle seguenti tipologie di prove:

- prove di lavaggio terreni (soil washing);
- prove di stabilizzazione chimica terreni (soil stabilization);
- prove di ossidazione chimica avanzata (advanced oxidation processes);
- prove di adsorbimento su carbone attivo e test di riduzione chimica e chimico-biologica con reagente a base di ferro metallico (chemical reduction).

I campioni da inviare ai test saranno prelevati durante la fase di indagini di “Remedial Investigation”, pianificata per il sito e non ancora conseguita alla data di stesura del presente documento, pertanto allo stato attuale si fa riferimento ai dati di caratterizzazione delle matrici contaminate ad oggi disponibili; in fase esecutiva, sarà eseguito uno screening preliminare dei campioni al fine di determinarne le caratteristiche prima dell'invio ai test di trattamento e definire nel dettaglio i parametri di esecuzione delle prove.

La presente specifica descrive gli obiettivi, la tipologia di test ed i requisiti minimi richiesti per una valutazione delle tecnologie di trattamento a scala di laboratorio. In considerazione della specificità delle prove da realizzare, ulteriori dettagli in merito alle modalità esecutive ed alle metodiche analitiche saranno definiti in accordo con i laboratori di ricerca selezionati.

2. ATTIVITA' PROPEDEUTICHE

2.1. Prelievo dei campioni

2.1.1. Definizione punti di prelievo e tipologia campioni

L'ubicazione delle aree di prelievo e gli orizzonti di indagine sono stati definiti sulla base delle caratteristiche delle matrici contaminate riscontrate durante le indagini di caratterizzazione del sito e delle azioni di bonifica individuate nell'ambito del progetto di fattibilità tecnico economica.

L'ubicazione indicativa dell'area di prelievo, evidenziata nella figura seguente, potrà essere modificata durante la fase di Remedial Investigation in funzione dei riscontri di campo e delle risulti delle analisi effettuate.

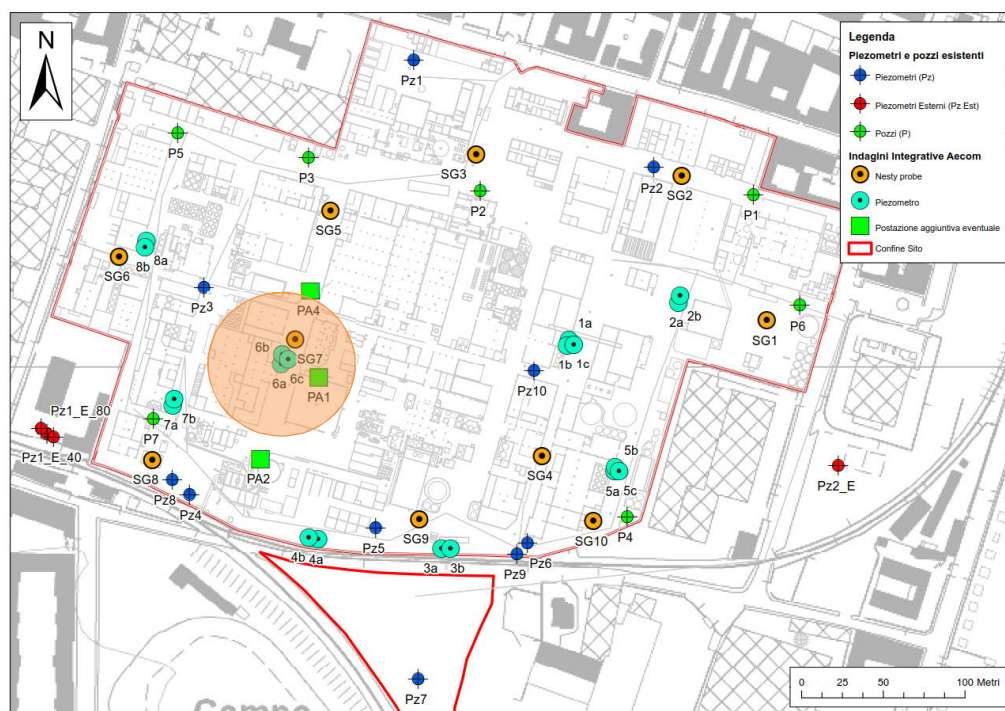


Figura 1. Ubicazione indicativa dell'area di prelievo

La tabella seguente riassume pertanto le indicazioni generali per il prelievo delle matrici ambientali ai fini dell'esecuzione delle diverse prove di trattabilità in laboratorio.

Prova trattabilità	Indicazione area di indagine	Quantitativo campione
Prove di lavaggio terreni	Terreni superficiali orizzonte 0–6 m da p.c.; contaminanti obiettivo PCB e metalli (As, Hg, Pb, Cu)	100 kg
Prove di stabilizzazione chimica	Terreni profondi orizzonte 20–30 m da p.c.; contaminanti obiettivo PCB e metalli (As, Hg, Pb, Cu)	50 kg
Prove di ossidazione chimica	Terreni profondi orizzonte 20–30 m da p.c., contaminanti obiettivo PCB, clorobenzeni	5 kg
	Acqua di falda (Pozzo 7)	10 L
Prove di adsorbimento e test di riduzione chimica e biologica	Terreni profondi (20–25 m da p.c.), contaminanti obiettivo PCB, clorobenzeni	5 kg
	Acqua di falda (Pozzo 7) – Opzionale	10 L

Tabella 1. Elenco campioni da prelevare in sito

2.1.2. Prelievo e trasporto delle matrici ambientali

Il campionamento delle matrici ambientali sarà eseguito in conformità a standard e procedure elaborate da ISPRA, UNI e in attuazione di tutti i criteri specificati nel D.Lgs. 152/06.

Il prelievo di campioni di terreno dai carotaggi effettuati in sito, verrà eseguito in corrispondenza degli intervalli di profondità in precedenza descritti mediante palette metalliche non cromate. I campioni di terreno prelevati saranno introdotti in recipienti di vetro a chiusura ermetica o in sacchetti sigillati.

I campioni di acqua di falda saranno prelevati mediante pompa sommersa, dai pozzi o piezometri presenti in sito previo spurgo spinto fino a stabilizzazione dei parametri chimico fisici.

Tutti gli strumenti utilizzati verranno accuratamente decontaminati prima e dopo ogni campionamento.

Per ciascun campione da inviare a test di trattabilità dovranno essere realizzate n. 3 aliquote omogenee, una delle quali sarà inviata a laboratorio di analisi per la caratterizzazione chimico fisica di background, una sarà inviata al laboratorio incaricato dell'esecuzione dei test ed una sarà conservata per consentire eventuali verifiche analitiche e/o ripetizioni delle prove.

Ogni campione prelevato verrà univocamente identificato per mezzo di un'etichetta, riportante i seguenti dati:

- nome e numero del progetto;
- identificazione del sito d'indagine;
- identificazione del punto di indagine;
- profondità del campione;
- data di prelievo del campione;
- nome del responsabile del campionamento.

Al termine dell'etichettatura i campioni di terreno e d'acqua di falda verranno riposti in un contenitore termico rigido, provvisto di siberini in modo da mantenere la temperatura a 4°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), e spediti al laboratorio per le analisi chimiche.

La spedizione avverrà secondo la procedura di documentazione di custodia (Chain of Custody), in modo da garantire che i campioni prelevati nel corso dell'indagine siano sempre in uno stato controllato di custodia, dal momento del campionamento, fino al loro arrivo in laboratorio.

2.2. Analisi chimiche

Come sopra descritto, preliminarmente allo svolgimento delle prove, i campioni di terreno e acqua di falda destinate ai test di trattabilità saranno sottoposti ad analisi chimica al fine di definirne lo stato di contaminazione e confermarne l'idoneità al trattamento in laboratorio.

Sui campioni di terreno dovranno essere effettuate le analisi chimiche per la determinazione dei parametri indicati nella seguente tabella.

Categoria (ai sensi D.Lgs 152/2006)	Parametro da ricercare
Composti Inorganici	Arsenico,
	Mercurio
	Cromo totale
	Cromo esavalente VI
	Piombo,
	Rame
Composti Alifatici Clorurati Cancerogeni	Clorometano
	Diclorometano
	Triclorometano
	Cloruro di vinile
	1,2-Dicloroetano
	1,1-Dicloroetilene
	Tricloroetilene
	Tetracloroetilene

Composti Alifatici Clorurati Non Cancerogeni	1,1-Dicloroetano
	1,2-Dicloroetilene
	1,1,1-Tricloroetano
	1,2-Dicloropropano
	1,1,2-Tricloroetano
	1,2,3-Tricloropropano
	1,1,2,2-Tetracloroetano
Fitofarmaci	Alaclor
	Aldrin
	Atrazina
	α -esacloroesano
	β -esacloroesano
	γ -esacloroesano (Lindano)
	Clordano
	DDD, DDT, DDE
	Dieldrin
Diossine e furani	Endrin
	PCB (totali e speciazione cogeneri)
Sostanze non normate	Sommatoria PCDD, PCDF
	PCN (policloronaftaleni)
	PCT (policloroterfenili)

Tabella 2. Protocollo analitico campioni terreno

Sui campioni di suolo saranno inoltre effettuate analisi granulometriche mediante l'impiego di setacci o crivelli della serie C.N.R., U.N.I. o A.S.T.M. Per i terreni con granulometria maggiore di 0,0075 mm l'analisi per vagliatura meccanica sarà effettuata per "via secca". Laddove il terreno presenti una non trascurabile percentuale di limi ed argille, di difficile separazione, si ricorrerà alla analisi granulometrica per "via umida". Per la frazione di terreno passante al suddetto setaccio, l'analisi sarà effettuata con il metodo della sedimentazione mediante densimetro calibrato.

Relativamente ai campioni di terreno prelevati per l'esecuzione di test di cessione, saranno ricercati sull'eluato i parametri analitici riportati nella seguente tabella:

Parametro da ricercare
pH
Nitriti
Nitrati
Fluoruri
Solfati
Fosfati
Cloruri
Bario
Rame
Zinco
Berillio
Cobalto
Nichel
Vanadio
Arsenico
Cadmio
Cromo totale
Piombo

Selenio
Mercurio
Amianto
COD
Solventi organici clorurati
PCB

Tabella 3. Protocollo analitico test di cessione ai sensi del D.M. del 05/02/1998 e s.m.i.

I campioni di acqua di falda saranno sottoposti ad analisi chimica per la determinazione dei seguenti parametri:

Categoria (ai sensi D.Lgs 152/2006)	Parametro da ricercare
Metalli	Arsenico
	Mercurio
	Cromo totale
	Cromo esavalente VI
	Piombo
	Rame
Composti inorganici	Cloruri
Composti Alifatici Clorurati Cancerogeni	Clorometano
	Triclorometano
	Cloruro di Vinile
	1,2-Dicloroetano
	1,1-Dicloroetilene
	Tricloroetilene
	Tetracloroetilene
	Esaclorobutadiene
	Sommatoria organoalogenati
Composti Alifatici Clorurati Non Cancerogeni	1,1-Dicloroetano
	1,2-Dicloroetilene
	1,2-Dicloropropano
	1,1,2-Tricloroetano
	1,2,3 - Tricloropropano
	1,1,2,2, - Tetracloroetano
Clorobenzeni	Monoclorobenzene
	1,2 Diclorobenzene
	1,4 Diclorobenzene
	1,2,4 Triclorobenzene
	1,2,4,5 Tetraclorobenzene
	Pentaclorobenzene
	Esaclorobenzene
Fitofarmaci	Alaclor
	Aldrin
	Atrazina
	alfa - esacloroesano
	beta – esacloroesano
	gamma - esacloroesano (lindano)
	Clordano

	DDD, DDT, DDE
	Dieldrin
	Endrin
	Sommatoria fitofarmaci
PCDD/PCDF	Sommatoria PCDD, PCDF
PCB	PCB (totali e speciazione cogeneri)
	PCN
	PCT

Tabella 4. Protocollo analitico campioni acqua di falda

3. PROVE DI TRATTABILITA'

Nei paragrafi che seguono sono presentati gli obiettivi e le specifiche tecniche per l'esecuzione per le seguenti prove di trattabilità da condurre presso laboratori o centri di ricerca specializzati:

- prove di lavaggio terreni (soil washing);
- prove di stabilizzazione chimica terreni (soil stabilization);
- prove di ossidazione chimica avanzata (advanced oxidation processes);
- prove di adsorbimento su carbone attivo e test di riduzione chimica e chimico-biologica con reagente a base di ferro metallico (chemical reduction).

3.1. Prove di soil washing

3.1.1. Principi generali

La tecnica del Soil Washing consiste nel lavaggio dei terreni contaminati con un fluido di lavaggio (acqua) al quale possono essere aggiunti agenti chimici che favoriscono la rimozione dei contaminanti dal suolo (acidi/basi, tensioattivi, biosurfattanti, solventi organici).

I contaminanti vengono rimossi dal terreno principalmente attraverso due meccanismi: la concentrazione dei contaminanti nella frazione di terreno fine e/o la dissoluzione dei contaminanti nella soluzione acquosa del lavaggio.

Il primo meccanismo si basa sul fatto che la maggior parte della contaminazione presente nel terreno si lega alla frazione fine del suolo, caratterizzata da una superficie specifica più elevata e da un maggior contenuto di sostanza organica. Attraverso un processo di separazione fisica, sul terreno escavato, è dunque possibile ricavare diverse classi granulometriche con differenti livelli di contaminazione, riducendo di conseguenza anche il quantitativo di terreno da trattare. Il secondo meccanismo è basato invece sulla dissoluzione dei contaminanti, inizialmente presenti nel terreno, nel fluido di lavaggio.

In uscita dal processo di soil washing si ottiene un litotipo (frazione grossolana come ghiaia e sabbia) sostanzialmente decontaminato ed un fango fine ricco di inquinanti. Per questo motivo, prima dell'esecuzione del test, si procederà alla quantificazione della frazione fine procedendo all'analisi granulometrica dei campioni di terreno prelevati. Per ottenere una maggiore significatività si eseguiranno un numero minimo di 3 analisi granulometriche.

A seguito del processo di lavaggio la soluzione acquosa viene generalmente inviata ad un trattamento di depurazione mentre i fanghi sono destinati a specifiche azioni come disidratazione, solidificazione, stabilizzazione, biodegradazione ed incapsulamento.

3.1.2. Vincoli e limitazioni della tecnologia

Il terreno da trattare non deve contenere amianto superiore ai limiti normativi presenti (limiti di riferimento rispetto alla destinazione d'uso dell'area) per essere sottoposto a trattamento di soil washing; nei campioni di terreno prelevati sul sito in oggetto non è stata ad oggi evidenziata la presenza di amianto.

In funzione delle caratteristiche dei contaminati da trattare il trattamento di lavaggio può essere operato con specifici solventi; l'eventuale utilizzo di reagenti nel processo di lavaggio sarà valutato nel corso di esecuzione delle prove. La presenza contemporanea di diverse tipologie di inquinanti nel terreno da trattare (ad es. metalli e sostanze organiche) dovrà essere attentamente valutata nella selezione del fluido di lavaggio.

3.1.3. Obiettivi

Il test di laboratorio dovrà essere in grado di riprodurre su piccola scala il processo di soil washing e consentire di valutare in maniera rapida, economica ed affidabile il processo e le soluzioni più adatte rispetto alle caratteristiche del materiale da trattare nel sito specifico.

I principali obiettivi del test in oggetto sono i seguenti:

- quantificare la trattabilità del terreno con la tecnologia del soil washing;
- ottimizzare il processo di trattamento;
- selezionare la migliore soluzione estraente;
- definire le caratteristiche dell'impianto pilota e stimare tempi e costi di trattamento.

Le prove di laboratorio consentiranno di riprodurre su piccola scala le fasi di separazione granulometrica del campione di terreno, di selezione delle frazioni di suolo da sottoporre a trattamento e di lavaggio vero e proprio.

La fase di separazione fisica consentirà in particolare di valutare la possibilità di ottenere frazioni di terreno "pulite" e determinare la percentuale di materiale da sottoporre a lavaggio rispetto alla massa iniziale di suolo da trattare, in modo da stimare l'efficacia su larga scala del processo.

I test di lavaggio consentiranno anche di definire le caratteristiche del fluido di lavaggio da utilizzare e stimare l'efficienza di trasferimento del contaminante alla fase acquosa.

3.1.4. Test di laboratorio

Sulla base dei risultati delle analisi chimico-fisiche preliminari (rif. Sezione 2.2) si procederà a selezionare un campione di terreno da circa 100 kg da sottoporre al test di laboratorio di soil washing.

Il test sarà eseguito utilizzando acqua a temperatura ambiente e/o riscaldata ed eventualmente additivi specifici in grado di aumentare la solubilità dei contaminanti presenti nel terreno (con particolare riguardo ai PCB).

A titolo esemplificativo le tipologie di additivi che potranno essere testate sono le seguenti:

- Tensioattivi (surfattanti)
- Soluzioni acide e/o alcaline
- Composti ossidanti/riducenti

In funzione dei risultati si potrà valutare l'utilizzo di miscele anche appositamente studiate per il caso di applicazione sperimentale (eventualmente anche brevettate).

Nel caso venga riscontrata una buona efficacia del solo trattamento con acqua, si procederà comunque ad effettuare anche un test con almeno uno degli additivi sopra indicati. Saranno effettuate almeno n. 3 estrazioni per ogni tipologia di fluido utilizzata.

A conclusione del test di laboratorio sarà redatto un rapporto con i risultati ottenuti completo dei rapporti di prova e delle indicazioni per l'eventuale esecuzione dei test a scala pilota (fasi esecutive, caratteristiche del fluido di lavaggio, tipologie e concentrazione degli additivi, etc).

3.2. Prove di stabilizzazione chimica

3.2.1. Principi generali

Questa tecnica, di derivazione geotecnica, consiste nell'introduzione all'interno del terreno contaminato di opportuni reagenti inorganici (tipo cemento/silicati, calce e argilla) o organici (asfalto, bitume, resine termoplastiche o polimeri) al fine di diminuire la mobilità dei contaminanti, attraverso meccanismi di stabilizzazione chimica (trasformazione dei contaminanti in una forma più stabile dal punto di vista chimico) e di solidificazione (incapsulamento del materiale contaminato al fine di ridurre la mobilità e quindi la dispersione nell'ambiente).

Il trattamento consente una riduzione della mobilità dei contaminanti grazie ai seguenti fenomeni:

- riduzione della superficie esposta al contatto con acque di percolazione e della permeabilità complessiva del materiale contaminato;
- formazione di legami chimici tra i contaminanti ed i reagenti impiegati nel trattamento;
- riduzione della solubilità dei contaminanti a seguito della formazione di precipitati.

Tali obiettivi vengono raggiunti con l'impiego di agenti leganti che portano alla formazione di una struttura cristallina, vetrosa o polimerica che ingloba le particelle di suolo contaminato.

A tale scopo vengono utilizzati agenti leganti che consentono la formazione di una struttura cristallina, vetrosa o polimerica che ingloba le particelle di suolo contaminato.

Il trattamento con cemento Portland risulta il più utilizzato per la contaminazione da PCB e metalli pesanti, principalmente per le caratteristiche fisiche del legante che, eventualmente abbinato a diversi additivi, consente di ottenere l'immobilizzazione dei contaminanti in modo cost/effective e con le consolidate tecniche del settore delle costruzioni.

La stabilizzazione della matrice contaminata tramite l'utilizzo del cemento Portland avviene attraverso processi di:

- incapsulamento e immobilizzazione di PCB e contaminanti organici nella miscela di cemento;
- conversione metalli pesanti a composti insolubili e incapsulamento nel cemento.

L'efficienza del trattamento deve essere valutata preventivamente attraverso prove di laboratorio per la ricerca dei reattivi più appropriati (leganti idraulici e additivi) e delle tecniche da utilizzare al fine di ottimizzare il processo.

I principali criteri per definire l'efficienza del processo di trattamento riguardano in particolare:

- le caratteristiche di resistenza meccanica del materiale trattato;
- la conducibilità idraulica;
- i test di lisciviazione.

3.2.2. Vincoli e limitazioni

In linea generale la tecnologia in oggetto non consente la rimozione o distruzione dei contaminanti presenti nel sottosuolo e pertanto si inquadra come intervento di messa in sicurezza permanente.

L'efficacia del trattamento di solidificazione/stabilizzazione con cemento potrebbe risultare limitata per alcune sostanze organiche volatili e altamente mobili o di alcuni metalli (es. CrVI) che non formano idrossidi altamente insolubili. I test sugli eluati consentiranno di valutare la rilevanza di tali limitazioni al caso di studio.

3.2.3. Obiettivi

Lo scopo primario di questo studio di trattabilità è determinare il quantitativo di cemento Portland ed il tipo di formulazione (con eventuali additivi) necessaria a garantire la stabilizzazione del materiale contaminato per minimizzare la lisciviazione di contaminanti organici e inorganici dall'orizzonte suolo profondo del sito in oggetto.

Gli obiettivi principali del test saranno quindi i seguenti:

- definire l'efficienza del processo d'inertizzazione della matrice contaminata attraverso una riduzione del rilascio di contaminanti per lisciviazione;
- definire tipologia di additivo e dosaggio ottimale;
- consentire una valutazione preliminare delle performance del processo ai fini della valutazione tecnica ed economica dell'intervento in situ.

3.2.4. Test di laboratorio

Per l'esecuzione dei test si procederà al prelievo in sito di un campione rappresentativo del terreno da trattare (circa 50 kg) ed alla spedizione presso il laboratorio di ricerca specializzato.

Su una aliquota del campione di materiale contaminato si procederà ad effettuare i test di cessione al fine di definire le condizioni di background prima del trattamento di stabilizzazione.

Presso il laboratorio specializzato si procederà ad effettuare un test comparativo per la valutazione delle performance di almeno due leganti, uno di tipo commerciale ed uno brevettato. Nello specifico, alla luce dei dati di letteratura disponibili e di ricerca di mercato, sono stati selezionati i seguenti:

- Cemento Portland commerciale tipo CEM II/A-LL 42,5 (cemento Portland composito di tipo II ad alta resistenza normalizzata ed a resistenza iniziale elevata, ampiamente utilizzato sul mercato)
- Lipidur® di Buzzi Unicem (prodotto premiscelato composto da leganti minerali cementizi e aggiunte speciali, appositamente sviluppato per la stabilizzazione di terreni contaminati da sostanze organiche e inorganiche).

L'esecuzione dei test seguirà le seguenti fasi:

1. Preparazione dei campioni di prova;
2. Maturazione dei campioni;
3. Esecuzione di test fisico meccanici;
4. Esecuzione test di cessione.

Per ciascun legante si procederà ad effettuare diverse prove procedendo alla miscelazione del prodotto al terreno con almeno n. 3 diverse percentuali in peso.

Sulla base di dati di letteratura e casi studio si prevede di utilizzare quantitativi di legante cementizio compresi tra il 5% ed il 35% in peso.

La percentuale effettiva di legante ed il rapporto di diluizione con acqua dovranno essere valutati anche in funzione di come reagiranno i campioni durante la fase di miscelazione.

La fase di maturazione avrà una durata di circa 28 giorni, a seguito della quale si procederà a valutare le caratteristiche di resistenza meccanica dei provini, indicative di una buona reazione del legante utilizzato per il processo di inertizzazione.

I "prismini" (4x4x16cm) che avranno restituito adeguate caratteristiche di resistenza saranno inviati al laboratorio chimico per la determinazione dei test di eluizione al fine di verificare le caratteristiche degli eluati pre e post trattamento, con i diversi leganti testati e le diverse percentuali utilizzate.

Al termine di tali prove si valuterà la necessità di effettuare nuovi test diversificando le percentuali dei leganti utilizzati o utilizzando diverse formulazioni.

Al termine della sperimentazione sarà redatta una relazione conclusiva contenente la descrizione dettagliata delle prove e delle analisi effettuate e i risultati delle stesse.

Le tempistiche complessive per la gestione delle prove di laboratorio, comprensive dei test di resistenza e delle analisi chimico fisiche da realizzare, sono stimate in circa 90 giorni di calendario.

A conclusione del test di laboratorio sarà redatto un rapporto con i risultati ottenuti completo dei rapporti di prova e delle indicazioni per l'eventuale esecuzione di test a scala pilota (fasi esecutive, tipologie e concentrazione del legante, etc).

3.3. Prove di ossidazione chimica avanzata

3.3.1. Principi generali

La tecnica è basata sul trattamento chimico in situ (ISCO) della matrice contaminata mediante l'applicazione di specifici reagenti ossidanti in grado di degradare i contaminanti presenti nel sottosuolo, in sostanze meno tossiche o innocue (nel caso dei composti organoclorurati i prodotti finali di degradazione del contaminante sono principalmente anidride carbonica e ione cloruro).

I due fattori critici nell'applicazione di processi ISCO sono la distribuzione efficace dei reagenti nella zona di trattamento e la reattività del composto ossidante con la contaminazione in sito. Condizioni e parametri specifici del sito, in combinazione con le caratteristiche specifiche dell'ossidante, devono essere attentamente considerati per determinare l'applicabilità della tecnologia.

I dati di letteratura evidenziano generalmente una scarsa efficacia di alcuni degli ossidanti maggiormente utilizzati (permanganato, persolfato) nei confronti dei PCB.

Diversi studi hanno invece verificato che suoli contaminati da PCB possono essere trattati attraverso processi avanzati di ossidazione (Advanced Oxidative Processes - AOPs) che prevedono l'utilizzo di perossido di idrogeno catalizzato (CHP), ozono, perozono (combinazione di ozono e perossido di idrogeno) ed altri agenti ossidanti capaci di favorire la generazione di radicali liberi (OH).

I meccanismi di reazione prodotti dall'applicazione del perossido d'idrogeno o dell'ozono sono di due tipi: ossidazione diretta per contatto del reagente sul contaminante e ossidazione per via indiretta a seguito della produzione di radicali ossidrilici OH (caratterizzati da elevato potere ossidante ma breve persistenza).

L'applicazione combinata di perossido di idrogeno e ozono comporta la generazione di elevati livelli di radicali ossidrilici ed è considerata come una delle più aggressive forme di tecnologie di ossidazione chimica in situ.

Lo scopo del presente studio di trattabilità è quello di valutare l'efficacia di processi di ossidazione avanzata per il trattamento delle matrici (terreno ed acque) contaminate da PCB presenti nel sito di interesse.

3.3.2. Vincoli e limitazioni

L'applicazione della tecnologia ISCO al trattamento di composti recalcitranti quali i PCB richiede una fase di sperimentazione per valutarne l'effettiva efficacia e definirne i parametri di dimensionamento.

La domanda totale di ossidante da parte della matrice da trattare comprende sia la domanda dovuta ai contaminanti presenti nel suolo che la domanda naturale di ossidante (NOD) legata alla presenza di specie inorganiche in forma ridotta e materia organica naturale. La domanda naturale di ossidante (NOD) sito specifica dovrà essere determinata mediante apposite prove di laboratorio.

Nei processi di ossidazione con ozono la domanda di ossidante è di complessa determinazione a causa delle reazioni tra O_3 , H_2O e radicali OH. Questi ultimi in particolare sono dotati di elevata reattività ma breve persistenza; la stima della domanda totale di ossidante dovrà tener conto pertanto di un opportuno coefficiente di sicurezza.

3.3.3. Obiettivi

Il test di laboratorio dovrà essere in grado di riprodurre su piccola scala i processi di ossidazione chimica consentendo di valutare in ambiente controllato l'efficacia del trattamento nei confronti del materiale da trattare nel sito di interesse.

I principali obiettivi del test sono i seguenti:

- valutare l'efficienza di rimozione dei contaminanti (specificatamente PCB) con diversi reagenti ossidanti;
- selezionare il reagente più idoneo e ottimizzare il processo di trattamento;
- definire i parametri minimi di dimensionamento e le caratteristiche dell'impianto da utilizzare per le prove pilota in situ.

3.3.4. Test di laboratorio

Per l'esecuzione dei test, si procederà a prelevare in sito un quantitativo di 5 kg di terreno (con caratteristiche omogenee) e circa 10 l di acque di falda, rappresentativi della contaminazione del sottosuolo, da sottoporre alle prove di trattabilità di laboratorio.

Dopo aver effettuato le analisi chimico-fisiche preliminari ed aver verificato la concentrazione iniziale dei contaminanti obiettivo (in particolare PCB) sia sul terreno che sull'acqua si procederà all'esecuzione dei test con i seguenti reagenti ossidanti:

- Perossido di idrogeno (H_2O_2);
- Reagente di Fenton (perossido di idrogeno catalizzato);
- Ozono (O_3);

- Perozono ($O_3 + H_2O_2$).

3.3.4.1. Perossido d'Idrogeno

La fase di preparazione dei campioni prevede la formazione di reattori batch in fase "slurry" mediante miscelazione di terreno e acqua contaminati.

Nello specifico si prevede la predisposizione di n. 4 aliquote in becker miscelati, ciascuna con un diverso dosaggio di reagente (soluzione di perossido indicativamente al 5, 10, 20, 35% w/w). Una ulteriore aliquota sarà predisposta senza aggiunta di alcun reagente come reattore di controllo (bianco).

Dopo opportuno tempo di reazione (indicativamente 4-8h) si procederà a prelevare, da ciascun reattore (compreso il bianco), un campione di slurry da inviare a laboratorio di analisi per la determinazione analitica dei parametri di interesse, sia sulla matrice solida che su quella liquida, al fine di valutare l'efficienza di degradazione dei contaminanti.

3.3.4.2. Fenton

Per la prova di trattabilità con Reagente di Fenton si procederà a predisporre n. 2 reattori batch in fase slurry, con diverso dosaggio di reagente. Il dosaggio effettivo sarà definito a seguito dei risultati delle prove con diverso dosaggio di H_2O_2 . Un ulteriore batch sarà predisposto senza aggiunta di reagente come reattore di controllo (bianco).

Dopo un tempo opportuno di reazione (indicativamente 4-8h) si procederà a prelevare, da ciascun reattore (compreso il bianco), un campione di slurry da inviare a laboratorio di analisi per la determinazione analitica dei parametri di interesse, sia sulla matrice solida che su quella liquida, al fine di valutare l'efficienza di degradazione dei contaminanti.

3.3.4.3. Ozono

La prova di trattabilità con ozono sarà condotta in modalità "batch" in reattore dedicato contenente un volume di circa 2-3 litri di slurry.

La concentrazione di ozono nella miscela gassosa O_2/O_3 sarà verificata mediante analizzatore di ozono sia in ingresso al sistema che in uscita al fine di determinare l'ozono esausto non impiegato nella reazione.

Durante l'esecuzione della prova saranno prelevati un minimo di n. 3 campioni a tre tempi di reazione consecutivi, corrispondenti a dosaggi progressivi di ozono. I campioni saranno quindi inviati al laboratorio chimico per la determinazione analitica dei parametri di interesse al fine di valutare l'efficienza di degradazione dei contaminanti.

3.3.4.4. Perozono

La prova di trattabilità con perozono sarà condotta in modalità "batch" in reattore dedicato contenente un volume di circa 2-3 litri di slurry, analogamente a quanto realizzato per la prova precedente, previa aggiunta di due diversi dosaggi successivi di H_2O_2 per valutarne l'effetto catalizzante sulla reazione di ossidazione mediante produzione di radicali ossidrilici OH.

Per ciascun dosaggio saranno prelevati n. 3 campioni a diversi tempi di reazione, corrispondenti a dosaggi progressivi di ozono. I campioni saranno quindi inviati al laboratorio chimico per la determinazione analitica dei parametri di interesse al fine di valutare l'efficienza di degradazione dei contaminanti.

3.3.5. Determinazione SOD

La domanda totale di ossidante del terreno è legata alla richiesta complessiva di ossidante attribuita alle sostanze presenti nel terreno e comprende sia il contributo dei composti naturalmente presenti in situ (materia organica, metalli in forma ridotta, etc.) sia quello dei contaminanti di origine antropica.

La definizione della domanda naturale di ossidante si compie mediante la realizzazione di un SOD (Soil Oxidant Demand), conosciuto anche come NOD test (Natural Oxidant Demand Test) al fine di

verificare la quantità di ossidante consumata per l'ossidazione di specie inorganiche e organiche presenti nel suolo; questa stima è essenziale al fine della valutazione della quantità di ossidante da iniettare.

La richiesta di ossidante sarà determinata mediante test in batch su un campione di circa di suolo ed acqua distillata con almeno uno degli ossidanti sopra elencati. Per una maggiore rappresentatività saranno effettuati almeno n. 3 determinazioni, anche in funzione della presenza di diverse litologie potenzialmente interessate dal processo di ossidazione.

I test saranno effettuati in reattori batch con 3-4 diverse concentrazioni di ossidante; contestualmente saranno predisposti reattori di controllo con lo stesso dosaggio di ossidante ma in assenza di suolo. Dopo il tempo necessario all'instaurarsi dell'equilibrio si procederà a campionare la soluzione per determinare la massa di ossidante residua.

3.3.6. Test di campo speditivo

Considerato il numero di variabili che si presentano a scala di sito e le potenziali limitazioni che potrebbero emergere in fase di implementazione delle tecnologie avanzate di ossidazione, in funzione dei risultati delle prove di trattabilità sviluppate in laboratorio, si procederà ad effettuare un test di trattabilità speditivo presso il sito di interesse per verificarne le potenzialità in relazione alle profondità di iniezione ed alla permeabilità locale dei terreni.

Tale prova consentirà di completare le informazioni raccolte a scala di laboratorio e dare indicazioni di massima nelle specifiche condizioni del sito; l'esecuzione della stessa non sostituirà dunque la necessità di implementare specifici test pilota in sito.

Allo stato attuale si prevede di eseguire una prova di immissione di ozono in soluzione acquosa (o in soluzione di H_2O_2) attraverso un pozzo di iniezione selezionato fra quelli disponibili nell'area evidenziata in Figura 1. A tal fine sarà utilizzato un impianto mobile containerizzato per la produzione di ozono, con potenzialità pari a circa 120 g/h. Il sistema sarà dotato dell'attrezzatura idonea a consentire la dissoluzione dell'ozono in fase acquosa e la successiva immissione della soluzione nel sottosuolo con portata indicativa di circa 1-2 mc/h.

Preliminarmente all'esecuzione del test speditivo e durante il corso della prova di immissione si procederà ad eseguire il monitoraggio dei parametri chimico fisici ed il prelievo di campioni di acqua di falda in corrispondenza del pozzo di iniezione e da uno o più piezometri di monitoraggio prossimi al campo prova.

A conclusione dei test descritti sarà redatto un rapporto con i risultati ottenuti, completo dei rapporti di prova e delle indicazioni per l'esecuzione di un test di campo a scala pilota (fasi esecutive, caratteristiche del fluido di lavaggio, tipologie e concentrazione degli additivi, etc).

3.4. Prove di riduzione chimica e biologica

3.4.1. Principi generali

L'utilizzo di tecnologie di riduzione chimica mediante microparticelle di ferro zerovalente (ZVI) o ferro metallico per la degradazione di policlorobifenili (PCB) è ben supportato in letteratura e dall'analisi di numerosi casi studio nel mondo.

L'applicazione di tecnologie di biostimolazione può presentare maggiori complessità, tuttavia dal punto di vista teorico i congeneri inferiori risultano essere suscettibili a meccanismi di degradazione di tipo biologico, si ritiene pertanto che tale tecnologia possa essere efficace nella rimozione e degradazione di questi composti dalla fase disciolta e dal suolo saturo.

L'utilizzo di tali tipologie di intervento richiede pertanto un'approfondita fase di sperimentazione, in laboratorio e successivamente in campo, per quantificare l'efficacia della tecnologia, ottimizzare il dimensionamento e infine quantificare i costi di trattamento.

Ai fini dell'esecuzione di test a scala di laboratorio, all'interno della gamma di prodotti presenti sul mercato, è stata selezionata una famiglia di prodotti che consente di valutare contestualmente una serie di meccanismi di interazione tra il contaminante ed il prodotto stesso. L'esecuzione delle prove di trattabilità in oggetto sarà pertanto realizzata in collaborazione con il laboratorio di ricerca RPI Inc. (Golden, Colorado), produttore dei reagenti selezionati.

Nella prima fase sarà utilizzato il reagente BOS100®, una tecnologia sotto il brevetto Trap&Treat®, sviluppata appositamente per la degradazione di solventi clorurati e basata su una combinazione di processi di adsorbimento su carbone attivo e riduzione chimica (abiotica) grazie al contenuto di ferro metallico.

Il prodotto risulta composto da carbone vergine granulare di elevata qualità, impregnato attraverso un processo di produzione ad alta temperatura con ferro metallico (al termine del processo manifatturiero il prodotto contiene approssimativamente il 6.5% in peso di ferro metallico).

Il prodotto è sostanzialmente insensibile alle condizioni geochimiche delle acque sotterranee (come ad esempio pH, potenziale di ossido-riduzione) e può essere utilizzato in una vasta gamma di situazioni. I prodotti finali delle reazioni di degradazione includono ferro disciolto, cloruro, etilene e metano.

Nella seconda fase della sperimentazione si procederà a testare il reagente CAT100, una evoluzione della tecnologia BOS100® che combina i fenomeni già citati di adsorbimento su carbone attivo e riduzione chimica (abiotica) con un trattamento di tipo biologico. Il trasferimento di elettroni, alla base dei processi di degradazione di contaminanti, è garantito dalla lenta degradazione di carboidrati e peptidi forniti dall'amido che è contenuto nel prodotto. Il prodotto contiene inoltre una miscela di microrganismi in grado di degradare l'amido in zuccheri a basso peso molecolare. Tali costituenti a basso peso molecolare sono quindi utilizzati da una seconda miscela di organismi in grado di degradare i solventi clorurati.

3.4.2. Vincoli e limitazioni

Vi sono 209 possibili congeneri di PCB che presentano diverse caratteristiche e grado di clorurazione. All'aumentare del grado di clorurazione aumenta ad esempio la solubilità in acqua; a titolo di esempio Aroclor 1242 si satura a 0,24 ppm mentre il 1260 è quasi insolubile saturandosi a 2,7 ppb; il composto progenitore (bifenile) ha una solubilità di circa 7 ppm.

In considerazione delle basse concentrazioni di saturazione attese in fase liquida la strumentazione utilizzata dovrà garantire adeguati limiti di rilevazione analitica.

Per quanto riguarda la possibilità di degradare biologicamente per via anaerobica i PCB, tale tipologia di intervento è ben supportato in letteratura; la capacità di biodegradazione risulta tuttavia specifica per congenere e generalmente più lenta per i bifenili alto clorurati. La sperimentazione dovrà pertanto verificare la possibilità di trattare con la tecnologia selezionata le matrici contaminate riscontrate nel caso di studio.

Nella fase di preparazione dei campioni di terreno contaminato in equilibrio con la fase liquida, si dovrà garantire un adeguato tempo di contatto (diversi giorni) e una buona miscelazione per consentire l'instaurarsi di tale equilibrio.

Per la verifica dei processi di degradazione abiotica e biologica si dovranno garantire livelli di concentrazione di contaminante in fase liquida tali da consentire la saturazione completa del carbone ed avere una sufficiente massa residua in fase disciolta. Questo per evitare di rimuovere tutta la contaminazione disciolta semplicemente attraverso processi di adsorbimento e consentire di verificare la presenza di sottoprodotti di degradazione del contaminante (specificatamente di cloruri) in concentrazioni rilevabili.

Qualora i campioni di terreno prelevati in sito non dovessero contenere una concentrazione di contaminante idonea all'ottenimento di adeguate concentrazioni disciolte in fase liquida, si dovrà ipotizzare una contaminazione artificiale del campione ("spike") con standard commerciali di PCB. La concentrazione minima di PCB richiesta nel campione di suolo da sottoporre ai test è pari a circa 200 mg/kg.

Poiché lo ione cloruro risulta tra i principali prodotti delle reazioni di degradazione, le acque utilizzate per l'esecuzione dei test non dovranno contenere concentrazioni elevate di cloruri al fine di non interferire con la valutazione dei processi. Per tale motivo l'utilizzo di acqua di falda nell'ambito dei test di trattabilità sarà valutata solamente a seguito dello screening analitico iniziale della matrice contaminata.

3.4.3. Obiettivi

I principali obiettivi delle prove di riduzione chimica e riduzione combinata chimico-biologica con i prodotti selezionati sono di seguito elencati:

- verifica del processo di adsorbimento dei PCB sul carbone attivo attraverso la valutazione delle isoterme di adsorbimento;
- valutazione dell'efficienza di degradazione dei PCB secondo meccanismi strettamente abiotici;
- valutazione dell'efficienza di biodegradazione dei PCB mediante verifica della presenza di biomarcatori sottoprodotti di degradazione.

Le prove consentiranno quindi di valutare l'applicabilità della tecnologia di risanamento, la tipologia di sostanza potenzialmente applicabile nel processo di risanamento, la presenza di fattori limitanti, i dosaggi ottimali e le cinetiche di degradazione.

3.4.4. Test di laboratorio

Dopo aver effettuato le analisi chimico-fisiche preliminari ed aver verificato la contaminazione di background riscontrata, si procederà ad inviare un campione di terreno da circa 5 kg al laboratorio incaricato per l'esecuzione delle prove di trattabilità di laboratorio.

La matrice suolo sarà preventivamente saturata con acqua per ottenere un set di campioni in bottiglie da 1 L con elevato contenuto in fase disciolta di PCB. I campioni dovranno garantire una concentrazione di contaminante in fase disciolta tale da evitare la rimozione della contaminazione per solo adsorbimento e consentire di verificare la presenza dei sottoprodotti di degradazione (soprattutto cloruri).

Al fine di ottenere adeguate concentrazioni in fase disciolta e superare le limitazioni indotte dalla bassa solubilità del contaminante si valuterà la possibilità di dissolvere standard noti di PCB in un solvente alcolico a basso peso molecolare (es. metanolo, etanolo) e contaminare artificialmente il campione (l'utilizzo del solvente alcolico consente in tal modo di aumentare la solubilità dei PCB). A questo punto si potrà procedere con l'esecuzione dei test veri e propri.

Nella fase di preparazione i campioni saranno mantenuti in agitazione per un minimo di 3-5 giorni, per consentire l'instaurarsi delle condizioni di saturazione.

3.4.4.1. Verifica isoterme adsorbimento

Per la verifica del processo di adsorbimento del contaminante di interesse si procederà alla valutazione delle isoterme di adsorbimento sul carbone attivo ossia delle relazioni empiriche che legano la quantità di specie adsorbita per unità di massa di solido adsorbente alla concentrazione della specie in soluzione, ad una assegnata temperatura.

Per la valutazione delle curve isoterme si procederà ad effettuare i test di adsorbimento con standard disponibili in commercio (se possibile dovranno essere testati il bifenile in quanto composto progenitore e due diversi congeneri di PCB con diverso livello di clorurazione).

Le bottiglie contenenti le soluzioni dei diversi standard saranno inizialmente addizionate con una quantità predefinita di carbone granulare della tipologia utilizzata nel BOS100 (indicativamente 50 mg). Per la valutazione del processo di adsorbimento si procederà quindi ad aggiungere dosi successive di PCB fino a raggiungere un carico di massa inquinante in un intervallo compreso tra 10 e 50 mg.

La determinazione delle curve isoterme consentirà di valutare la variazione della capacità adsorbente rispetto alla concentrazione di soluto nella soluzione da trattare e definire il dosaggio ottimale di carbone per i successivi test di trattamento e per eventuali prove in sito in base alle concentrazioni di PCB specifiche del sito.

3.4.4.2. Verifica processo di degradazione abiotica

Per la valutazione dei test di degradazione abiotica saranno preparati set di cinque bottiglie con BOS100 e dosaggio di PCB compreso tra 10 e 50 mg per ciascuno standard selezionato (o per soluzioni preparate a partire da campioni sito specifici).

Le diverse bottiglie saranno campionate a distanza indicativamente di un giorno, una settimana, due settimane, quattro settimane e due mesi. La fase acquosa sarà analizzata per la determinazione dei cloruri quale principale indicatore del processo di degradazione abiotica.

Sulla base delle indicazioni raccolte nel corso delle prove in merito alla cinetica di reazione potranno essere eventualmente rivisti la frequenza di campionamento e la durata complessiva del test.

3.4.4.3. Verifica processo di degradazione biologica

Similmente a quanto effettuato per le prove con BOS100, per il test di degradazione combinata abiotica e biologica saranno predisposti set di cinque bottiglie addizionate con CAT100 e carico inquinante compreso tra 10 e 50 mg per ciascuno standard selezionato.

I tempi di reazione applicati saranno paragonabili a quelli utilizzati per le prove con BOS100. I campioni di acqua saranno sottoposti ad analisi per la determinazione di anioni (cloruri) e dei prodotti indicatori di biodegradazione quali gas leggeri (etilene e metano) e composti volatili (VOC).

Saranno inoltre prelevati alcuni campioni di carbone da sottoporre ad estrazione con solvente ed analisi per la ricerca dei contaminanti (PCB) e di specifici sottoprodotti di degradazione da determinare mediante analisi in GC-MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry) e GC-ECD (Gas Chromatography – Electron Capture Detector). Le analisi chimiche in oggetto saranno realizzate direttamente a cura del laboratorio RPI Inc. sopra menzionato.

Ulteriori linee di evidenza a sostegno dell'efficacia della biodegradazione del contaminante potranno essere fornite dallo studio della variazione nella distribuzione dei congeneri. La capacità di biodegradazione risulta infatti differente per i diversi congeneri; il rapporto di distribuzione dei congeneri si modificherà quindi con l'avanzamento del processo di dechlorurazione.

Le tempistiche complessive per la preparazione e l'esecuzione delle prove di trattabilità con BOS/CAT100 sono stimate in circa 120 giorni di calendario.

Al termine della sperimentazione sarà predisposta una relazione conclusiva con la descrizione dettagliata delle prove eseguite e i relativi risultati ottenuti.