Solidificazione/stabilizzazione ex situ: un processo di trattamento del suolo contaminato da metalli pesanti

Isidoro Silenzio

La contaminazione dei suoli dovuta ai metalli pesanti rende sempre più spesso necessario intervenire mediante azioni di messa in sicurezza e bonifica per salvaguardare la salute dell’uomo e dell’ambiente naturale. Nella pratica esistono numerose tecniche e tecnologie di bonifica, ognuna con finalità e limiti differenti. La letteratura scientifica mostra come i trattamenti di solidificazione/stabilizzazione (S/S) ex situ presentino buone prestazioni in termini di costi/benefici e questo fa si che risultino un buon investimento per l’operatore che deve commissionare un intervento di risanamento ambientale. Il caso studio preso in esame si concentra su una tecnologia ex situ, che prevede il trattamento di un suolo contaminato da metalli pesanti e acque reflue,  mediante un legante chimico di nuova generazione chiamato SPC (un superfosfato e ossido di calcio a base idrossiapatite).

# Il processo di solidificazione/stabilizzazione: materiali, tecnologie e normativa di riferimento

Il trattamento di solidificazione/stabilizzazione, indicato spesso con la sigla S/S, è un trattamento chimico-fisico finalizzato all’inertizzazione dei contaminanti all’interno del suolo 1. Tale obiettivo viene raggiunto mediante l’utilizzo di agenti leganti che conferiscono una struttura cristallina e compatta alla matrice di suolo trattata 2,3. La solidificazione garantisce una stabilità dal punto di vista fisico e dimensionale, confinando i contaminanti nella massa trattata e riducendone la permeabilità, al fine di evitare la lisciviazione da parte delle acque meteoriche 4; la stabilizzazione, invece, effettua un’immobilizzazione di tipo chimico riducendo la solubilità dei contaminanti e la loro tossicità e mobilità all’interno del terreno e promuovendo la formazione di legami chimici tra contaminanti e reagenti adoperati 4,3. L’applicazione di questa tipologia di trattamenti può avvenire sia in presenza di suoli contaminati da inquinanti inorganici, come sali e metalli pesanti, sia in presenza di suoli contaminati da inquinanti organici 5,6.

Gli agenti leganti adottati possono essere di natura inorganica quali, cemento, calce, argilla, pozzolana, loppa d’altoforno, polverino da carbone e fumo di silice e di natura organica quali, asfalto, bitume, resine termoplastiche e termoindurenti. I leganti più adoperati e menzionati nella letteratura scientifica risultano il cemento Portland (OPC) e la calce (CaO o Ca(OH)2)7. I vantaggi nell’uso di questi leganti sono dovuti ad un basso costo economico, una facile ed ampia applicabilità ed una buona lavorabilità del materiale; tuttavia, soprattutto l’uso del cemento rende più vulnerabile la durabilità della miscela a causa di fenomeni di degradazione dovuti alla probabile presenza di sostanze aggressive e piogge acide 8,9; inoltre la loro produzione è poco sostenibile, in quanto comporta un incremento delle emissioni di CO2 in atmosfera ed un elevato consumo di energia 10, nonché un incremento del pH (> 11) creando condizioni favorevoli alla formazione di prodotti solubili per alcuni metalli pesanti come Piombo (Pb), Zinco (Zn) e Rame (Cu), impedendone l’immobilizzazione 11,9. Per tale motivo, spesso, vengono utilizzati materiali alternativi quali, la loppa d’altoforno, il polverino da carbone e il fumo di silice, limitando costi e consumi di energia 12. Per la difficile accessibilità e reperibilità di questi ultimi materiali in alcuni paesi, spesso, l’argilla caolinite risulta un’ulteriore alternativa valida, grazie alle buone proprietà pozzolaniche 13.

Le tecnologie di trattamento si distinguono in S/S *in situ* ed S/S *ex situ*. Il processo *in situ* prevede l’iniezione degli agenti stabilizzanti direttamente nel sottosuolo senza l’escavazione del terreno, utilizzando sistemi a trivellazione o ad iniezione 14. Infatti, i processi in situ presentano numerosi vantaggi come l’utilizzo di attrezzature versatili per la miscelazione del suolo, un costo complessivo minore per l’assenza dello scavo e dello smaltimento in discarica, riduzione delle emissioni odorigene, minore esposizione alla contaminazione per gli operai e la possibilità di un riutilizzo del suolo quasi immediato 15,16,6. Di contro, però, comportano una maggiore lentezza rispetto a quelli ex situ e maggiori difficoltà di monitoraggio a causa del fatto che i contaminanti rimangono all’interno del sottosuolo e si ha un minor controllo sull’efficacia del trattamento, in quanto le variabili in gioco (es. condizioni meteoclimatiche) sono molteplici, generando così un maggiore rischio di contaminazione per i ricettori ambientali, quali piante, animali, corsi d’acqua, uomo 6. Altri limiti riguardano l’eccesso di umidità del terreno, disomogeneità del suolo, presenza di detriti e contaminazione profonda 17. Le lacune mostrate dai processi *in situ*vengono colmate da quelli *ex situ*i quali, però, prevedono l’escavazione del terreno contaminato (Fig. ???): infatti, uno dei maggiori limiti è legato proprio ad una maggiore spesa economica per la rimozione, il trasporto, lo stoccaggio e il riposizionamento del materiale contaminato; tale materiale solitamente viene trattato  in impianti dedicati (off site)    ed eventualmente smaltito in discarica  16, oppure può essere trattato direttamente sul posto, nei pressi dell’area contaminata (on site).



Fase di escavazione del terreno per un processo ex situ

Come controllo sull’efficienza di trattamento del processo di S/S è necessario effettuare test di lisciviazione e test per la determinazione delle caratteristiche meccaniche in modo da definire dei parametri di accettabilità per il riutilizzo della massa trattata 6.

La bonifica dei siti contaminati entra all’interno della normativa nazionale in maniera decisiva con il D.lgs. 152/2006 (Testo Unico Ambientale) che disciplina la materia al titolo V della parte IV, abrogando il D.M. 471/1999, ovvero il regolamento attuativo del D.lgs. 22/1997 (“Decreto Ronchi”). Il decreto disciplina gli interventi di bonifica e ripristino ambientale e definisce le procedure e i criteri per eseguire le operazioni necessarie all’eliminazione delle sorgenti di inquinamento e la riduzione delle concentrazioni di sostanze inquinanti. Le varie disposizioni non si applicano “*all’abbandono di rifiuti”,*che comunque è disciplinato dalla parte quarta del decreto, fino a che questi non causano un superamento dei valori di attenzione 18. All’interno dei vari articoli vengono introdotti i nuovi concetti di “Concentrazione Soglia di Contaminazione” (CSC) e “Concentrazione Soglia di Rischio” (CSR); si predispone un *Piano di caratterizzazione* al seguito del quale, se approvato, viene effettuata l’*analisi di rischio sito-specifica,*utile a determinare i potenziali rischi per l’uomo e per l’ambiente. 18

# Trattamento ex situ di un suolo contaminato

Il sito in esame è ubicato nelle vicinanze di una fonderia di Pb-Zn . Nel suolo sono state rilevate elevate concentrazioni di metalli pesanti, ovvero piombo (Pb), zinco (Zn) e cadmio (Cd) a causa di un errato smaltimento di rifiuti liquidi e solidi degli ultimi 20 anni. Inoltre, l’afflusso di acque reflue domestiche dalla città ha prodotto un accumulo di sostanza organica nel sito in esame. Per questo motivo, tenendo conto del buon rapporto costo-efficacia delle tecniche di trattamento S/S ex situ, si è optato per tale processo di trattamento del terreno contaminato, on site. È stata analizzata un’area di 35 m2, nella quale risultano due strati contaminati: il primo, costituito da argilla limosa, che raggiunge la profondità di 1,5 m dal piano campagna, il secondo, invece, costituito da argilla sabbiosa, è compreso tra 1,5 m e 3 m di profondità dal piano campagna. Al di sotto di essi è presente una formazione di arenaria non interessata dalla contaminazione. Il livello delle acque sotterranee varia tra 1,22 e 1,28 m di profondità. Il valore del pH del suolo si mantiene vicino alla neutralità. Nella Fig. ??? si riportano i valori relativi alle caratteristiche principali del terreno come profondità, pH, contenuto d’acqua naturale (wn), contenuto di sale solubile (ws) e le quantità di sostanze contaminanti inorganiche (Pb, Zn e Cd) e organiche (Om).



Tabella relativa alle caratteristiche del terreno contaminato (estratta da 9)

 Il legante utilizzato per il processo di S/S ex situ è una nuova sostanza sviluppata dagli stessi autori del trattamento chiamata SPC, un superfosfato e ossido di calcio a base di idrossiapatite la cui formula chimica è la seguente Ca 10 (PO 4 )6 (OH)2 , HA. L’idrossiapatite è un minerale presente in natura che ha ottime capacità di adsorbimento per vari inquinanti organici. La miscela di legante è stata preparata unendo polveri di superfosfato e ossido di calcio in proporzione 3:1, ottenendo un contenuto legante dell’8% in peso.

## Procedura di trattamento ex situ e test effettuati

La procedura di trattamento consta di due fasi: pretrattamento del suolo e trattamento vero e proprio ex situ. Con il pretrattamento del suolo il terreno viene scavato e accumulato nei pressi dell’area sperimentale, sempre all’interno del sito contaminato. Tale terreno verrà poi ricollocato dopo il trattamento. Il terreno viene frantumato e setacciato e un campione di questo sottoposto ad una prova Proctor per ottenere la curva di compattazione del terreno: infatti, facendo variare la percentuale di acqua all’interno del campione si è ottenuto che il massimo valore della densità del terreno stabilizzato con SPC all’8% in peso è pari a 1,67 g/cm3 a cui corrisponde un contenuto di acqua ottimale del 18%. Quindi il terreno contaminato è stato fatto asciugare all’aria fino al raggiungimento di questo valore ottimale di umidità.

Il trattamento con SPC è cominciato successivamente a questa fase miscelando il terreno con il legante SPC mediante un escavatore e un secchio screener frantoio per garantire che la miscelazione fosse omogenea. Di seguito è stato prelevato un campione di terreno omogeneo e stabilizzato ed è stato disteso con uno spessore di 40 cm sul suolo, mediante un bulldozer. Ciò ha consentito di effettuare una serie di test pilota per determinare lo spessore dello strato compattato (in questo caso 30 cm) mediante un rullo vibrante, nonché il numero di passaggi minimo (in questo caso 6) per ottenere tale spessore. Questo stesso processo è stato ripetuto nella fossa scavata fino a costruire nove strati sovrapposti di terreno stabilizzato e compattato, il quale è stato opportunamente coperto con fogli di plastica impermeabili prima di eseguire i vari test.

I test effettuati si articolano in una serie di prove sul campo e di laboratorio, grazie al prelievo di campioni in situ, utili a comprendere l’esito e l’efficacia del trattamento:

·         Misura della conducibilità elettrica (CE)

·         Test di lisciviazione dei metalli pesanti

·         Test di lisciviazione della sostanza organica (misura del COD)

·         Prova SPT (penetrometro a cono dinamico)

·         Test di capacità di neutralizzazione dell’acido (ANC)

·         Test sulla speciazione dei metalli pesanti (SEP)

·         Test di diffrazione a raggi X (XRD)

L’intera prova è durata 256 giorni. Tali test sono stati eseguiti prima del trattamento, al giorno 33 di maturazione della miscela di leganti e al giorno 256 di maturazione (giorno finale della prova).

## Risultati dei test

Durante tutto l’arco di tempo della prova sono stati misurati i valori di temperatura e umidità, che comunque influiscono sull’indurimento della miscela. In particolare, i valori medi di temperatura sono variati da -7 a 25°C, mentre il valore medio dell’umidità si è attestato intorno al 59%.

La misura della conducibilità elettrica è stata utilizzata per valutare il contenuto di sali solubili nel suolo. Dai risultati ottenuti si evince una notevole riduzione della conducibilità e quindi di sali solubili per il suolo trattato rispetto a quello prima del trattamento. Infatti, si passa da valori di 0,20-0,27 mS/mm a valori di 0,08-0,2 mS/mm.

Sono state eseguite due tipologie di test di lisciviazione: il test TCLP, normalmente eseguito per valutare le prestazioni del trattamento S/S e una procedura cinese detta HJT. Da entrambi i test si evince che anche per la lisciviazione dei metalli pesanti tale tecnica è risulta efficace in quanto i valori della concentrazione dei metalli (Pb, Zn e Cd) per i terreni trattati si attestano al di sotto dei valori limite che risultano differenti tra i due i test, in quanto fanno riferimento a due standard normativi nazionali differenti. Per il test TCLP i valori limite sono: 5 mg/l per il Pb, 100 mg/l per lo Zn e 1 mg/l per il Cd. Per il test HJT i valori limite sono: 0,1 mg/l per il Pb, 2mg/l per lo Zn e 0,01 mg/l per il Cd.

La misura del COD è stata effettuata sulla base della procedura di lisciviazione HJT. Anche per questo test si è ottenuto un risultato positivo, con valori di COD per i terreni trattati al di sotto dei limiti normativi di 40 mg/l. Queste variazioni di COD sono dovute a due meccanismi:

1. Formazione di idrossiapatite (HA) in terreni stabilizzati con SPC, la quale è capace di assorbire sostanze organiche come proteine, carboidrati e lipidi contenuti in grande quantità nelle acque reflue domestiche.
2. La presenza di questo legante a base di fosfato e idrossiapatite riduce l’ecotossicità del terreno e migliora il tasso di sopravvivenza dei batteri in grado decomporre i composti organici.

I risultati della prova SPT vanno letti in relazione a due parametri: l’indice di penetrazione a cono dinamico (DCPI), valutato come rapporto tra la profondità di penetrazione espressa in mm e il numero di colpi corrispondente; la resistenza alla penetrazione del suolo Rs valutata con la seguente relazione, Rs = Ws/Pd in cui Ws, il lavoro svolto dal terreno, è pari al prodotto tra la massa del martello standard (m = 8 kg), accelerazione di gravità (g = 9,81 m/s2) e la distanza di caduta del martello (h = 575 mm), infine Pd è la distanza percorsa dal penetrometro espressa in mm. Dai risultati si evince che tale tecnica di trattamento fornisce migliori caratteristiche meccaniche al terreno stabilizzato, facendo registrare minori valori dell’indice di penetrazione (DCPI) e maggiori valori di resistenza alla penetrazione (Rs) del terreno sottoposto a trattamento rispetto al terreno non trattato. Per il DCPI i valori passano da un range di 4,06-29,17 mm / colpo a un range di 2,94-5,35 mm / colpo nel giorno di fine della prova. Per Rsi valori passano da un valore medio di 5,14 kN ad un valore medio di 10,47 kN nel giorno di fine prova.

I risultati sulla capacità di neutralizzazione dell’acido vanno interpretati in base alla variazione di un parametro β che è proprio la capacità di neutralizzazione degli acidi (ANC), in funzione del pH. Anche questi risultati risultano positivi, ovvero tale tecnologia di trattamento fa registrare valori più elevati del parametro β per i terreni stabilizzati rispetto a quelli contaminati. Ciò significa che è presente una maggiore resistenza all’attacco di sostanze acide.

I risultati sul test di speciazione dei metalli pesanti confermano quelli relativi alla lisciviazione dei metalli pesanti. Infatti, dai valori ottenuti si osserva che il trattamento con SPC ex situ riesce a  trasformare grandi quantità di metalli pesanti da frazione solubile in acido a frazione residua.

Infine è stato effettuato il test di diffrazione a raggi X. Il risultato di questo test è un diffrattogramma in cui i picchi identificati ogni 2θ, in cui θ è l’angolo di inclinazione dei raggi X, testimoniano la formazione di minerali contenenti metalli pesanti. Nei terreni stabilizzati questi picchi sono più numerosi rispetto al terreno non trattato, a conferma dell’efficacia del trattamento con SPC nell’immobilizzazione dei metalli pesanti.

Parallelamente a questo studio, il team di ricerca ha condotto un ulteriore studio sul campo nello stesso anno 19 all’interno dello stesso sito contaminato di cui si è discusso in precedenza adottando lo stesso legante (SPC), ma conducendo la prova con una tecnologia in situ mediante la tecnica a trivellazione. Anche in questo caso i risultati sono positivi e in linea con quelli di laboratorio.

# Conclusioni

Il trattamento di suoli contaminati mediante un processo di bonifica di solidificazione/stabilizzazione risulta un valido strumento di gestione del rischio di contaminazione delle matrici ambientali. L’analisi costi-benefici volge, nella maggior parte dei casi, a favore dei trattamenti *ex situ* rispetto a quelli *in situ*. Tuttavia, risulta comunque necessario valutare caso per caso la scelta della tecnologia da adottare ogni qualvolta si riscontri un problema di contaminazione del suolo. In merito ciò alcuni dati stimano che i costi per i trattamenti di solidificazione/stabilizzazione passano dai 60-100 €/m3 per una tecnologia in situ ai 60-200 €-m3 per quella ex situ. Il caso studio analizzato discute della procedura di trattamento di un suolo contaminato da metalli pesanti e sostanza organica mediante una tecnologia ex situ che utilizza come legante un superfosfato e ossido di calcio a base di idrossiapatite, definito SPC. I risultati sono positivi ai fini del trattamento di immobilizzazione: infatti non solo risulta minore la lisciviabilità dei metalli pesanti e la concentrazione di sostanza organica in termini di COD, ma risultano anche migliorate le caratteristiche meccaniche del terreno in termini di resistenza alla penetrazione.

# References

1.Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C. D., Yang, X. M. & Carey, P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* **29**, 390–403 (2009).

2.Scanferla, P. *et al.*. An innovative stabilization/solidification treatment For contaminated soil remediation: demonstration project results. *Journal of Soils and Sediments* **9**, 229–236 (2009).

3.Liu, J. *et al.*. Mechanism of stabilized/solidified heavy metal contaminated soils with cement-fly ash based on electrical resistivity measurements. *Measurement* **141**, 85–94 (2019).

4.Reddy, V. A., Solanki, C. H., Kumar, S., Reddy, K. R. & Du, Y.-J. New ternary blend limestone calcined clay cement for solidification/stabilization of zinc contaminated soil. *Chemosphere* **235**, 308–315 (2019).

5.Atanes, E., Cuesta-García, B., Nieto-Márquez, A. & Fernández-Martínez, F. A mixed separation-immobilization method for soluble salts removal and stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Environmental Management* **240**, 359–367 (2019).

6.Jin, F. Long-term effectiveness of in situ solidification/stabilization. in *Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater* 247–278 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/b978-0-12-817982-6.00010-0.

7.Li, W., Ni, P. & Yi, Y. Comparison of reactive magnesia quick lime, and ordinary Portland cement for stabilization/solidification of heavy metal-contaminated soils. *Science of The Total Environment* **671**, 741–753 (2019).

8.Wang, L. *et al.*. Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement-free clay-based stabilization/solidification. *Environment International* **126**, 336–345 (2019).

9.Xia, W.-Y. *et al.*. Field evaluation of a new hydroxyapatite based binder for ex-situ solidification/stabilization of a heavy metal contaminated site soil around a Pb-Zn smelter. *Construction and Building Materials* **210**, 278–288 (2019a).

10.Dung, N. T. & Unluer, C. Carbonated MgO concrete with improved performance: The influence of temperature and hydration agent on hydration carbonation and strength gain. *Cement and Concrete Composites* **82**, 152–164 (2017).

11.Garcìa, M. A. *et al.*. Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere* **56**, 481–491 (2004).

12.Kumar, N. *et al.*. Use of Biomass Ash for Development of Engineered Cementitious Binders. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **6**, 13122–13130 (2018).

13.Abdelli, K., Tahlaiti, M., Belarbi, R. & Oudjit, M. N. Influence of the origin of metakaolin on pozzolanic reactivity of mortars. *Energy Procedia* **139**, 230–235 (2017).

14.Calgaro, L. *et al.*. Consecutive thermal and wet conditioning treatments of sedimentary stabilized cementitious materials from HPSS technology: Effects on leaching and microstructure. *Journal of Environmental Management* **250**, 109503 (2019).

15.Wang, F., Wang, H., Jin, F. & Al-Tabbaa, A. The performance of blended conventional and novel binders in the in-situ stabilisation/solidification of a contaminated site soil. *Journal of Hazardous Materials* **285**, 46–52 (2015).

16.He, F. *et al.*. In situ remediation technologies for mercury-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* **22**, 8124–8147 (2015).

17.Mulligan, C. N., Yong, R. N. & Gibbs, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* **60**, 193–207 (2001).

18.Albertazzi, B. La bonifica dei siti contaminati nel Dlgs 152/2006, spiegata - Greenreport: economia ecologica e sviluppo sostenibile. (2018).

19.Xia, W.-Y. *et al.*. In-situ solidification/stabilization of heavy metals contaminated site soil using a dry jet mixing method and new hydroxyapatite based binder. *Journal of Hazardous Materials* **369**, 353–361 (2019b).