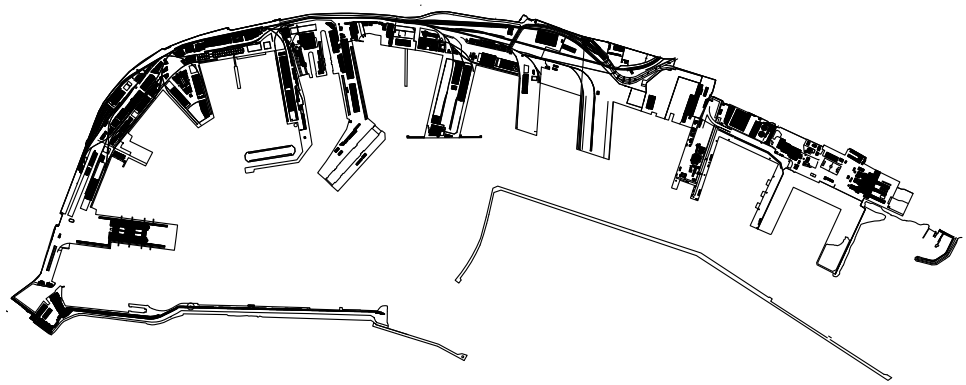
AUTORITA' PORTUALE DI NAPOLI



ESCAVO DEI FONDALI DELL'AREA PORTUALE DI NAPOLI
CON DEPOSITO DEI MATERIALI DRAGATI
IN CASSA DI COLMATA DELLA DARSENA DI LEVANTE

PIANO DI CARATTERIZZAZIONE INTEGRATIVO

RESPONSABILE DEL PROCEDIMENTO PER L'AUTORITA' PORTUALE DI NAPOLI: Dott. Ing. Francesco Iannone

ASSOCIAZIONE TEMPORANEA DI IMPRESE TRA:

TECHNITAL S.p.A. - Mandataria

ACQUATECNO S.r.l.

SERVIZI INTEGRATI S.r.l.
Engineering Services

D.A.M. S.p.A.

REDAZIONE DELL'ELABORATO

SOCIETA' :
TECHNITAL S.p.A.

RESPONSABILE :
Dott. Ing. Filippo Busola

DIREZIONE DI PROGETTO PER L'ATI : TECHNITAL S.p.A. Dott. Ing. Filippo Busola

TITOLO ELABORATO:

ESECUZIONE DI PROVE SPERIMENTALI

ELABORATO N° :

MI003P
PDRT6032

	ELABORATO	CONTROLLATO	APPROVATO
SIGLA	F.VIANELLO	C.ZAGO	F.BUSOLA

REVISIONE N.	DATA	DESCRIZIONE	RED.	VER.	APP.
0	Giugno 2014	EMISSIONE A RECEPIMENTO OSSERVAZIONI MATTM	C.P.	C.Z.	F.B.
1					
2					

NOME FILE : PDRT6032.doc

DATA: MAGGIO 2014

SCALA : -

A TERMINE DI LEGGE CI RISERVIAMO LA PROPRIETA' DI QUESTO ELABORATO CON DIVIETO DI RIPRODURLO RENDENDOLO NOTO A TERZI ANCHE PARZIALMENTE SENZA NOSTRA AUTORIZZAZIONE.

AUTORITÀ PORTUALE DI NAPOLI

ESCAVO DEI FONDALI DELL'AREA PORTUALE DI NAPOLI

CON DEPOSITO DEI MATERIALI DRAGATI

IN CASSA DI COLMATA DELLA DARSENA DI LEVANTE

PIANO DI CARATTERIZZAZIONE INTEGRATIVO

ESECUZIONE DI PROVE SPERIMENTALI

Associazione Temporanea di Imprese

S.p.A.

ACQUATECNO S.r.l.

SERVIZI INTEGRATI S.r.l. Engineering Services

D.A.M. S.p.A.

Redazione

S.p.A.

INDICE

1. PREMESSA 3

2. OGGETTO DELL'INDAGINE 5

3. ATTIVITÀ DA SVOLGERE E MODALITÀ DI ESECUZIONE 7

3.1. Attività previste 7

3.2. Raccolta e conservazione dei campioni di sedimento 7

3.3. Prelievo e conservazione dei campioni di acqua 8

3.4. Analisi chimiche sui campioni d'acqua 9

3.5. Dredging Elutriate Test (DRET Test) 10

3.5.1. Premessa

3.5.2. Esecuzione del test

3.6. JAR Test 11

3.6.1. Premessa

3.6.2. Impostazione del test

3.6.3. Esecuzione del test

3.6.4. Reagenti necessari per l'esecuzione del test

3.7. Schema riassuntivo delle determinazioni analitiche 20

4. DOCUMENTAZIONE DA PRODURRE 21

5. CRONOPROGRAMMA DELLE ATTIVITÀ 23

1. PREMESSA

A seguito dell'incontro tecnico tenutosi presso il MATTM in data 09/04/2014 e con riferimento alla revisione del Progetto di escavo dei fondali e successivo refluimento in cassa di colmata, la Direzione MATTM con il supporto tecnico della struttura di Assistenza Tecnica ha trasmesso all'Autorità Portuale di Napoli, in data 07/05/2014 (prot. 0012662/TRI), delle osservazioni/prescrizioni.

Fra queste "*l'impianto di trattamento delle acque presenti in casse di colmata e da evacuare a seguito del refluimento dei sedimenti è stato progettato solo ai fini dell'abbattimento di solidi sospesi sulla base di non precisate esperienze similari. La contaminazione dei sedimenti con idrocarburi richiederebbe, invece, una valutazione della necessità di un loro abbattimento specifico in relazione alla presenza di eventuali fasi separate e della concentrazione di saturazione in acqua. Si raccomanda, pertanto, di eseguire uno studio di laboratorio, in condizioni conservative, per verificare questi aspetti e quindi le caratteristiche attese dell'acqua reflua da trattare ai fini di una progettazione più affidabile dell'impianto di trattamento*" (prescrizione n.7).

La richiesta del Ministero deriva essenzialmente dal fatto che nel periodo 2011-2012 si sono verificati versamenti di sostanze inquinanti nel porto di Napoli.

Nel luglio del 2011 è stato registrato un versamento in darsena Pollena in corrispondenza dello sbocco del collettore pluviale Pollena, con presenza di chiazze oleose in superficie. Le indagini svolte da ARPAC (prot. n. 0026109/2011 dell'11/07/2011) indicarono presenza di idrocarburi oleosi, solventi aromatici ed idrocarburi alogenati tali da far classificare i campioni di acqua come rifiuti pericolosi.

Nel luglio del 2012 è stato registrato un secondo versamento nella medesima darsena, con presenza a monte del punto di scarico di concentrazioni elevate di

sostanze organiche (BTEX).

Gli idrocarburi pesanti e gli idrocarburi alogenati, oggetto degli scarichi del 2011 sopra descritti, hanno densità maggiore dell'acqua quindi probabilmente si sono depositati nei sedimenti portuali e possono avere modificato localmente lo stato di contaminazione rilevato nel periodo antecedente (piani di caratterizzazione del 2005 e 2009) ed utilizzato come riferimento per la stesura del progetto definitivo dell'impianto di trattamento.

2. OGGETTO DELL'INDAGINE

L'indagine ha il principale obiettivo di rispondere alle richieste del Ministero di verificare se l'impianto di trattamento delle acque previsto nell'ambito del progetto definitivo sia in condizioni di garantire che l'effluente trattato rispetti i limiti di legge anche nella nuova situazione di contaminazione dei sedimenti portuali, creatasi a seguito degli scarichi illegali di sostanze inquinanti.

Per rispondere adeguatamente a tale richiesta si prevede di eseguire due prove sperimentali sui sedimenti portuali, approfittando dell'esecuzione del piano di caratterizzazione integrativo che verrà eseguito nel prossimo futuro.

Le due prove sperimentali sono il Dredging Elutriate Test (DRET test) ed il JAR test.

L'esecuzione del DRET test ha lo scopo di determinare le concentrazioni di inquinanti presenti nella colonna d'acqua a valle delle operazioni di dragaggio e versamento, quindi consente di valutare in modo conservativo (ossia trascurando l'effetto di diluizione dovuto al versamento dentro la darsena) le caratteristiche delle acque che poi dovranno essere gestite dall'impianto di trattamento prima di essere scaricate in mare.

L'esecuzione del JAR test serve invece per verificare l'effettivo abbattimento degli inquinanti presenti, durante il processo di chiari-flocculazione che avviene nell'impianto di trattamento. Nel caso in questione, l'eluato derivante dal DRET test , considerato rappresentativo delle acque in ingresso in impianto, viene sottoposto ad un trattamento con prodotti coagulanti e flocculanti che simulano il processo che avviene nell'impianto di depurazione. Sulle acque sottoposte a trattamento si analizzano poi le concentrazioni di inquinanti per verificare il rispetto dei limiti di legge

Dato che l'obiettivo dell'indagine è in primis quello di valutare la qualità delle

acque reflue derivanti dalle operazioni di dragaggio e versamento e la loro trattabilità nell'impianto di depurazione, lo sforzo di campionamento, di analisi e di prova in laboratorio si focalizzerà sugli inquinanti risultati con concentrazioni superiori ai limiti prefissati (metalli, idrocarburi, solventi organici ecc.) o scaricati nel corso dei recenti versamenti illegali, tralasciando gli elementi che nei 10 anni passati sono risultati non essere fonti di contaminazione per il porto di Napoli.

A riguardo si adotterà il medesimo approccio già seguito nel caso della caratterizzazione integrativa dei sedimenti e concordata con gli Enti di Controllo.

3. ATTIVITÀ DA SVOLGERE E MODALITÀ DI ESECUZIONE

3.1. Attività previste

L'indagine oggetto della presente specifica prevede l'esecuzione delle seguenti attività:

- raccolta dei campioni di sedimento su cui eseguire i test, prelevati nell'ambito del piano di caratterizzazione integrativa dei sedimenti portuali;
- prelievo dei campioni di acqua della darsena di Levante, che serviranno come acque di diluizione per l'esecuzione dei test;
- analisi chimiche sui campioni di acqua della darsena di Levante che serviranno come acque di diluizione per l'esecuzione dei test ;
- esecuzione del DRET test sulla miscela di acqua della Darsena di Levante e sedimento portuale;
- analisi chimiche dell'eluato risultante dall'esecuzione del DRET test;
- esecuzione del JAR test sull'eluato del DRET test;
- analisi chimiche sul surnatante risultante dall'esecuzione del JAR test;
- produzione del rapporto finale sull'indagine eseguita.

In considerazione del numero e caratteristiche delle prove da eseguire, sarà facoltà della Stazione Appaltante prevedere la presenza di personale da lei designato, durante l'esecuzione di tutte le attività in modo da assicurare un adeguato coordinamento.

3.2. Raccolta e conservazione dei campioni di sedimento

I campioni di sedimento da destinare all'esecuzione del DRET test derivano dalle operazioni di prelievo previste nell'ambito del piano di caratterizzazione integrativo dei sedimenti, descritto nel documento MI003P-PDRT6031 allegato alla presente specifica tecnica.

In particolare l'aliquota dovrà essere ricavata dal campione superficiale (0-50 cm) prelevato con benna o con "vibrocarotatore".

Per quanto attiene al trasporto e alla conservazione del campione, alla fine di ogni giornata di prelievo il personale del laboratorio responsabile dell'esecuzione dei test, prenderà in consegna dagli esecutori del campionamento i contenitori refrigerati contenenti i campioni di sedimento destinati all'esecuzione dei test e li porterà in laboratorio.

I campioni di sedimento saranno forniti negli appositi barattoli già chiusi ed etichettati. Una volta in laboratorio i campioni saranno conservati.

L'esecuzione dei test di laboratorio verrà effettuata su 10 campioni di sedimento di seguito specificati (per gli identificativi vedi elaborato MI003P-PDDS20004):

- Bacino del Piliero: un campione (identificativo n.7);
- Darsena Diaz: tre campioni (identificativi nn. 13, 16 e 18);
- Canale di accesso, ponente: un campione (identificativo n.27)
- Darsena Granili: un campione (identificativo n. 19);
- Darsena Pollena: due campioni (identificativi nn. 29 e 30);
- Canale di accesso, levante: due campioni (identificativi nn. 43 e 50).

Tali campioni sono rappresentativi delle aree più contaminate in base ai dati disponibili e a quelle che, con maggiore probabilità, sono state interessate dai versamenti illeciti di sostanze inquinanti (prevalentemente composti organici) avvenuti nel periodo 2010-2011.

3.3. Prelievo e conservazione dei campioni di acqua

Per l'esecuzione dei test è necessario il prelievo di volumi di acqua di eluizione; a tale scopo verrà effettuato un prelievo di acque superficiali all'interno della Darsena di Levante, in posizione baricentrica.

Considerato il numero di prove da effettuare sui campioni, è necessario prelevare un volume consistente (200-300 litri), conseguentemente andranno adottate metodiche di campionamento che consentano il prelievo di grossi volumi (ad es. pompe a vuoto, auto campionatori, ecc.).

Dopo il prelievo, i campioni di acqua saranno conservati in contenitori refrigerati e conservati in laboratorio in attesa di essere utilizzati per le analisi chimiche ed i test descritti nel seguito.

3.4. Analisi chimiche sui campioni d'acqua

Le seguenti analisi chimiche andranno eseguite:

- sul campione di acqua prelevato dalla Darsena di Levante, per determinare le caratteristiche chimico fisiche delle acque da utilizzare per l'esecuzione dei due test. Le caratteristiche delle acque funzioneranno come bianco di controllo per il DRET test e consentiranno di valutare i quantitativi di inquinanti effettivamente rilasciati.
- sull'eluato derivante dall'esecuzione dei DRET test;
- sul surnatante derivante dall'esecuzione del JAR test.

Le analisi dovranno essere effettuate entro 24 ore dal prelievo o dall'esecuzione del test.

Le analisi sulle acque della darsena di Levante e sull'eluato del DRET test saranno effettuate sul campione tal quale senza procedere a filtrazione.

Nel caso del JAR test si procederà come indicato nel paragrafo relativo.

Sui campioni di acqua verranno determinati i seguenti analiti:

- pH;
- solidi sospesi
- temperatura;
- metalli pesanti (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V, Zn);
- idrocarburi totali;
- solventi organici aromatici
- solventi clorurati
- fenoli

Le procedure analitiche utilizzate per la determinazione dei parametri ricercati devono essere scelte fra quelle più aggiornate riportate nei protocolli nazionale e/o internazionali (APAT/IRSA-CNR, ICRAM, ASTM, EPA, ISO, UNI EN,

ecc.).

Le analisi devono essere condotte da Enti e/o Istituti Pubblici oppure da laboratori privati. I laboratori privati dovranno possedere l'accreditamento, secondo la norma UNI EN ISO/IEC 17025/2005, almeno per le determinazioni dei parametri prioritari relativi alla matrice specifica dei campioni da analizzare. Sono considerati prioritari i seguenti parametri: metalli (As, Cr, Cu, Hg, Ni, V, Zn), IPA, idrocarburi.

Costituisce titolo preferenziale nella scelta dei laboratori la partecipazione a circuiti nazionali e/o internazionali per l'intercalibrazione e la certificazione delle procedure utilizzate.

3.5. Dredging Elutriate Test (DRET Test)

3.5.1. Premessa

Il DRET test è stato sviluppato originariamente dall'US Army Corps of Engineer come metodo per predire il grado di rilascio di contaminanti dai sedimenti a seguito della risospensione degli stessi durante le operazioni di dragaggio (DiGiano, F.A. Miller, C.T. Members ASCE, and Yoon, J., Predicting Release of Pcbs at Point of Dredging. Journal of Environmental Engineering, 1993. 119-1: p. 72-89).

Il metodo consiste nel mescolare un'aliquota di sedimento disciolto in un volume noto di acqua in modo da ottenere una concentrazione rappresentativa delle condizioni che si verificano in prossimità del punto di dragaggio e di versamento del materiale dragato (normalmente 1-10 g/l). La miscela viene poi mescolata vigorosamente in modo da simulare il fenomeno di risospensione e disgregazione della matrice sedimentaria che avviene durante il dragaggio. Alla fine della prova si lascia sedimentare la miscela e si preleva un campione d'acqua surnatante andando poi a verificare la concentrazione di inquinanti presenti in fase disciolta e

totale.

3.5.2. Esecuzione del test

Il test verrà condotto secondo la procedura riportata nel manuale dell'US Army Corps of Engineers ERDC/EL TR-08-29 279 "Technical Guidelines for Environmental dredging of contaminated sediments" (2008).

Ogni campione di sedimento da sottoporre al test sarà pesato e sottoposto ad essicazione. Il campione di sedimento sarà poi posto in un volume (circa 20 l) di acqua di mare (prelevata dalla Darsena di Levante) in modo da ottenere una sospensione con concentrazione di 10 g/l.

La miscela sarà poi sottoposta ad aerazione ed agitazione (la velocità va fissata in modo che la miscela sia omogenea e non vi sia sedimentazione) per un'ora e lasciata quindi sedimentare per un'altra ora. A questo punto si preleverà l'eluato avendo cura di non risospendere il sedimento depositato sul fondo.

Su un'aliquota del campione medio si effettueranno le analisi chimiche descritte nel paragrafo precedente, il resto del volume sarà destinato all'esecuzione del JAR test descritto nel paragrafo seguente.

3.6. JAR Test

3.6.1. Premessa

Il JAR test è stato sviluppato allo scopo di ottimizzare i processi di abbattimento di singole famiglie di sostanze; in senso stretto non è un metodo ma una procedura codificata nel senso che la sua esecuzione dipende dalle finalità della prova.

Il principale standard di riferimento è il metodo "ASTM D2035 - 13 Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water", ma esistono diverse

procedure specifiche per singoli composti. Il metodo prevede l'aggiunta ai campioni di acqua da testare di prodotti flocculanti e coagulanti a concentrazioni differenti e agitare la miscela così ottenuta per un tempo definito. i. In seguito si determina la temperatura della miscela e si preleva un campione dal surnatante su cui eseguire le analisi chimiche descritte nel seguito.

3.6.2. Impostazione del test

Il test sarà effettuato sull'eluato derivante dal DRET test.

Saranno eseguite 2 o 3 serie di prove di JAR-test a seconda del risultato ottenuto. Ciascuna serie di prove si compone di 4 differenti test a dosaggio di reagente crescente. Si prevede quindi di e-seguire da 8 a 12 prove, motivo per cui è necessario disporre di non meno di 15 L di campione utilizzando beaker da 1 L di volume utile.

I coagulanti flocculanti cui sottoporre i campioni sono quelli indicati in progetto:
- Cloruro ferrico + polielettrolita anionico
- Policloruro di alluminio + polielettrolita anionico

La prima serie di prove sarà condotta su tutti i campioni disponibili e riguarderà la trattabilità con sali di Fe(III) (4 prove) e di Al (4 prove). La terza serie di prove riguarderà solo il caso in cui le prove di trattabilità con sali di Fe(III) o Al non avranno fornito risultati completamente positivi.

Una prova avrà ottenuto risultati positivi se le concentrazioni di tutti i parametri di interesse nel campione finale prodotto come descritto nel paragrafo 3.4 avranno rispettato i corrispondenti valori limite di emissione della Tabella 3 (colonna "scarico in acque superficiali") dell'Allegato 5 alla Parte Terza del D.Lgs. 152/2006.

Nello specifico in Tab. 1.1 si riportano i dosaggi di Fe(III) e Al da prevedersi

nelle prime due serie di prove (definite come prove "FE-#" e "AL-#"). Per ognuna di queste prove si dovrà prevedere anche il dosaggio di 1 mg L-1 di polielettrolita anionico (indipendentemente dal tipo e dalla quantità di reagente coagulante).

Tab. 1.1 – Dosaggi richiesti per la prima prova

ID prova	Dosi necessarie	ID prova	Dosi necessarie
FE-1	12 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-1**	6 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.
FE-2	16 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-2**	8 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.
FE-3	20 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-3**	10 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.
FE-4	24 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-4**	12 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.

Nell'ipotesi in cui almeno una delle 8 prove condotte in accordo con i dosaggi di Tab. 1.1 fornisse risultati positivi su tutti i parametri di indagine non sarà necessario condurre prove aggiuntive e il test potrà considerarsi concluso con esito positivo.

Nell'ipotesi in cui nessuna delle 8 prove condotte in accordo con i dosaggi di Tab. 1.1 abbia fornito risultati positivi su tutti i parametri di indagine potranno porsi tre condizioni:

- il mancato rispetto dei limiti tabellari riguarda solo i SST e/o i metalli pesanti;
- il mancato rispetto dei limiti tabellari riguarda solo gli idrocarburi totali e/o i microinquinanti organici clorurati;
- il mancato rispetto dei limiti tabellari riguarda sia i SST (e/o i metalli pesanti) sia gli idrocarburi totali (e/o i microinquinanti organici clorurati).

Superamento dei limiti per solidi sospesi e/o i metalli

In questo caso sarà necessario condurre una seconda serie di prove integrative in accordo con i dosaggi di Tab. 1.2. Il tipo di coagulante (a base di Fe(III) o Al) da

utilizzarsi dovrà essere quello che avrà garantito comunque le migliori prestazioni depurative con riferimento all'inquinante non conforme ai limiti tabellari (nel caso in cui siano presenti più inquinanti non conformi, la scelta si baserà su quel coagulante che, a insindacabile giudizio dell'analista, abbia garantito le migliori prestazioni complessive).

Tab. 1.2 – Dosaggi richiesti per la seconda prova nel caso di superamento dei limiti per i solidi sospesi o i metalli (la scelta fra l' ipotesi A e B dipende dai risultati della prima prova)
NOTA: poly an.: polielettrolita anionico

Ipotesi A: uso di coagulante a base di ferro		**Ipotesi B: uso di coagulante a base di alluminio**	
ID prova	**Dosi necessarie**	**ID prova**	**Dosi necessarie**
FE-5	28 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-5**	14 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.
FE-6	32 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-6**	16 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.
FE-7	36 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-7**	18 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.
FE-8	40 mgFe L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.	**AL-8**	20 mgAl L^{-1} + 1 mg L^{-1} poly an.

Superamento dei limiti per le sostanze organiche

La seconda serie di prove sarà effettuata con carbone attivo in polvere (PAC) in accordo con i dosaggi di Tab. 1.3. Il tipo di coagulante e di dosaggio da utilizzarsi dovranno essere quelli della prova tra le 8 preventivamente condotte che avrà garantito le migliori prestazioni depurative con riferimento all'inquinante non conforme ai limiti tabellari (nel caso in cui siano presenti più inquinanti non conformi, la scelta si baserà su quel coagulante e dosaggio che, a insindacabile giudizio dell'analista, abbia garantito le migliori prestazioni complessive). In sostanza le prove integreranno con PAC i dosaggi della migliore tra le 8 prove di Tab. 1.1.

Tab. 1.3 – Dosaggi richiesti per la seconda prova nel caso di superamento dei limiti per le sostanze organiche

ID prova	Dosi integrative necessarie
PAC-1	10 mgPAC L^{-1}
PAC-2	20 mgPAC L^{-1}
PAC-3	30 mgPAC L^{-1}
PAC-4	40 mgPAC L^{-1}

Superamento dei limiti sia per i solidi sospesi e/o i metalli che per le sostanze organiche

In questo caso si procederà ad utilizzare i dosaggi di coagulante riportati in tabella 1.2 (ipotesi A o ipotesi B) cui si aggiungerà (a tutte le prove) una dose di 40 mgPAC L^{-1} (il valore più alto di Tab. 1.3).

3.6.3. Esecuzione del test

Le prove di *jar test* dovranno essere condotte con apposita attrezzatura commerciale dotata di almeno 4 postazioni e di illuminazione delle stesse per un più efficace controllo del processo di flocculazione.

Per la conduzione di una serie di prove dovranno essere disponibili 4 *beaker* da 1,5 L (1.000 mL di volume utile), un pH-metro, pipette per l'estrazione dei campioni da analizzare, apparato di filtrazione con filtri di carta e i reagenti appropriati (vedi **§ 1.4**).

I *beaker* dovranno essere riempiti con la stessa quantità di campione, di norma

1.000 mL al fine di facilitare i dosaggi dei reagenti.

Ogni prova dovrà avere una durata di norma di 51 min così distribuiti:
- coagulazione (*flash mixing*): 1 min (sotto certe condizioni anche maggiore);
- flocculazione (*slow mixing*): 20 min;
- sedimentazione: 30 min.
- analisi chimica

La fase di coagulazione comincia con il dosaggio del reagente coagulante (sale di Fe(III) o di Al) e, se previsto, del reagente adsorbente (PAC) e prevede la miscelazione ad elevata velocità (>120 giri min^{-1}) per 1 min. Trascorsi i 60 s di miscelazione rapida, l'analista dovrà verificare che il pH non sia sceso sotto il valore di 5,5: se così fosse dovrà correggere il pH con soda caustica fino a garantire un valore di pH intorno a 6,0.

La fase di flocculazione comincia con la riduzione della velocità del miscelatore a 20-30 giri min^{-1} e con il dosaggio del reagente flocculante (1 mg L^{-1} polielettrolita anionico). Durante i 20 min di miscelazione lenta l'analista potrà correggere la velocità di miscelazione all'interno dell'intervallo indicato con lo scopo di ottimizzare la flocculazione.

La fase di sedimentazione comincia con l'arresto della miscelazione. Durante i 30 min di sedimentazione l'analista potrà favorire il distacco degli eventuali depositi di fango sulle pareti del *beaker* operando una lieve miscelazione con una bacchetta di vetro avendo cura di non interferire con il fango sedimentato. Trascorsi i 30 min di sedimentazione l'analista provvederà ad estrarre un'aliquota significativa del surnatante prelevandolo con un pipetta che dovrà essere immersa a una profondità di 1/3 dell'intera altezza idrica.

Analisi chimica : il campione prelevato viene sottoposto a filtrazione su filtro di carta che simula l'effetto della filtrazione finale che avviene nell'impianto epoi sottoposto alle determinazioni analitiche descritte nel paragrafo relativo..

Ogni prova dovrà essere attentamente osservata dall'analista e riportata in una

apposita scheda che dovrà riportare, come minimo, le seguenti informazioni:

- volume del campione iniziale;
- durata delle tre fasi (indicare le durate effettive e non semplicemente quelle prescritte);
- velocità di miscelazione delle fasi di coagulazione e di flocculazione (nel caso di variazioni della velocità di flocculazione indicare la velocità prevalente o il *range* di variazione);
- pH all'inizio della prova, dopo 60 s dall'inizio della fase di coagulazione, dopo l'eventuale controllo del pH;
- dose e tipo dei reagenti (coagulante, flocculante ed, eventualmente, adsorbente: indicare i volumi effettivamente dosati in mL e non semplicemente quelli prescritti);
- eventuale dose di soda caustica aggiunta per correggere il pH (espressa in mgNaOH L^{-1});
- concentrazioni degli inquinanti di interesse nel campione di surnatante filtrato su filtro in carta.

Per ogni giornata di prova dovrà poi essere indicata la concentrazione delle diverse soluzioni di reagenti preparate.

3.6.4. Reagenti necessari per l'esecuzione del test

L'intera procedura richiede la disponibilità dei seguenti reagenti chimici (qualità di laboratorio o industriale ad eccezione della soda caustica che dovrà avere qualità di laboratorio):

- coagulante a base di Fe(III): cloruro ferrico;
- coagulante a base di Al: policloruro di alluminio;
- flocculante organico: polielettrolita anionico industriale possibilmente del tipo in uso nel trattamento acque in abbinamento con sali di ferro e alluminio;
- agente adsorbente: carbone attivo in polvere (PAC) possibilmente con elevata affinità per idrocarburi e microinquinanti organici clorurati;
- agente alcalinizzante: soda caustica.

I coagulanti inorganici (sali a base di ferro o di alluminio) dovranno essere resi disponibili sotto forma di soluzioni da 10 gFe L^{-1} e 10 gAl L^{-1} in modo che una dose di 10 mg L^{-1} corrisponda all'aggiunta di 1 mL di soluzione preparata in

1.000 mL di campione. L'utilizzo di prodotti in polvere favorisce la preparazione delle soluzioni, ma è consentito anche diluire soluzioni commerciali. Nella preparazione delle soluzioni è fondamentale riferire le concentrazioni allo ione metallico (Fe o Al) e non al sale (ad es. $FeCl_3$ o Al_2O_3 come spesso vengono espresse le soluzioni di sali di alluminio). Se le prove durassero più di un giorno è necessario preparare ogni giorno una nuova soluzione.

Il flocculante organico (polielettrolita anionico) dovrà essere reso disponibile sotto forma di soluzione da 1 g L^{-1} (soluzioni più concentrate tendono a essere molto viscose) in modo che la dose unica stabilita di 1 mg L^{-1} corrisponda all'aggiunta di 1 mL di soluzione preparata in 1.000 mL di campione. I polielettroliti sono disponibili commercialmente sotto forma di polvere (ai fini della prova 1 g di polvere può essere assimilato a 1 g di principio attivo) o di emulsione (in questo caso è necessario che il produttore indichi con precisione la concentrazione del principio attivo, in genere intorno al 40-50%). Se le prove durassero più di un giorno è necessario preparare ogni giorno una nuova soluzione.

L'agente adsorbente (PAC) dovrà essere reso disponibile sotto forma di soluzione da 10 g L^{-1} (soluzioni più concentrate tendono a essere molto viscose) in modo che una dose di 10 mg L^{-1} corrisponda all'aggiunta di 1 mL di soluzione preparata in 1.000 mL di campione. Se le prove durassero più di un giorno è necessario preparare ogni giorno una nuova soluzione.

L'agente alcalinizzante (soda caustica) potrà essere dosato alla concentrazione di laboratorio e scrupolosamente sotto controllo di pH. In questo caso sarà pertanto necessario utilizzare apparecchiature di laboratorio aventi caratteristiche e precisione tipiche delle apparecchiature utilizzate per effettuare "titolazioni". Nella tabella seguente si riportano i volumi di soluzione richiesti per le prove elencate nelle tabelle 1.1 -1.3 in base alle concentrazioni dei reagenti sopraindicate.

Tab. 1.4 – Volumi dei diversi reagenti, necessari per l'esecuzione della prima e della seconda prova (poly an.: polielettrolita anionico)

ID prova	Volume dei reagenti
FE-1	1,2 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
FE-2	1,6 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
FE-3	2,0 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
FE-4	2,4 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
FE-5	2,8 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
FE-6	3,2 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
FE-7	3,6 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
FE-8	4,0 mL soluzione coagulante a base di Fe(III) + 1 mL soluzione di poly an.
AL-1	0,6 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.
AL-2	0,8 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.
AL-3	1,0 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.
AL-4	1,2 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.
AL-5	1,4 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.
AL-6	1,6 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.
AL-7	1,8 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.
AL-8	2,0 mL soluzione coagulante a base di Al + 1 mL soluzione di poly an.

PAC-1	1,0 mL soluzione di PAC (in aggiunta agli altri reagenti)
PAC-2	2,0 mL soluzione di PAC (in aggiunta agli altri reagenti)
PAC-3	3,0 mL soluzione di PAC (in aggiunta agli altri reagenti)
PAC-4	4,0 mL soluzione di PAC (in aggiunta agli altri reagenti)

3.7. Schema riassuntivo delle determinazioni analitiche

L'elenco delle determinazioni analitiche da eseguire è sintetizzato nella seguente tabella

Indagine	*Nr campioni*	*Numero parametri per campione*	*Totale dterminazioni analitiche*
Analisi chimica dell'acqua di mare	1	18	18
DRET test	10	18	180
JAR Test 1° prova	80	18	1440
JAR test 2°prova(*)	40	18	720

(*) prova opzionale da eseguire solo se la prima prova non abbia dato esito positivo

4. DOCUMENTAZIONE DA PRODURRE

A conclusione di tutte le attività previste dovrà essere prodotto un rapporto conclusivo in cui saranno descritte sia le attività di campo che le attività di laboratorio eseguite nell'ambito del lavoro.

La descrizione delle attività di laboratorio dovrà riportare le metodiche chimiche utilizzate evidenziando i limiti di rilevabilità; La documentazione fornita dal laboratorio unitamente al dato deve garantire la correttezza della procedura di esame, l'inequivocabilità dell'informazione nonché la qualità del dato.

I laboratori devono fornire, in linea con quanto previsto dai principi per la Buona Pratica di Laboratorio, un Rapporto di Prova, datato e firmato dal responsabile del laboratorio, che riporti: il nome e la Sede Legale del laboratorio, nonché la sede operativa ove sono state svolte le analisi; l'identificazione univoca del campione analizzato; il codice alfanumerico dell'analisi; l'elenco dei parametri determinati, con relativo risultato analitico ottenuto e relativa unità di misura (i risultati numerici vanno indicati con un numero di cifre significative coerenti con il limite di quantificazio-ne richiesti di cui in tabella A.2 del DM 7-11-2008); l'incertezza di misura espressa nella stessa u-nità di misura del risultato; il metodo di riferimento usato; il limite di quantificazione; la data di ri-cevimento del materiale da analizzare e la data di esecuzione della determinazione.

Il rapporto dovrà essere fornito in forma cartacea (2 copie) e su supporto informatico in formato elettronico compatibile con Microsoft Office©.

In particolare, i risultati analitici devono essere resi disponibili su supporto digitale, in un'unica tabella in formato MDB (Microsoft Access©), secondo le specifiche delineate nel seguito.

La formattazione dei risultati analitici restituiti in formato digitale deve rispondere ai seguenti re-quisiti:

- i nomi dei campi della tabella non devono contenere né spazi né caratteri speciali o di punteggiatura;
- è ammesso l'uso del carattere underscore (_);
- tutte le coordinate devono essere riferite al datum WGS84. Le coordinate geografiche devono essere restituite come gg pp.mmmm (4 cifre decimali per le frazioni di primo), le coordinate cartografiche in metri;
- tutte le quote devono essere espresse in metri (1 cifra decimale);
- ad ogni campione deve essere associato un unico record di una tabella, il quale record deve contenere tutti i risultati delle determinazioni analitiche effettuate sul campione;
- i nomi dei campi relativi ai risultati analitici devono indicare il parametro analizzato e l'unità di misura;
- i campi relativi alle informazioni e alle tipologie di analisi che prevedono dati di tipo numerico (ad es. coordinate, profondità, analisi chimico-fisiche…) devono essere unicamente di tipo numerico. La precisione deve essere adeguata al parametro descritto;
- tutti i risultati analitici al di sotto del limite di quantificazione devono essere indicati con un valore pari alla metà del limite stesso evidenziando con colore opportuno il dato.

I primi campi della tabella devono contenere le informazioni relative alla campagna di campionamento condotta, alla stazione di prelievo ed ai campioni prelevati. Essi devono essere i seguenti:

- Codice della stazione (Codice_Campagna_Stazione);
- Codice del campione (Codice_Campione), che comprenda l'indicazione della stazione di prelievo ed il livello di sedimento corrispondente al campione;
- Gradi Latitudine (Lat_Gradi)
- Primi Latitudine (Lat_Primi)
- Gradi Longitudine (Long_Gradi)
- Primi Longitudine (Long_Primi)
- Nord Utm (Nord)
- Est Utm (Est)

5. CRONOPROGRAMMA DELLE ATTIVITÀ

Il crono programma delle attività è strettamente dipendente dal prelievo dei campioni di sedimento all'interno dell'area portuale, per i quali è previsto circa 1 mese

Ipotizzando di eseguire le prove e le determinazioni analitiche nell'arco di una settimana a partire dalla consegna del campione in laboratorio, si ritiene che le attività possano essere completate in 7 settimane ,incluso il tempo per la redazione del rapporto finale.