

A. Careghini, S. Saponaro,  
L. Bonomo - Politecnico di  
Milano, Dipartimento  
Ingegneria Idraulica,  
Ambientale, Infrastrutture  
viarie, Rilevamento - Sezione  
Ambientale.

Per "sedimenti" si intendono tutti i materiali solidi che si depositano sul fondo di un generico corpo idrico. Le acque superficiali ricevono apporti puntuali e diffusi, originati dal dilavamento di suoli in ambito urbano e agricolo, nonché da attività urbane e industriali. Molti di questi apporti contengono sostanze pericolose, che possono persistere nell'ambiente per lunghi periodi (in particolare nei corpi idrici a debole ricambio); nella maggior parte dei casi, si riscontrano sia metalli pesanti sia composti organici in concentrazioni significative [1]. Nell'ultimo decennio, la problematica dei sedimenti contaminati ha assunto una rilevanza sempre maggiore sia nel quadro internazionale sia nazionale. In Italia, l'identificazione e la perimetrazione dei siti di interesse nazionale (Legge 9 dicembre 1998, n. 426) ha portato a identificare 34 aree a mare molto vaste che necessitano di interventi (36 km<sup>2</sup> a Porto Marghera [2], 40 km<sup>2</sup> a Taranto [3] ecc.). Il DM 367/03, con tabella 2 in allegato A, fornisce valori limite di concentrazione per sostanze pericolose in sedi-

menti marino-costieri, lagunari e di stagni costieri; tali valori sono molto restrittivi e difficilmente trovano applicazione in siti di grosse dimensioni. Nei siti di interesse nazionale vengono spesso adottate le concentrazioni soglia di contaminazione per suoli a uso verde e residenziale di cui alla tabella 1 di allegato 3 della parte V del DLgs. 152/06, eventualmente ridotte per opportuni fattori correttivi; più spesso si fa ricorso a protocolli d'intesa tra le parti, con concentrazioni di riferimento sito-specifiche (come ad esempio per la laguna Veneta, con il documento dell'8 aprile 1993).

Il risanamento dei sedimenti contaminati può essere affrontato con diverse modalità, anche in relazione al contesto specifico; le principali alternative a oggi identificate sono essenzialmente mutate dalle tecniche di decontaminazione dei terreni. In molti casi, è necessaria l'asportazione del materiale per garantire la navigabilità, in altri non è tecnicamente percorribile un trattamento *in situ*, risultando quindi necessario orientarsi verso tecniche *ex situ*. I sedimenti possie-

dono tuttavia caratteristiche peculiari (elevato contenuto di sostanza organica, granulometria fine, presenza di molteplici gruppi di inquinanti con differenti caratteristiche di trattabilità ecc.), che possono complicare l'esecuzione o ridurre l'efficienza dei trattamenti usati per i terreni [4].

I sedimenti trattati sono stati fino a oggi per larga parte smaltiti in siti di stoccaggio in superficie o ricollocati nel corpo idrico di origine (previa autorizzazione dell'autorità competente) con interventi di confinamento. Riprendendo le posizioni espresse dall'Unione Europea, il DLgs. 152/06 (art. 109 comma 2) consente ora l'immersione in mare di materiali di scavo di fondali marini e salmastri solo in caso di impossibilità tecnica o economica del loro utilizzo. La Finanziaria 2007 (Legge 27 dicembre 2006, n° 296), nell'art. 996, consente il riutilizzo del materiale dragato e sottoposto a bonifica per il riempimento di casse in colmata, vasche di raccolta o altre strutture di contenimento poste in ambito costiero. Ai fini del riutilizzo, il

## SOLIDIFICAZIONE E STABILIZZAZIONE DI SEDIMENTI

Per garantire la navigabilità di canali e porti, ogni anno si portano in superficie elevate quantità di sedimenti contaminati da composti organici e metalli pesanti. Il trattamento di solidificazione/stabilizzazione, eventualmente integrato a tecnologie di risanamento, consente in molti casi il riutilizzo dei materiali. Il presente articolo è focalizzato sull'uso di cemento Portland quale legante e sui fattori che influenzano le prestazioni del materiale ottenuto, con alcuni esempi di applicazione.

*Dredging is required to allow navigation of harbors and waterways, resulting in huge volumes of sediments contaminated by organic and inorganic pollutants to be managed. In many cases, solidification/stabilization, combined with other remediation technologies, allow the reuse of the treated materials. This paper is focalized on the use of Portland cement as binder, and factors affecting the product performance. Some full scale examples are reported.*

materiale trattato deve esibire caratteristiche che da un lato lo rendano soddisfacente per gli scopi previsti sotto il profilo fisico-meccanico, dall'altro assicurino che l'eventuale contaminazione residua non venga rilasciata nel tempo. In caso di inquinanti inorganici, i trattamenti di solidificazione/stabilizzazione (S/S) sembrano, sotto questo profilo, particolarmente indicati; Scanferla et al. [5], per esempio, riportano di un materiale granulato a base cementizia, ottenuto da terreno contaminato da metalli pesanti, caratterizzato da elevate proprietà meccaniche e resistenza alla lisciviazione. In presenza di contestuale contaminazione organica e inorganica, tuttavia, S/S mostrano scarsa efficacia verso i composti organici, che devono quindi essere rimossi fino ai limiti richiesti con altre tecnologie di trattamento; tra l'altro la loro presenza può compromettere la solidificazione e la stabilità del prodotto finale.

I trattamenti di S/S possono essere realizzati sia *in situ* sia *ex situ*. Molto utilizzati per i rifiuti solidi, S/S sono stati spesso

impiegati anche per i terreni contaminati; la Figura 1 evidenzia come, nel periodo 1982-2002, il 24% (18% *ex situ*, 6% *in situ*) dei casi nell'ambito del Usa Superfund Remedial Action sia stato affrontato ricorrendo a tali sistemi [6].

#### Solidificazione e stabilizzazione

Il trattamento di S/S ha lo scopo di fissare chimicamente e/o isolare fisicamente gli inquinanti. Il processo avviene in due fasi:

- stabilizzazione, mirata a indurre cambiamenti chimici tali da ridurre la mobilità e/o tossicità dei contaminanti [7];

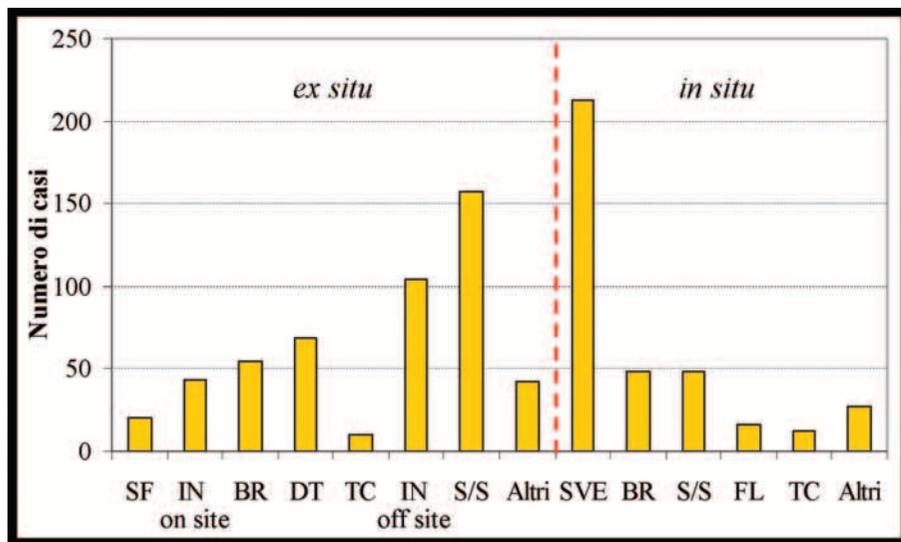
- solidificazione, durante la quale il materiale viene incapsulato in un solido di maggiore integrità strutturale (blocco monolitico, granulato ecc.), non necessariamente mediante reazioni chimiche. In genere si ricorre ad agenti stabilizzanti e/o solidificanti (leganti) inorganici, in forma liquida o di sospensione, i più diffusi dei quali sono il cemento, il silicato di sodio, la pozzolana e la calce; assai più raro il ricorso a leganti organici

(bitume, polietilene, formaldeide, composti microincapsulanti ecc.) [8].

#### Cemento Portland composizione e reazioni di idratazione

Secondo la norma Uni EN 197-1 [9], il cemento è un "materiale inorganico finemente macinato che, quando mescolato con acqua, forma una pasta che raprende e indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che, una volta indurita, mantiene la sua resistenza e stabilità anche sott'acqua". Esistono 5 principali tipi di cementi comuni (Cem): Cem I (cemento Portland ordinario, Opc), costituito da almeno il 95% di cemento Portland (CP) e l'eventuale rimanente da costituenti secondari (loppa, materiali pozzolanici, ceneri volanti ecc.); Cem II (cemento Portland composito), costituito da CP e ridotte quantità di loppa o calcare (6-35%) o materiali pozzolanici (6-35%, in funzione del tipo); Cem III (cemento d'altoforno), con contenuto di loppa dal 36% al 95%; Cem IV (cemento pozzolanico), con materiale pozzolanico dal

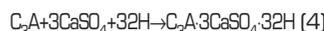
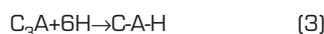




*Figura - Tecnologie impiegate, nel periodo 1982-2002, nell'ambito del Usa Superfund Remedial Action (SF = separazione fisica; IN = incenerimento; BR = biorisanamento; DT = desorbimento termico; TC = trattamenti chimici; S/S = solidificazione/stabilizzazione; Sve = estrazione di vapori; FL = flushing) [6].*

11% al 55% (in funzione del tipo); Cem V (cemento composito), ottenuto con aggiunta a CP di loppa (18-50%) e pozzolana (18-50%). Il CP viene fabbricato mediante cottura (a 1.450°C circa) di una miscela di materie prime (farina cruda, melma), contenenti CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e modeste quantità di altri materiali quali fonte di silicati idrati di alluminio (ad esempio argilla) e CaCO<sub>3</sub> (solitamente calcare) [9]. Il materiale in uscita dal forno di cottura viene chiamato "clinker". Nella chimica del cemento, è uso indicare i principali ossidi con lettere: CaO = C, SiO<sub>2</sub> = S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = A, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = F; con tale simbologia, l'abbondanza dei vari componenti del clinker anidro di OpC è indicata in Tabella; includendo anche i costituenti minori, si ha: C 61-67%, S 17-24%, A 3-8%, F 1-6%, SO<sub>3</sub> 1-3%, MgO 0,1-4% (questi ultimi due sono impurezze dannose), Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 0,3-1,2% (responsabili dell'alcalinità della soluzione dei pori) [10]. Il clinker viene quindi finemente macinato, così che oltre il 90% in peso abbia granulometria inferiore a 63 mm, e miscelato con 2-5% di gesso biidrato (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), dando origine al cemento. Mescolando acqua e cemento si ottiene la "pasta cementizia", che subisce nel tempo processi di idratazione, con formazione di prodotti a solubilità molto bassa. Le principali reazioni (non bilanciate stechiometricamente) del

CP sono:



dove:

H indica H<sub>2</sub>O;

C-S-H indica 3CaO·2SiO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (silicato di calcio idrato), spesso chiamato "C-S-H gel" per la sua struttura disomogenea, disordinata e a elevata idratazione [8]; CH indica Ca(OH)<sub>2</sub>, idrossido di calcio o "portlandite", prodotto in percentuali ponderali del 20-25%;

C-A-H indica 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (alluminato di calcio idrato); C<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·32H è l'ettringite. Reazioni di idratazione analoghe a (3) e (4) possono essere scritte per C<sub>4</sub>AF.

L'idratazione di C<sub>3</sub>A sarebbe molto veloce, ma viene rallentata dal gesso aggiunto al clinker [10]; essa è responsabile del processo di presa. Le reazioni di C<sub>3</sub>S e C<sub>3</sub>A si arrestano praticamente in 28 giorni dall'introduzione dell'acqua, mentre tra 28 giorni e 6 mesi si registra ancora una sensibile attività di C<sub>2</sub>S e C<sub>4</sub>AF.

**Influenze sulla qualità del materiale finale**

Le prestazioni fisico-meccaniche e ambientali del materiale sotto-

posto a S/S dipendono in maniera essenziale dalla sua porosità, bassi valori della quale aumentano la resistenza meccanica e diminuiscono la permeabilità all'acqua e quindi la lisciviabilità. I fattori che influiscono maggiormente sulla porosità sono il rapporto acqua/cemento (a/c, da intendersi come litri di acqua aggiunti per idratare un chilogrammo di cemento) e il grado di idratazione; in particolare, al diminuire del rapporto a/c e al crescere del grado di idratazione si ha una riduzione contestuale sia della porosità totale sia delle dimensioni medie dei pori. Altri fattori, meno influenti rispetto ai precedenti, sono il tipo di cemento utilizzato nonché tipologia e quantità di eventuali additivi (fluidificanti, acceleranti, ritardanti, plastificanti ecc.) [10]. Il rapporto a/c minimo, corrispondente all'acqua stechiometrica delle reazioni di idratazione del precedente paragrafo, è pari a 0,28; tale rapporto, tuttavia, non consentirebbe la completa idratazione del cemento. Nel campo dell'edilizia, per i calcestruzzi ad alte prestazioni si utilizzano rapporti a/c di 0,3-0,35, ricorrendo ad additivi superfluidificanti. Più tipicamente il rapporto a/c varia tra 0,45 e 0,65. Il grado di idratazione è correlato al tempo di "stagionatura" (o "maturazione"), la fase dopo l'aggiunta dell'acqua al cemento, nonché alle umidità e temperatura alle quali essa avviene. La stagionatura deve essere protratta finché le porosità risultino non interconnesse; in genere, quattro settimane sono sufficienti [10]. L'umidità ottimale corrisponde a quella di aria satura o quasi satura di acqua, mentre la temperatura ottimale è di 20 ± 1°C [11].

**Fenomeni di degrado**

L'azione dell'ambiente sui materiali ottenuti da un trattamento di S/S può determinare un progressivo degrado degli stessi, con un incremento della lisciviabilità dei composti intrappolati e/o un'alterazione delle proprietà fisico-meccaniche. I principali fenomeni sono descritti nel seguito. Per "carbonatazione" si

*Tabella - Principali componenti del clinker del cemento Portland.*

Nome	Formula	Formula in ossidi	Formula sintetica *	Abbondanza [% p/p]
Silicato tricalcico	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	3CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	50-70
Silicato bicalcico	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	15-30
Alluminato tricalcico	Ca <sub>3</sub> AlO <sub>6</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	5-10
Ferri-alluminato tetracalcico	Ca <sub>4</sub> [(Al,Fe)O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	5-15

\*C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

intendono le reazioni tra la CO<sub>2</sub> atmosferica e i componenti alcalini (NaOH, KOH) presenti nella soluzione dei pori e nella matrice cementizia (in forma di CH e di ordinario [8]. C-S-H), che portano alla formazione di CaCO<sub>3</sub>. La carbonatazione abbassa il pH della soluzione nei pori, altamente alcalino, a valori prossimi alla neutralità, con il conseguente incremento della solubilità di alcuni metalli pesanti. Il processo è fortemente influenzato dall'umidità del materiale, ma concorrono anche la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera e la temperatura [8]. Nell'"attacco solfatico", si ha la reazione dei solfati con CH e con i silicati di calcio del C-S-H gel. Nel primo caso, si ha la formazione di gesso, che reagendo a sua volta con gli alluminati, produce ettringite; nel secondo caso, in presenza di elevata umidità e a temperature minori di 15°C, si ha la formazione di thaumasite (CaCO<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·CaSiO<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O). Questi composti tendono a espandersi e a generare rigonfiamenti, con conseguente fessurazione e disgregazione del materiale [12]. Lo stesso problema si può verificare per "reazioni alcali-aggregati", per le quali gli ioni Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> nella soluzione dei pori possono reagire con elementi reattivi eventualmente presenti nei materiali da trattare (per esempio silice amorfa o carbonati). Su tali reazioni influiscono molto il contenuto di alcali del cemento, l'umidità relativa dell'ambiente e la temperatura [12]. Altri fenomeni di degrado sono imputabili ai cicli gelo-disgelo dell'acqua nei pori (causano fessure e distacco di materiale), all'abrasione e all'erosione per eventuale contatto con solidi o liquidi in movimento, al dilavamento con acque pure (sciogliono i composti a base di calcio), all'attacco di soluzioni acide (aggreddiscono i componenti alcalini della pasta cemen-

tizia) e all'acqua di mare (avengono reazioni chimiche con i sali in essa disciolti, nonché rigonfiamento causato dalla cristallizzazione dei sali).

#### **Meccanismi di fissazione e di lisciviazione dei metalli**

La descrizione puntuale delle interazioni tra cemento e metalli contenuti nei materiali da trattare è assai difficile. I principali meccanismi responsabili della loro immobilizzazione sono l'adsorbimento, la precipitazione e l'incorporazione nel reticolo cristallino [8]. La lisciviazione in acqua è dovuta a processi di tipo fisico (advezione, diffusione, erosione) e chimico (solubilizzazione); la predominanza di uno rispetto agli altri è legato anche alla dimensione del materiale trattato (nei monoliti, ad esempio, il rilascio è controllato dalla diffusione, mentre per i materiali granulari prevale l'erosione). I fattori che influenzano maggiormente il rilascio sono pH, redox, temperatura, composizione e forza ionica della fase acquosa, capacità tampone del materiale e contenuto totale di metallo nel materiale stesso [13].

#### **Applicazioni**

La maggior parte dei trattamenti di S/S dei sedimenti utilizzano CP come legante (in genere Opc); in letteratura è possibile trovare alcuni studi sulle proprietà dei materiali ottenuti e sul riutilizzo. Wareham & Mackechnie [14] hanno testato la fattibilità di un sistema di solidificazione applicato a sedimenti marini portuali moderatamente contaminati da metalli pesanti, usando vari tipi di leganti (CP, calce, silice amorfa e diatomite); con tutti i leganti utilizzati, il trattamento dà soddisfacenti resistenze a compressione a 28

giorni, anche se la solidità del prodotto dipende molto dalla composizione mineralogica dei sedimenti (soprattutto dal tipo di argilla contenuta); i risultati migliori sono stati ottenuti con l'utilizzo di CP (10% in peso rispetto al secco). Nel lavoro, non è stato affrontato l'aspetto relativo alla lisciviabilità dei contaminanti dal materiale trattato. Per garantire la navigabilità dei porti e canali degli stati di New York e New Jersey (Usa), ogni anno devono essere dragati circa 4 milioni di metri cubi di sedimenti, il 70-80% dei quali con livelli di contaminazione tali da vietarne l'immersione in oceano [15]; sono in studio varie alternative di risanamento orientate al recupero dei materiali. Metcalf & Eddy hanno sperimentato un sistema basato su tre fasi (pre-trattamento, estrazione di composti organici, S/S), diversamente combinabili a seconda del materiale in ingresso e dell'uso del prodotto finale; i test di resistenza a compressione hanno evidenziato le migliori prestazioni per S/S con 30% di CP; i test di lisciviazione hanno messo in rilievo scarsi rilasci [16]. Risultati analoghi sono stati ottenuti da Channell & Averett, con sola S/S [17]. Il riutilizzo del materiale è avvenuto sia a Port Newark, come riempimento strutturale per la costruzione di edifici a uso commerciale, sia a Seaboard, per la copertura di 65 ettari di terreno su cui è stato realizzato un impianto di gassificazione del carbone. È inoltre in corso un progetto per il trattamento di 2,3 milioni di metri cubi di sedimenti, da utilizzare come materiale di riempimento nella realizzazione di un nuovo campo di golf presso Bayonne [18].



**GRUPPO  
IL TRUCIOLO**

www.iltruciolo.it  
e-mail: truciolo@iltruciolo.it



# RACCOLTA RECUPERO RESIDUI LEGNOSI



**Sede legale:** Via Tre Venezie, 22 - 22066 Mariano C. se (CO)

**Sede operativa:** Via Ferrara, 1 - 20036 Meda (MI)

Tel. 0362.343010 r.o. - Fax 0362.341328

readerservice.it n.07538

## BIBLIOGRAFIA

- [1] US Epa, Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites, Epa-540-R-05-012, 2005.
- [2] Repubblica Italiana, Perimetrazione del sito di interesse nazionale di Venezia, Decreto 23 febbraio 2000, *Gazzetta Ufficiale* 3 marzo 2000 n° 52.
- [3] Repubblica Italiana, Perimetrazione del sito di interesse nazionale di Taranto, Decreto 10 gennaio 2000, *Gazzetta Ufficiale* 24 febbraio 2000 n° 45.
- [4] Ccms, "Contaminated Sediments in Ports and Waterways: Cleanup Strategies and Technologies", Committee on Contaminated Marine Sediments, Marine Board, Commission on Engineering and Technology Systems, National Research Council, National Academy Press, DC, 1997.
- [5] P. Scanferla, I. Bazzanella et al., "Monitoring results of a full scale application of an innovative S/S remediation process", *Atti di Ecomondo, Rimini (I)*, 2006, 2, 245.
- [6] US Epa, "Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Eleventh Edition)", Epa-542-R-03-009, 2004.
- [7] B. Batchelor, "Overview of waste stabilization with cement", *Waste Management* 2006, 26, 689.
- [8] P. Berbenni, C. Di Toro, "Stabilizzazione e Solidificazione", in "Bonifica di siti contaminati", McGraw-Hill, Milano, 2005.
- [9] Uni EN 197-1 (2001) "Cemento - Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni".
- [10] L. Bertolini "Materiali da costruzione. Volume I - Struttura, proprietà e tecnologie di produzione", Città Studi Edizioni, Milano, 2006.
- [11] Uni EN 196-1, "Metodi di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche", 2005.
- [12] L. Bertolini, "Materiali da costruzione. Volume II - Degradazione, prevenzione, diagnosi, restauro", Città Studi Edizioni, Milano, 2006.
- [13] H.A. van der Sloot, J.J. Dijkstra, (2004) "Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: a Material Based or Release Based Approach? Identical leaching mechanisms for different materials", Ecn-C-04-060, 2004.
- [14] D.G. Wareham, J.R. Mackechnie, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2006, 18, 311.
- [15] E.A. Stern, K.R. Donato et al., "Integrated Sediment Decontamination for the New York/New Jersey Harbour", Proc. National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments, Cincinnati (OH), EPA/625/R-98/001, 1997.
- [16] Mtcalf & Eddy, "Report on Pilot Plant Study for Integrated Sediment Decontamination System", Somerville (NJ), 1997.
- [17] M.G. Channell, D.E. Averett, "An evaluation of Solidification/Stabilization for Treatment of New York/New Jersey Harbour Sediments", Usace EL-97-10, 1997.
- [18] C.M. Wilk, "Applying Solidification/Stabilization Treatment to Brownfield Projects", Portland Cement Association, RP418, 2004.