

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in INGEGNERIA CIVILE



Tesi di Laurea Magistrale

SVERSAMENTO DI IDROCARBURI SULLE  
PAVIMENTAZIONI STRADALI E AEROPORTUALI

Relatori:

*Prof. Ezio Santagata*

*Prof. Giuseppe Chiappinelli*

*Ing. Riccardo Rabezzana*

Candidato:

*Raviola Mattia*

Anno accademico 2019 – 2020



# Sommario

Introduzione .....	1
1. Origini ed effetti degli sversamenti di idrocarburi .....	4
1.1 Tipologie di combustibili sversati .....	4
1.2 Influenza degli idrocarburi sversati sul tasso di incidentalità .....	7
1.3 Cause degli sversamenti di carburante sulla pavimentazione .....	8
1.4 Effetti degli sversamenti sulla pavimentazione .....	10
1.5 Analisi del conglomerato bituminoso contaminato da idrocarburi .....	20
1.5.1 Prove di laboratorio .....	20
1.5.2 Prove in situ .....	26
1.6 Analisi del terreno contaminato da idrocarburi .....	29
2. Analisi di rischio .....	38
2.1 Definizione di Rischio .....	40
2.2 Livelli di Analisi .....	40
2.3 Modello concettuale del sito .....	43
2.3.1 Sorgente di contaminazione .....	43
2.3.2 Vie di migrazione .....	47
2.3.3 Modalità di esposizione .....	49
2.4 Calcolo del rischio .....	50
2.5 Esempio applicativo dell'analisi di rischio .....	52
3. Sistemi di gestione degli sversamenti accidentali .....	55
3.1 Gestione degli sversamenti in campo stradale .....	55
3.1.1 Procedura di pulizia step by step .....	58
3.2 Gestione degli sversamenti in ambito aeroportuale .....	64
3.3 Procedure di bonifica del territorio inquinato .....	66
4. Misure preventive per gli sversamenti .....	70
4.1 Fuel Resistant Asphalt .....	70
4.1.1 Aggiunta di zolfo .....	72
4.1.2 Aggiunta di polimeri, cera e gomma al bitume .....	74
4.1.3 Aggiunta di colla ossea .....	86
4.2 Stone Mastic Asphalt .....	93
4.2.1 Resistenza al carburante .....	94

4.2.2	<i>Resistenza all'ormaiamento</i> .....	96
4.3	High-Friction Surface Treatments .....	97
4.4	Vasche di prima pioggia .....	100
5.	Misure compensative per gli sversamenti .....	103
5.1	Tipologie di prodotti atti al ripristino della pavimentazione .....	103
5.2	Scelta del prodotto assorbente più idoneo .....	109
5.3	Prodotti assorbenti analizzati .....	109
5.4	Indagini sulle proprietà dei materiali .....	112
5.4.1	<i>Prova di altezza in sabbia</i> .....	113
5.4.2	<i>Skid resistance test</i> .....	114
5.4.3	<i>Analisi granulometrica</i> .....	116
5.4.4	<i>Calcolo della massima massa volumica teorica</i> .....	119
5.5	Prestazioni delle polveri assorbenti .....	123
5.5.1	<i>Assorbimento di acqua e di idrocarburi</i> .....	123
5.5.2	<i>Variazione dell'aderenza in seguito all'azione dell'assorbente</i> .....	127
5.5.3	<i>Risultati e discussioni</i> .....	130
5.6	Bonifica del terreno e delle acque contaminate .....	135
5.6.1	<i>Processi on-site/off-site</i> .....	136
5.6.2	<i>Processi in-situ</i> .....	138
5.6.3	<i>Studio della penetrazione di carburante nel terreno</i> .....	141
6.	Sistemi innovativi .....	148
6.1	Metodo CLEANSOIL .....	148
6.2	Assorbenti a base di grafite termicamente espansa .....	154
6.3	Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Pavements .....	158
Conclusioni .....		166
Allegato A – Pavimentazioni bituminose .....		vi

# Indice delle Figure

Figura 0.1 Sversamento di cherosene su una pista di volo aeroportuale .....	2
Figura 0.2 Ribaltamento di un'autocisterna con sversamento di gasolio .....	2
Figura 0.3 Percolamento del carburante nel fosso di guardia e nel sistema di drenaggio .....	3
Figura 0.4 Inquinamento del carburante nel corso d'acqua.....	3
Figura 1.1 Percentuali di sversamento legato al tipo di veicolo .....	8
Figura 1.2 Principali cause di sversamento del carburante.....	9
Figura 1.3 Gradi di severità della fessurazione longitudinale.....	11
Figura 1.4 Esempio di fessurazione longitudinale .....	11
Figura 1.5 Gradi di severità dell'ormaiamento.....	11
Figura 1.6 Esempio di ormaiamento .....	12
Figura 1.7 Gradi di severità della scagliatura superficiale.....	12
Figura 1.8 Esempio di scagliatura superficiale .....	12
Figura 1.9 Gradi di severità delle buche .....	13
Figura 1.10 Esempio di buca.....	13
Figura 1.11 Scala dell'irregolarità IRI delle pavimentazioni flessibili.....	15
Figura 1.12 Perdita di aderenza superficiale di un ciclomotore dovuta alla presenza di combustibile sversato sulla pavimentazione.....	16
Figura 1.13 Inquinamento ambientale dovuto alla migrazione del combustibile sversato su strada.	18
Figura 1.14 Applicazione di polveri assorbenti sulla zona inquinata .....	18
Figura 1.15 Chiusura temporanea della corsia e relativo aumento del traffico .....	19
Figura 1.16 Diagramma di andamento del modulo resiliente in funzione del tempo.....	21
Figura 1.17 Risultati del Turbidity Test in funzione del tempo.....	24
Figura 1.18 Perdita di massa dopo l'immersione nel combustibile e risultati del Turbidity Test.....	25
Figura 1.19 Rimorchio e videocamera per effettuare la misurazione con il Friction Test .....	27
Figura 1.20 Sversamento del carburante e passaggio del rimorchio sulla superficie contaminata....	27
Figura 1.21 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione asciutta, margine destro .....	28
Figura 1.22 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione asciutta, margine sinistro .....	28
Figura 1.23 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione inquinata, margine sinistro ..	28
Figura 1.24 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione asciutta, margine destro .....	29
Figura 1.25 Determinazione dell'indice CBR sopra (a) e sotto (b) la superficie .....	36
Figura 1.26 Risultati del test di taglio diretto.....	37
Figura 2.1 Caratterizzazione di livelli di analisi di rischio .....	41

Figura 2.2 Geometria del sito e della sorgente contaminante in zona insatura e saturata (falda).....	44
Figura 2.3 Schematizzazione della relazione tra $C_s$ e $C_{poe}$ .....	48
Figura 2.4 Modalità di applicazione dell'analisi di rischio .....	51
Figura 2.5 Flowchart per la valutazione del rischio di contaminazione, associato al rilascio di combustibile in un incidente stradale.....	52
Figura 2.6 Mappe di vulnerabilità del sito associate allo sversamento su pavimentazione, ottenuta tramite software GIS .....	54
Figura 3.1 Aziende che forniscono ai propri mezzi di trasporto l'equipaggiamento adatto a gestire uno sversamento.....	56
Figura 3.2 Percentuale di conducenti addestrati alla gestione di uno sversamento di carburante .....	57
Figura 3.3 Container portatili.....	57
Figura 3.4 Salsicciotti e fogli assorbenti .....	57
Figura 3.5 Applicazione di mastice sigillante sul foro.....	58
Figura 3.6 Numeri di emergenza da chiamare in caso di sversamento di carburante.....	59
Figura 4.1 Test di gocciolamento e di immersione della miscela FRA con aggiunta di zolfo .....	73
Figura 4.2 $R_w$ in funzione del tempo, per il bitume di base ( $T = 25\text{ °C}$ ) .....	77
Figura 4.3 Cromatogrammi TLC-FID del bitume di base e del residuo insolubile nel cherosene ....	78
Figura 4.4 $R_w$ in funzione del tempo, per le miscele PMB ( $T = 25\text{ °C}$ ) .....	79
Figura 4.5 Microscopia a fluorescenza dei bitumi modificati con polimeri (PMB).....	80
Figura 4.6 $R_w$ in funzione del tempo, per il bitume di base e per le miscele CRM ( $T = 25\text{ °C}$ ) .....	81
Figura 4.7 $R_w$ in funzione del tempo, per il bitume di base e per le miscele WMB ( $T = 25\text{ °C}$ ) .....	83
Figura 4.8 Relazione tra $R_w$ (a 60 minuti) e l'entalpia ( $\Delta H_{m,m}$ ) o la cristallinità residua .....	84
Figura 4.9 Spettri FTIR delle cere W e T .....	85
Figura 4.10 (a) Immersione del legante in lattina sigillabile per l'FSR test; (b) Immersione della miscela BGB per determinare la perdita di legante dovuta alla solubilità nel carburante .....	87
Figura 4.11 Risultati del test FSR .....	89
Figura 4.12 Confronto delle curve maestre $G^*$ delle diverse miscele .....	90
Figura 4.13 Confronto tra le curve maestre $G^*$ di tutti i bitumi non danneggiati.....	91
Figura 4.14 Confronto tra Porous Asphalt e Stone Mastic Asphalt.....	93
Figura 4.15 Campioni di conglomerato SMA dopo l'immersione nel cherosene .....	95
Figura 4.16 Risultati della prova di immersione nel cherosene .....	95
Figura 4.17 Risultati del Wheel Tracking Test .....	96
Figura 4.18 Superficie stradale costituita da bauxite calcinata .....	97
Figura 4.19 Impianto di prima pioggia .....	100

Figura 4.20 Vasche di prima pioggia basate sul principio di filtrazione biologica .....	101
Figura 5.1 Applicazione di prodotto sorbente su superficie inquinata .....	104
Figura 5.2 Angolo di contatto dinamico sul conglomerato bituminoso.....	105
Figura 5.3 Tipologie di prodotti assorbenti.....	108
Figura 5.4 Attrezzatura per la prova di altezza in sabbia.....	113
Figura 5.5 Skid tester .....	115
Figura 5.6 Bilancia; pila di setacci; setacciatore meccanico.....	117
Figura 5.7 Curva granulometrica del prodotto Fuel Sorber .....	118
Figura 5.8 Curva granulometrica del prodotto Sepiolite Special.....	119
Figura 5.9 Picnometri usati per il calcolo della MMVT .....	120
Figura 5.10 Attrezzatura per il Sieve Test .....	124
Figura 5.11 Procedura operativa per lo svolgimento dello Sieve Test .....	126
Figura 5.12 Prova di aderenza superficiale condotta con lo skid tester .....	127
Figura 5.13 (a) Massima profondità della penetrazione di carburante nel terreno per diversi scenari; (b) Tempo di arrivo alla profondità interessata.....	146
Figura 6.1 Schema pratico di applicazione del metodo CLEANSOIL .....	149
Figura 6.2 Concentrazione di acqua dopo l'interazione con i vari prodotti assorbenti: (a) idrocarburi saturati, (b) benzene .....	150
Figura 6.3 Esperimento delle colonne di terra .....	151
Figura 6.4 Profilo verticale dell'area di prova.....	152
Figura 6.5 Monitoraggio della concentrazione del contaminante con metodo gravimetrico sotto la struttura (a) e in spazio aperto (b) .....	152
Figura 6.6 Somma dei contaminanti nel terreno sotto la struttura (a) e in spazio aperto (b) valutata con metodo gravimetrico .....	153
Figura 6.7 Andamento della capacità di assorbimento del TEG in funzione del tempo di contatto	156
Figura 6.8 Effetto della dimensione delle particelle sull'efficacia di rimozione del TEG.....	157
Figura 6.9 Miscela bituminosa fotocatalitica.....	159
Figura 6.10 Esempio di applicazione di TiO <sub>2</sub> tramite rivestimento a spruzzo .....	161
Figura 6.11 Esempio di applicazione di TiO <sub>2</sub> tramite processo di diffusione .....	161
Figura 6.12 Metodi di preparazione della miscela fotocatalitica .....	162
Figura 6.13 Spettro di assorbimento della soluzione MB a diversi tempi di irradiazione .....	164
Figura 6.14 Variazione del tempo dell'efficacia fotocatalitica dei campioni modificati con TiO <sub>2</sub> ..	165
Figura A-0.1 Pacchetto stradale di una pavimentazione bituminosa .....	vii

# Indice delle Tabelle

Tabella 1.1 Proprietà chimiche dei diversi tipi di gasolio.....	6
Tabella 1.2 Proprietà chimiche del cherosene .....	7
Tabella 1.3 Diametro della buca in funzione della profondità.....	13
Tabella 1.4 Risultati del Wheel Tracking Test .....	22
Tabella 1.5 Risultati dell'Indirect Tensile Strength.....	25
Tabella 1.6 Contenuto di umidità dei campioni di terreno .....	32
Tabella 1.7 Risultati dei limiti di Atterberg .....	34
Tabella 1.8 Risultati del test di compattazione .....	34
Tabella 1.9 Parametri del test di taglio diretto .....	37
Tabella 2.1 Geometria della sorgente di contaminazione in zona insatura.....	46
Tabella 2.2 Geometria della sorgente di contaminazione in zona satura.....	46
Tabella 2.3 Parametri del terreno in zona insatura.....	47
Tabella 2.4 Parametri del terreno in zona satura.....	47
Tabella 2.5 Parametri degli ambienti aperti .....	48
Tabella 2.6 Parametri degli ambienti confinati .....	48
Tabella 2.7 Fattori di trasporto e vulnerabilità del terreno .....	53
Tabella 4.1 Caratteristiche di progetto delle miscele bituminose .....	72
Tabella 4.2 Perdite percentuali di peso delle miscele esposte a diversi tipi di carburante .....	73
Tabella 4.3 Effetto dissolvente dei carburanti sulla stabilità Marshall delle miscele bituminose .....	74
Tabella 4.4 Proprietà convenzionali dei leganti bituminosi.....	76
Tabella 4.5 Risultati dell'analisi DSC sulle cere e sulle miscele WMB .....	83
Tabella 4.6 Lista dei materiali testati per la caratterizzazione delle miscele BGB.....	87
Tabella 4.7 Confronto delle perdite di massa tra il legante puro e quello con 15% BG.....	89
Tabella 4.8 Indice reologico e frequenza di crossover di tutti i leganti .....	91
Tabella 4.9 Risultati della prova di abrasione Los Angeles.....	98
Tabella 4.10 Risultati della prova di abrasione Micro-Deval .....	99
Tabella 5.1 Agenti sgrassanti e relative proprietà.....	104
Tabella 5.2 Risultati della prova di altezza in sabbia.....	114
Tabella 5.3 Risultati dello skid test.....	115
Tabella 5.4 Granulometria del prodotto Fuel Sorber .....	117
Tabella 5.5 Granulometria del prodotto Sepiolite Special .....	118
Tabella 5.6 Proprietà dell'acqua in funzione della temperatura .....	121

Tabella 5.7 Risultati dei test per il calcolo della MMVT.....	121
Tabella 5.8 Risultati della prova di assorbimento per il prodotto Fuel Sorber .....	131
Tabella 5.9 Risultati della prova di assorbimento per il prodotto Sepiolite Special.....	132
Tabella 5.10 Risultati del test di aderenza per prodotto EcoSorboil.....	132
Tabella 5.11 Risultati dei test di assorbimento e di aderenza per il prodotto WhiteSorb.....	133
Tabella 5.12 Risultati dei test di assorbimento e di aderenza per il prodotto PLPE 260.....	133
Tabella 5.13 Coefficiente di capacità di ritenzione R per diversi tipi di terreno .....	145
Tabella 5.14 Parametro $\xi$ per diversi tipi di fluidi .....	145
Tabella 6.1 Rapporti TEG/inquinante e costi del trattamento .....	157



# Introduzione

Il tema degli sversamenti di carburante è un problema di notevole importanza sotto numerosi punti di vista. Si è deciso di affrontare questo argomento principalmente perché rappresenta un evento molto più comune di quanto si possa pensare, ma che per qualche ragione non viene debitamente approfondito in letteratura; inoltre, non sono molte le procedure standardizzate conosciute oggi per il trattamento di uno sversamento accidentale. L'obiettivo di questo lavoro di ricerca è quindi di raccogliere quante più informazioni e dati disponibili per cercare di identificare un modo univoco e ben strutturato per la gestione di uno sversamento di idrocarburi. Numerosi sono i casi di incidenti che comportano contaminazioni più o meno ingenti di benzina, gasolio, cherosene o altri combustibili; primi tra tutti per dimensioni della perdita e per gravità dei danni riportati dall'ambiente sono senza dubbio gli sversamenti in mare e nelle zone costiere, dovuti al ribaltamento o all'incagliamento delle petroliere; questo è tuttavia solo il caso più eclatante, in quanto tale problema può interessare, seppur con entità ridotta e con maggiore frequenza, anche altri settori dei trasporti. Il fulcro di questa tesi riguarda in particolare gli sversamenti di carburante in ambito stradale e aeroportuale, analizzando nei dettagli le cause e gli effetti che tali perdite comportano sulla pavimentazione colpita e sull'ambiente circostante, nonché ogni possibile mezzo di prevenzione e contenimento impiegabile per ridurre al minimo il rischio di spargimento del contaminante e di incidentalità che da esso deriva.

In ambito aeroportuale, i casi più eclatanti di sversamento riguardano le piste di volo e di rullaggio, dove l'ingente peso dei velivoli e dei mezzi operativi, sommato all'azione corrosiva del cherosene, può seriamente danneggiare le condizioni e l'integrità della pavimentazione.

Ciò è ugualmente vero per le pavimentazioni stradali, dove invece il pericolo maggiore è legato agli incidenti che coinvolgono il ribaltamento di autocisterne o altri mezzi pesanti, con conseguente rischio di esplosioni legate all'alta infiammabilità dei combustibili sversati.

Il problema principale associato alle fuoriuscite di carburante è l'alta presenza di idrocarburi al suo interno, molto simili per certi aspetti a quelli contenuti nel legante bituminoso utilizzato per le pavimentazioni flessibili. Di conseguenza, il liquido sversato si insinua nei pori degli strati superficiali e, tramite un processo di dissoluzione chimica, attacca la pavimentazione dall'interno, provocando il distacco degli aggregati in superficie (che vagano liberi sulla carreggiata) e la perdita di aderenza superficiale. Tale situazione rappresenta un pericolo enorme per i conducenti e i passeggeri dei veicoli o velivoli che viaggiano sulla pavimentazione contaminata, in quanto sono costretti a muoversi su una superficie irregolare e altamente scivolosa, sulla quale il rischio di incidentalità aumenta in modo esponenziale; questo è un problema che riguarda specialmente i

conducenti di veicoli ciclomotori su due ruote, essendo questi dotati di minor stabilità rispetto ai veicoli su quattro ruote.



*Figura 0.1 Sversamento di cherosene su una pista di volo aeroportuale*



*Figura 0.2 Ribaltamento di un'autocisterna con sversamento di gasolio*

Una soluzione veloce e drastica al problema degli sversamenti potrebbe essere l'utilizzo di pavimentazioni rigide in conglomerato cementizio. A differenza di una pavimentazione flessibile infatti, la pavimentazione rigida è quasi totalmente insensibile agli idrocarburi presenti nel combustibile, oltre ad essere caratterizzata da un'elevata capacità portante. Tuttavia, i costi di realizzazione legati a questa tipologia di pavimentazione sono molto alti e rendono l'alternativa poco conveniente. Questo è il motivo per cui tale soluzione non verrà affrontata in questo lavoro di ricerca, mentre verranno invece studiati dei metodi alternativi, ma ugualmente efficaci, per proteggere la pavimentazione flessibile (struttura e caratteristiche meccaniche della pavimentazione flessibile sono spiegate nell'Allegato A – Pavimentazioni bituminose) e il territorio circostante dagli attacchi degli idrocarburi.

Una manutenzione regolare e costante nel tempo, combinata con l'adozione di meccanismi di protezione preventiva, rappresenta il modo migliore per evitare danni permanenti alla pavimentazione e al territorio circostante dovuti all'azione solvente del contaminante.

Laddove tuttavia non si riesca ad evitare lo sversamento, è indispensabile gestire la perdita in modo corretto e tempestivo, per poter mantenere un utilizzo sicuro ed affidabile della pavimentazione bituminosa, sia essa destinata ad un ambito stradale o aeroportuale. Se infatti la perdita non dovesse essere prontamente contenuta e rimossa, vi è il rischio che essa possa propagarsi e percolare nei fossi di guardia e nella scarpata della pavimentazione, andando a contaminare il suolo circostante. Nel peggiore dei casi, essa può infiltrarsi nei sistemi di drenaggio della pavimentazione stessa e, attraverso i tubi di raccolta delle acque meteoriche, sfociare negli specchi d'acqua o nei fiumi limitrofi, inquinando gravemente l'ambiente e l'intero ecosistema.



*Figura 0.3 Percolamento del carburante nel fosso di guardia e nel sistema di drenaggio*



*Figura 0.4 Inquinamento del carburante nel corso d'acqua*



# 1. Origini ed effetti degli sversamenti di idrocarburi

In questo primo capitolo si intendono investigare la natura e le cause degli sversamenti di carburante sulla pavimentazione stradale o aeroportuale, nonché gli effetti dannosi che tali perdite comportano sull'integrità e sull'adoperabilità dell'area colpita.

## 1.1 Tipologie di combustibili sversati

Per comprendere il motivo per cui i carburanti siano così dannosi per le pavimentazioni bituminose e per l'ambiente circostante, è necessario per prima cosa analizzare la composizione chimica dei principali combustibili utilizzati nei settori stradale ed aeroportuale.

Innanzitutto, quando si parla di combustibili liquidi bisogna far riferimento ad alcune caratteristiche generali. In particolare, si possono identificare le seguenti proprietà chiave:

- *Volatilità*: tendenza del liquido ad evaporare, cioè a passare dallo stato liquido a quello di vapore o di gas;
- *Tensione di vapore*: forza esercitata sulle pareti di un recipiente da parte del vapore emesso dal liquido. Essa aumenta con la temperatura e quando raggiunge il valore della pressione atmosferica, il liquido entra in ebollizione; dipende inoltre dalla concentrazione relativa di ognuno dei vari idrocarburi presenti nella miscela e principalmente dalla concentrazione degli idrocarburi volatili. Per questa ragione, un'errata manipolazione dei carburanti nelle fasi di travaso, trasporto, immagazzinamento e prelievo dei campioni porta ad una perdita delle frazioni più volatili, con un sensibile abbassamento della tensione di vapore. La tensione di vapore è una caratteristica molto importante per i carburanti in generale, ma soprattutto per i carburanti avio;
- *Distillazione*: procedimento che consente di evaporare mediante riscaldamento il liquido contenuto in un recipiente e di condensare in un refrigeratore i vapori che man mano si liberano, raccogliendo il liquido distillato in un altro recipiente;
- *Potere calorifico*: anche detto calore di combustione, è la quantità di calore sviluppata dalla combustione completa di un grammo di carburante, e rappresenta l'energia che il combustibile è in grado di sviluppare;
- *Ossidazione*: un prodotto petrolifero può alterarsi in servizio, dando luogo a dei prodotti di ossidazione, generalmente solubili nei carburanti;

- *Solidificazione*: quando i prodotti petroliferi vengono raffreddati ad una temperatura sufficientemente bassa, tendono a diventare solidi più o meno plastici a causa del congelamento dei vari idrocarburi (specialmente quelli paraffinici);
- *Corrosione*: le proprietà corrosive sono impartite al combustibile dai composti solforati. È importante che i combustibili liquidi non siano corrosivi e che mantengano questa loro proprietà durante l'impiego.

Quando si parla di sversamenti in ambito stradale, generalmente si fa riferimento alle perdite di gasolio legate al ribaltamento delle autocisterne o dei mezzi pesanti destinati al trasporto.

Il *gasolio* (o Diesel) è una miscela contenente idrocarburi alifatici (anche ciclici), composti dai 13 ai 18 atomi di carbonio e paraffine. Esso può essere ottenuto in modo classico tramite distillazione frazionata del petrolio greggio con una temperatura media d'uscita dalla torre di frazionamento di circa 350 °C, oppure mediante un processo di cracking in cui gli idrocarburi con maggior peso molecolare vengono frammentati in presenza di un catalizzatore o con un processo di trasformazione del metano in alcani a lunga catena. In questo caso prendono il nome di GTL (Gas To Liquid). L'analogo biocombustibile, simile per caratteristiche ed impiego e derivato da fonti rinnovabili, è detto biodiesel. Il gasolio ottenuto invece da fonti non rinnovabili è chiamato anche petrodiesel, la cui qualità è fortemente legata a quella del greggio di origine e alla modalità di distillazione. Il diesel rappresenta oggi uno dei combustibili principali per motori, siano essi di autoveicoli, ciclomotori o aeromobili. I requisiti che esso deve soddisfare per poter essere venduto sono definiti a livello europeo dalla specifica norma di riferimento EN 590, emanata dal CEN e recepita in Italia come UNI EN 590. Le caratteristiche del gasolio che invece hanno un impatto ambientale (ad esempio il contenuto di zolfo) sono state definite dall'Unione Europea nella Direttiva 2009/30/CE. Avendo il punto di infiammabilità ad una temperatura molto alta, è meno esplosivo e quindi intrinsecamente più sicuro rispetto alla benzina. Ciò non toglie tuttavia che esso possa causare, nel caso di sversamento sulla pavimentazione, gravi danni al manto stradale o aeroportuale, che necessitano quindi di misure preventive e protettive nei confronti del combustibile. Esso è infatti composto da idrocarburi molto simili, sotto certi aspetti, a quelli del bitume usato nelle pavimentazioni flessibili. Perciò, per un meccanismo di affinità (si può dire che "il simile scoglie il simile"), gli idrocarburi si insinuano nelle cavità porose e sciogliono parzialmente il legante bituminoso, compromettendo le caratteristiche meccaniche della miscela e accorciandone la vita di servizio. Il contenuto di zolfo è un parametro molto importante in quanto esso è considerato un forte inquinante, perciò con il tempo si sono studiati dei modi per ridurre il

suo contenuto all'interno dei gasoli destinati all'autotrazione, per ragioni di sicurezza ambientale: attualmente il limite è fissato ad un massimo di 10 mg/kg.

Proprietà	Diesel fossile ULSD	FAME	Green Diesel
Contenuto BIO	0	100	100
Ossigeno, %	0	11	0
Densità	0.840	0.880	0.780
Zolfo, ppm	<10	<1	<1
Potere calorifico, MJ/kg	43	38	44
Cloud Point, °C	-5	Da -5 a +15	Fino a -20
Poliaromatici, %w	8	0	0
Cetano	51	50-65	70-90
Stabilità all'ossidazione	Standard	Povero	Eccellente

Tabella 1.1 Proprietà chimiche dei diversi tipi di gasolio

Se invece si analizza il problema degli sversamenti in ambito aeroportuale, la tipologia di combustibile maggiormente utilizzata è il cherosene.

Il *cherosene* (o kerosene) è una miscela liquida di idrocarburi, incolore e altamente infiammabile. Esso viene ottenuto dalla distillazione frazionata di petrolio, da 150 °C a 280 °C (catene di carbonio da 12 a 15 atomi). Il nome deriva dalla parola greca keros, che significa "cera". Il contenuto di aromatici può arrivare fino a circa il 25%. Oltre agli alchilati del benzene, sono presenti quantità significative di indene, naftalene e altri derivati. Possiede una densità compresa tra 780 e 810 kg/m<sup>3</sup>, un punto di infiammabilità che oscilla tra i 37 °C e i 65 °C e una temperatura di auto-ignizione pari a 220 °C. Il potere calorifico del cherosene è simile a quello del gasolio: potere calorifico inferiore pari a 43.1 MJ/kg, potere calorifico superiore pari a 46.2 MJ/kg; esso inoltre è insolubile in acqua e la frazione solubile è costituita prevalentemente da aromatici.

Il cherosene direttamente distillato dal petrolio greggio richiede un trattamento particolare in un'unità di Merox o in un hydrotreater, per ridurre il contenuto di zolfo e la corrosività. Esso può anche essere prodotto da un hydrocacker, che viene utilizzato per trasformare le parti di petrolio greggio che altrimenti sarebbero utilizzate solo per l'olio pesante. Il cherosene venne raffinato per la prima volta dal carbone da Abraham Gesner, un geologo canadese che brevettò il suo sistema produttivo con il termine "kerosene" nel 1854. Nel 1856 poi il chimico polacco Ignacy Lukasiewicz scoprì il modo di raffinare il cherosene distillandolo dal petrolio, meno costoso rispetto al carbone.

Un tipico cherosene utilizzato in ambito aeronautico è il carburante "Jet A1", venduto da Eni e prodotto nel rispetto degli standard tecnici delle "British MoD DEF STAN 91-91" e "ASTM Standard Specification D1655 for Aviation Turbine Fuels - Jet A-1".

Proprietà	Unità	Valori		Metodo
		Min	Max	
Aspetto	-	Chiaro & Limpido		Visivo
Densità a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	770,0	830,0	EN ISO 3675
Distillazione	-			EN ISO 3405
Evaporato a 210°C	% (v/v)		90	EN ISO 3405
Evaporato a 250°C	% (v/v)	65		EN ISO 3405
Punto di infiammabilità	°C	21		ASTM D 93 EN ISO 2719
Zolfo	% (m/m)		0,2	ASTM D 1552 ASTM D 4294 EN ISO 8754
Acqua e sedimenti	% (v/v)		0,05	ASTM D 1796 ISO 3734
Nichel + Vanadio	mg/kg		15	EN 13131
PCB	mg/kg		4	UNI EN 12766-2
PCT	mg/kg		10	UNI EN 12766-3

Tabella 1.2 Proprietà chimiche del cherosene

## 1.2 Influenza degli idrocarburi sversati sul tasso di incidentalità

Se da una parte l'impiego delle pavimentazioni flessibili rappresenta una soluzione molto vantaggiosa per lo smaltimento delle acque superficiali, grazie alla loro porosità e permeabilità, molteplici studi hanno dimostrato come lo sversamento di idrocarburi sulla superficie della pavimentazione sia una delle maggiori sorgenti di deterioramento delle infrastrutture stradali e aeroportuali. Il carburante infatti compromette la capacità del materiale di mantenere unita la frazione di aggregato, che viene quindi rigettato al di fuori della matrice provocando l'insorgenza di gravi danni alla pavimentazione. In termini di vite umane, la presenza di combustibile stagnante in superficie incide maggiormente sulle condizioni di guida dei conducenti, specialmente nel caso dei motociclisti, essendo la stabilità dei ciclomotori molto precaria rispetto a quella degli autoveicoli. Di conseguenza, in seguito ad uno sversamento, essi subiscono una grave perdita di aderenza e rischiano di scivolare sulla superficie stradale.

Vi è un largo consenso sul fatto che la contaminazione di gasolio sulla pavimentazione crei gravi danni all'integrità della miscela bituminosa e che risulti essere insicura per la salvaguardia dei guidatori. La sicurezza del traffico legata al rischio di sversamento di idrocarburi è infatti parte integrante della Direttiva 2000/8/EC.

Secondo uno studio inglese sulla prevenzione degli incidenti legati alla perdita di diesel<sup>1</sup>, il 78% degli sversamenti di carburante sulle SRN (Strategic Road Network) nel 2013 riguardò proprio la perdita di diesel. In termini di veicoli maggiormente coinvolti nello sversamento, si osservò come il

<sup>1</sup> N. Masamvi, J. Nankivell, G. Clarke, Highways England Incident Prevention – Diesel Spillages, AECOM, 2016

67%, ovvero una larga maggioranza, fosse costituito dai veicoli pesanti (cioè con un peso superiore a 7.5 tonnellate).

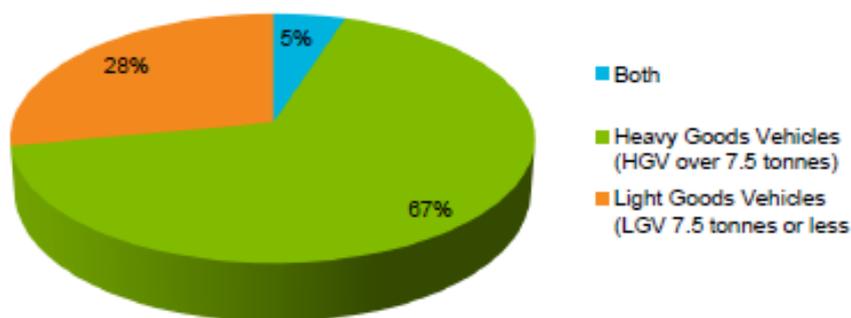


Figura 1.1 Percentuali di sversamento legato al tipo di veicolo

### 1.3 Cause degli sversamenti di carburante sulla pavimentazione

La fuoriuscita di carburante sul manto stradale avviene per lo più a causa di incidenti o disattenzioni. Nelle strade di bassa categoria, essa è principalmente causata dai veicoli parcheggiati, mentre su quelle di categoria più alta può essere provocata dalla presenza di veicoli pesanti (ad esempio per il trasporto merce) in cattivo stato che perdono diesel dal serbatoio lungo il tragitto, formando una sorta di banda di corrosione sulla pavimentazione.

La stessa cosa vale per le piste di volo degli aeroporti, dove l'ingente peso degli aeromobili, combinato alla perdita di carburante lungo la rincorsa o durante le operazioni di rifornimento dei velivoli, fa sì che insorgano gravi problemi di ormaiamento sulla pista.

Esistono tuttavia anche altre circostanze in cui può avvenire una perdita di carburante sulla pavimentazione:

- negligenza del guidatore nel rimontare il tappo del serbatoio dopo aver fatto rifornimento;
- sovra-riempimento del serbatoio fino al traboccamento dal tappo;
- mancanza di dispositivi anti-versamento montati nei serbatoi degli autocarri;
- guasto di parti meccaniche del motore;
- rottura degli oleodotti;
- durante gli incidenti, che solitamente coinvolgono autocisterne o autocarri;
- trasporto di diesel;
- trasferimenti di carburante da un serbatoio ad un altro;
- perdita di carburante di un veicolo parcheggiato.

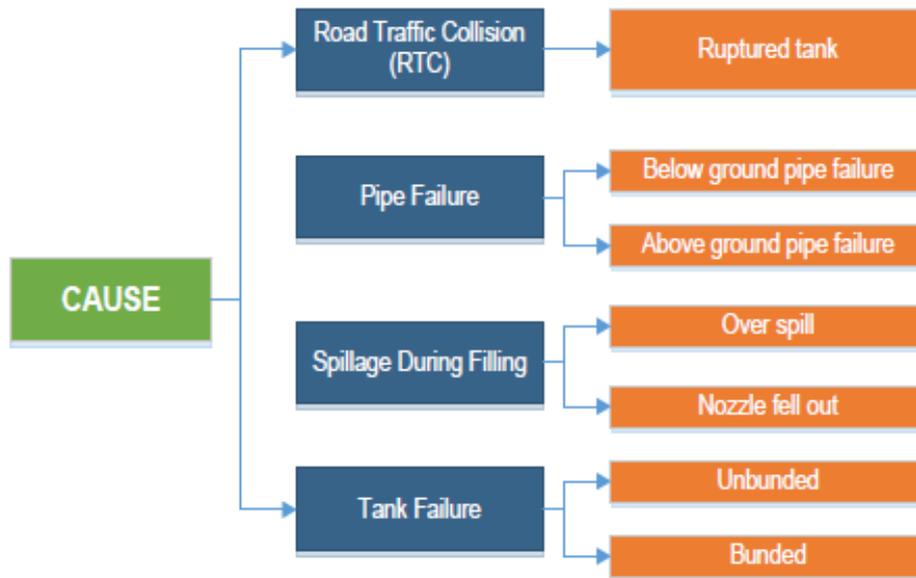


Figura 1.2 Principali cause di sversamento del carburante

Queste sono solo alcune tra le principali cause che possono innescare un processo di deterioramento della pavimentazione legato allo sversamento di idrocarburi.

Una volta rilasciato nell'ambiente, il carburante può impiegare fino a 100 giorni per dissiparsi, perciò permane sulla superficie stradale/aeroportuale per un lasso di tempo molto lungo e può essere in alcuni casi incentivato da eventi di pioggia o forte vento. È indispensabile quindi provvedere ad una pulizia imminente della superficie inquinata, al fine di evitare ripercussioni sulle proprietà della pavimentazione e soprattutto sull'ambiente circostante. Quando si procede con le operazioni di pulizia del manto stradale è tuttavia necessario porre molta attenzione, in quanto molto spesso si esige la chiusura temporanea della strada contaminata per motivi di sicurezza, impedendo la libera circolazione dei veicoli e provocando notevoli ritardi nel traffico. Inoltre, anche nel caso in cui si proceda applicando prontamente dei materiali assorbenti sulla sezione colpita, è essenziale rimuoverli al più presto dal luogo dell'intervento, altrimenti potrebbe presentarsi il rischio che essi contribuiscano, assieme al carburante sversato, ad inquinare l'ambiente. Il contaminante presente sulla strada potrebbe infatti riversarsi nel terreno intorno alla pavimentazione o, nel peggiore dei casi, sfociare nei corsi d'acqua locali e nelle acque sotterranee, causando gravissime ripercussioni sulla fauna acquatica e sul microclima.

## 1.4 Effetti degli sversamenti sulla pavimentazione

Si intende discutere nel dettaglio gli effetti che i combustibili sversati possono indurre nella pavimentazione contaminata e nel territorio circostante, in termini di proprietà meccaniche e di danni ambientali, sociali ed economici.

### 1) *Degradazione anticipata degli strati superficiali della pavimentazione*

Durante il loro periodo di servizio, a causa dell'azione combinata dei carichi del traffico e degli agenti inquinanti (atmosferici, idrocarburi, ecc.) cui sono esposte, le pavimentazioni stradali subiscono un progressivo degrado, prima delle caratteristiche superficiali (aderenza e regolarità) e successivamente anche di quelle strutturali (capacità portante). È necessario classificare i dissesti in "superficiali" e "strutturali". I primi riguardano le condizioni del manto di usura e incidono pesantemente sull'interazione pneumatico – pavimentazione, mentre quelli strutturali coinvolgono l'intera sovrastruttura e determinano un degrado complessivo della pavimentazione, non più in grado di assorbire i carichi del traffico. Il degrado strutturale incide comunque negativamente anche sulle caratteristiche superficiali, in particolare sulla regolarità del piano viabile. Gli ammaloramenti, sia superficiali che strutturali, possono essere in prima istanza identificati attraverso una valutazione visiva dello stato della pavimentazione. Tuttavia, per ottenere una valutazione attenta e preventiva occorre eseguire dei rilievi strumentali, che permettono di identificare anche eventuali degradi non ancora manifesti. Si riportano i principali fenomeni degenerativi legati all'azione del carburante.

❖ *Fessurazioni longitudinali (longitudinal cracking)*: esse sono parallele alla linea centrale della carreggiata o alla linea di posa dello strato superficiale; si distinguono per la loro dislocazione rispetto all'area interessata dal rotolamento delle ruote. Le principali cause di questo ammaloramento della pavimentazione sono i difetti di costruzione, le escursioni termiche giornaliere, il ritiro del conglomerato bituminoso per le basse temperature e ovviamente lo sversamento di idrocarburi sulla superficie. Possono avere tre gradi di severità:

- *basso*: lo spessore delle fessure non sigillate è minore di 10 mm e le fessure sigillate sono in buone condizioni, qualunque sia il loro spessore;
- *medio*: le fessure non sigillate hanno uno spessore compreso tra 10 mm e 75 mm e le fessure, di qualunque spessore, sono circondate da altre fessure piccole e disposte disordinatamente;
- *alto*: le fessure sono circondate da fessurazione a ragnatela di severità media o alta e le fessure non sigillate hanno uno spessore superiore a 75 mm.

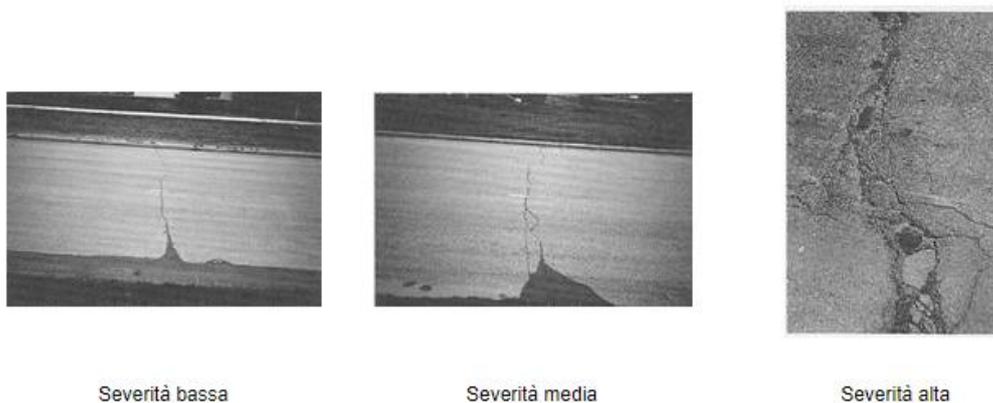


Figura 1.3 Gradi di severità della fessurazione longitudinale



Figura 1.4 Esempio di fessurazione longitudinale

❖ *Ormaiamento (rutting)*: le ormaie sono depressioni che si formano lungo la traiettoria percorsa dalle ruote dei veicoli, molto visibili quando si riempiono di acqua piovana. Questo ammaloramento è dovuto alle deformazioni permanenti che si generano negli strati della pavimentazione o nel sottofondo per via di ulteriore costipamento dei materiali, provocato dai carichi del traffico combinati all'indebolimento da idrocarburi. La pavimentazione intorno alle ormaie si può sollevare e creare enormi disagi per il traffico stradale. Anche in questo caso esistono tre gradi di severità:

- *basso*: la profondità dell'ormaia è inferiore a 13 mm;
- *medio*: la profondità dell'ormaia è compresa tra 13 mm e 25 mm;
- *alto*: la profondità dell'ormaia è maggiore di 25 mm.



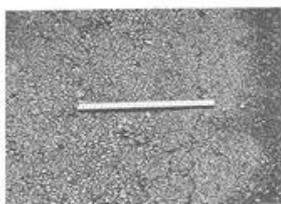
Figura 1.5 Gradi di severità dell'ormaiamento



Figura 1.6 Esempio di ormaiamento

❖ *Scagliatura superficiale (raveling)*: il deterioramento è dovuto all'usura della superficie, con perdita di materiale bituminoso e conseguente liberazione dell'aggregato. Il fenomeno, che indica una scarsa qualità e un indurimento della miscela, può presentarsi con perdita degli aggregati fini e degli inerti grossolani, fino a conferire alla superficie un aspetto ruvido e butterato. Si possono ritrovare anche in questo caso tre gradi di severità:

- *basso*: inizia il processo di asportazione dell'aggregato e in alcune zone la superficie diviene ruvida;
- *medio*: la tessitura superficiale è moderatamente scabra e butterata;
- *alto*: notevoli quantità di inerte sono state asportate e le zone interessate dal fenomeno hanno diametri inferiori a 10 mm e profondità inferiori a 13 mm. Le superfici più ampie di quelle menzionate sono classificate come buche (potholes).



Severità bassa



Severità media



Severità alta

Figura 1.7 Gradi di severità della scagliatura superficiale



Figura 1.8 Esempio di scagliatura superficiale

❖ *Buche di modeste dimensioni (potholes)*: sono depressioni a forma di scodella, di diametro inferiore a 1 m, presenti sulla superficie stradale. I bordi in genere sono netti e spigolosi e i lati in prossimità della parte superiore sono verticali. Il loro scavo è accelerato dalla presenza di acqua o di olio motore che ristagnano al loro interno. Si possono formare quando vengono asportate piccole porzioni di pavimentazione a causa del traffico veicolare, oppure quando il combustibile sversato dai veicoli (specialmente quelli pesanti) permane per un tempo prolungato sul manto stradale, andando a indebolire la capacità portante della strada. La pavimentazione continua a rovinarsi a causa dell'insufficiente protezione dello strato superficiale, della presenza di punti deboli negli strati sottostanti, o per un'eccessiva progressione di fessure a ragnatela. In questo caso, la definizione dei livelli di severità considera il diametro e la profondità della buca, come riportato in Tabella 1.3:

Massima profondità della buca	102mm -203 mm	203 mm - 457 mm	457 mm - 762 mm
12,7 mm - 25,4 mm	basso	basso	Medio
25,4 mm - 50,8 mm	basso	medio	Alto
> 50,8 mm	medio	alto	Alto

Tabella 1.3 Diametro della buca in funzione della profondità



Figura 1.9 Gradi di severità delle buche



Figura 1.10 Esempio di buca

## 2) Riduzione della vita utile della pavimentazione

Il manto della pavimentazione bituminosa può soffrire di gravi danni strutturali, dovuti all'esposizione degli idrocarburi. Studiando in laboratorio gli effetti che i liquidi sversati comportano sulla durabilità stradale, si nota come già da un periodo di esposizione relativamente corto (circa 120 minuti) possano risultare danni strutturali a breve e a lungo termine tali da comprometterne la funzione principale, ovvero garantire un piano stradale regolare e sicuro per i veicoli. Vi è quindi un'esigenza, soprattutto per chi si occupa di manutenzione delle pavimentazioni stradali e aeroportuali, di valutare in modo oggettivo le condizioni di ammaloramento della sovrastruttura precedentemente analizzate.

Esistono diversi metodi per individuare il grado di efficienza di una pavimentazione; si può ad esempio fare affidamento sull'indice di servizio PSI (Present Serviceability Index) ideato dall'AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials), ovvero una funzione dell'irregolarità superficiale e di alcune tipologie di degrado tipiche nel caso di una struttura bituminosa. Il PSI è un indicatore soggettivo dello stato funzionale della pavimentazione, ottenuto dalla media delle indicazioni fornite da un gruppo di utenti opportunamente istruiti (esperti). Essi sono tenuti ad esprimere un giudizio numerico compreso tra 0 e 5, relativo alla qualità della circolazione. Per le pavimentazioni flessibili, l'indice PSI è pari a:

$$PSI = 5.03 - 1.91 \cdot \log(1 + SV) - 1.38 \cdot RD^2 - 0.01 \cdot \sqrt{C + P}$$

dove:

- $SV$  è la varianza della pendenza media, ricavata da un profilo di regolarità lungo le traiettorie delle ruote:

$$SV = \sum \frac{(S - S_m)^2}{n - 1}$$

- $S$  è la misura della pendenza del profilo, calcolata su una base di 1 ft;
- $n$  è il numero di misure effettuate;
- $S_m$  è la media di tutte le misure, lungo il profilo di una wheel path;
- $RD$  è la profondità media delle ormaie, misurata su una distanza trasversale di 2 ft rispetto al centro della traiettoria delle ruote (1 ft = 0.305 m);
- $C$  e  $P$  sono due tipiche situazioni di degrado per le pavimentazioni flessibili (fessurazioni e buche) misurate rispettivamente in unità di lunghezza (ft) e superficie (ft<sup>2</sup>), per 1000 ft<sup>2</sup> di superficie della pavimentazione.

Un altro modo per valutare il grado di efficienza di una pavimentazione bituminosa è riferirsi ad indicatori basati esclusivamente sull'irregolarità superficiale, ovvero gli indici IRI (International Roughness Index). Tra le grandezze misurabili, quella che meglio rappresenta (anche statisticamente) il degrado funzionale di una superficie stradale è la variazione di pendenza longitudinale, valutata attraverso la costruzione di un profilo lungo la traiettoria delle ruote. È consuetudine caratterizzare lo stato di una pavimentazione con una misura di regolarità. Una volta ricostruito il profilo longitudinale della superficie stradale lungo la traiettoria delle ruote dei veicoli pesanti, si può determinare l'indice IRI attraverso la simulazione dinamica di un veicolo schematicizzato, con una ruota in movimento alla velocità di 80 km/h. In Figura 1.11 sono riportati i valori medi dell'indicatore IRI, espressi in mm/m, in funzione delle condizioni stradali.

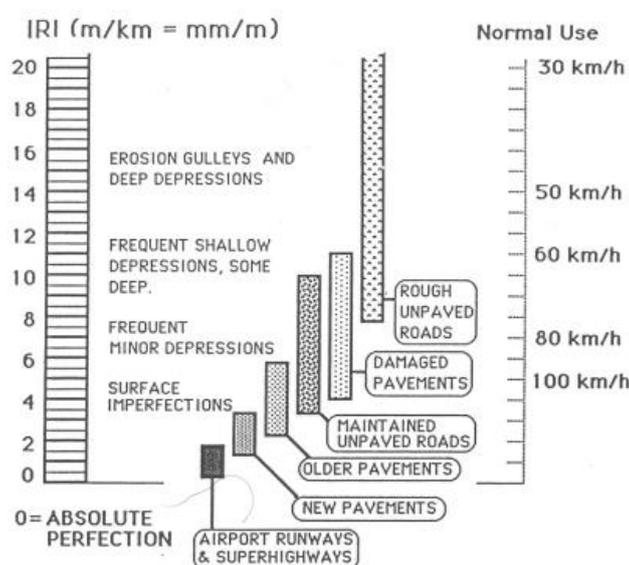


Figura 1.11 Scala dell'irregolarità IRI delle pavimentazioni flessibili

### 3) Riduzione dell'aderenza superficiale

Questa evidenza sperimentale viene analizzata in situ o in laboratorio attraverso delle semplici prove come lo skid test, che permettono di ricavare la resistenza allo slittamento della superficie contaminata. Le indagini condotte sulle pavimentazioni stradali inquinate da diesel mostrano come l'aderenza possa subire un decremento fino al 90% del suo valore iniziale, quando soggette ad un'esposizione più o meno prolungata agli idrocarburi.

Al fine di una migliore comprensione del problema, si esplicitano alcune definizioni di interesse:

- *Friction*: è la forza resistente che si oppone allo spostamento relativo tra superfici solide (o fluidi) e materiali, che altrimenti scivolerebbero l'uno sull'altro. Quindi, l'attrito tra lo

pneumatico e la superficie stradale dipende dalle proprietà superficiali della pavimentazione, così come quelle della ruota che vi entra in contatto. È possibile isolare le proprietà di aderenza della pavimentazione misurando l'attrito con appositi strumenti standard, facendo affidamento ai test di normativa, quali lo Skid Test o il Wheel Tracking Test;

- *Vision zero*: si tratta di un concetto utopico, secondo cui nessuno dovrebbe rimanere ucciso o riportare danni permanenti nel traffico stradale. Esso si basa sul concetto che la viabilità stradale è un'entità, nella quale diversi componenti tra cui strade, veicoli e conducenti interagiscono tra di loro in maniera sicura e garantendo la sicurezza generale. Al fine di evitare che si generino incidenti, è essenziale che le strade e i veicoli che le percorrono siano adatti alla capacità degli individui che ne usufruiscono, con un flusso sempre controllato. La visione zero enfatizza la condivisione della responsabilità tra i progettisti del sistema di viabilità stradale e i guidatori. Questo concetto venne sviluppato in Svezia nel 1997, e successivamente adottato anche da altri paesi europei quali il Regno Unito e la Svizzera;
- *Vulnerable Road Users*: secondo la Commissione Europea, vengono definiti utenti vulnerabili tutti gli utenti di veicoli non motorizzati, quali pedoni e ciclisti, così come i motociclisti e le persone con disabilità o con mobilità e orientamento ridotti.

Uno studio della Swedish Motorcyclists Association<sup>2</sup> ha rivelato che ogni anno in Svezia più di 600 motociclisti rimangono feriti in seguito ad incidenti stradali causati dalla mancanza di aderenza superficiale, in seguito allo sversamento di diesel sulla pavimentazione. La maggior domanda di aderenza si ha in curva (curve planimetriche, rampe, rotatorie, ecc.), dove interviene la forza centrifuga che riduce la pressione di contatto pneumatico – asfalto e persiste il rischio più gravoso di incidentalità. Questo rappresenta un pericolo specialmente per i motociclisti, in quanto i veicoli ciclomotori hanno a disposizione una minore stabilità rispetto ai veicoli su quattro ruote.

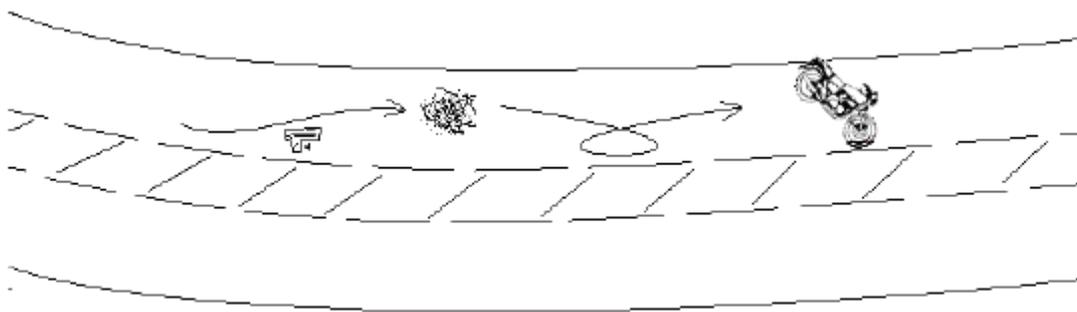


Figura 1.12 Perdita di aderenza superficiale di un ciclomotore dovuta alla presenza di combustibile sversato sulla pavimentazione

<sup>2</sup> J. Granlund, Slipperiness on Contaminated Road Surfaces – Diesel Spillage and Loose Gravel on Bare Asphalt, Investigation for the Swedish Motorcyclists Association, 2017

#### 4) *Inquinamento ambientale e degradazione del territorio*

Anche se lo sversamento di combustibile avviene sulla carreggiata stradale, c'è il rischio che la perdita possa contaminare anche il terreno e l'ambiente circostante. La pavimentazione flessibile infatti è porosa per natura, perciò il liquido sversato sulla superficie è in grado di penetrare attraverso i pori degli strati superficiali e raggiungere gli strati granulari o non legati della pavimentazione. Inoltre, a causa della pendenza trasversale della carreggiata per lo smaltimento delle acque meteoriche, il carburante può percolare al di fuori della pavimentazione e raggiungere i fossi di guardia e il terreno di scarpata. A seconda della quantità rilasciata, una contaminazione da idrocarburi può estendersi in profondità anche per decine di metri e, se non controllata, può seriamente danneggiare il terreno, le acque superficiali e le acque di falda. In generale, una volta raggiunto il sottosuolo, gli idrocarburi si insinuano e si manifestano essenzialmente in quattro fasi:

- *prodotto libero;*
- *fase disciolta nell'umidità del terreno;*
- *fase assorbita dalla superficie dei grani e della materia organica;*
- *fase gassosa che occupa i pori riempiti di aria.*

L'entità dell'ultima fase, che possiede normalmente una maggiore mobilità rispetto al prodotto in fase liquida, dipende in buona misura dalla volatilità dei composti idrocarburi contenuti nel prodotto rilasciato. Nel caso di un sito contaminato da gasolio, il terreno diventa una sorgente di contaminazione, con potenziale influenza sulle acque superficiali e sotterranee. Una quantità elevata di idrocarburi riduce il movimento dell'aria nel sottosuolo, limitando quindi l'accesso dei vegetali e dei microrganismi ad ossigeno e nutrienti. Il raggiungimento della falda acquifera può causare inoltre problemi per la salute dell'uomo e degli animali, in quanto molti tipi di idrocarburi aromatici presenti nelle benzine e nel gasolio hanno un dimostrato effetto cancerogeno qualora assunti tramite inalazione, contatto cutaneo o acqua potabile. Indipendentemente dalle tecniche utilizzate per la bonifica dei terreni, quando la fase libera del contaminante raggiunge la superficie di falda, il suo recupero deve essere attuato in modo rapido così da limitare al minimo la migrazione dell'inquinante nelle zone circostanti il punto di immissione. Intervenire tempestivamente sui terreni significa diminuire il rischio di inquinamento delle fonti sotterranee di approvvigionamento idrico. Qualsiasi intervento di bonifica deve prevedere, nei tempi adeguati, l'effettuazione di campionamenti ed analisi dirette od indirette, mirate a circoscrivere l'entità della fuoriuscita e lo stato di contaminazione del terreno e della falda acquifera. Queste attività devono sempre essere inserite in ogni progetto di messa in sicurezza, atto ad arginare o diminuire il danno arrecato all'ambiente.



*Figura 1.13 Inquinamento ambientale dovuto alla migrazione del combustibile sversato su strada*

### *5) Ingenti costi di pulizia*

Esistono diverse metodologie attraverso cui effettuare le operazioni di pulizia del manto stradale, cercando di restaurare il più possibile le caratteristiche meccaniche e di aderenza che la pavimentazione possedeva prima dello sversamento. La soluzione più comunemente adottata è l'utilizzo di prodotti assorbenti ad azione mediamente rapida, il cui costo è sicuramente contenuto rispetto alle misure preventive, come ad esempio il progetto di leganti bituminosi modificati per resistere all'azione solvente dei carburanti. Tuttavia, mentre questi ultimi assicurano una risposta più efficace e richiedono una minore manutenzione durante la vita di servizio della pavimentazione, nel caso di un conglomerato tradizionale viene richiesto un sistema di gestione e di pulizia ad ogni sversamento. Non è così scontato quindi il computo metrico estimativo che risiede dietro la gestione degli sversamenti, che deve perciò essere attentamente valutato tenendo conto della categoria stradale, del tipo di veicoli circolanti, delle regolari operazioni di manutenzione e di numerosi altri fattori chiave, talvolta molto complessi da stimare.



*Figura 1.14 Applicazione di polveri assorbenti sulla zona inquinata*

### 6) *Impatto sociale*

Subito dopo aver identificato l'area colpita e aver quindi scelto la metodologia più appropriata per il ripristino del manto stradale, è necessario interrompere la circolazione lungo il tratto di strada contaminata, al fine di facilitare il recupero del materiale inquinante ed evitare possibili pericoli per la sicurezza dei conducenti. Questo provvedimento tuttavia va ad influire sulle condizioni di viabilità, in quanto il flusso veicolare viene concentrato tutto nell'unica corsia rimasta aperta (o più di una, a seconda della categoria stradale), generando lunghe code e ingenti ritardi legati al traffico (fino a cinque ore massimo di ritardo nel peggiore dei casi). Ciò ha quindi un forte impatto sociale, in quanto rende i conducenti più nervosi e ne abbassa il grado di attenzione alla guida, aumentando di conseguenza il rischio di incidentalità.

Un altro aspetto da non sottovalutare è la forte impennata dell'inquinamento ambientale per via dell'incolonnamento dei veicoli fermi in coda, con un considerevole aumento delle emissioni di CO<sub>2</sub> rilasciate nell'atmosfera e nei comparti ambientali limitrofi alla zona dello sversamento.



*Figura 1.15 Chiusura temporanea della corsia e relativo aumento del traffico*

## 1.5 Analisi del conglomerato bituminoso contaminato da idrocarburi

Esistono diversi metodi di indagine, sia in laboratorio che in situ, attraverso cui valutare la resistenza e il comportamento di una pavimentazione flessibile soggetta alla contaminazione da idrocarburi. Si analizzano di seguito le procedure prevalentemente usate in campo stradale.

### 1.5.1 Prove di laboratorio

#### 1) Metodo del modulo resiliente

Insieme al modulo complesso, il modulo resiliente costituisce uno dei parametri più rappresentativi delle prestazioni del conglomerato bituminoso. Entrambi descrivono il comportamento del materiale sotto l'azione del traffico ma, mentre il modulo complesso viene determinato considerando la sollecitazione di compressione indotta dallo pneumatico sul materiale immediatamente sottostante, il modulo resiliente si ottiene, in accordo con la normativa americana ASTM 4123-82, analizzando la sollecitazione di trazione causata dalla coesione interna sul materiale immediatamente adiacente a quello sottoposto ad un carico di compressione di forma semi-sinusoidale, applicato lungo il diametro verticale di un provino cilindrico. Per quanto esposto, quindi, si può affermare che il modulo complesso ed il modulo resiliente descrivono le caratteristiche del conglomerato bituminoso da due punti di vista complementari. Il modulo resiliente di un materiale è definito come il rapporto tra lo sforzo applicato e la deformazione recuperabile (o resiliente) a seguito della rimozione dello sforzo stesso, e può essere espresso come  $M_r = \sigma / \varepsilon_r$ . Tale grandezza può essere definita quasi elastica poiché, pur discendendo da deformazioni non totalmente reversibili, viene misurata in condizioni sperimentali tali da minimizzare l'influenza delle componenti viscosi; esso definisce quindi il legame sforzo – deformazione della pavimentazione sotto le normali condizioni di carico. Una riduzione del modulo indica che la resistenza della pavimentazione è stata compromessa dalla presenza del diesel all'interno del provino esaminato.

Si prendano a riferimento i risultati pervenuti dalla Queensland University of Technology<sup>3</sup>: tramite l'applicazione di questo metodo su un periodo di otto mesi, gli studiosi furono in grado di ricavare la variazione del modulo resiliente nel tempo, come espresso in Figura 1.16.

---

<sup>3</sup> B. Balwin, O. Camody, T. Collins, Degradation of Asphalt Due to Diesel Spills on Roads, Elsevier, 2002

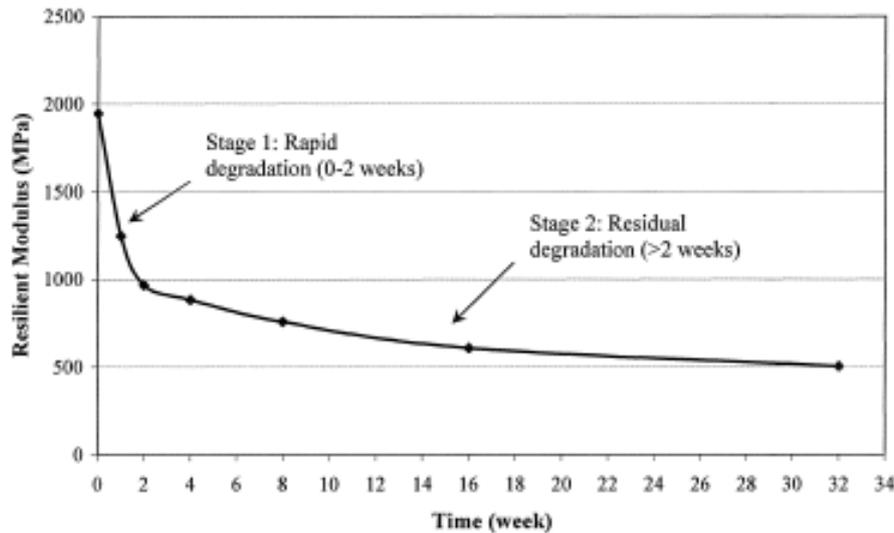


Figura 1.16 Diagramma di andamento del modulo resiliente in funzione del tempo

Da questo grafico si può osservare che, mentre un campione di conglomerato bituminoso pulito possiede generalmente un modulo resiliente pari a circa 2300 MPa, lo stesso campione saturo di diesel mostra un marcato decremento del modulo medio, raggiungendo 1250 MPa dopo appena due settimane dalla contaminazione. In particolare, si possono identificare due stadi di degradazione da diesel della pavimentazione:

- a) *degrado rapido (0 – 2 settimane)*: la resistenza del provino viene dimezzata. Il meccanismo principale di questa tipologia di degrado è la dissolvenza del legante bituminoso sotto l'azione del diesel. Il legante liquefatto quindi fluisce attraverso i pori del campione e si va ad ammassare nei lati e sul fondo. Come risultato, l'integrità del legante viene fortemente compromessa e la prestazione del bitume si riduce drasticamente;
- b) *degrado residuo (> 2 settimane)*: è un processo più stabile rispetto al precedente. Con la perdita del legante bituminoso nelle prime due settimane, gli aggregati nel provino si sgretolano e si perdono facilmente. Ciò causa la formazione di fessurazioni significative e di profonde ormaie, portando ad un'instabilità residua (o secondaria) nella pavimentazione.

Tali risultati sottolineano quindi quanto la presenza di gasolio possa influenzare le normali prestazioni meccaniche di una pavimentazione flessibile. Il limite imposto da questo metodo di indagine tuttavia è di non essere in grado di tenere conto della domanda di traffico e dell'influenza che esso ha su una lastra di conglomerato bituminoso saturo di diesel.

## 2) *Wheel Tracking Test (WTT)*

Viene usato per definire la qualità di una pavimentazione HMA (hot mix asphalt), facendo scorrere ripetutamente uno pneumatico di dimensioni standard su un provino di conglomerato bituminoso. Questo test viene descritto dall'EN 12697-22 e permette di ricavare la resistenza all'ormaiamento del bitume nelle condizioni che simulano l'effetto del traffico, dove la resistenza all'ormaiamento può essere definita tramite il quantitativo di solchi che si formano durante la prova, o considerando la profondità del solco al termine del test. Dalla stessa analisi della Queensland University of Technology<sup>4</sup> vennero ricavate la percentuale di vuoti e la profondità dell'ormaia in funzione dell'intervallo di tempo compreso tra lo sversamento del combustibile e l'istante in cui si effettuarono le misurazioni, tenendo conto anche dell'influenza del traffico.

I risultati di tale studio vengono riportati in Tabella 1.4.

Slab No.	Treatment	Air Void (%)	Final Rut Depth @ 5000 Cycle (mm)
6	Control	4.3	2.34
19	Diesel saturated 1 week – unsealed slab	5.3	3.49
A	Diesel saturated 1 week – sealed slab	5.2	15.35
B	Diesel saturated 2 hours – unsealed slab	5.1	5.69
C	Diesel saturated 2 hours – sealed slab	5.2	15.35

*Tabella 1.4 Risultati del Wheel Tracking Test*

Per lo svolgimento di questo test si analizzarono due scenari:

a) *Il miglior scenario possibile*, dove venne usata una lastra non sigillata in cui il diesel poteva essere drenato dal conglomerato bituminoso attraverso i suoi pori interni o per capillarità. Dalla Tabella 1.4 è possibile osservare come per questo scenario la profondità del solco dopo due ore (5.69 mm) fosse maggiore di quella registrata a distanza di una settimana (3.49 mm), in quanto inizialmente era ancora presente una porzione di diesel intrappolato nei pori interni della lastra, che veniva quindi attivamente degradato durante l'esecuzione della prova. Nel test condotto dopo una settimana invece, la maggior parte del diesel era stata ormai assorbita dalla lastra, quindi il degrado era limitato ad una profondità inferiore del provino.

<sup>4</sup> B. Balwin, O. Camody, T. Collins, Degradation of Asphalt Due to Diesel Spills on Roads, Elsevier, 2002

b) *Il peggiore scenario possibile*, dove venne usata una lastra sigillata in cui il diesel rimaneva imprigionato all'interno del provino. La massima profondità del solco ottenuta risultò essere di 15.35 mm, sia nel caso della misura a 2 ore che a 1 settimana dal termine della prova.

Si può quindi intuire come l'incapacità del diesel di scolare attraverso la lastra vada severamente ad impattare sull'integrità della pavimentazione. Inoltre, dai test effettuati si può dedurre come il degrado dovuto alla presenza di idrocarburi avvenga molto rapidamente ( $< 2$  ore), provocando significative complicazioni sulle operazioni di pulizia del manto stradale, dove il tempo di risposta risulta essere un fattore chiave. Viene infatti richiesto che la pulizia avvenga in modo imminente allo sversamento, in modo tale da minimizzare i danni riportati dalla pavimentazione, siano essi a breve o a lungo termine.

### 3) *Test di torbidità*

La resistenza alla corrosione è un parametro importante per la miscela bituminosa, in quanto durante la sua vita di servizio può essere sottoposta a delle condizioni talvolta anche molto severe, con la presenza di piogge acide, soluzioni di solfati, sale antighiaccio e contaminazione da diesel. Definito dalla normativa americana ASTM D7315-17, questo test permette di determinare il grado di torbidità di un provino di conglomerato bituminoso, isolato dal suo contenuto strutturale e sottoposto all'azione di un agente inquinante (acqua o olio motore).

All'interno di una ricerca del College of Civil Engineering in Cina<sup>5</sup>, gli studiosi Qiang Li e Ke Li definirono un indice di corrosione da gasolio dato dalla percentuale di massa di legante bituminoso perso dopo essere stato immerso nel diesel per un certo intervallo di tempo, al fine di investigare l'effetto della corrosione sulla pavimentazione flessibile. Per determinare tale parametro, essi condussero una sorta di test di torbidità su due tipologie di conglomerati bituminosi (uno standard e uno modificato con il polimero SBS), in cui il grado di torbidità causato dal diesel venne usato come indice di resistenza alla corrosione e rappresentava indirettamente la perdita di massa dopo l'immersione nel liquido combustibile.

Questa è una prova non distruttiva, relativamente veloce e poco costosa. Inoltre, il provino utilizzato per lo svolgimento del test può essere nuovamente utilizzato per svolgere ulteriori prove.

Dallo svolgimento di questo test, i ricercatori ottennero i seguenti risultati tempo-dipendenti:

---

<sup>5</sup> Q. Li, K. Li, K. Zhao, G. Sun, S. Luo, Fuel oil corrosion resistance of asphalt mixtures, Construction and Building Material, 2019

- *dopo 1 giorno (a)*: il mastice bituminoso, principalmente composto da legante e filler, cominciò a sgretolarsi partendo dalla superficie e dagli angoli, ma l'integrità del campione rimase pressoché inalterata;
- *dopo 4 giorni (b)*: la corrosione del mastice bituminoso accelerò e causò la caduta di alcuni aggregati superficiali, lasciando dei vuoti nel conglomerato e rendendolo meno resistente alla corrosione. È importante sottolineare come lo sgranamento possa essere ridotto aggiungendo degli appositi additivi che prevengono la formazione di vuoti superficiali;
- *dopo 7 giorni (c)*: la maggior parte del mastice andò perso e si formarono dei buchi all'interno del provino.

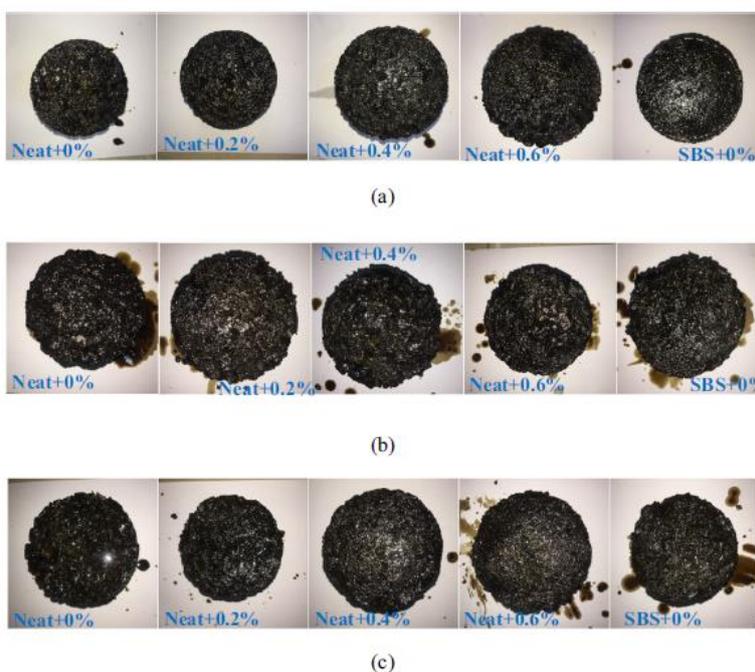


Figura 1.17 Risultati del Turbidity Test in funzione del tempo

Dalla Figura 1.18 si può osservare come la percentuale di massa persa incrementi all'aumentare del tempo di immersione, mentre la velocità della perdita generalmente aumenta dopo 4 – 5 giorni. Inoltre, i conglomerati modificati con l'aggiunta del polimero SBS mostrano una buona resistenza alla corrosione nei primi stadi. Usando additivi per la resistenza alla corrosione del diesel si può efficientemente ridurre la corrosione, riducendo le perdite in massa approssimativamente da valori di (0.4 – 0.6) a circa (0.2 – 0.3) %.

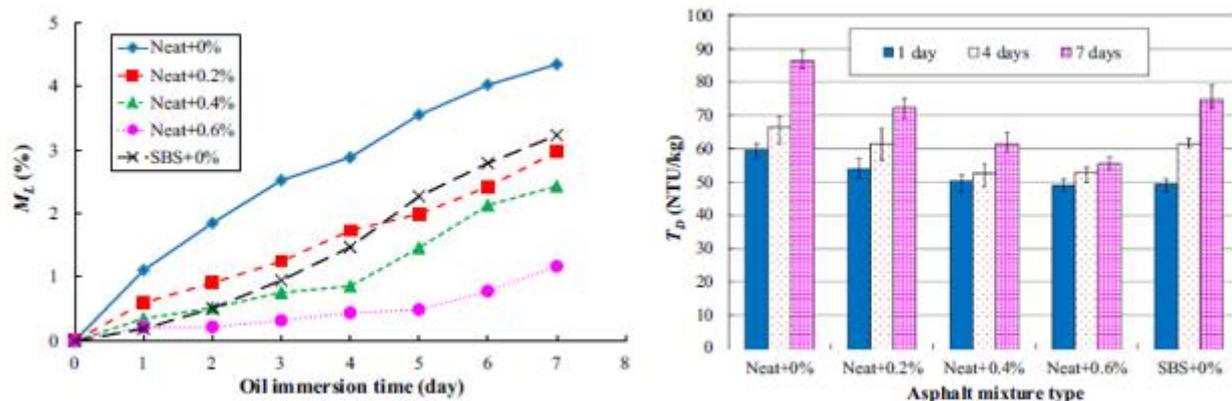


Figura 1.18 Perdita di massa dopo l'immersione nel combustibile e risultati del Turbidity Test

#### 4) Prova di trazione indiretta (ITS)

Il test standard ITS è usato per misurare la resistenza della pavimentazione, sia in condizioni asciutte che bagnate. Tale parametro è determinato misurando il carico ultimo a rottura di un provino Marshall alla temperatura di 15 °C, soggetto ad una frequenza di deformazione costante pari a 51 mm/minuto lungo il suo asse longitudinale, in accordo con quanto descritto nella normativa americana ASTM 6931-17. L'indice residuo ITS che si ha dopo l'immersione nel contaminante può inoltre essere usato per valutare la resistenza alla corrosione del conglomerato bituminoso. Si può notare come il tempo di immersione, il tipo di legante e il contenuto di additivi siano tutti fattori che incidono sull'effetto corrosivo delle proprietà meccaniche del conglomerato bituminoso, sia alle medie che alle alte temperature.

Vengono riportati in Tabella 1.5 i risultati ottenuti dai due studiosi Qiang Li e Ke Li del College of Civil Engineering<sup>6</sup>, i quali svolsero questa analisi su una miscela bituminosa tradizionale e una modificata con il polimero SBS:

Parameter	Oil immersion time (day)	Asphalt mixture type				
		Neat +0%	Neat +0.2%	Neat +0.4%	Neat +0.6%	SBS +0%
IDT strength (MPa)	0	1.92	1.94	2.01	2.04	2.42
	1	1.63	1.72	1.88	1.91	2.13
	4	1.51	1.62	1.81	1.85	2.00
	7	1.32	1.58	1.76	1.80	1.84
Coefficient of variation for IDT strength (%)	0	15.8	12.4	19.2	20.7	9.8
	1	11.4	9.2	15.2	11.8	18.7
	4	10.8	15.1	22.9	17.2	16.9
	7	20.4	10.8	12.2	13.9	15.0
$R_{ro}$ (%)	0	100	100	100	100	100
	1	84.9	88.7	93.5	93.6	88.0
	4	78.6	83.5	90.0	90.7	82.6
	7	68.8	81.4	87.6	88.2	76.0

Tabella 1.5 Risultati dell'Indirect Tensile Strength

<sup>6</sup> Q. Li, K. Li, K. Zhao, G. Sun, S. Luo, Fuel oil corrosion resistance of asphalt mixtures, Construction and Building Materia, 2019

Si osserva come un tempo di immersione maggiore provochi una caduta maggiore di resistenza. Dopo sette giorni di immersione, la perdita di resistenza raggiunse il 31.2%. Il conglomerato bituminoso modificato con SBS invece, nonostante possedesse una resistenza meccanica più elevata prima della corrosione da idrocarburi, perse comunque il suo vantaggio all'aumentare del tempo di immersione: a sette giorni dall'esposizione, entrambi i materiali presentarono valori simili di resistenza ITS residua. È possibile incrementare la resistenza alla corrosione tramite l'aggiunta controllata di additivi, la cui azione anticorrosiva si manifesta maggiormente alle alte temperature.

### *1.5.2 Prove in situ*

#### *Test di aderenza*

Questo test viene usato per determinare la resistenza statica e cinetica di una superficie quando viene fatta strisciare a contatto con un'altra, in accordo con la normativa americana ASTM E1551-16. L'attrezzatura generalmente impiegata prevede una slitta di peso standard, attaccata come rimorchio ad un veicolo. La slitta viene fatta strisciare sulla pavimentazione stradale ad una velocità di 150 mm/minuto. Viene quindi misurata la forza necessaria per far partire la slitta (attrito statico) e per mantenere il moto alla velocità prefissata di prova (attrito cinematico). Il coefficiente di attrito statico viene misurato come rapporto tra la forza iniziale e il peso dello slittino, mentre quello di attrito cinematico come rapporto tra la forza media ottenuta durante l'atto di scivolamento sulla superficie e il peso dello slittino. Le misure devono essere riportate in grammi. Il ricercatore Granlund<sup>7</sup> condusse uno studio nel 2017 in cui calcolò il coefficiente di attrito superficiale in due diverse condizioni superficiali:

- 1) pavimentazione asciutta (condizione di riferimento);
- 2) pavimentazione contaminata dallo sversamento di 10 litri di diesel sul manto stradale.

Esso venne misurato grazie all'utilizzo di una speciale strumentazione chiamata "*ViaFriction*", rimorchiata dietro ad un'auto che avanzava ad una velocità fissa di 35 km/h, avendo impostato una scivolosità del 20%. Lo scopo era di registrare degli eventuali blocchi significativi alla rotazione dello pneumatico usato per la misura dell'attrito durante lo svolgimento della prova. Il rimorchio venne equipaggiato con una videocamera in grado di riprendere circa 30 fotogrammi al secondo.

---

<sup>7</sup> J. Granlund, Slipperiness on Contaminated Road Surfaces – Diesel Spillage and Loose Gravel on Bare Asphalt, Investigation for the Swedish Motorcyclists Association, 2017



Figura 1.19 Rimorchio e videocamera per effettuare la misurazione con il Friction Test

A questo punto, vennero scelti per la prova 20 m di pavimentazione, su cui si sversarono i 10 litri di diesel precedentemente preparati, e si fece percorrere tale tratto dalla strumentazione ViaFriction.



Figura 1.20 Sversamento del carburante e passaggio del rimorchio sulla superficie contaminata

Il ViaFriction misura l'attrito ad alta frequenza, corrispondente ad intervalli decimetrici, perciò venne sviluppato un software di misurazione per effettuare prove giornaliere di attrito stradale. Tale test fu sviluppato per marginare il rischio di incidenti stradali legati alla perdita di attrito e di aderenza causate dalla presenza di diesel sulla pavimentazione, in particolar modo nei confronti dei motociclisti, che possono perdere il controllo del veicolo già entro pochi metri. Per questa ragione, è essenziale valutare la variazione di attrito anche entro lunghezze ben minori di 20 m, che sono invece più rilevanti nel caso degli incidenti che coinvolgono gli autoveicoli.

In seguito allo svolgimento della suddetta prova si ottennero i seguenti risultati:

❖ *Pavimentazione asciutta*

Furono effettuate tre misurazioni in ogni direzione, ma poiché il file riguardante una delle misure prese nella direzione con margine laterale destro era corrotto, quella misura venne trascurata ai fini dell'esperimento. Sono invece riportati i risultati delle altre due misurazioni in quella direzione, per cui il coefficiente di attrito è compreso nel range 0.70 – 0.80, fatta eccezione per alcuni metri in cui esso si sposta nell'intervallo 0.60 – 0.83.

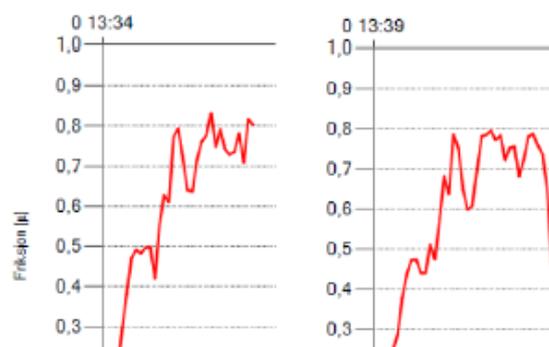


Figura 1.21 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione asciutta, margine destro

Per quanto invece riguarda i risultati delle tre misurazioni prese nella direzione avente margine laterale sinistro, si può osservare come il coefficiente di attrito risulti compreso in un intervallo di 0.75 – 0.80, fatta l’eccezione di alcuni metri in cui esso oscilla nel range 0.72 – 0.82.

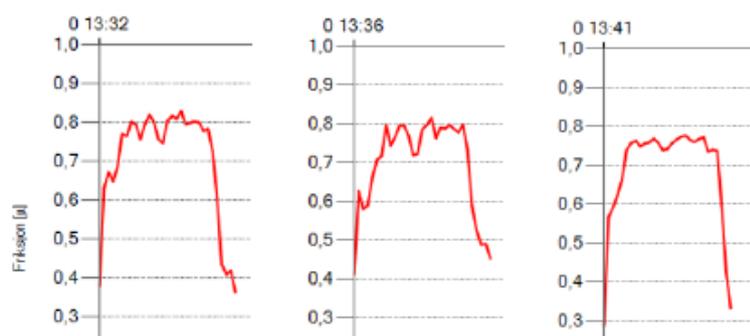


Figura 1.22 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione asciutta, margine sinistro

❖ *Pavimentazione inquinata dalla presenza di diesel*

Vennero fatte in totale 9 misurazioni su una sezione di 20 metri di pavimentazione contaminata con 10 litri di diesel, in ambo le direzioni. Nella direzione avente margine laterale sinistro vennero effettuate 5 misurazioni, e di queste si può osservare come il coefficiente di attrito sia molto più basso rispetto al caso precedente, infatti oscilla in un range 0.30 – 0.41.

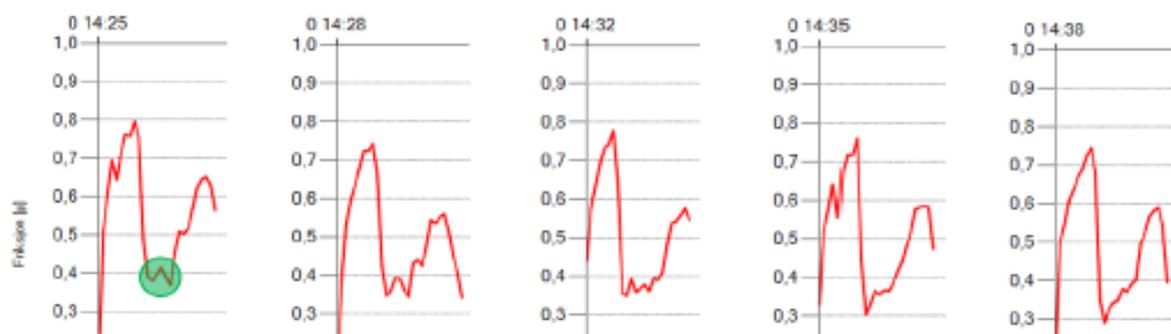


Figura 1.23 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione inquinata, margine sinistro

La stessa cosa si può notare lungo la direzione avente margine laterale destro, per cui vennero effettuate 4 misurazioni. In questa direzione infatti, il coefficiente di attrito si aggira nell'intervallo 0.35 – 0.41. Si nota inoltre come i dati relativi ad una sezione di 20 m siano contrassegnati con un cerchio verde nel primo diagramma di ogni direzione.

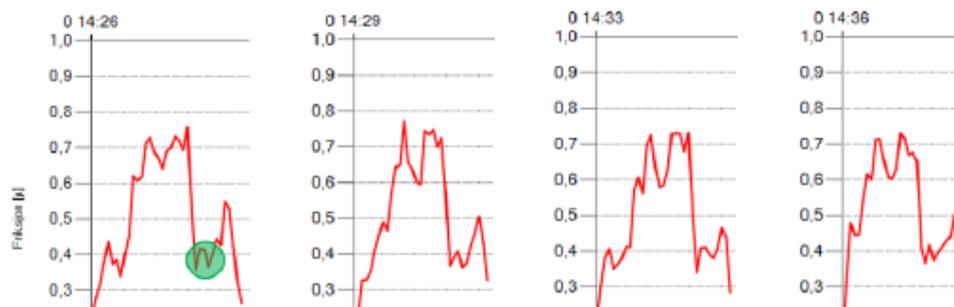


Figura 1.24 Misurazioni dei coefficienti di attrito su pavimentazione asciutta, margine destro

## 1.6 Analisi del terreno contaminato da idrocarburi

Così come visto per gli strati bituminosi della pavimentazione, è possibile analizzare e valutare anche il comportamento del terreno (e dell'eventuale falda sotterranea) limitrofo alla zona dello sversamento. Quando il combustibile sversato raggiunge il terreno, sia esso di scarpata o di fondazione della pavimentazione, acquisisce infatti il potenziale per creare seri problemi in termini di contaminazione del suolo e delle acque sotterranee. In alcuni casi, esso potrebbe persino contaminare l'acqua potabile con diversi tipi di idrocarburi cancerogeni, e causare di conseguenza degli effetti molto dannosi per la salute pubblica e per l'ambiente. Gli idrocarburi inquinanti del petrolio sono composti organici costituiti da atomi di carbonio e idrogeno, che differiscono tra loro per la configurazione strutturale. In generale, possono essere divisi in due gruppi principali: composti (alcani, alcheni, alchini e ciclo-alcani) e aromatici. Quando questi contaminanti vengono rilasciati nell'ambiente possono indurre degli effetti molto avversi, soprattutto quando la loro concentrazione sulla superficie del terreno o dell'acqua raggiunge livelli sufficientemente elevati. Gli idrocarburi che possiedono un peso molecolare minore tendono ad essere più solubili in acqua e più volatili rispetto a quelli con pesi molecolari maggiori.

Non è sempre facile identificare la superficie del suolo contaminato nelle vicinanze dello sversamento. A causa della forza di gravità e di quella di capillarità, il liquido sversato tende infatti a penetrare negli strati sottostanti del terreno attraverso le zone insature e ad insinuarsi nelle zone sature, generando un sistema bifasico (acqua – olio) chiamato *light non-aqueous phase liquid* (LNAPL). In base al comportamento del LNAPL, si identificano quattro fasi distinte:

- 1) *fase di vapore* nella zona di terreno insaturo, consistente in composti volatili organici (VOCs);
- 2) *LNAPL residuo assorbito* nelle zone di terreno insaturo;
- 3) *LNAPL in fase libera*, che di solito si scarica nei corsi d'acqua;
- 4) *fase sciolta*, che può manifestarsi sotto forma di contaminanti sciolti nell'acqua sotterranea.

Come risultato dello sversamento, il terreno subisce molti danni che influiscono di conseguenza sulle costruzioni ingegneristiche, sulle attività economiche e sugli sviluppi comunitari locali.

La contaminazione del suolo a causa dei prodotti combustibili altera le proprietà fisiche del materiale. Per esempio, Vesic<sup>8</sup> effettuò un test triassiale da cui venne rilevata una diminuzione dell'angolo di attrito da 32° a 30°, corrispondente a sua volta ad un decremento del fattore di capacità portante da 30.22 a 22.4. Evgin e Das<sup>9</sup> riscontrarono che la completa saturazione dell'olio sversato causava una significativa riduzione dell'angolo di attrito sia sulle sabbie sciolte che su quelle dense, nonché un drastico incremento delle deformazioni volumetriche. Inoltre, le analisi ad elementi finiti condotte mostrarono un assestamento aggiuntivo del basamento di fondazione, dovuto alla contaminazione.

In modo affine, Al-Adly<sup>10</sup> scoprì che il carburante sversato era in grado di influenzare anche le curve di assestamento del carico e provocare una riduzione significativa della capacità portante del suolo, spostando le modalità di rottura del terreno da taglio a punzonamento.

In aggiunta, Al-Sanad<sup>11</sup> riportò una diminuzione del coefficiente di permeabilità del 20%, dovuta all'intasamento dei pori del terreno da parte del combustibile, mentre i risultati del test di consolidazione rivelarono un raddoppiamento della compressibilità, causando un assestamento addizionale sotto carico. Tale compattazione provoca dei miglioramenti nelle caratteristiche di resistenza e nei valori CBR. La presenza di una piccola quantità di carburante ad alta densità ha inoltre un effetto lubrificante: esso infatti facilita lo scivolamento relativo delle particelle di terreno in una configurazione compatta, raggiungendo densità maggiori con contenuti minori di umidità. Tra gli altri parametri geometrici influenzati dall'inquinamento dell'olio motore si trovano il decremento della massima densità secca, della coesione, dell'angolo di attrito interno, della resistenza a compressione non confinata e del limite liquido.

---

<sup>8</sup> Vesic, Analysis of Ultimate Loads of Shallow Foundations, Journal of the Soil Mec. and Foundations Division, 1973

<sup>9</sup> M.Y. Al-Aghbari, R.K. Dutta, Y.E. Mohamedzeini. Effect of diesel and gasoline on the properties of sands — a comparative study, International Journal of Geotechnical Engineering, 2011

<sup>10</sup> I. Fadhil, Al-Adly, A. Ibrahim, F. Mohammed, Y. Fattah, Bearing capacity of isolated square footing resting on contaminated sandy soil with crude oil, Egyptian Journal of Petroleum, 2019

<sup>11</sup> Al-Sanad, H.A., Eid, W.K. and Ismael, Geotechnical properties of oil contaminated Kuwaiti sand, J. Geotech. Geoenviron. Eng., 1995

Si intende approfondire lo studio effettuato da Malami e Haruna<sup>12</sup> nel 2020 sugli effetti provocati dall'olio nel suolo. In particolare, questa ricerca investigò tutte le proprietà ingegneristiche del terreno influenzate dallo sversamento.

Si analizzano di seguito i principali metodi di prova sfruttati dagli studiosi nigeriani per valutare il comportamento del terreno in seguito alla contaminazione, ovvero:

- Metodo di campionamento;
- Test di essiccamento in forno;
- Test dei limiti di Atterberg;
- Test di compattazione;
- California bearing ratio;
- Direct shear test.

### *1) Metodo di campionamento*

Esistono diversi metodi per campionare un terreno contaminato da un fluido. In questa analisi venne utilizzato il metodo manuale (il più semplice), il quale consiste nell'utilizzo di una trivella con cui scavare dei fossi di prova (in questo caso se ne sono scavate 5), distanti tra di loro 1 metro e profondi circa 1 metro dal piano campagna. Si versarono poi 10 litri di un carburante generico in due dei fossi di prova scavati (denominati A e B), mentre i restanti tre (C, D, E) furono lasciati incontaminati e usati come mezzi di controllo. Si permise al liquido di infiltrarsi nel suolo (con l'ausilio della pioggia) per circa 6 settimane, prima che i campioni venissero portati in laboratorio per effettuare i test. Ognuno dei fossi venne ulteriormente approfondito di 0.5 m prima di portare i provini in laboratorio, per un totale di 1.5 m di profondità rispetto al piano campagna. I campioni inquinati raccolti, contenenti sia frazioni fini che molto grossolane, variavano in colore da un grigio chiaro ad un grigio scuro, con delle sfumature marroni. Tutti i provini di terreno di profondità 1.5 m mostravano una chiara presenza di macchie d'olio e avevano un pungente odore organico. Al momento dell'investigazione, la falda freatica si trovava a 0.8 m al di sotto del livello del terreno. I provini vennero poi testati usando delle particolari procedure di prova in laboratorio, in accordo con lo standard britannico BS1377:1990.

---

<sup>12</sup> S. I. Malami, A. Haruna, Effect of crude oil spillage on engineering properties of tropical residual soil, 2nd International Conference on Civil & Environmental Engineering, 2020

In Tabella 1.6 sono riportati i contenuti di umidità del terreno.

Sample ID	Contaminated Soil		Uncontaminated Soil		
	A	B	C	D	E
Moisture content (%)	8	12	21	19	15

Tabella 1.6 Contenuto di umidità dei campioni di terreno

Il contenuto medio di umidità del terreno naturale (di controllo) è del 18%, ovvero più alto rispetto al contenuto medio di umidità del terreno contaminato del 10%. Questo potrebbe essere dovuto alla presenza di carburante che ricopre le particelle del terreno e ne riduce la capacità di assorbimento dell'umidità.

## 2) Test di essiccazione in forno

Questo metodo serve per valutare il contenuto di umidità del terreno, ovvero il rapporto tra la massa d'acqua contenuta nei pori del terreno e la massa solida (granuli) di terreno. Per effettuare questa prova, i campioni di terreno devono essere riposti in un contenitore pre-pesato, dopodiché bisogna pesare il recipiente con il suo contenuto per ottenere il peso del terreno naturale bagnato, prima di essere essiccato in forno ad una temperatura di 105 – 110 °C. Venne ripetuto l'esperimento fino a quando la differenza tra due pesate consecutive del campione, raffreddato a intervalli di 4 ore, non superò circa lo 0.1% del suo peso iniziale. Il recipiente e il suo contenuto vennero poi nuovamente pesati per determinare la massa secca del sistema composto da terreno e massa del contenitore.

## 3) Test dei limiti di Atterberg

### ❖ Test del limite liquido

Questa prova viene effettuata tramite l'apparecchio di Casagrande. Il limite liquido LL esprime la variazione di comportamento tra lo stato liquido e quello plastico di un'argilla o di un limo, ed è rappresentato dal contenuto di acqua in corrispondenza del quale una parte di terreno tagliato da un solco di dimensione predefinita confluisce insieme per una distanza di 12.7 mm, sotto l'impatto di 25 colpi, nel dispositivo standard per il limite liquido.

Al termine della prova, si inserisce il campione in un contenitore asciutto e pulito e lo si pesa. Il provino viene poi messo in forno a 110 °C per 24 ore. Venne ripetuta la procedura per il terreno intatto a diversi contenuti di umidità. Nel vassoio di miscelazione sono richiesti circa 40 – 50 colpi per chiudere il solco, qualora si sia prima aggiunta e completamente miscelata dell'acqua distillata al terreno per incrementare il suo contenuto d'acqua.

### ❖ *Test del limite plastico*

Questa prova viene effettuata tramite il metodo di essiccamento. Nel test del limite plastico, una porzione di terreno integro viene lasciato essiccare all'aria fino a che non rimane più attaccato alle dita, prima di essere modellato a forma di salsicciotto su un piatto di vetro. La procedura di arrotolamento del campione serve anche a ridurre il suo volume di acqua, e continua fino a quando il salsicciotto non ha raggiunto un diametro di circa 3.2 mm e si sbriciola. La porzione delle briciole di terra viene poi raccolta e se ne misura il contenuto d'acqua. L'indice di plasticità del terreno IP è calcolato come differenza tra il limite liquido LL e il limite plastico PL:

$$IP = LL - PL$$

### ❖ *Ritiro lineare*

Il limite di ritiro  $w_R$  è il contenuto d'acqua corrispondente alla variazione di comportamento dallo stato semisolido a quello solido di un'argilla o di un limo. Il test inizia applicando omogeneamente un sottile strato di grasso su uno stampo completamente pulito. Un campione di terreno passante al setaccio di maglia 425  $\mu\text{m}$  viene poi posto sopra lo strato unto del recipiente e miscelato completamente con acqua distillata, fino a che non si è ottenuto un impasto morbido ed omogeneo. Lo stampo viene poi posizionato in modo che la miscela terra – acqua possa essiccarsi lentamente all'aria, fino a quando il terreno si ritira dalle pareti del recipiente. L'essiccamento è effettuato inizialmente ad una temperatura di 60 – 65°C e prosegue finché il ritiro è ampiamente cessato, dopodiché se ne effettua un altro a 105 – 110 °C. Lo stampo e il terreno vengono quindi raffreddati, e si misura la lunghezza media del campione.

I risultati dei test dei limiti di Atterberg sono riassunti in Tabella 1.7, e mostrano che il terreno contaminato presenta valori di limite liquido inferiori rispetto a quello non contaminato, con una media del 41% contro il 55%. Allo stato limite liquido, il terreno si comporta praticamente come un liquido con una debole resistenza al taglio. Pertanto, valori inferiori di LL e PL indicano la presenza di liquido non polarizzante come il cherosene o il gasolio nel terreno, che ne riduce le caratteristiche di plasticità. Un comportamento simile si può osservare per i valori del limite plastico, con un valore medio del 27.5% e del 43.0% rispettivamente per i campioni di terreno contaminato e integro. Il risultato mostra che i terreni non siano adatti come materiale di fondazione per le pavimentazioni stradali.

SAMPLE		Liquid Limit (%)	Plastic Limit (%)	Plasticity Index (%)	Linear Shrinkage (%)
Contaminated	A	45.2	38.3	6.9	12
	B	37.0	16.7	20.3	9
Uncontaminated	C	63.4	50.0	13.4	4
	D	53.8	45.8	8.0	3
	E	49.2	33.3	15.9	2

Tabella 1.7 Risultati dei limiti di Atterberg

#### 4) Test di compattazione

Il test di compattazione pone le basi per le procedure di controllo usate in situ. Determinando la relazione tra la densità secca e il contenuto di umidità al variare dello sforzo di compattazione, si ottiene il contenuto di umidità per la compattazione ottimale, a cui corrisponde la massima densità secca (MDD). Il test consiste nel determinare la massa di terreno secco in un metro cubo, quando esso viene compattato in modo specifico e per un dato intervallo di umidità. In questo caso, si ottenne una massa di campione essiccato, passante al setaccio di 20 mm, pari a 3000 g, che venne inizialmente miscelato con il 3% di 3000 g d'acqua.

Si procedette quindi pesando il recipiente e assicurando una precisione del grammo. Lo stampo venne posto su una base solida e il terreno umido venne compattato nello stampo, in modo da avere strati di massa approssimativamente uguale, ad ognuno dei quali furono inflitti 27 colpi con un costipatore di 2,5 kg da un'altezza di 300 mm. Lo stampo e il terreno vennero quindi pesati sulla bilancia. Il campione di suolo compattato fu rimosso dallo stampo e posizionato su un largo vassoio di metallo. Si prelevò infine una porzione rappresentativa del provino e se ne determinò il contenuto di umidità.

La compattazione deve essere eseguita per migliorare le proprietà ingegneristiche del suolo, incrementando la resistenza al taglio e riducendo la compressibilità e la permeabilità del suolo. Durante la compattazione, l'aria viene espulsa dai pori e si ha un aumento della densità di massa. La Tabella 1.8 presenta i risultati della compattazione ottenuti dal grafico della densità a secco, in funzione del contenuto di umidità.

Parameter	Contaminated Soil		Uncontaminated Soil		
	A	B	C	D	E
MDD (g/cm <sup>3</sup> )	1.70	1.64	1.76	1.77	1.85
W opt (%)	18.00	14.00	17.50	11.00	13.00

Tabella 1.8 Risultati del test di compattazione

La densità massima secca (MDD) media per il suolo incontaminato è pari a  $1,80 \text{ g/cm}^3$ , mentre per il terreno contaminato è di  $1,67 \text{ g/cm}^3$ . Il valore di MDD minore nel terreno contaminato è dovuto al basso contenuto di umidità riportato in precedenza: con un contenuto d'acqua inferiore a quello ottimale infatti il terreno è piuttosto rigido e presenta molti vuoti: questo si traduce in una bassa densità secca. Man mano che il contenuto d'acqua aumenta, le particelle di terreno si lubrificano e scivolano l'una sull'altra addensandosi, così la densità aumenta di conseguenza. Tuttavia, le particelle del terreno contaminate dal combustibile si oppongono alla lubrificazione e non riescono a scivolare l'una sull'altra, quindi la densità secca non aumenta all'incrementare del contenuto di umidità. Pertanto, il terreno contaminato possiede una compattabilità inferiore al 7% e potrebbe non essere in grado di resistere nel tempo, se utilizzato in alcune costruzioni di ingegneria civile dove sono richieste grandi stabilità e capacità portante.

### 5) *California bearing ratio test*

Il test California Bearing Ratio (CBR) viene utilizzato per stimare la capacità portante della fondazione e del sottofondo del suolo. Il CBR di un terreno viene determinato misurando il rapporto tra forza e penetrazione, quando uno stantuffo cilindrico di sezione trasversale  $1935 \text{ mm}^2$  viene fatto penetrare nel terreno ad una velocità fissata. Per qualsiasi valore di penetrazione, il rapporto tra la forza e una forza standard è definito come CBR. In questo test, il terreno umido viene compattato in uno stampo a cinque strati utilizzando il martello modificato AASHTO di massa  $4.5 \text{ kg}$  cadente da un'altezza di  $450 \text{ mm}$ , per un totale di 62 colpi. Lo stantuffo viene prima posizionato nella parte superiore del campione sotto un carico specifico di  $50 \text{ N}$  per valori di CBR fino a 30%, e  $250 \text{ N}$  per valori di CBR superiori a 30%. Lo stantuffo viene fatto penetrare nel suolo alla velocità di  $1.25 \text{ mm/min}$  e il carico del pistone viene registrato per ogni penetrazione di  $0.5 \text{ mm}$ , fino a un massimo di  $7.0 \text{ mm}$ , in conformità con la norma BS EN 1377 – parte 4. Il carico a  $2.5$  e  $5.0 \text{ mm}$ , espresso come percentuale del carico standard al rispettivo livello di deformazione, rappresenta il valore di CBR. Il processo fu ripetuto per la parte sottostante alla superficie, e il valore maggiore rappresentava l'indice CBR del suolo. Questo test viene utilizzato per valutare l'idoneità del sottofondo e dei materiali impiegati. I risultati sono collegati allo spessore dei materiali richiesti per le pavimentazioni flessibili: a valori più alti di CBR corrispondono minori spessori degli strati della pavimentazione. La Figura 1.25 rappresenta il grafico della penetrazione del pistone in funzione del carico; il grafico mostra una concavità verso il basso della curva di carico – penetrazione.

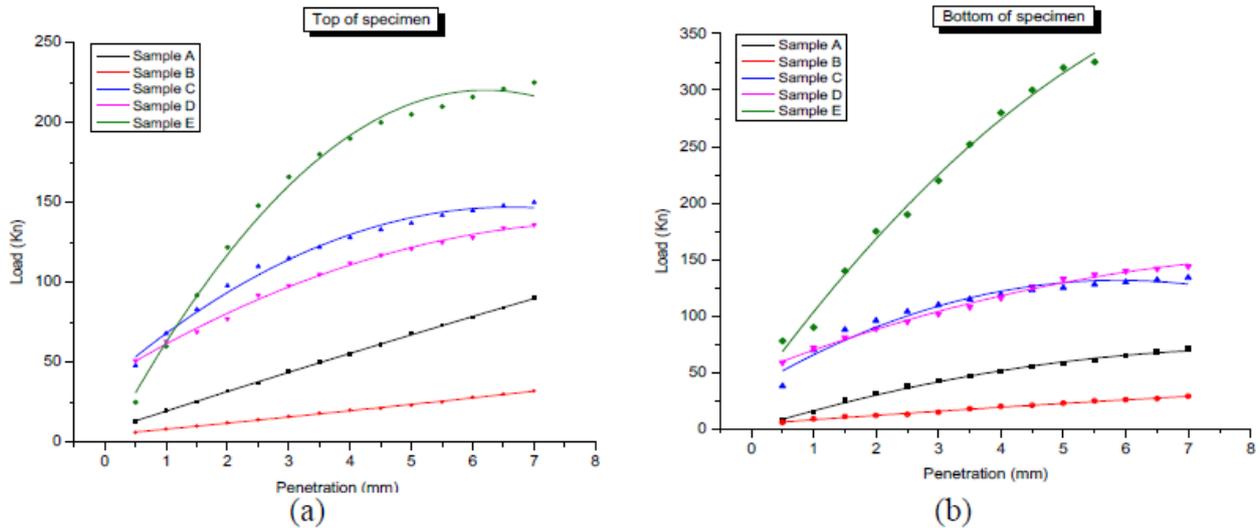


Figura 1.25 Determinazione dell'indice CBR sopra (a) e sotto (b) la superficie

I campioni di terreno contaminato (A e B) presentano valori di CBR più bassi (8% e 3%) rispetto ai campioni incontaminati (C, D, E hanno dei CBR rispettivamente pari a 22%, 19% e 35%). Si osserva perciò un indice medio CBR pari a 25% per il terreno naturale e a 6% per quello contaminato. Questo implica che la presenza di carburante nel terreno riduce significativamente la sua capacità portante e compromette la sua stabilità come materiale per la costruzione e progettazione di pavimentazioni stradali. Un effetto simile era stato riportato anche da Al-Adly<sup>13</sup>, secondo cui la contaminazione riduceva la capacità portante del suolo. Anche se un valore di CBR più elevato è preferibile quando si controlla l'idoneità di un sottofondo, un valore minimo del 6% è accettabile per la costruzione delle strade, dal momento che l'intensità del carico veicolare sul sottofondo è veramente bassa.

### 6) Direct shear test

In tutti i problemi di stabilità del suolo, come la progettazione della fondazione, dei muri di sostegno e del terrapieno, la conoscenza della resistenza al taglio del terreno coinvolto è di fondamentale importanza. Nella prova di taglio diretto, si cerca di relazionare la rottura da sforzo di taglio diretto con la tensione normale, definendo così direttamente la rottura secondo il criterio di Mohr-Coulomb. Il test fornisce la coesione apparente ( $C$ ) in  $\text{kN/m}^2$  e l'angolo corrispondente di attrito interno ( $\Phi$ ) in gradi. La prova viene eseguita inserendo un campione di terreno nella scatola di taglio di dimensioni  $60 \times 60 \times 25$  mm. La scatola è tagliata orizzontalmente in due metà, con la metà inferiore fissata e quella superiore libera di galleggiare. Al suo interno viene accuratamente

<sup>13</sup> I. Fadhil, Al-Adly, A. Ibrahim, F. Mohammed, Y. Fattah, Bearing capacity of isolated square footing resting on contaminated sandy soil with crude oil, Egyptian Journal of Petroleum, 2019

inserito il campione, ovvero un blocco di caricamento con annesse piastre perforate e porose per assicurare un drenaggio rapido, e viene applicato rispettivamente un carico standard di 10 kg, 20 kg e 30 kg. Le due metà vengono separate leggermente ruotando l'albero motore alla velocità di un giro al secondo e provocando il taglio del campione di terreno orizzontalmente. Si registrano quindi i valori di taglio relativi a ciascuno sforzo normale.

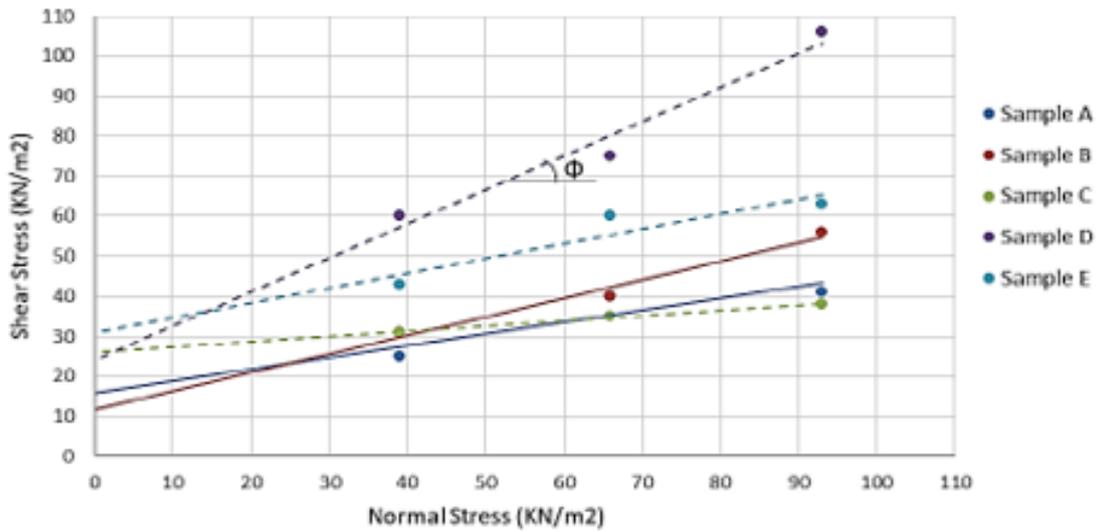


Figura 1.26 Risultati del test di taglio diretto

Parameter	Contaminated Soil		Uncontaminated Soil		
	A	B	C	D	E
Cohesion, $C$ ( $\text{kN/m}^2$ )	15	12	26	22	30
Angle of internal friction, $\Phi$ ( $^\circ$ )	21	18	9	24	23

Tabella 1.9 Parametri del test di taglio diretto

I risultati del test di taglio diretto sono rappresentati in Figura 1.26 e in Tabella 1.9, da cui si può notare come il terreno contaminato presenti una coesione apparente media ( $C$ ) di  $13.5 \text{ kN/m}^2$  e un valore di  $\Phi$  pari a  $18.7$ . Questo indica che la presenza del carburante riduce la coesione del terreno di quasi il 50%. Il decremento dell'angolo di attrito interno è simile a quello trovato da Vesic, Evgin e Das sulla sabbia sciolta e densa.

## 2. Analisi di rischio

Le procedure per la gestione degli sversamenti in campo stradale e aeroportuale sono piuttosto complesse e richiedono l'intervento di un gran numero di soggetti responsabili, perciò è della massima importanza avere a disposizione un piano di gestione appropriato, che consenta di intervenire con la massima tempestività e nel modo più consono al tipo e al luogo dello sversamento. Per un controllo efficace dell'inquinamento di carburante sono necessari una buona manutenzione dei veicoli e, nel caso delle autocisterne, un contenimento sicuro del liquido trasportato e il giusto equipaggiamento per poter contrastare il problema alla sorgente. Gli sversamenti rappresentano un rischio per le persone e per l'ambiente soltanto quando sono presenti tre componenti:

- *Sorgente*: è necessario identificare il tipo di sostanza trasportata e i fattori che potrebbero rappresentare un pericolo di sversamento, come il ribaltamento di un'autocisterna o il tappo di un serbatoio avvitato male;
- *Fattori di trasporto*: bisogna identificare e valutare le potenziali connessioni tra ogni sorgente di pericolo e i possibili spostamenti del liquido sversato sulla pavimentazione;
- *Bersaglio*: è necessario individuare il soggetto/oggetto della contaminazione e valutare la probabilità e la gravità di ogni effetto potenzialmente dannoso a cui viene esposto.

È indispensabile mettere in pratica delle misure per prevenire, minimizzare o mitigare gli effetti dannosi e spezzare quindi il legame tra le tre componenti citate. È molto importante inoltre conoscere la totalità dei sistemi di drenaggio locali associati all'infrastruttura colpita, in modo tale che il liquido non penetri per sbaglio all'interno degli strati superficiali della pavimentazione e vada ad inquinare il sistema fognario.

Prima di decidere la metodologia più appropriata per la gestione del problema, risulta quindi utile effettuare una valutazione del rischio di sversamento. Se il rischio dovesse per caso riguardare più di un unico sito, ad esempio perché il carburante sversato si espande nel territorio o perché coinvolge diversi veicoli, è necessario svolgere un'analisi di rischio per ognuno dei siti e dei veicoli coinvolti. Questa analisi deve considerare al suo interno:

- proprietà fisiche, chimiche e biologiche di ogni materiale che possa essere sversato;
- come il materiale contaminante era stato confezionato o trasportato, nonché le condizioni di stoccaggio dei contenitori (ad esempio barili di gasolio trasportati via strada);
- possibili effetti legati ad incidenti, eventi meteorologici, scarsa manutenzione o guasti nei sistemi di contenimento della sostanza;

- individuazione della posizione in cui avviene l'incidente, incluso quanto essa sia vicina a possibili corsi d'acqua locali;
- individuazione della posizione di eventuali falde acquifere sotterranee e di punti di estrazione pubblica dell'acqua (pozzi), nonché di aree ambientali sensibili ad un possibile rilascio della sostanza, come terreno permeabili, vegetazione e fauna locale;
- individuazione di ogni sistema di drenaggio delle acque e fogne presenti nella zona impattata;
- identificazione della geometria del tracciato stradale e dell'eventuale presenza di lavori in corso d'opera, prestando la massima attenzione a tutti quei fattori che possono in qualche modo agevolare l'accadimento di incidenti stradali, con conseguente rilascio della sostanza sulla superficie;
- valutazione dei rischi a cui sono sottoposti le persone e l'ambiente, nonché la gravità del potenziale danno causato dallo sversamento di carburante;
- analisi del territorio locale e delle condizioni meteorologiche, captando il rischio che eventi di pioggia intensa o di vento forte possano incrementare la gravità dello sversamento e causare un inquinamento ambientale del sottosuolo e delle acque sotterranee.

Soltanto una volta completata la valutazione del rischio, si può procedere definendo l'importanza e l'indice di priorità di ogni rischio associato all'evento, valutato nello step precedente. L'analisi di rischio deve essere inclusa nel piano di risposta di uno sversamento, così da intervenire in modo tempestivo per contenere la perdita prima che essa possa causare gravi danni alla pavimentazione, all'ambiente e all'uomo.

Un valido approccio per l'analisi di rischio in Italia viene descritto dall'ISPRA<sup>14</sup> (Istituto Superiore per la Ricerca Ambientale), che nel 2008 aggiornò la versione del manuale "*Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati*", in accordo con il decreto legislativo D.Lgs. 152/2006 e la sua correzione D.Lgs. 4/2008.

In particolare, il criterio dell'analisi assoluta, anche detto Risk-Based Corrective Action (RBCA), porta ad una valutazione del rischio connesso al sito di interesse, in termini di verifica delle conseguenze legate ad una valutazione qualitativa e di definizione degli obiettivi di risanamento, sulla base delle condizioni del sito. Tale valutazione viene effettuata nei siti contaminati che rappresentano un potenziale pericolo per l'essere umano o per l'ambiente, stimando dapprima il livello di rischio e poi i valori limite di concentrazione, in funzione delle caratteristiche della sorgente d'inquinamento, dei meccanismi di trasporto e dei bersagli della contaminazione.

---

<sup>14</sup> Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati, APAT Revisione 2, 2008

## 2.1 Definizione di Rischio

Il rischio ha un carattere che si potrebbe quasi definire “bidimensionale”, ovvero funzione sia della probabilità di accadimento di un evento dannoso, sia dell’entità delle conseguenze che tale evento provoca. Da un punto di vista meccanico, può quindi essere espresso come:

$$R = f \cdot m$$

dove:

- $f$  rappresenta la probabilità di accadimento dell’evento;
- $m$  rappresenta la magnitudo dell’evento.

Nella maggior parte dei casi, la probabilità associata al verificarsi di un evento deve essere stimata all’interno di un prefissato periodo di tempo, quindi si può riscrivere l’equazione sopra come:

$$R = F \cdot m$$

dove:

- $F$  rappresenta la probabilità che si verifichi l’evento in un determinato intervallo di tempo.

La magnitudo può invece essere espressa come il prodotto del valore esposto, cioè della misura di tutto quello che può venire perso in seguito all’accadimento dell’evento dannoso all’interno di una certa area, per la vulnerabilità, ovvero la stima della frazione del valore esposto che può andare persa a causa di uno specifico evento avverso.

## 2.2 Livelli di Analisi

La valutazione assoluta dell’analisi di rischio deve essere condotta sulla base di tre livelli di valutazione. Il passaggio da un livello all’altro è funzione di una caratterizzazione più dettagliata del sito e dell’abbandono di alcune ipotesi di partenza più conservative. È essenziale sottolineare che il grado di protezione umana e ambientale non cambia al variare del livello di analisi adottato, bensì cambiano soltanto i parametri utilizzati per condurre l’analisi: ad un aumento del livello di analisi (dal livello 1 al livello 3) corrisponde un aumento del numero di dati e di indagini richieste, nonché la quantità di risorse disponibili e l’efficacia economica degli interventi di correzione, mentre si ha una riduzione della conservatività delle ipotesi.

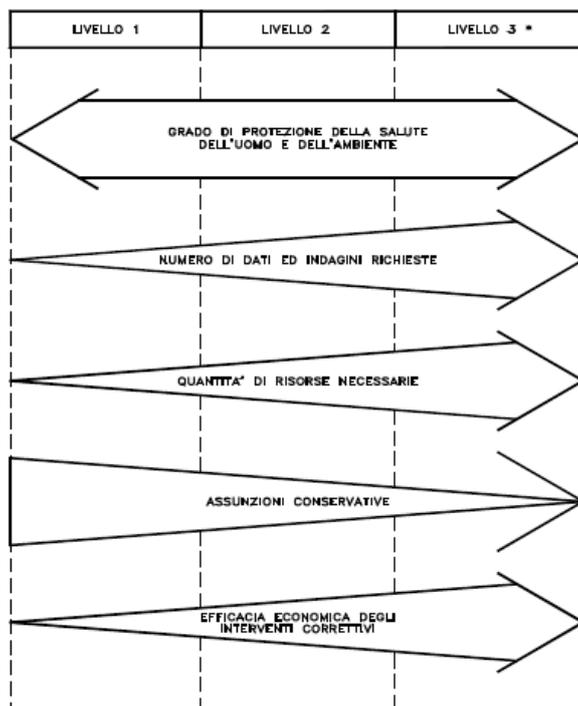


Figura 2.1 Caratterizzazione di livelli di analisi di rischio

In questo modo, la procedura RBCA è in grado di fornire uno strumento da utilizzare anche come riferimento per gli enti di controllo e i legislatori, al fine di sviluppare tutti quei programmi ed interventi basati sui risultati dell'analisi di rischio.

Si riporta in seguito una breve descrizione dei tre livelli previsti dalla procedura.

### ❖ *Livello 1*

Viene fatto riferimento a delle condizioni sito-generiche e si conducono delle valutazioni di screening, considerando fattori di esposizione conservativi ed equazioni di trasporto puramente analitiche. In questo livello di analisi, la posizione del punto di esposizione coincide con la sorgente di contaminazione, quindi si considerano soltanto i bersagli "on-site".

Nel caso degli sversamenti si tratterebbe quindi di analizzare lo scenario stradale su cui è avvenuta la perdita di carburante, cercando di comprendere la pericolosità e il rischio di contaminazione degli esseri umani presenti sul luogo dell'incidente o incaricati per svolgere le operazioni di pulizia e ripristino, e della pavimentazione stradale sulla quale è avvenuto lo sversamento.

### ❖ *Livello 2*

Esso fa riferimento a delle condizioni sito-specifiche ed è perciò una valutazione di maggior dettaglio. Consiste nell'utilizzo di modelli analitici finalizzati alla stima della concentrazione nel punto di esposizione, considerando il mezzo in cui si è infiltrato il liquido sversato come omogeneo ed isotropo. Con tale livello di analisi si possono derivare i Site Specific Target Levels (SSTL),

ovvero i valori di concentrazione nelle matrici ambientali per il suolo insaturo e saturo, i quali possono essere considerati come obiettivi della bonifica.

Esso richiede una maggiore quantità di dati rispetto al livello precedente, perciò si considerano più scenari e parametri di esposizione, ovvero sia i bersagli “on-site” che quelli “off-site”. Nel caso degli sversamenti di idrocarburi, sarà quindi necessario prendere in considerazione tanto i potenziali effetti dannosi del contaminante sulla pavimentazione colpita e sugli esseri umani presenti al momento dell’incidente o incaricati delle operazioni di pulizia, quanto i rischi associati allo spandimento del liquido e alla contaminazione del terreno e delle acque, superficiali e sotterranee, limitrofe al sito colpito.

### ❖ *Livello 3*

Tale livello di analisi è molto complesso e richiede dei modelli numerici e analisi probabilistiche per poter considerare l’eterogeneità del sistema e generalizzare la geometria della sorgente inquinante, nonché quella delle condizioni al contorno.

Per poterlo applicare è quindi necessario conoscere perfettamente il sistema fisico ed aver effettuato una valutazione del sito più approfondita, sfruttando una quantità maggiore di dati.

I parametri utilizzati per questo livello di analisi sono tuttavia gli stessi già visti per il livello 2, ma ovviamente con un grado di precisione maggiore.

Generalmente, viene fatto riferimento al livello 2 dell’analisi di rischio, in quanto rappresenta un buon compromesso e permette di ottenere dei valori di rischio accettabili. L’applicazione di tale livello richiede l’utilizzo dei modelli analitici per la stima dei fattori di trasporto del contaminante nei diversi comparti ambientali. Questo comporta una grande semplificazione del modello concettuale del sito e di conseguenza l’uso di un numero ridotto di parametri caratteristici.

In particolare, l’utilizzo di modelli analitici permette:

- una semplificazione della geometria del sito;
- una semplificazione delle proprietà fisiche del comparto ambientale attraverso cui avviene la migrazione (ad esempio le ipotesi di omogeneità);
- una definizione semplificata della geologia e della idrogeologia del sito;
- l’indipendenza dei parametri di input rispetto alla variabile tempo;
- una rappresentazione semplificata dei meccanismi di trasporto e dispersione.

I modelli analitici consentono di ottenere una grande semplicità nell'implementazione e nell'applicazione, richiedono un numero molto limitato di parametri di input necessari e possiedono elevate stabilità e conservatività degli output ottenuti.

Tuttavia, essi sono fortemente limitati dal fatto che la loro elevata semplificazione porta spesso a trascurare alcuni aspetti importanti del sistema ambientale, come:

- l'impossibilità di rappresentare le proprietà di un mezzo eterogeneo (ad esempio il terreno);
- l'incapacità di tener conto delle variabilità temporali dei fenomeni simulati;
- l'impossibilità di considerare le irregolarità legate alla geometria del sito e alla sorgente di contaminazione.

## 2.3 Modello concettuale del sito

Una parte indispensabile dell'analisi di rischio legato alla contaminazione di un sito è la costruzione del Modello Concettuale di Sito (MCS). Tale sviluppo è figlio di indagini ed analisi di caratterizzazione del sito e la sua definizione riassume, come già visto, tre componenti principali:

*Sorgente → Trasporto → Bersaglio*

per cui è necessario definire:

- la sorgente di contaminazione;
- le vie di migrazioni;
- i bersagli della contaminazione.

### 2.3.1 Sorgente di contaminazione

La sorgente di contaminazione può essere diversificata in sorgente primaria e sorgente secondaria.

La sorgente primaria viene identificata dall'elemento che rappresenta la causa dell'inquinamento (ad esempio il ribaltamento di un'autocisterna, o la rottura di un serbatoio), mentre quella secondaria è rappresentata dal comparto ambientale oggetto di contaminazione (pavimentazione stradale, suolo superficiale e profondo, acqua, aria).

La sorgente secondaria può trovarsi in due comparti ambientali, ovvero:

- *zona insatura*, che può a sua volta essere classificata come suolo superficiale (SS), compreso tra 0 m e 1 m di profondità dal piano campagna, o suolo profondo (SP), con profondità superiore ad 1 m dal piano campagna;

- *zona satura*, o acqua sotterranea (GW).

La procedura di analisi di rischio deve essere applicata, in accordo con gli standard di riferimento, facendo riferimento esclusivamente alla sorgente secondaria di contaminazione, perciò tutti i parametri relativi alla sorgente sono da attribuire al comparto ambientale soggetto a contaminazione. I possibili casi di sorgenti secondarie di contaminazione in zona satura o insatura vengono rappresentate in Figura 2.2, in cui sono riportati i parametri principali per caratterizzare la geometria del sito e della sorgente.

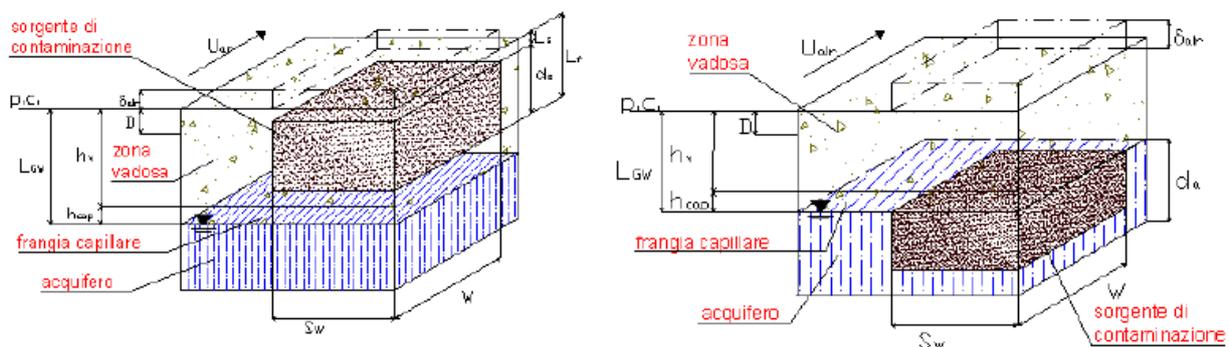


Figura 2.2 Geometria del sito e della sorgente contaminante in zona insatura e satura (falda)

### 1) Definizione dei parametri geometrici per l'analisi di rischio

Per individuare i parametri necessari a definire la geometria del sito è necessario effettuare delle misure dirette, calcolando poi il valore rappresentativo da inserire nella procedura RBCA.

Nel caso ci siano dei parametri per cui non sono disponibili misure dirette, si può far riferimento ai dati storici pervenuti dai registri e dalla bibliografia relativi a studi precedenti condotti nell'area in esame, o in carenza di questi applicare dei criteri di stima indiretta per ogni parametro necessario.

Si descrivono in seguito i principali parametri presi in considerazione per la definizione della geometria delle zone sature o insature associate ad uno sversamento di idrocarburi.

#### ❖ Zona insatura del suolo

- *Livello piezometrico dell'acquifero ( $L_{GW}$ )*: distanza tra il piano campagna e la superficie piezometrica dell'acquifero;
- *Spessore della frangia capillare ( $h_{cap}$ )*: zona posta subito al di sopra della superficie piezometrica in cui è legata, caratterizzata da un coefficiente di saturazione superiore al 75% e dalla presenza di acqua capillare continua e sospesa;

- *Spessore del suolo superficiale ( $d$ )*: è rappresentato dal primo metro di terreno insaturo rispetto al piano campagna ( $d \leq 100$  cm);
- *Frazione areale di fratture outdoor ( $\eta_{out}$ )*: questo parametro serve ad avere una stima dell'infiltrazione efficace nella pavimentazione bituminosa e rappresenta il rapporto tra l'area delle fratture nella superficie pavimentata outdoor e l'area totale della stessa. Può assumere valori compresi in un intervallo di 0 (superficie priva di fratture) e 1 (superficie priva di pavimentazione). Nel caso di suolo completamente pavimentato (come nel caso degli sversamenti su carreggiata stradale), sotto accurato giudizio dell'Ente di Controllo e previa valutazione dello stato di conservazione della pavimentazione, è possibile assumere in via cautelativa un valore di  $\eta_{out}$  almeno pari a 0.1.

❖ *Zona satura del suolo*

- *Spessore dell'acquifero ( $d_a$ )*: distanza tra la quota piezometrica e la quota dello strato impermeabile. Tale parametro rientra all'interno del calcolo della zona di miscelazione della falda ( $\delta_{gw}$ ).

Una volta definiti i parametri relativi alla geometria del sito contaminato, è necessario definire i parametri della sorgente di contaminazione secondaria, intesa come il volume di suolo, sottosuolo o acquifero interessato dalla presenza di contaminanti con concentrazioni superiori ai limiti indicati dalla normativa vigente, in funzione della destinazione d'uso del sito.

Il criterio seguito per identificare la sorgente di contaminazione è la schematizzazione del volume di area inquinata sotto forma di parallelepipedo, effettuando una stima delle sue dimensioni (altezza, lunghezza e larghezza). Una volta delimitata la sorgente, si prosegue estrapolando i valori dei parametri geometrici utili alla stima dei fattori di trasporto (volatilizzazione, dispersione in atmosfera, percolazione e trasporto in falda, ecc.), ponendo particolare attenzione all'estensione della sorgente rispetto alla direzione del flusso di falda e alla direzione prevalente del vento.

Si riportano in Tabella 2.1 e in Tabella 2.2 i parametri per la definizione della geometria della sorgente contaminante, rispettivamente in zona insatura e in zona satura.

Simbolo	Parametro	Unità
W	Estensione della sorgente in direzione parallela alla direzione del flusso di falda	cm
$S_w$	Estensione della sorgente in direzione ortogonale alla direzione del flusso di falda	cm
W'	Estensione della sorgente in direzione parallela alla direzione prevalente del vento	cm
$S_w'$	Estensione della sorgente in direzione ortogonale alla direzione prevalente del vento	cm
$L_s$	Profondità del top della sorgente rispetto al p.c.	cm
$L_r$	Profondità della base della sorgente rispetto al p.c.	cm
$d_s$	Spessore della sorgente nel suolo profondo (insaturo)	cm
d	Spessore della sorgente nel suolo superficiale (insaturo)	cm
$L_f$	Soggiacenza della falda rispetto al top della sorgente	cm
A	Area della sorgente rispetto alla direzione del flusso di falda	cm <sup>2</sup>
A'	Area della sorgente rispetto alla direzione prevalente del vento	cm <sup>2</sup>

Tabella 2.1 Geometria della sorgente di contaminazione in zona insatura

Simbolo	Parametro	Unità
W	Estensione della sorgente in direzione parallela alla direzione del flusso di falda	cm
$S_w$	Estensione della sorgente in direzione ortogonale alla direzione del flusso di falda	cm
A	Area della sorgente rispetto alla direzione del flusso di falda	cm <sup>2</sup>
W'	Estensione della sorgente in direzione parallela alla direzione prevalente del vento	cm
$S_w'$	Estensione della sorgente in direzione ortogonale alla direzione prevalente del vento	cm
A'	Area della sorgente rispetto alla direzione prevalente del vento	cm <sup>2</sup>
$\delta_{gw}$	Spessore della zona di miscelazione in falda	cm

Tabella 2.2 Geometria della sorgente di contaminazione in zona satura

## 2) Definizione della concentrazione di contaminante alla sorgente

L'applicazione del livello 2 di rischio richiede di individuare un unico valore di concentrazione rappresentativo, in corrispondenza della sorgente di contaminazione (pavimentazione stradale, suolo superficiale, suolo profondo e falda).

Questo valore risulta essere un input primario per l'analisi di rischio e deve essere ricavato sulla base di criteri sensibili al grado di approssimazione scelto, al numero e al tipo di rilevamenti disponibili e alla loro rappresentatività. È importante sottolineare che le concentrazioni alla sorgente (CRS) per il suolo devono essere valutate sfruttando i dati determinati analiticamente nei campioni di suolo ed espresse sul secco. Le operazioni da eseguire per individuare la concentrazione rappresentativa sono le seguenti:

- suddividere il data-set dei valori di concentrazione, in funzione di ogni sorgente di contaminazione;
- effettuare un'accurata valutazione dei dati, così da stabilire l'applicabilità dei criteri statistici sui valori di concentrazione, analiticamente determinati nei campioni di suolo e di falda;
- individuare la distribuzione di probabilità che meglio approssima l'insieme dei dati disponibili;

- d) applicare una procedura statistica corrispondente al tipo di distribuzione scelta (gaussiana, log-normale, non parametrica, esponenziale, ecc.).

### 2.3.2 Vie di migrazione

Per calcolare i fattori di trasporto e di conseguenza avere una stima della concentrazione del carburante sversato in corrispondenza del bersaglio, una volta nota quella alla sorgente, è necessario determinare le proprietà fisiche dei comparti ambientali coinvolti: pavimentazione stradale o aeroportuale, suolo saturo, suolo insaturo (superficiale e profondo), acqua o aria. Come si è già visto, nell'analisi di rischio di livello 2 si utilizzano dei valori sito-specifici, ovvero valori prettamente dipendenti dalle caratteristiche del sito contaminato.

#### 1) Definizione dei parametri geometrici per l'analisi di rischio

Come per lo step precedente, vengono elencate nelle seguenti tabelle i parametri del terreno relativi alle zone insature e sature, agli ambienti aperti (strade e viadotti) e agli ambienti confinati (gallerie).

Simbolo	Parametro	Unità
$\rho_s$	Densità del suolo	g/cm <sup>3</sup>
$\theta_T$	Porosità totale del terreno in zona insatura	adim.
$\theta_e$	Porosità effettiva del terreno in zona insatura	adim.
$\theta_w$	Contenuto volumetrico di acqua	adim.
$\theta_a$	Contenuto volumetrico di aria	adim.
$\theta_{wcap}$	Contenuto volumetrico di acqua nella frangia capillare	adim.
$\theta_{acap}$	Contenuto volumetrico di aria nella frangia capillare	adim.
$f_{oc}$	Frazione di carbonio organico nel suolo insaturo	adim.
$I_{ef}$	Infiltrazione efficace	cm/anno
pH	pH del suolo insaturo	adim.

Tabella 2.3 Parametri del terreno in zona insatura

Simbolo	Parametro	Unità
$v_{gw}$	Velocità di Darcy	cm/anno
$K_{sat}$	Conducibilità idraulica del terreno saturo	cm/anno
$i$	Gradiente idraulico	adim.
$v_e$	Velocità media effettiva nella falda	cm/anno
$q_T$	Porosità totale del terreno in zona satura	adim.
$q_e$	Porosità effettiva del terreno in zona satura	adim.
$f_{oc}$	Frazione di carbonio organico nel suolo saturo	adim.
$a_x$	Dispersione longitudinale	Cm
$a_y$	Dispersione trasversale	Cm
$a_z$	Dispersione verticale	Cm
$l$	Coefficiente di decadimento del primo ordine	1/giorno
pH	pH del suolo saturo	adim.

Tabella 2.4 Parametri del terreno in zona satura

Simbolo	Parametro	Unità
$d_{air}$	Altezza della zona di miscelazione in aria	Cm
$W'$	Estensione della sorgente in direzione parallela alla direzione prevalente del vento	Cm
$S_w'$	Estensione della sorgente in direzione ortogonale alla direzione prevalente del vento	Cm
$A'$	Area della sorgente rispetto alla direzione prevalente del vento	cm <sup>2</sup>
$U_{air}$	Velocità del vento	cm/s
$s_y$	Coefficiente di dispersione trasversale	Cm
$s_z$	Coefficiente di dispersione verticale	Cm
$t$	Tempo medio di durata del flusso di vapore	Anno
$P_s$	Portata di particolato per unità di superficie	g/(cm <sup>2</sup> ·s)

Tabella 2.5 Parametri degli ambienti aperti

Simbolo	Parametro	Unità
$A_b$	Superficie totale coinvolta nell'infiltrazione	cm <sup>2</sup>
$L_{crack}$	Spessore delle fondazioni/muri	cm
$L_b$	Rapporto tra volume indoor ed area di infiltrazione	cm
$\eta$	Frazione areale di fratture	adim.
$\theta_{wcrack}$	Contenuto volumetrico di acqua nelle fratture	adim.
$\theta_{acrack}$	Contenuto volumetrico di aria nelle fratture	adim.
ER	Tasso di ricambio di aria indoor	1/giorno
$L_T$	Distanza tra il top della sorgente e la base delle fondazioni	cm
$Z_{crack}$	Profondità delle fondazioni	cm
$K_v$	Permeabilità del suolo al flusso di vapore	cm*
$\Delta p$	Differenza di pressione tra indoor e outdoor	g/(cm <sup>3</sup> ·s <sup>2</sup> )
$\mu_{air}$	Viscosità del vapore	g/(cm <sup>3</sup> ·s)
$\tau$	Tempo medio di durata del flusso di vapore	anno

Tabella 2.6 Parametri degli ambienti confinati

## 2) Criteri di stima dei fattori di trasporto

I fattori di trasporto hanno un peso fondamentale nell'analisi di rischio, in quanto servono per valutare le esposizioni indirette del contaminante sversato, ovvero quelle che si hanno quando il liquido raggiunge i bersagli solo attraverso la migrazione dal comparto ambientale che rappresenta la sorgente della contaminazione. Una sovrastima o sottostima dei fattori di trasporto può portare ad avere dei valori di rischio rispettivamente troppo alti o troppo bassi.

Si riporta in Figura 2.3 lo schema che descrive come essi intervengano nel processo di analisi affrontato.



Figura 2.3 Schematizzazione della relazione tra  $C_s$  e  $C_{poe}$

La concentrazione al punto di esposizione, ovvero un punto situato ad una certa distanza dal sito in cui è avvenuto lo sversamento, può essere calcolato come:

$$C_{poe} = FT \cdot C_s$$

dove con FT si intende il fattore di trasporto, che considera i fenomeni di attenuazione della concentrazione durante il percorso del carburante nelle porosità della pavimentazione o del suolo. Nel livello 2 dell'analisi di rischio, il calcolo dei fattori di rischio viene effettuato tramite delle relazioni puramente analitiche.

Alcuni esempi di fattori di trasporto, nel caso di uno sversamento di idrocarburi, sono:

- pendenza superficiale della pavimentazione e del suolo inquinato;
- classificazione granulometrica del suolo;
- composizione geologica del sito;
- sistemi di drenaggio della pavimentazione e sistemi di rete fognaria;
- porosità della pavimentazione e del terreno, tali da permettere una facilitata filtrazione del contaminante all'interno degli strati superficiali;
- presenza di fattori meteorologici quali pioggia e vento, in grado di incrementare lo spandimento del liquido in superficie;
- fenomeni di risalita capillare delle acque sotterranee già contaminate dal combustibile.

### 2.3.3 Modalità di esposizione

Con modalità di esposizione si intendono le vie attraverso cui il potenziale bersaglio entra in contatto con il contaminante.

Secondo l'analisi condotta dall'ISPRA, essendo questa un'analisi di rischio sanitaria – ambientale, il termine “bersaglio” sottintende gli esseri viventi che possono venire a contatto, diretto o indiretto, con la sostanza inquinante. Tuttavia, questa analisi potrebbe facilmente essere estesa al caso delle pavimentazioni stradali, intendendo quindi come bersaglio della contaminazione il legame bitume – aggregato presente all'interno della miscela aggredito dall'azione solvente del carburante, oppure il degrado delle proprietà del terreno e delle acque contaminate. In questi casi, i fattori di esposizione del sito potrebbero essere ad esempio:

- tempo di esposizione all'inquinante, prima che intervengano gli Enti responsabili per la pulizia e il ripristino della pavimentazione e dell'ambiente circostante;

- condizioni della pavimentazione e del terreno antecedenti all'evento di sversamento, in modo da poter stimare l'entità del danno causato dall'evento isolato;
- identificazione e quantificazione del carburante sversato, essendo che ogni carburante possiede delle proprietà diverse e corrode in misura diversa il terreno;
- possibile intasamento del sistema di drenaggio della pavimentazione, con accumulo di olio al di sotto della pavimentazione e nel terreno circostante;
- presenza di falde sotterranee e possibilità di risalita capillare del contaminante, con conseguenti spruzzi in pressione sulla superficie del terreno e della pavimentazione.

L'esposizione  $E$  viene determinata come prodotto tra la concentrazione del liquido contaminante nel comparto ambientale considerato, calcolata in corrispondenza del punto di esposizione  $C_{poe}$ , e la portata effettiva di esposizione  $EM$ , definita come la quantità di contaminante al quale il bersaglio viene esposto in funzione del tempo.

$$E = C_{poe} \cdot EM$$

Per valutare questi termini serve definire il modello concettuale del sito.

La stima della portata effettiva  $EM$  generalmente possiede un carattere di tipo conservativo, funzione dei fattori di esposizione.

## 2.4 Calcolo del rischio

La procedura di analisi assoluta di rischio è indispensabile al fine di individuare i valori di concentrazione che risultano accettabili per il suolo e le eventuali falde acquifere, in funzione delle condizioni specifiche del sito e delle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR), definiti da normativa.

Esistono due modalità di procedura per il calcolo di rischio:

- 1) *Modalità diretta (forward mode)*: permette di calcolare il rischio associato al bersaglio esposto, derivante da una sorgente contaminante di concentrazione nota. Una volta calcolata infatti la concentrazione rappresentativa della sorgente, è possibile stimare l'esposizione del sito colpito considerando le modalità di esposizione, l'attenuazione dovuta ai fattori di trasporto e le proprietà del liquido sversato.
- 2) *Modalità inversa (backward mode)*: permette di calcolare la massima concentrazione ammissibile in sorgente, compatibilmente con il livello di rischio ritenuto accettabile per il bersaglio esposto alla contaminazione. Questo rappresenta l'obiettivo della bonifica del sito in esame; in particolare, una volta stabilita la soglia di rischio tollerabile e applicate le formule

analitiche relative alla procedura, si perviene ad una concentrazione accettabile nel punto di esposizione e ad una stima della concentrazione accettabile in sorgente.



Figura 2.4 Modalità di applicazione dell'analisi di rischio

Nel caso della gestione con metodi compensativi per gli sversamenti accidentali di carburante sulla pavimentazione stradale o aeroportuale (ad esempio l'uso di prodotti assorbenti), torna maggiormente utile l'applicazione della modalità diretta, in quanto la concentrazione di liquido sversato è generalmente nota, o comunque approssimabile in modo attendibile, e serve valutare il rischio del danno che tale perdita può provocare nella pavimentazione o nell'ambiente, in modo tale da capire le quantità di prodotti necessari a ripristinare le condizioni antecedenti del sito.

Quando invece si ha a che fare con la progettazione di una pavimentazione resistente all'attacco degli idrocarburi (come ad esempio le miscele FRA o SMA), è necessario conoscere la massima concentrazione di carburante che essi sono in grado di sopportare, in modo tale da poter ottimizzare l'utilizzo e la percentuale degli elementi da cui è composta la miscela. In questo caso, sarà quindi maggiormente conveniente sfruttare la modalità inversa dell'analisi di rischio, procedendo per tentativi e simulando le condizioni che potrebbero avvenire in sito.

## 2.5 Esempio applicativo dell'analisi di rischio

Si riporta in seguito l'analisi di rischio condotta dai ricercatori Machado e Pissarra<sup>15</sup> su una delle principali autostrade brasiliane, in cui vi è un alto tasso di incidentalità da parte delle autocisterne che trasportano il carburante e altri prodotti derivati dal petrolio.

Il metodo utilizzato per investigare lo scenario di incidentalità si basava sulla valutazione della vulnerabilità ambientale e sui dati degli incidenti stradali legati al trasporto di sostanze pericolose. Questa analisi viene rappresentata in Figura 2.5, sotto forma di flowchart.

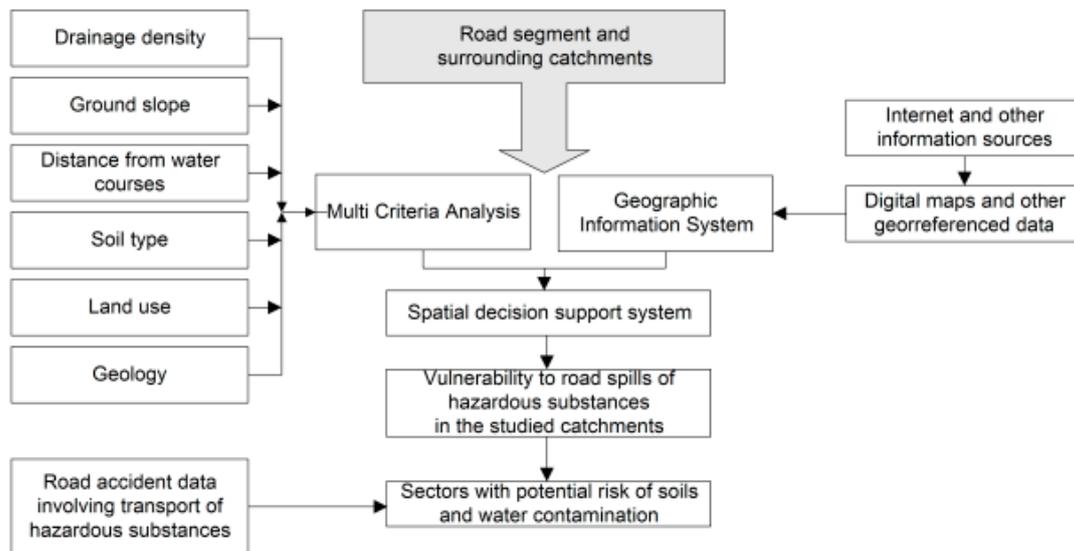


Figura 2.5 Flowchart per la valutazione del rischio di contaminazione, associato al rilascio di combustibile in un incidente stradale

Per imbastire una mappa di rischio degli sversamenti sull'autostrada considerata, gli studiosi effettuarono un'analisi di rischio implementata al software GIS (Geographic Information System), comprendendo sia le zone soggette ad una potenziale influenza diretta incluse in un raggio di circa 210 m dai margini della carreggiata, sia le zone soggette ad un'influenza indiretta attraverso il trasporto del contaminante via acqua e via terra, fino ad una distanza di circa 100 km dal punto dello sversamento. L'analisi di rischio condotta venne in questo caso divisa in quattro step:

- 1) scelta e normalizzazione dei fattori di trasporto necessari a descrivere la vulnerabilità del sito;
- 2) assegnazione dei pesi associati a ciascun fattore di trasporto;
- 3) combinazione pesata dei fattori, così da comporre una mappa finale di rischio;
- 4) analisi di sensitività sui risultati della vulnerabilità, sulla base dei vari scenari di rischio.

<sup>15</sup> E. R. Machado, R. F. Junior, T.C. Pissarra, H.E. Siqueira, L.F. Fernandes, F.A. Pacheco, Diagnosis of Transport Risk Based on a Combined Assessment of Road Accidents and Watershed Vulnerability to Spills of Hazardous Substances, Environmental Research and Public Health, 2018

I fattori di trasporto utilizzati in questa analisi di rischio erano:

- pendenza del terreno su cui era avvenuto lo sversamento;
- tipologia del terreno contaminato;
- utilizzo/occupazione del sito;
- geologia.

Vennero selezionati questi quattro fattori in quanto potevano essere facilmente confrontati con le variabili dei modelli di drenaggio e gli algoritmi di flusso del traffico che descrivono lo sversamento e il trasporto dei combustibili nell'ambiente. Si riportano in Tabella 2.7 i fattori di trasporto e vulnerabilità ambientale, con i relativi intervalli di valori associati alla gravità dello sversamento e dei danni ad esso legati.

(a)		
Environmental Factors	Accident Scenario Implications	
Ground slope	Factor that describes important aspects related to the control of erosion, transport of sediments and contaminants.	
Drainage density/distance from water courses	It describes factors related to the likelihood of water resources and biotic environment contamination.	
Geology	Factors related to likelihood of contamination, socioeconomic impact and the extent of damage in accident scenarios.	
Soil Classes/land use or occupation	It exposes factors related to the likelihood of soil and groundwater contamination and contaminant movement in accident scenarios.	
(b)		
Factors	Values	Normalized Values
Drainage density (km·km <sup>-2</sup> )	Very low	0-1
	Low	1-5
	Medium	5-13
	High	13-15
	Very high	>15
Distance of water course (m)	30	255
	60	175
	90	115
	120	75
	150	50
Ground slope (%)	0 a 5%	25
	5 a 10%	75
	10 a 20%	125
	20 a 45%	255
Soil classes	Latosol	100
	Acrisol	150
	Nitisol	180
	Gleysol	200
	Cambisol	250
Land use and occupation	Annual crops	75
	Pasture	125
	Forest	200
	Urban Area	255
	Undifferentiated surface coverage	50
	Serra Geral	100
	Vale do Rio do Peixe	150
	Marília	200
	Uberaba	255

Tabella 2.7 Fattori di trasporto e vulnerabilità del terreno

L'assegnazione dei pesi era basata invece su un processo analitico delle gerarchie, in cui l'esperto attribuiva un'importanza relativa ad ogni fattore, sulla base di una comparazione con gli altri parametri considerati ( $X_{ij}$ ).

Si procedette quindi calcolando la vulnerabilità complessiva attraverso la seguente equazione:

$$S_i = \sum_{j=1}^p w_j X_{ij}$$

implementando i risultati all'interno del software GIS e usando le mappe degli strumenti e dei fattori in formato raster, come viene raffigurato in Figura 2.6.

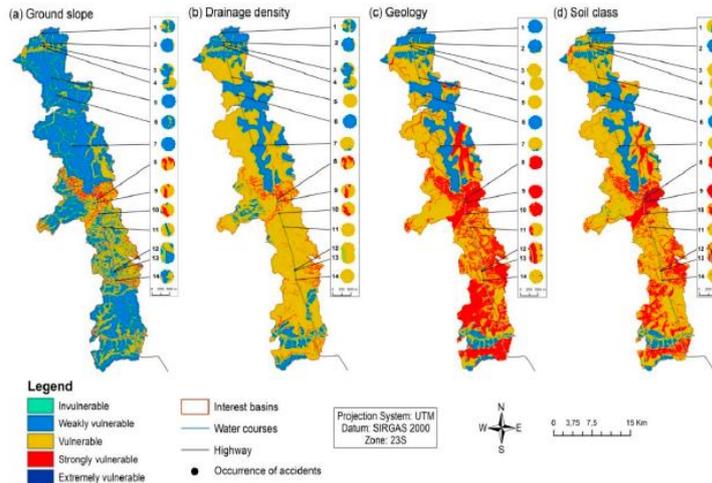


Figura 2.6 Mappe di vulnerabilità del sito associate allo sversamento su pavimentazione, ottenuta tramite software GIS

Infine, venne condotta un'analisi di sensitività sulla base di quattro scenari, in ognuno dei quali si attribuì ad un fattore alla volta la massima importanza, assegnandogli il peso maggiore. Furono creati questi scenari per via dell'eterogeneità dei fattori di trasporto all'interno del territorio considerato, per cui non era semplice definire una gerarchia assoluta per questi fattori.

I primi tre passaggi vennero ripetuti per tutti i livelli di vulnerabilità e per tutti i siti, e raggruppati in funzione del livello di vulnerabilità presente in ciascun scenario. Il rischio di contaminazione del terreno e dell'acqua fu quindi determinato per ogni livello di vulnerabilità, come:

$$R_j = \frac{H_j}{V_j} = \frac{Ab_j}{A_j}$$

dove:

- $R_j$  è il rischio associato al livello di vulnerabilità  $j$ ;
- $H_j$  è il pericolo associato al livello di vulnerabilità  $j$  e rappresentato dalla zona di area  $Ab_j$ ;
- $V_j$  è la vulnerabilità associata al livello di vulnerabilità e rappresentata dalla zona di area  $A_j$ .

Nei punti in cui si pervenne a valori di  $R_j > 1$ , il rischio di incidentalità e di sversamento era considerevolmente alto, per cui furono necessari sistemi di prevenzione e di manutenzione accurati.

## 3. Sistemi di gestione degli sversamenti accidentali

Una volta terminata con successo l'analisi di rischio e valutati tutti i pro e i contro dei possibili interventi da effettuare per ripristinare le condizioni del sito contaminato, è necessario stillare un piano operativo per la gestione dello sversamento, in modo da poter agire in modo tempestivo ed efficace. Come già sottolineato, una perdita accidentale di carburante può causare gravissimi danni a lungo termine sulla pavimentazione contaminata se non viene prontamente trattata e rimossa. Una volta applicati tuttavia, anche i prodotti utilizzati per pulire lo sversamento diventano inquinanti e devono essere trattati come rifiuti pericolosi, a seconda della quantità di liquido assorbito. Imbastire perciò un piano di gestione è della massima importanza, in quanto permette di impostare un corretto e condiviso utilizzo dei prodotti e degli equipaggiamenti utili al contenimento della fuoriuscita di carburante, smaltendo poi i rifiuti in modo ecologico e sicuro per l'ambiente.

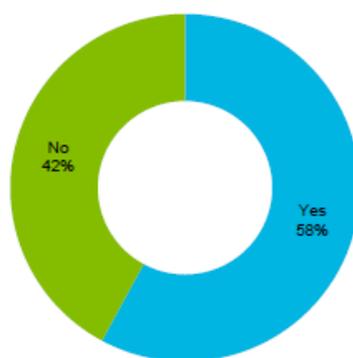
Una risposta veloce potrebbe prevenire l'insorgenza di incidenti legati alla scivolosità della superficie contaminata, evitare danni permanenti alla pavimentazione, ridurre il rischio ambientale e i ritardi legati alla congestione del traffico. Inoltre, se il trattamento avviene prontamente, la sostituzione del tratto di carreggiata contaminata potrebbe anche essere evitata o al più ritardata fuori dal periodo di punta, senza compromettere la salvaguardia dei guidatori.

Il tempo di risposta per contrastare la perdita è quindi un fattore estremamente importante. Maggiore è il tempo impiegato per rimuovere lo sversamento, maggiore sarà il danno subito dalla superficie stradale e la probabilità di contaminare i sistemi d'acqua adiacenti.

### 3.1 Gestione degli sversamenti in campo stradale

In campo stradale, la responsabilità dell'intervento per la gestione di uno sversamento è delle Forze dell'Ordine, della Polizia Municipale e, in situazioni di blocco stradale prolungato, anche della Protezione Civile. La pericolosità di tali eventi è notevole, soprattutto in vicinanza dei centri abitati, sia per l'incidente in sé, sia per le difficoltà di riuscire ad evacuare l'area senza creare situazioni di panico e assembramenti. In questo caso, un potenziale pericolo è rappresentato anche dalla sottovalutazione/sopravalutazione o mancata percezione della pericolosità delle sostanze sversate. La zona è da considerarsi a rischio anche quando sul territorio risiedono aziende che utilizzano prodotti e preparati pericolosi nel ciclo produttivo (ad esempio aziende del settore chimico): infatti, nel trasporto di tali sostanze presso le aziende potrebbero verificarsi situazioni di oggettivo pericolo, come lo scoppio di incendi o emissioni di gas altamente tossici.

Quando si verifica uno sversamento di carburante in campo stradale, è necessario registrare quanto prima i dettagli dell'incidente. Le informazioni vengono raccolte sulla scena dell'incidente dalla polizia stradale o dal soggetto responsabile, facendo attenzione a registrare data, ora, durata e luogo dell'evento. Devono poi essere riportati anche il danno causato alle strutture, i veicoli coinvolti, le condizioni ambientali, le eventuali chiusure delle corsie, i servizi di emergenza interpellati, il conducente responsabile dell'incidente e ogni altra informazione che possa rivelarsi utile. Tutti i dati raccolti vengono quindi collezionati in un database e utilizzati per indagare i metodi di intervento più idonei alla tipologia e all'entità dello sversamento, anche sulla base degli incidenti passati. I conducenti possono essere perseguiti legalmente nel caso di incuranza dell'evento accidentale, in funzione anche della gravità della perdita di combustibile. In ambito stradale, generalmente gli incidenti che coinvolgono lo sversamento di carburante sulla pavimentazione sono dovuti al ribaltamento delle autocisterne, quindi è indispensabile che i conducenti di tali mezzi, ovvero gli operatori di flotta, siano ben addestrati ad agire correttamente per arginare i danni e i costi che ne conseguono. Secondo una ricerca dell'Environmental Agency britannica<sup>16</sup>, circa il 58% delle aziende che si occupano di trasportare combustibile mette a disposizione sui loro veicoli un kit di contenimento anti-sversamento, mentre il restante 42% non provvede al rifornimento di tale equipaggiamento a bordo dei mezzi di trasporto.



*Figura 3.1 Aziende che forniscono ai propri mezzi di trasporto l'equipaggiamento adatto a gestire uno sversamento*

Inoltre, da un'indagine condotta su 38 conducenti di autobotti, è risultato che solo il 50% di loro era stato addestrato ad utilizzare correttamente il kit di contenimento provvisto. Poiché non è obbligatorio per legge che tutti i conducenti di mezzi pesanti possiedano tale livello di addestramento, è probabile che molti operatori di flotta non abbiano la conoscenza necessaria per saper utilizzare il kit di emergenza in dotazione e non sappiano quindi come gestire una fuoriuscita accidentale di carburante.

<sup>16</sup> N. Masamvi, J. Nankivell, G. Clarke, Highways England Incident Prevention – Diesel Spillages, AECOM, 2016

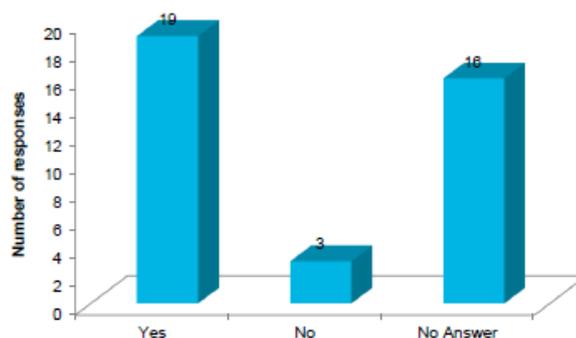


Figura 3.2 Percentuale di conducenti addestrati alla gestione di uno sversamento di carburante

Il kit di contenimento è tipicamente composto da containers portatili, salsicciotti, fogli assorbenti e mastice sigillante, oltre agli appositi dispositivi di protezione individuale per agire in sicurezza.

#### ❖ *Containers portatili*

Devono essere posizionati direttamente sotto il serbatoio difettoso, in modo da raccogliere la perdita di carburante ed evitare che si sparga sulla pavimentazione.



Figura 3.3 Container portatili

#### ❖ *Salsicciotti e fogli assorbenti*

I salsicciotti devono essere posizionati intorno all'intera circonferenza dello sversamento, nonché dentro o nei pressi dei canali di drenaggio adiacenti, al fine di fermare la diffusione del liquido o di deviare il flusso verso un'area specifica. Una volta fatto ciò, si distendono i fogli sulla zona inquinata per assorbire la restante parte della perdita ed evitare che il liquido finisca nel sistema di drenaggio della pavimentazione.



Figura 3.4 Salsicciotti e fogli assorbenti

### ❖ *Mastice sigillante*

Serve per tappare i fori presenti nel serbatoio o nel sistema di contenimento.



Figura 3.5 Applicazione di mastice sigillante sul foro

### 3.1.1 Procedura di pulizia step by step

Tipicamente, per il trattamento di uno sversamento accidentale viene applicato un *metodo step by step*, i cui passaggi sono brevemente spiegati di seguito.

#### 1) *Valutazione dell'area contaminata e identificazione del materiale sversato*

La prima fase di ogni intervento di bonifica o risanamento di aree inquinate su scala nazionale o regionale consiste in un attento censimento, volto ad individuare tali zone.

Una volta identificate le aree a rischio, è necessario avviare per ciascuna di esse delle azioni di caratterizzazione. La segnalazione può essere effettuata dal conducente del mezzo coinvolto nell'incidente, purché egli non sia infortunato, sappia comunicare nella lingua italiana e sia informato sui numeri telefonici degli organismi deputati all'intervento di emergenza. Problematico è il caso di automezzo con conducente straniero che ignora la lingua italiana, oppure di conducente ferito o intossicato a causa dell'incidente. In questo caso, la segnalazione può essere effettuata dagli Organi Pubblici di controllo che presidiano il territorio, quali la Polizia Stradale, i Carabinieri, la Polizia Urbana. Il personale di tali organismi deve essere informato e formato, oltre che alla vigilanza sull'applicazione della normativa in materia di trasporto di materie pericolose, anche all'individuazione dei pericoli, in modo da fornire informazioni corrette e complete ai Vigili del Fuoco chiamati all'azione di risposta e al coordinamento degli interventi. La segnalazione può essere effettuata anche dai cittadini spettatori dell'incidente, i quali tuttavia di rado sono in grado di fornire un'informazione corretta ed esaustiva sulla natura ed entità del pericolo. A riguardo, sarebbe auspicabile fornire a tutti i cittadini, nell'ambito delle procedure di rilascio della patente alla conduzione di auto o motoveicoli, un minimo di informazione in materia. Il contenuto della segnalazione dovrebbe riguardare almeno i seguenti elementi:

- luogo dell'incidente;
- natura dell'incidente (ribaltamento, collisione con altri autoveicoli, uscita di strada, collisione con edifici o manufatti, perdita accidentale del carico);
- tipo di veicolo (autocisterna, autocarro portacontainer, autocarro con merce in colli ecc.);
- identificazione del carico e delle sue caratteristiche; questi sono indicati dai cartelli arancione apposti sui lati della cisterna e/o sul fronte/retro dell'automezzo (numero di identificazione della sostanza, numero di identificazione del pericolo) e dalle etichette di pericolo applicate sul retro e/o sui lati della cisterna. Inoltre, il carico è accompagnato da istruzioni scritte che il conducente deve conservare in cabina di guida e tenere a disposizione dei soccorritori. I cartelli e le etichette, così come le istruzioni scritte, possono essere in tutto o in parte inaccessibili o deteriorate per effetto dell'incidente;
- presenza di infortunati;
- evoluzione dell'incidente (rilascio in atto, incendio, nube tossica ecc.).

La segnalazione può essere rivolta telefonicamente ai seguenti numeri, validi su tutto il territorio nazionale:

N. telefonico	Organismo	Azione svolta
<b>115</b>	<b>Vigili del Fuoco</b>	Intervento con mezzi propri per l'estinzione di incendi, il contenimento dei rilasci, il recupero degli infortunati dai mezzi incidentati
<b>113</b>	<b>Pubblica sicurezza</b>	Regolazione del traffico ed evacuazione delle persone esposte a rischio
<b>112</b>	<b>Carabinieri</b>	Regolazione del traffico ed evacuazione delle persone esposte a rischio
<b>118</b>	<b>Pronto soccorso</b>	Intervento con autoambulanze per il soccorso medico agli infortunati

Figura 3.6 Numeri di emergenza da chiamare in caso di sversamento di carburante

Un contributo importante alla completezza dell'informazione potrebbe essere dato da una stima dell'entità dell'emergenza, sia per consentire ai Vigili del Fuoco di predisporre i mezzi idonei all'intervento sia per avviare tempestivamente le eventuali azioni di evacuazione. La stima è tanto più utile quanto più è tempestiva; essa tuttavia richiede la conoscenza di numerose variabili che comprendono:

- le caratteristiche di pericolosità delle sostanze coinvolte;
- l'entità del rilascio;
- le caratteristiche del territorio circostante;
- le condizioni meteorologiche, con particolare riferimento all'intensità e direzione del vento.



## 2) *Contenimento della sorgente di contaminazione*

Dopo la valutazione iniziale del sito e l'identificazione del materiale sversato, la sorgente dello sversamento deve essere immediatamente fermata. Tutte le sorgenti di innesco incendi devono essere allontanate dalla pavimentazione, così da prevenire ogni rischio di incendio. Se lo sversamento non può essere fermato ma il responsabile è stato addestrato per questo tipo di evenienza ed è dotato dell'idoneo equipaggiamento, deve provvedere a raccogliere il liquido sversato usando dei container portatili o l'apposito kit anti-sversamento fornito a bordo del mezzo.

Nel caso di perdite ingenti invece, i Vigili del Fuoco effettuano il primo intervento al fine di:

- impedire o estinguere gli incendi;
- contenere e raccogliere le sostanze rilasciate;
- rimuovere dal luogo dell'incidente i materiali pericolosi e i mezzi incidentati;
- neutralizzare gli effetti immediati dei rilasci.

Nel caso di ingenti perdite, è necessario intraprendere dei tentativi di recupero della maggiore quantità possibile di liquido sversato, prima di procedere ad una qualunque azione di pulizia.

Si possono usare delle scope per spazzare l'inquinante e raccoglierlo in appositi secchi, bidoni della spazzatura, barili, teli di plastica, o versarlo nelle apposite vasche di contenimento stradale, laddove presenti. È essenziale ricordarsi di controllare eventuali sorgenti di innesco, onde evitare incendi pericolosi. Laddove gli incidenti siano collegati ad autocisterne, è necessaria la disponibilità di quest'ultime per il travaso del contenuto rimasto nelle cisterne incidentate. Esse possono essere fornite dalla società di trasporto implicata e/o da società terze specializzate nel pronto intervento.

Si spargono quindi sulla pavimentazione degli assorbenti granulari incontaminati, come ad esempio la sabbia, per arginare la scivolosità residua e rendere sicura la viabilità.

È importante sottolineare che i prodotti assorbenti usati per contenere la fuoriuscita non rendono il combustibile non infiammabile, quindi è essenziale prestare la massima attenzione durante la loro applicazione e il loro smaltimento. I "solidificanti" sono polveri o liquidi che reagiscono con il carburante e si trasformano in una sostanza gommosa, bloccando e abbassando i livelli di vapore emessi dall'inquinante. Essi sono generalmente considerati sicuri per le operazioni di pulizia degli sversamenti, tuttavia la loro efficacia dipende da come vengono applicati e usati.

## 3) *Recupero e soccorso medico dei feriti*

L'operazione di recupero viene eseguita dai Vigili del Fuoco, attrezzati e addestrati ad estrarre i feriti dagli automezzi incidentati o allontanare gli intossicati dalla zona pericolosa.

Una volta allontanati dalla zona a rischio, intervengono le équipes mediche di pronto soccorso. Nel caso di intossicazioni, deve essere garantita l'informazione sulle sostanze implicate già al momento della chiamata di soccorso, in modo che l'ambulanza giunga provvista dell'equipaggiamento necessario per un primo intervento urgente: ad esempio mezzi personali di protezione degli operatori e degli infortunati, o preparati farmaceutici adeguati.

#### *4) Gestione del traffico ed evacuazione della popolazione a rischio*

Dopo aver terminato la fase di recupero e di soccorso dei feriti, solitamente intervengono le Unità di Pubblica Sicurezza, composte dai Carabinieri e dalla Vigilanza Urbana, che provvedono a chiudere l'area incidentata e di conseguenza una o più corsie veicolari. Il traffico verrà quindi reindirizzato su una corsia alternativa e/o temporanea, con rischi di congestione e lunghe code. È essenziale perciò un tempestivo intervento di rimozione degli eventuali veicoli incidentati e delle sostanze inquinanti rimaste sul manto stradale, così da minimizzare il disturbo creato ai veicoli circolanti.

Dove richiesta, i Vigili del Fuoco dirigono l'evacuazione della popolazione con l'ausilio degli organi di Polizia Urbana e/o Statale, previo consenso della Prefettura e/o del Sindaco.

Per la decisione, i Vigili del Fuoco si possono avvalere delle informazioni e istruzioni fornite da:

- Unità Operative Chimica e Medica delle ASL locali e/o del capoluogo;
- SET (Servizio Emergenze Trasporti), secondo il protocollo d'intesa sottoscritto il 9 gennaio 1998 da Federchimica - Protezione Civile - Ministero dell'Interno, che stabilisce le procedure per l'accreditamento e l'accesso gratuito al servizio.

#### *5) Recupero dei prodotti assorbenti esausti*

Dopo essere stati applicati ed aver assorbito il diesel, i materiali utilizzati dovranno essere spazzati via con una scopa rigida o delle spazzole, a seconda dell'entità dell'area contaminata e del tempo a disposizione. Gli agenti dilavanti possono poi essere usati per pulire i residui liquidi assorbiti dai pori superficiali della pavimentazione, avendo premura che tutti gli effluenti vengano raccolti dalla zona di applicazione e smaltiti in modo appropriato.

Quando il carburante sversato si disperde anche nel terreno circostante, le azioni di contenimento e di pulizia possono anche diventare complicati. In questi casi può diventare vantaggioso pensare a misure diverse, quali ad esempio il biorisanamento, in grado di trattare il terreno in sito con costi e praticità sicuramente più convenienti rispetto ad eventuali scavi, trasporti e rinterri del suolo. L'area interessata deve poi essere ispezionata per evitare che siano rimasti dei residui di olio dopo il trattamento. Se richiesto, possono essere usati ulteriori prodotti assorbenti per assicurarsi che tutto il contaminante sversato venga totalmente rimosso.



### 6) *Smaltimento dei prodotti assorbenti usati*

Tutti i materiali assorbenti dovrebbero essere raccolti dall'area dello sversamento e smaltiti in accordo con le normative sull'ambiente. Qualora vengano usati degli agenti di lavaggio, bisogna assicurarsi che gli effluenti non penetrino nel sistema di drenaggio della strada e che ogni agente applicato venga in seguito rimosso.

Se lo sversamento è avvenuto all'interno di una proprietà aziendale o se il veicolo coinvolto nell'incidente è di tipo commerciale, lo smaltimento dei rifiuti contaminati è una responsabilità dell'azienda. La compagnia è costretta a chiamare la polizia stradale della regione di competenza per denunciare lo sversamento, qualora la perdita sia pari o superiore a 20 litri.

L'ARPA (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente) si occuperà poi di dirigere l'operazione di smaltimento dei rifiuti accumulati al termine dell'operazione di pulizia.

Il Dipartimento dei Vigili del Fuoco può lasciare i prodotti assorbenti nelle mani dell'azienda responsabile dello sversamento o lasciarli sul luogo dell'incidente. Se la perdita è molto ridotta, ad esempio quella causata da un tappo del serbatoio avvitato male o mancante, è meglio spazzare gli assorbenti utilizzati sui cigli della strada piuttosto che lasciarli sulla carreggiata, o se possibile non utilizzare proprio i prodotti assorbenti. In alternativa, possono anche intervenire i Vigili del Fuoco ed occuparsi del prodotto contaminato: in tal caso si procede raccogliendo e conservando gli assorbenti per trattamenti successivi o, nel caso essi siano completamente saturi e quindi non riutilizzabili, per il loro smaltimento.

Solitamente, i VVF utilizzano tre metodi di smaltimento dei rifiuti: il trattamento del terreno, il trattamento termico e l'incenerimento:

#### a) *Trattamento del terreno*

Consiste nel diffondere in modo sottile l'assorbente in un'area in cui può essere lasciato libero di evaporare e i batteri possono reperire molta aria, acqua e sostanze nutritive per la biodegradazione, senza causare incendi o problemi legati all'inquinamento. È importante scegliere una zona piana, preferibilmente con molta vegetazione e terreno fertile. Nel caso in cui non siano disponibili delle zone vegetate in zona, può andare bene anche un parcheggio ghiaioso. Si procede spargendo l'assorbente in tutta l'area, rastrellandolo e mescolandolo con il terreno. I batteri inizieranno presto a lavorare, senza creare vapore o pericoli di inquinamento. Questo metodo di trattamento del terreno è anche detto *thin-spreading* e serve per trattare materiali contaminati come la sabbia, la segatura, la torba o i trucioli di legno. Il Dipartimento dei Vigili del Fuoco non necessita dell'approvazione dell'ARPA per effettuare questo genere di trattamento su piccole quantità di carburante sversato.

b) *Trattamento termico*

Anche detto *pirolisi*, si tratta di un processo di decomposizione termochimica dei materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore e in completa assenza di un agente ossidante. Se si riscaldasse il materiale in presenza di ossigeno, si otterrebbe una combustione con generazione di calore e di composti gassosi ossidati, mentre in condizioni anossiche il materiale subisce la scissione dei legami chimici originari, con formazione di molecole più semplici. Il calore fornito dal processo di pirolisi viene perciò usato per scindere i legami chimici, mettendo in atto un processo di omolisi termicamente indotta.

Molti impianti industriali hanno la possibilità di trattare in modo termico i terreni inquinati. La sabbia o gli altri prodotti assorbenti contaminati possono essere trattati allo stesso modo. L'ARPA possiede una lista degli stabilimenti che hanno il permesso e la volontà di trattare questi scarti. I Vigili del Fuoco raccolgono gli assorbenti utilizzati in appositi bidoni e li etichettano come materiali infiammabili; quando i contenitori sono pieni, allestiscono i preparativi per il loro trattamento e smaltimento con l'aiuto dei team di risposta dell'ARPA.

c) *Incenerimento*

Anche detto *termodistruzione*, l'incenerimento è una tecnologia di bonifica dei suoli contaminati che prevede di inviare il materiale estratto dal terreno inquinato, nonché i vari prodotti assorbenti utilizzati, ad un apposito impianto di trattamento termico ad alta temperatura. La termodistruzione sfrutta dei processi ad elevate temperature, comprese tra 870 °C e 1200 °C circa, i quali permettono di volatilizzare ed ossidare termicamente i contaminanti. È da considerarsi una tecnologia di tipo off-site, ed è normalmente utilizzata per lo smaltimento finale dei materiali contaminati in seguito ai processi di pulizia dello sversamento.

A seguito del trattamento, è necessario effettuare un ulteriore incenerimento dei gas prodotti in un'apposita camera di post-combustione.

Questo è l'unico metodo disponibile per lo smaltimento di materiali assorbenti sintetici ed esausti, come i salsicciotti e i fogli assorbenti. Tale procedura comporta la disintegrazione totale dei rifiuti. Anche in questo caso, l'ARPA possiede una lista completa delle strutture in grado di effettuare questo tipo di trattamento.

## 3.2 Gestione degli sversamenti in ambito aeroportuale

Nel caso degli aeroporti, la procedura da seguire per trattare gli sversamenti di carburante sulle piste è analoga a quella effettuata in ambito stradale, cambiano soltanto le tipologie di combustibile e le figure responsabili coinvolte nella gestione.

Gli sversamenti nelle piste aeroportuali possono riguardare due tipi di sostanze pericolose:

- ❖ carburante (sia cherosene per il rifornimento degli aeromobili, sia benzina e gasolio per i mezzi che operano in air-side);
- ❖ olio lubrificante per i motori.

Essi vengono inoltre suddivisi in due categorie, in base alle dimensioni del rilascio:

### 1) *Piccolo sversamento*

Si tratta di una perdita la cui dimensione massima è uguale o inferiore ai 2 m<sup>2</sup>.

L'agente di rampa che la identifica deve immediatamente informare il responsabile e l'operatore che si occupano del rifornimento.

### 2) *Grande sversamento*

Si tratta di una perdita la cui dimensione massima eccede i 2 m<sup>2</sup>; essa deve obbligatoriamente essere comunicata al Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco (VVF).

Gli obiettivi di una corretta gestione degli sversamenti sono principalmente due:

- salvaguardare la sicurezza e la salute dei lavoratori e degli utenti aeroportuali, minimizzando i rischi conseguenti alle fuoriuscite di sostanze e preparati pericolosi o sconosciuti;
- salvaguardare l'ambiente, nel caso in cui le sostanze rilasciate dovessero raggiungere la rete fognaria di raccolta delle acque di dilavamento.

Nel caso delle piste aeroportuali, i più comuni eventi di sversamento scaturiscono da problemi durante il rifornimento dei velivoli. Per questa ragione, l'agente di rifornimento che individua la perdita di carburante deve istantaneamente sospendere il rifornimento e avvisare il responsabile del rifornimento, o al più un suo rappresentante.

Il responsabile del rifornimento, o uno dei suoi rappresentanti, deve a sua volta avvisare il Duty Manager SEA (Società Esercizi Aeroportuali) tramite radio o telefono, specificando chiaramente:

- numero del volo;
- numero dello scalo;
- tipo di velivolo;
- presunta estensione/area dello sversamento.

Nel caso ci siano dei veicoli operanti nelle vicinanze dello sversamento, è necessario provvedere alla loro rimozione e conseguente spegnimento. In accordo alle informazioni ricevute, si decide se persistono le condizioni per sospendere le operazioni di imbarco dei passeggeri e, in presenza di passeggeri a bordo, allertare l'equipaggio della possibilità di evacuazione. Una volta che l'incidente è stato evitato/gestito, vengono ripristinate le normali operazioni di supporto.

Più in generale, il responsabile dello sversamento o chiunque accerti la sua presenza deve allertare i Vigili del Fuoco e la Società Aeroportuale di competenza. Quest'ultima gestisce tutti gli sversamenti che avvengono nell'area di movimento, nelle aree asfaltate non appartenenti all'area di movimento, nelle aree erbose, nella strada di servizio, nella strada perimetrale e nelle relative diramazioni. Inoltre, essa si occupa di inviare il *Follow-me* (veicolo aeroportuale che si occupa di controllare i detriti sulla pista e ispezionare che sia tutto in regola per poter assicurare il decollo e l'atterraggio dei velivoli in totale sicurezza) sul luogo dello sversamento, per eseguire un primo intervento di contenimento e protezione per le caditoie attraverso del materiale granulare (nel caso di grande sversamento), o per assorbire l'intero sversamento (nel caso in cui le sue dimensioni non superino i 2 m<sup>2</sup>). Nel caso di grande sversamento, il *Follow-me* interviene in attesa della squadra di bonifica esterna (ditta esterna di auto-spurghi, specializzata per le attività di bonifica del sito e pulizia straordinaria dei sistemi di trattamento delle acque di dilavamento delle superfici impermeabilizzate), spargendo il materiale assorbente granulare per evitare che lo sversamento interessi le caditoie. L'intervento della ditta di auto-spurghi deve avvenire entro un'ora dalla chiamata e non prevede l'aspirazione del prodotto assorbente applicato, che deve essere rimosso dalla squadra di intervento interna (nei limiti di due sacchi). La parte eccedente i due sacchi è immessa nelle caditoie (chiuse con saracinesche) tramite getto d'acqua, a cura della ditta di bonifica. Grazie alle saracinesche, il materiale non è immesso nella rete di fognatura.

Si precisa che, qualora una piccola parte di assorbente dovesse raggiungere la rete di smaltimento delle acque, verrebbe comunque trattenuta nelle vasche di disoleazione e decantazione.

### 3.3 Procedure di bonifica del territorio inquinato

Lo scopo della bonifica del territorio contaminato è di salvaguardare l'ambiente e la salute degli organismi viventi, nonché restituire le aree al loro uso pregresso o ad un utilizzo differente, eventualmente introducendo dei vincoli o delle limitazioni d'uso. Per definizione da normativa (art. 152 del D.Lgs. del 3 Aprile 2006), la bonifica è definita dall'insieme degli interventi atti ad eliminare le fonti di inquinamento/le sostanze inquinanti, o a ridurre le concentrazioni di contaminanti nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee ad un livello inferiore alle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR)/Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC). Essa implica un forte intreccio di tematiche ambientali, economiche e normative, che condizionano fortemente la sostenibilità degli interventi e di conseguenza la loro attuazione.

Nell'iter di bonifica del sito contaminato dagli sversamenti sono coinvolti sia soggetti pubblici (Ministero, Regioni, Città Metropolitana/Ente di Area Vasta, Comune, ARPA, ATS) che privati (soggetti interessati a vario titolo), al fine di ottimizzare e bilanciare il rapporto tra gli interessi sociali, ambientali ed economici.

È possibile schematizzare le varie fasi del processo di bonifica:

- a) *Comunicazione iniziale e messa in sicurezza*: al verificarsi dell'evento potenzialmente contaminante per il sito, il responsabile dell'inquinamento deve mettere in opera, entro 24 ore, le misure necessarie alla prevenzione (messa in sicurezza di emergenza). Le attività di messa in sicurezza d'emergenza sono derogate per mezzo di qualsiasi autorizzazione, concessione o nulla osta eventualmente necessario per svolgere le attività inerenti all'intervento;
- b) *Definizione preliminare del modello concettuale del sito*, valutata entro le 72 ore successive all'evento, per identificare le caratteristiche dei liquidi sversati e della contaminazione;
- c) *Predisposizione del piano di caratterizzazione*, preparato qualora l'indagine preliminare accerti il superamento delle CSC. Il piano consiste nella raccolta di dati storici, finalizzata alla ricostruzione di tutte le attività produttive succedutesi nel sito, i luoghi di accumulo e di stoccaggio di rifiuti e/o materie prime, le vasche e serbatoi interrati e/o fuori terra, i pozzi disperdenti e le reti di sottoservizi, verificando l'eventuale presenza di pericoli. Viene quindi definito un protocollo di campionamento e di analisi, indicando l'ubicazione e la tipologia delle indagini, in modo da acquisire i dati rappresentativi delle condizioni del sito;
- d) *Svolgimento delle attività di campo e delle analisi di laboratorio*: il campionamento e le successive analisi chimiche di terreni e acque sotterranee rivestono un ruolo primario nella

definizione dello stato di contaminazione del sito. La normativa prevede che ogni campione sia suddiviso in due parti, una per l'analisi da condurre ad opera di soggetti privati e una da archiviare e porre a disposizione dell'ente di controllo.

Per la formazione dei campioni di terreno occorre seguire due criteri:

- 1) rappresentare la concentrazione delle sostanze inquinanti per strati omogenei, dal punto di vista litologico;
- 2) prelevare separatamente, in aggiunta ai campioni di terreno, materiali che si distinguono per evidenze di inquinamento, qualora essi abbiano spessore superiore a 50 cm.

I campioni dovranno quindi essere formati, sulla base di questi due criteri, distinguendo:

- *campione 1*: deve avere una profondità compresa tra 0 m e -1 m dal piano campagna;
- *campione 2*: deve avere un'altezza di 1 m e comprendere all'interno la frangia capillare;
- *campione 3*: deve avere un'altezza di 1 m ed essere situato nella zona intermedia tra i due campioni precedenti.

Nel caso delle acque sotterranee, si procede effettuando un campionamento dinamico e statico, qualora si riveli necessario prelevare la fase separata di sostanze non miscibili;

- e) *Redazione dell'analisi di rischio*, finalizzata alla determinazione delle concentrazioni Soglia di Rischio (CSR) accettabili per il sito interessato. Il soggetto responsabile presenta alla Regione i risultati dell'analisi di rischio, dopodiché la conferenza di servizi convocata dalla Regione stessa approva il documento entro i 60 giorni successivi alla sua ricezione. Nel caso in cui le concentrazioni dei contaminanti presenti in sito risultino inferiori alle CSR, il terreno è da classificare come "non contaminato" e la conferenza dei servizi dichiara concluso positivamente il procedimento. In tal caso, la conferenza di servizi può prescindere lo svolgimento di un programma di monitoraggio del sito, oppure il soggetto responsabile invia alla Provincia e alla Regione competenti per il territorio un piano di monitoraggio, entro 60 giorni dall'approvazione del documento dell'Analisi di Rischio, in cui sono individuati i principali parametri da sottoporre a controllo, nonché la frequenza e la durata del monitoraggio. Nel caso invece le concentrazioni dei contaminanti presenti in sito risultino superiori alle CSR, il sito deve essere classificato come "contaminato" e il soggetto responsabile deve sottoporre alla Regione, nei successivi 6 mesi dall'approvazione del documento dell'Analisi di Rischio, il progetto operativo degli interventi di bonifica o di messa in sicurezza. La Regione, acquisito il parere del Comune e della Provincia interessati mediante apposita conferenza di servizi, approva il progetto con eventuali prescrizioni ed integrazione entro 60 giorni dal suo ricevimento;

- f) *Redazione del progetto operativo di bonifica*, che individua gli interventi di bonifica del sito, le tecnologie applicabili, i costi e i tempi previsti per la bonifica. Esso deve essere approvato dall'autorità competente (Ministero dell'Ambiente, Regione o Comune);
- g) *Collaudo degli interventi di bonifica*, da parte dell'ARPA, al fine di verificare il raggiungimento degli obiettivi stabiliti: i risultati dei collaudi vengono riportati in una specifica relazione tecnica, a seguito della quale la Città Metropolitana o l'Ente di Area Vasta provvede a certificare l'avvenuta bonifica;
- h) *Redazione della certificazione di avvenuta bonifica*, effettuata dalla Città Metropolitana o dall'Ente di Area Vasta, a seguito dei collaudi svolti dall'ARPA.

L'impresa che si occupa della bonifica del sito contaminato deve garantire la reperibilità, dalle 00:00 alle 24:00 e per 365 giorni all'anno, di un referente tecnico tenuto a raggiungere il luogo dell'incidente entro 1 ore e 30 minuti dalla ricezione della chiamata (o tempo minore, se offerto in sede di gara), e di tutti i mezzi, attrezzature e personale necessario per l'esecuzione delle attività di messa in sicurezza in emergenza, a seguito dello sversamento delle sostanze pericolose.

Il referente tecnico ha il compito di valutare le procedure d'intervento più idonee e le relative attrezzature necessarie alla messa in sicurezza ambientale e lo svolgimento di tutte le operazioni:

- posizionamento dei materiali assorbenti lungo la carreggiata stradale interessata dalla maggior parte dello sversamento, successivo lavaggio della carreggiata, con aspirazione dei reflui e del materiale assorbente e invio del rifiuto prodotto ad un idoneo impianto autorizzato;
- intercettazione di eventuali acque di scolo, utilizzo di panni assorbenti per il contenimento degli inquinanti nei corsi d'acqua, aspirazione degli idrocarburi, prelievo, trasporto e conferimento ad un idoneo impianto autorizzato di tutto il materiale solido, liquido o fangoso proveniente da dette operazioni;
- sgombero di materiale solido residuo (non già completamente rimosso dal Soccorso Meccanico o dal Personale della Società) di qualunque genere, disperso in carreggiata, in scarpata o nel fosso a seguito dell'incidente;
- ogni altro provvedimento per il contenimento degli inquinanti e per l'abbattimento dei rischi per le persone;
- decortico ed escavazione del terreno in piano e in pendenza visibilmente contaminato dallo sversamento residuo, sui fianchi e sul fondo del fossato di scolo adiacente al tracciato autostradale mediante escavatore, sotto la guida di evidenze visive e mediante l'ausilio di idonei strumenti per la rilevazione delle componenti volatili;

- escavazione del terreno in piano e in pendenza, fino al raggiungimento di substrati rocciosi o di falde acquifere, con successivo carico e trasporto dei rifiuti ad un idoneo impianto autorizzato;
- effettuazione dei campionamenti sul fondo scavo e sul terreno prelevato previsti da normativa per la determinazione della tipologia e della concentrazione di inquinanti, allo scopo di classificare il rifiuto e portarlo all'impianto idoneo;
- operazioni di impermeabilizzazione, isolamento dell'area d'intervento e tutte le altre operazioni necessarie per la perfetta esecuzione dell'intervento;
- tutte le operazioni necessarie per la completa messa in sicurezza dei corsi d'acqua;
- rinterro del terreno scavato, con ripristino dello strato vegetale.

Entro 3 giorni lavorativi dall'ultimazione dell'intervento, l'impresa dovrà poi provvedere ad inviare un consuntivo di massima per il medesimo intervento articolato, secondo le voci risultanti dall'offerta economica.

Tutte le operazioni verranno supervisionate da un tecnico appartenente ad un Impresa terza, con funzione di consulente della Società, che dovrà provvedere a comunicare a quest'ultima ogni difformità contrattuale e ogni intervento che, a giudizio dello stesso, non sia conforme alle procedure più idonee di messa in sicurezza ambientale e alle norme vigenti in materia di sicurezza.

Tale responsabile tecnico effettuerà anche prelievi del terreno inquinato e provvederà a verificare, mediante dei campionamenti, il raggiungimento delle condizioni di sicurezza in corso d'opera e al termine dell'intervento.

## 4. Misure preventive per gli sversamenti

Lo sversamento di carburante risulta spesso essere una tra le cause principali di danneggiamento delle pavimentazioni aeroportuali, stazioni di rifornimento, aree di parcheggio e impianti industriali. Ciò risulta essere particolarmente importante soprattutto nel caso degli aeroporti, dove il combustibile sversato è un problema di importanza decisiva per la gestione delle pavimentazioni. Una soluzione drastica, largamente usata per le piste aeroportuali, è l'utilizzo di pavimentazioni cementizie, essendo queste poco o nulla suscettibili agli idrocarburi e caratterizzate da un'alta capacità portante nei confronti dei carichi applicati. Tuttavia, i costi di produzione elevati rendono tale soluzione poco conveniente, perciò nella stragrande maggioranza dei casi si preferisce comunque l'utilizzo delle pavimentazioni flessibili, cercando di migliorarne la resistenza all'azione degradante del carburante o evitando che esso penetri negli strati superficiali e vada a contaminare il territorio e gli strati non legati.

I principali metodi preventivi della pavimentazione dall'attacco degli idrocarburi sono i seguenti:

- 1) *Fuel Resistant Asphalts (FRA)*, ovvero conglomerati bituminosi con una resistenza agli idrocarburi migliorata grazie all'aggiunta di materiali anti-sversamento;
- 2) *Stone Mastic Asphalts (SMA)*, che in virtù della loro macro-rugosità superficiale, assicurano un'elevata resistenza all'ormaiamento e alla fessurazione ed una discreta impermeabilità;
- 3) *High-Friction Surface Treatments (HFST)*, che riducono la scivolosità superficiale e conseguentemente il rischio di incidentalità per i veicoli transitanti nella zona inquinata;
- 4) *Vasche di prima pioggia*, per la raccolta ed il filtraggio delle acque inquinate dal carburante sversato sulla piattaforma stradale.

### 4.1 Fuel Resistant Asphalt

Quando si vuole migliorare la resistenza della pavimentazione al danneggiamento causato dagli idrocarburi del carburante, la soluzione più immediata, sebbene molto costosa, è di progettare dei conglomerati bituminosi modificati con sostanze altamente insolubili nel gasolio o nel cherosene, contrastando l'azione dissolvvente degli idrocarburi e migliorando quindi le prestazioni della pavimentazione. La modifica del legante con questi modificatori genera quindi i cosiddetti conglomerati bituminosi resistenti al carburante (Fuel Resistant Asphalt – FRA).

Fino alla fine dell'ultimo decennio, veniva convenzionalmente usato il catrame di carbone per trattare le pavimentazioni bituminose negli aeroporti e nelle aree industriali, in quanto la sua struttura chimica apportava una maggiore resistenza all'azione solvente degli idrocarburi. Tuttavia,

negli anni '90 il catrame venne classificato come agente cancerogeno per la presenza di composti aromatici policiclici, perciò il suo utilizzo nel tempo divenne severo oggetto di discussione. Inoltre, la differenza tra i coefficienti termici del sigillante a base di catrame di carbone e degli strati sottostanti della pavimentazione in conglomerato bituminoso rendeva il rivestimento sigillante più suscettibile alla fessurazione, permettendo quindi l'infiltrazione del carburante all'interno della pavimentazione. Di conseguenza, diventò di pratico interesse lo sviluppo di materiali alternativi ed ecosostenibili per la protezione delle pavimentazioni bituminose. Furono proposti così ad esempio dei rivestimenti a base di resina per i trattamenti protettivi delle superfici, la cui resistenza agli idrocarburi fu scoperta essere migliore di quella di una tipica emulsione di catrame, e in alcuni casi quasi totalmente impermeabile al contaminante. Tuttavia, questa soluzione, oltre a coinvolgere l'uso di materiali e procedure costosi, sembrava essere inefficace in presenza di fessurazioni termiche o legate alla fatica, per cui si aveva una drastica perdita di efficienza. Un approccio preferibile sembrerebbe essere invece l'utilizzo di appropriati modificatori del bitume che, miscelati con il legante di base, danno origine a delle miscele con una resistenza agli idrocarburi migliorata, le quali possono poi essere trattate con l'equipaggiamento e i trattamenti standard.

Un altro importante aspetto da sottolineare è che non esistono metodologie standard per valutare quantitativamente la resistenza di un legante al combustibile. Un primo tentativo venne fatto, in questo contesto, da Steernberg<sup>17</sup> (2000), il quale sottolineò alcuni aspetti fondamentali dell'interazione tra bitume e carburante; in particolare, il processo di scioglimento del bitume venne associato ad un contemporaneo assorbimento del carburante nel bitume. Questo è di importanza decisiva nella definizione della resistenza agli idrocarburi, in quanto la presenza di contaminante trattenuto dal legante potrebbe implicare severi effetti secondari sulla sua resistenza finale. In questo ambito, Giuliani e Merusi<sup>18</sup> (2008) confermarono che la resistenza al carburante del legante bituminoso doveva essere valutata tenendo conto sia della solubilità del bitume nel carburante sia della solubilità del carburante nel bitume. La stessa considerazione è applicabile anche ai conglomerati bituminosi, dove bisogna considerare il contenuto e la distribuzione granulometrica degli aggregati. Un altro approccio fu presentato da Corun<sup>19</sup>, il quale studiò le proprietà reologiche dei leganti recuperati dalle miscele precedentemente immerse nel combustibile. Seive<sup>20</sup> e Praticò<sup>21</sup>

---

<sup>17</sup> Steernberg, K., Read, J. M., and Seive, A., Fuel resistance of asphalt pavements, Proc. 2nd Euroasphalt and Eurobitume Congress, 2000

<sup>18</sup> Giuliani, F., and Merusi, F., Flow characteristics and viscosity function in asphalt binders modified with wax, Int. J. Pavement Res. Technol., 2008

<sup>19</sup> Corun, R., Van Rooijen, R. C., and De Bondt, A. H., Performance evaluation of jet fuel resistant polymer-modified bitumen for airport pavements, Airfield and Highway Pavement Specialty, 2006

<sup>20</sup> Seive A, Leroux C, Teurquetil F, Fuel performance evaluation of bitumen pavements, Proceedings of the 3rd Eurobitumen and Eurobitume Congress, 2004

<sup>21</sup> Praticò FG, Ammendola R, Moro A, Fuel resistance of HMAs, Int Pavement Resistance Technology, 2008

fecero altri tentativi per valutare la resistenza al carburante dei bitumi, comparando le proprietà registrate prima e dopo l'immersione dei campioni.

Ci si focalizza ora su alcuni studi riscontrati in letteratura, ognuno dei quali analizza le proprietà dei bitumi modificati con materiali anti-sversamento, nonché i vari effetti negativi che il carburante può avere sulle miscele bituminose.

### 4.1.1 Aggiunta di zolfo

McBee e Sullivan<sup>22</sup> condussero nel 1977 dei test di laboratorio per investigare la parziale sostituzione del bitume con lo zolfo nelle pavimentazioni bituminose, al fine di assicurare una resistenza migliorata ai prodotti derivati dal petrolio. Lo zolfo è infatti in grado di proteggere l'infrastruttura dall'attacco degli idrocarburi presenti nei carburanti e abbassarne il grado di deterioramento, nonché assicurare una migliorata stabilità alla pavimentazione.

Questi studiosi descrissero lo sviluppo di due prove sperimentali che possono essere usate per comparare l'effetto dissolvente dei combustibili sulle pavimentazioni modificate con l'aggiunta di zolfo rispetto alle miscele bituminose tradizionali, confrontando la perdita di peso percentuale e le eventuali variazioni di stabilità.

#### ❖ *Materiali e metodi di caratterizzazione*

Vengono riportate in Tabella 4.1 le proprietà iniziali della miscela di controllo e delle tre miscele modificate con l'aggiunta di zolfo. Vennero testate tre tipologie di miscele modificate, con l'aggiunta in volume di rispettivamente il 15%, 25% e 35% di zolfo rispetto ad un conglomerato tradizionale. Ciò equivale al 26.4% e 52.0% in peso di legante. Un contenuto di legante di 5.7% in peso venne usato in tutti i campioni.

Paving mixture	Sp. gr.	Marshall stability, lb	Marshall flow, 0.1 in.
Control	2.4390	2260	14
15 S <sup>a</sup> binder	2.4528	2690	11
25 S binder	2.4589	3645	12
35 S binder	2.4672	4280	14

<sup>a</sup> Volume percent sulfur in asphalt cement.

Tabella 4.1 Caratteristiche di progetto delle miscele bituminose

<sup>22</sup> W. C. McBee, T. A. Sullivan, Improved Resistance of Sulfur-Asphalt Paving Formulations to Attack by Fuels, Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997

Dai valori riportati in tabella risulta evidente come il peso specifico e la stabilità Marshall dei materiali modificati aumentino all'aumentare del contenuto di zolfo. Non si notano invece grandi cambiamenti nei valori di viscosità per i campioni testati.

Per simulare le condizioni che potrebbero risultare da uno sversamento di grandi quantità di carburante sulla pavimentazione, McBee e Sullivan condussero un test di immersione delle miscele e uno di gocciolamento del carburante assorbito precedentemente.

La prova di immersione richiedeva di ricoprire completamente il provino in 600 ml di carburante per 8 ore. I campioni vennero posizionati in modo tale che tutti i lati venissero esposti al solvente, dopodiché furono lasciati asciugare all'aria in un ambiente ben ventilato per 24 ore. Vennero poi determinate la perdita di peso, la stabilità Marshall e la viscosità (ASTM D1559-73), e comparate con i valori ottenuti dai campioni di controllo.

Nel metodo di gocciolamento, il combustibile venne lasciato gocciolare sui campioni da una buretta per 8 ore, ad una frequenza costante di 75 mL/h. I campioni vennero rialzati in modo tale da non essere sommersi dal liquido versato, dopodiché vennero lasciati asciugare in un ambiente ben ventilato e infine testati. In Figura 4.1 sono riportati sia il test di gocciolamento che quello di immersione dei campioni di conglomerato bituminoso modificato con lo zolfo.

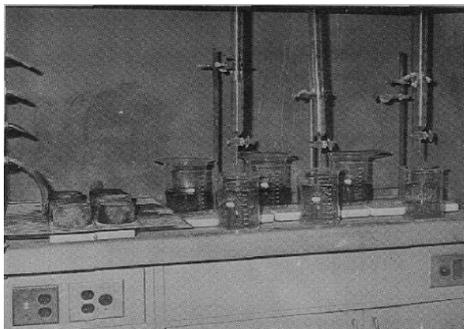


Figura 4.1 Test di gocciolamento e di immersione della miscela FRA con aggiunta di zolfo

### ❖ Risultati e discussioni

In Tabella 4.2 viene riportato un confronto delle perdite di peso dovute all'azione del solvente con i due metodi sulle quattro miscele testate, al variare del tipo di carburante utilizzato.

Paving mixtures	Gasoline		JP-4 Jet		No. 2 Diesel	
	Imm.	Drip	Imm.	Drip	Imm.	Drip
Control	18.7	5.1	5.8	1.7	5.5	1.5
15 S <sup>a</sup> binder	10.1	2.2	3.0	0.6	2.8	0.5
25 S binder	7.9	3.3	2.8	0.5	1.4	0.5
35 S binder	3.9	1.9	1.6	0.6	0.9	0.2

<sup>a</sup> Volume percent sulfur in asphalt cement.

Tabella 4.2 Perdite percentuali di peso delle miscele esposte a diversi tipi di carburante

Entrambi i test vennero svolti tre volte per assicurare la ripetibilità dei risultati ottenuti, dopodiché furono registrati i valori medi per ognuno dei parametri misurati.

I valori delle perdite di peso ottenuti mostrano come i campioni di controllo della miscela tradizionale siano molto più corrosivi dall'azione del solvente rispetto ai campioni di conglomerato modificato con lo zolfo. In generale, incrementando il contenuto di zolfo nel legante si denota un decremento dell'azione solvente del carburante.

L'effetto che tali solventi hanno sulla stabilità Marshall delle miscele è mostrato in Tabella 4.3.

Paving mixture	Fuel	Marshall Stability, lb		
		Original	Immersion	Drip
Control	Gasoline	2260	640	635
15 S <sup>a</sup> binder	Gasoline	2690	1185	2010
25 S binder	Gasoline	3645	2110	2965
35 S binder	Gasoline	4280	3625	4620
Control	JP-4 Jet	2260	1080	1465
15 S binder	JP-4 Jet	2690	2235	2595
25 S binder	JP-4 Jet	3645	3215	3315
35 S binder	JP-4 Jet	4280	4150	4850
Control	No. 2 Diesel	2260	1195	1910
15 S binder	No. 2 Diesel	2690	2310	2510
25 S binder	No. 2 Diesel	3645	3520	3545
35 S binder	No. 2 Diesel	4280	4410	5050

<sup>a</sup> Volume percent sulfur in asphalt cement.

Tabella 4.3 Effetto dissolvente dei carburanti sulla stabilità Marshall delle miscele bituminose

Si può notare come la perdita di stabilità maggiore si abbia nel caso della benzina, mentre è all'incirca la stessa per il gasolio e il cherosene.

I dati ottenuti dai due test effettuati dimostrano chiaramente la superiorità delle miscele modificate con zolfo rispetto a quelle convenzionali, per la loro capacità di resistere all'azione dissolvente dei combustibili sversati. In ogni caso, la resistenza allo scioglimento aumenta all'aumentare del contenuto di zolfo.

#### 4.1.2 Aggiunta di polimeri, cera e gomma al bitume

Merusi e Giuliani<sup>23</sup> condussero nel 2011 alcuni esperimenti incentrati sullo studio dell'interazione tra bitume e combustibile, al fine di raggiungere una composizione ottimale dei leganti modificati per resistere agli idrocarburi. Per ottenere questo scopo, essi utilizzarono svariati tipi di modificatori, tra cui alcuni materiali polimerici, polverini di gomma riciclati da vecchi pneumatici e cere sintetiche, ponendo particolare attenzione alla loro composizione chimica.

<sup>23</sup> F. Merusi, G. Polacco, A. Nicoletti, F. Giuliani, Kerosene-Resistant Asphalt Binders Based on Nonconventional Modification, Materials and Structures, 2011

### ❖ *Materiali e Metodi di caratterizzazione*

La miscela di base utilizzata per le prove aveva le seguenti caratteristiche:

- grado di prestazione:  $PG = 64 - 22$ ;
- penetrazione a  $25\text{ °C} = 77 \times 10^{-1}\text{ mm}$ ;
- punto di rammollimento  $T_{R\&B} = 48.5\text{ °C}$ .

Vennero in seguito studiate le miscele a resistenza migliorata, ottenute con tre diversi modificatori:

- a) bitumi modificati con l'aggiunta di polimeri (*Polymer Modified Bitumen – PMB*)
- b) miscele modificate con l'aggiunta di polverino di gomma (*Crumb Rubber Mixes – CRM*)
- c) bitumi modificati con l'aggiunta di cere (*Wax Modified Bitumen – WMB*)

I materiali polimerici sfruttati per la modifica dei PMB erano sette:

- due copolimeri di etilene-vinilacetato (EVA) (Greenflex FC45 e Greenflex HN70), chiamati in questo testo come EVA14 e EVA28, con il 14% e il 28% in peso di vinilacetato rispettivamente;
- due copolimeri di etilene-acido acrilico (EAA) (Escor 5000 e Escor 5100), chiamati in questo testo come EAA6 e EAA11, con il 6.2% e l'11% in peso di acido acrilico rispettivamente;
- un copolimero di etilene-metilacrilato (Elvaloy 1125AC), chiamato in questo test come EMA25, con il 25% in peso di metilacrilato;
- due copolimeri di stirene-butadiene-stirene (SBS) con il 31% in peso di stirene.

La procedura di miscelazione utilizzata per la modifica del legante con i polimeri consisteva nell'uso di lattine di alluminio di circa 500 ml, riempite con 250 – 260 g di bitume e messe in un riscaldatore termoelettrico. Quando la temperatura del bitume raggiunse i  $180\text{ °C}$ , un miscelatore ad alta azione tagliente venne immerso nelle lattine e impostato a circa 4000 rpm. Si aggiunse quindi il polimero gradualmente (5 g/min), mentre la temperatura venne mantenuta all'interno del range  $180 \pm 1\text{ °C}$  durante l'aggiunta, miscelando e degassando. Infine, si divise la miscela PMB in quantitativi appropriati per preparare i diversi campioni. Ogni provino venne immagazzinato in freezer a  $-20\text{ °C}$  per garantire una storia temporale simile e prevenire dei cambiamenti morfologici. Tutte le miscele usate in questo caso contenevano il 6% in peso di polimero.

I conglomerati con polverino di gomma vennero prodotti attraverso un procedimento a umido, con il 16% o il 20% in peso di CM rispetto al peso totale. Il CRM fu preparato attraverso un processo criogenico, ed era formato da particelle di diametro medio circa pari a 0.6 mm. Gli intervalli di tempo e la metodologia vennero impostati in accordo con quanto riportato dall'ASTM D-6114.

Si effettuò infine la modifica dei leganti con la cera WMB, aggiungendo delle quantità controllate di diverse cere al bitume di base. Nel caso studio si utilizzarono cinque diverse cere. Tutte le

miscele contenevano il 6% in peso di cera e vennero preparate a partire da un campione di bitume di  $300 \pm 5$  g, riscaldate in forno a  $160 \pm 5$  °C per 30 minuti e in seguito posizionate su una piastra riscaldante. Le cere pre-pesate vennero attentamente additivate al bitume e miscelate a 4000 rpm per 15 minuti.

Una volta completata ogni miscela, i leganti ottenuti furono divisi in quantitativi appropriati, così da ottenere un campione per ogni tipologia di caratterizzazione. La preparazione dei provini venne fatta seguendo le indicazioni della normativa EN 12594, ponendo particolare attenzione alla storia termica e alle condizioni di stoccaggio, per via della loro influenza sulle proprietà fisiche del bitume. Si svolsero il test di palla & anello per calcolare il punto di rammollimento (in accordo con la EN 1427) e il test di penetrazione a 25 °C (in accordo con la EN 1426). La composizione, la penetrazione e il punto di rammollimento delle miscele preparate sono riportate in Tabella 4.4:

Binder	Modifier	Modifier content (% by weight)	Penetration at 25°C (dmm)	$T_{Rk:B}$ (°C)
L	—	—	77	48.6
L-SBS	Linear SBS Kraton D-1101, Kraton Polymers	6.0	38	96.5
L-rSBS	Radial SBS Sol T 161B, Polimeri Europa	6.0	37	111.0
L-EVA14	EVA14 Greenflex FC45, Polimeri Europa	6.0	47	79.5
L-EVA28	EVA28 Greenflex HN70, Polimeri Europa	6.0	54	60.5
L-EAA11	EAA11 Escor 5100, Exxon-Mobil Chemical Mediterranea	6.0	39	52.5
L-EAA6	EAA6 Escor 5000, Exxon-Mobil Chemical Mediterranea	6.0	37	53.0
L-EMA25	EMA25 Elvaloy 1125AC, DuPont	6.0	46	77.5
L-16CRM	Reclaimed tire rubber	16.0	26	80.0
L-20CRM	Reclaimed tire rubber	20.0	24	89.0
L-6W	W Fischer-Tropsch, Sasol Wax	6.0	26	92.0
L-6T	T montan wax and fatty acids derivatives, Clariant	6.0	24	116.0
L-6N	N montan wax, Romonta GmbH	6.0	29	68.0
L-6A	A montan wax and hydrocarbons, Romonta GmbH	6.0	28	116.5
L-6B	B montan wax and hydrocarbons, Romonta GmbH	6.0	26	98.0

Tabella 4.4 Proprietà convenzionali dei leganti bituminosi

Vennero poi condotte le analisi calorimetriche per ricavare informazioni riguardo la transizione di fase nelle cere e la cristallinità residua nei WMB. Tali analisi furono fatte grazie ad un calorimetro a scansione, utilizzando contenitori di alluminio sigillati. La massa dei provini era di circa 7 – 11 mg, mentre la loro storia termica era la seguente:

- rapido riscaldamento a 160 °C;
- mantenimento della temperatura per 5 minuti;
- raffreddamento (10 °C/min) fino a 40 °C;
- mantenimento della temperatura per 5 minuti;
- riscaldamento a 160 °C (10 °C/min).

I dati vennero raccolti durante il secondo riscaldamento, e i risultati ottenuti dalla calorimetria a scansione differenziale (DSR) furono usati per determinare la temperatura di fusione e l'entalpia.

Si condusse infine un'analisi ad infrarossi con la trasformata di Fourier (FTIR) per mezzo di uno spettrometro, usando delle celle circolari sigillate. Tutti gli spettri vennero registrati sotto forma di numeri d'onda, da 4000 a 600  $\text{m}^{-1}$ . Si sottoposero i campioni rappresentativi di tutti i conglomerati preparati ad un'immersione controllata per determinare la loro solubilità nel combustibile. Si utilizzò la strumentazione standard per il test di palla & anello, al fine di misurare il punto di rammollimento, mentre le prove di solubilità furono svolte a temperatura ambiente su campioni identici a quelli preparati per la determinazione del punto convenzionale di rammollimento. La procedura era la seguente:

- 75 ml di carburante per jet A-1 furono versati in un recipiente di 100 ml;
- il campione venne pesato e immerso nel liquido;
- ad intervalli di tempo selezionati (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 min) si rimosse il campione dal recipiente, lo si pulì con un filtro di carta e lo si pesò.

Si registrarono i dati come media di almeno due misurazioni, così da garantire un'affidabilità sufficiente. La perdita di peso venne invece assunta come misura della tendenza del legante a dissolversi nel carburante. Tuttavia, è importante notare come i pesi registrati potrebbero essere leggermente falsati a causa dell'immersione nel liquido, anche se in ogni caso si considera la perdita di peso del legante come un indicatore significativo della tendenza della pavimentazione bituminosa a degradare sotto l'azione del combustibile.

## ❖ Risultati e discussioni

### 1) Bitume di base

La Figura 4.2 illustra la curva di solubilità del bitume di base, espresso come media di tre misure indipendenti delle perdite di peso causate dall'immersione nel carburante.

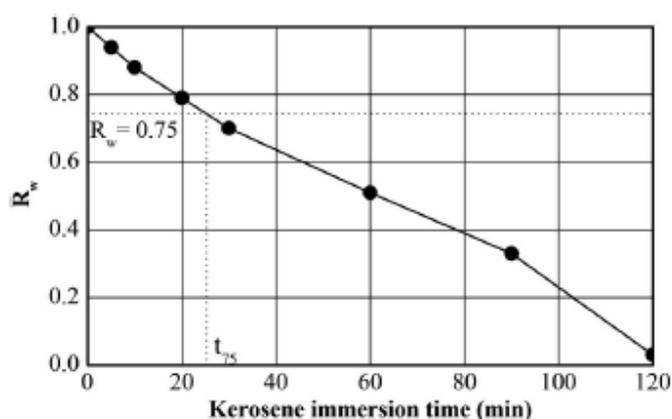


Figura 4.2  $R_w$  in funzione del tempo, per il bitume di base ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

Il fattore  $R_w(t)$  viene definito, per una temperatura fissata a 25 °C, come:

$$R_w(t) = \frac{W_i(t)}{W_0}$$

dove

- $W_i(t)$  rappresenta il peso del provino, dopo l'immersione al tempo  $t$ ;
- $W_0$  rappresenta il peso iniziale del campione, al tempo  $t_0$ .

In più, è possibile definire il parametro di solubilità ( $t_{75}$ ) come il tempo necessario a raggiungere una perdita di peso pari al 25% ( $R_w = 0.75$ ).

Il valore di  $R_w$  cambia quasi linearmente nel tempo, tanto che il campione viene sottoposto ad una perdita di peso corrispondente a circa il 97% del suo peso iniziale dopo 120 minuti di immersione. Tuttavia, mentre i campioni si disintegrano completamente dopo un'immersione sufficientemente prolungata nel tempo, un quantitativo considerevole di materiale si deposita sul fondo del recipiente: la perdita di peso non coincide perciò con la quantità effettivamente dissolta. In altre parole, l'ammontare complessivo della perdita di peso viene associata alla presenza sia di composti solubili dispersi nel liquido sia ai composti insolubili precipitati sul fondo del recipiente.

Torna utile analizzare le frazioni S/A/R/A (Saturi – Aromatici – Resine – Asfalteni). La Figura 4.3 mostra i cromatogrammi TLC-FID del bitume integro e del residuo della precipitazione, dopo 24 h di immersione nel carburante.

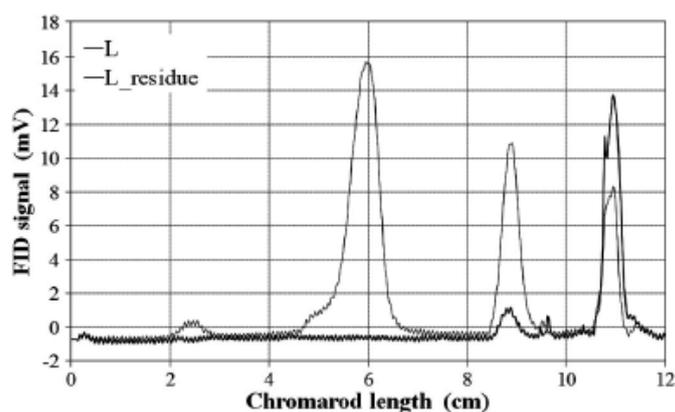


Figura 4.3 Cromatogrammi TLC-FID del bitume di base e del residuo insolubile nel cherosene

Il cromatogramma del bitume integro mostra quattro picchi corrispondenti alle frazioni S/A/R/A precedentemente menzionate, mentre il residuo è interamente costituito da resine e molecole di asfaltene. In particolare, le aree relative ai picchi definiscono la composizione del bitume integro (15.4% asfalteni, 23.3% resine, 59.1% aromatici, 2.2% saturi) e la composizione del residuo (85.1% asfalteni, 14.9% resine). Perciò, solo le frazioni più leggere e meno polari di bitume (ad esempio

quelle aromatiche e saturi) sono completamente solubili nel cherosene, mentre le resine possono essere considerate come parzialmente insolubili e gli asfalteni sono quasi totalmente insolubili. Questo è un risultato attendibile se si considera che, in virtù della sua natura non-polare, il cherosene è principalmente costituito da molecole paraffiniche lineari e ramificate. Come conseguenza di ciò, maggiore è la capacità di uno specifico modificatore di interagire con le frazioni meno polari di bitume, maggiore sarà la sua efficacia come additivo.

## 2) Bitumi modificati con polimeri (PMB)

I risultati dei test di solubilità condotti per i bitumi PMB sono riportati in Figura 4.4.

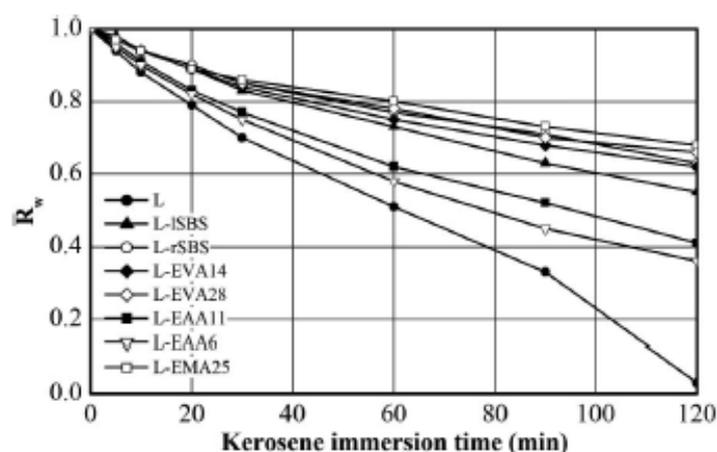


Figura 4.4  $R_w$  in funzione del tempo, per le miscele PMB ( $T = 25\text{ °C}$ )

Tutte le modifiche apportate dall'aggiunta dei polimeri riducono la solubilità rispetto al conglomerato di base L, e i diversi tipi di PMB possono essere divisi in due gruppi principali. Nel primo gruppo, composto da L-EAA11 e L-EAA6, l'aggiunta di polimeri ha un effetto molto scarso. Nel secondo gruppo, formato da tutti gli altri PMB, l'effetto dei polimeri sulla solubilità è abbastanza evidente e si perviene ad una certa resistenza efficace. Questi risultati possono essere spiegati prendendo in considerazione il meccanismo dissolvente del bitume di base, nonché l'interazione (e quindi la compatibilità) che si verifica tra ogni specifico polimero e il legante. Fondamentalmente, un polimero altamente compatibile con il bitume è in grado di espandersi e formare una rete fisica che include parti delle frazioni bituminose. Quindi, le molecole di bitume coinvolte in questo processo sono in qualche modo protette e non facilmente raggiungibili dal solvente. Infatti, la più bassa resistenza al carburante viene registrata per le miscele contenenti i copolimeri EAA, i quali possiedono una bassa compatibilità con il bitume. Questo è dimostrato dalla microscopia a fluorescenza in Figura 4.5, da cui si può notare come i copolimeri EAA formino una fase segregata costituita da goccioline sferiche, disperse dentro la matrice bituminosa.

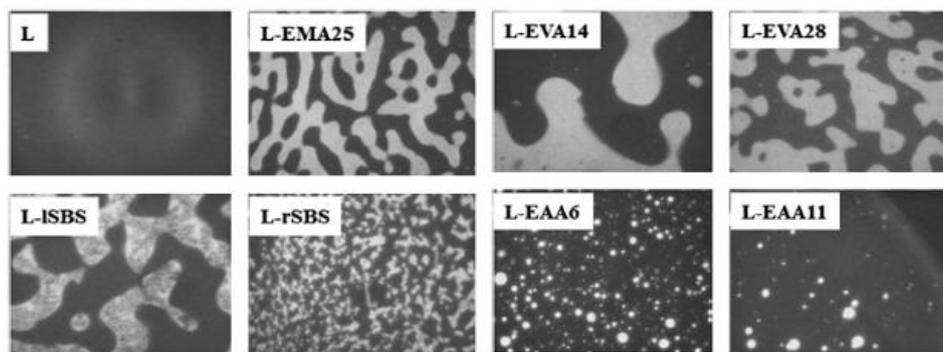


Figura 4.5 Microscopia a fluorescenza dei bitumi modificati con polimeri (PMB)

In più, il ridotto incremento del punto di rammollimento di L-EAA6 e L-EAA11 rispetto al bitume di base rispecchia la scarsa prestazione offerta da questi modificatori. Probabilmente, la concentrazione di unità polari è troppo bassa per equilibrare l'evidente carattere apolare delle sequenze di etilene. Perciò, malgrado la presenza delle unità di acido acrilico polare, i copolimeri di EAA sono scarsamente compatibili con il bitume di base e conseguentemente offrono un debole miglioramento della resistenza agli idrocarburi.

L'effetto differente che l'EVA14 ha sulla resistenza al carburante del bitume di base può essere correlato alla sua composizione e al suo contenuto di gruppi polari. In particolare, la morfologia e il punto di rammollimento dei campioni di L-EVA14 suggeriscono che sono presenti alcune (seppur ancora deboli) interazioni tra le componenti di questa miscela. Il polimero EVA14 è composto da due tipi di unità monomeriche con differente polarità. Le unità di etilene hanno affinità solo con i saturi, che sono presenti in piccolissime quantità nel bitume (circa il 2% di L). Perciò, i gruppi di vinilacetato sono i principali candidati per creare il collegamento tra polimero e bitume, ed interagiranno preferibilmente con resine e asfalteni. Nel caso del bitume di base L, la quantità relativamente piccola di frazioni polari può interagire quasi interamente con le unità di vinilacetato disponibili di EVA14, garantendo così un sufficiente rigonfiamento del polimero e una migliorata resistenza agli sversamenti.

L'EVA28, che ha un doppio contenuto di vinilacetato, incrementa la resistenza al cherosene e prevede un valore di  $R_w$  a 120 minuti più alto rispetto all'EVA14. Si può notare in modo simile il notevole contributo offerto dal polimero EMA25, che possiede anche un alto contenuto di gruppi di ossigeno (percentuali in peso di gruppi di ossigeno O – C pari a 14.32% per EVA28 e a 12.79% per EMA25). Infatti, la miscela L-EMA25 mostra una morfologia tale per cui coesistono due fasi chiaramente separate, ma quasi isovolumetriche.

Simili considerazioni, sulla base della compatibilità polimero – bitume, possono spiegare la solubilità dei PMB ottenuti con i copolimeri SBS. I copolimeri lineari e ramificati di SBS comunque, nonostante abbiano una composizione chimica identica, conferiscono risultati molto

diversi tra loro, ed in particolare l'ultimo è considerevolmente più efficace nel ridurre la solubilità nel combustibile. La composizione chimica non è perciò l'unico parametro da considerare: in questo caso, configurazioni lineari e radiali possono portare a disposizioni molecolari differenti e conferire diverse capacità di rigonfiamento, mentre l'architettura del polimero è il principale fattore responsabile per la differenza di solubilità. Gli SBS radiali interagiscono meglio con il bitume e portano alla formazione di piccole zone di forma irregolare e ricche di polimeri. Al contrario, gli SBS lineari offrono solo una parziale diffusione, e la morfologia della miscela appare simile a quella della miscela L-EVA14. Queste differenze di configurazione sono direttamente correlate alle resistenze registrate.

Riassumendo, la resistenza del bitume al cherosene è generalmente migliorata dall'aggiunta di polimeri, grazie alla loro capacità di intrappolare le molecole aromatiche del bitume nella loro rete, mentre la resistenza finale della miscela dipende principalmente dalla compatibilità tra il bitume e il polimero.

### 3) Bitumi modificati con polverini di gomma (CRM)

I risultati dei test di solubilità condotti per i bitumi CRM sono riportati in Figura 4.6:

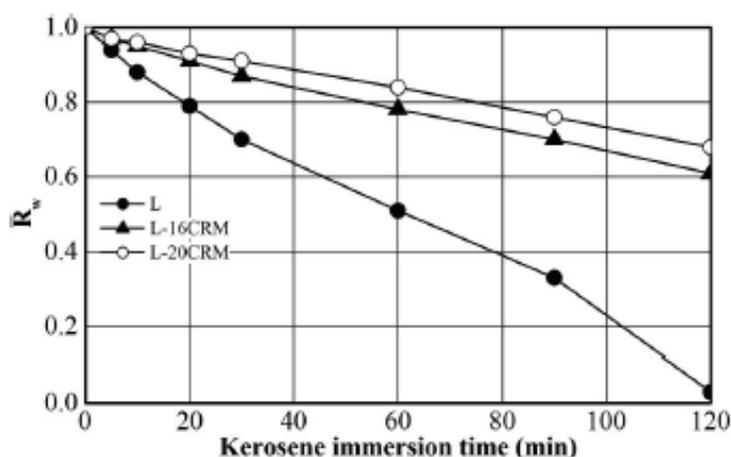


Figura 4.6  $R_w$  in funzione del tempo, per il bitume di base e per le miscele CRM ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Una notevole diminuzione della solubilità del bitume può essere associata alla presenza del polverino di gomma, e la resistenza finale di entrambi i conglomerati L-16CRM e L-20CRM è simile a quella delle migliori miscele PMB. Le particelle di CR (crumb rubber) non formano una miscela omogenea quando vengono miscelate al bitume, ma restano disperse in una matrice bituminosa continua. Di conseguenza, i CRM non sono caratterizzati dalla presenza di una rete strutturata in cui vengono catturate le frazioni solubili del bitume.

Partendo da queste considerazioni, la solubilità ridotta dei CRM può essere inizialmente attribuita all'alta concentrazione del modificatore, che non è solubile nel cherosene. Con questa assunzione, l'andamento registrato di  $R_w$  è la somma di due diversi contributi associati alla fase insolubile, rappresentata dalla matrice bituminosa continua. Se la resistenza fosse solamente dovuta alla presenza delle particelle insolubili di gomma, sarebbe semplice predire il valore assunto da  $R_w$  per ogni istante di immersione. In particolare, a 120 minuti, qualora si supponga che la matrice bituminosa sia totalmente disciolta (come accade per L nella Figura 4.6), il valore di  $R_w$  delle miscele CRM dovrebbe essere simile alla percentuale di modificatore contenuto (20% per L-CRM20 e 16% per L-CRM16) o, al più, tendere a 0% se le particelle di gomma precipitano sul fondo del recipiente durante il test. In realtà questo non accade, e un modello così semplificato non può predire l'effettiva resistenza della miscela (i valori di  $R_w$  di L-CRM20 e L-CRM16 misurati a 120 minuti sono maggiori del 60%). Durante la preparazione delle gomme bituminose, vi è una parziale diffusione delle molecole di bitume verso le particelle di gomma, che tuttavia non coinvolge tutte le componenti del bitume nello stesso modo, bensì è un processo selettivo che interessa principalmente le frazioni più leggere (saturi e aromatici) e provoca importanti cambiamenti nella composizione, nelle proprietà e nel comportamento termico della miscela. Le analisi TLC-FID mostrano che il rigonfiamento delle particelle di gomma è principalmente attribuibile alla migrazione delle componenti aromatiche nella rete formata dalla gomma, in modo affine a quanto accade per le fasi ricche di polimeri nei bitumi modificati con l'aggiunta di polimeri. D'altra parte, le frazioni di bitume più leggere e meno polari (saturi e aromatici) sono completamente solubili nel cherosene; di conseguenza, quando il CR viene miscelato al bitume, rimangono delle concentrazioni relativamente grandi di resine e asfaltini (aventi bassa solubilità nel cherosene), essendo buona parte delle frazioni solubili trattenute e fissate dalla gomma rigonfiata. Perciò, il miglioramento osservato sulla resistenza al carburante è attribuibile all'interazione sviluppata tra la gomma e il bitume.

#### 4) *Bitumi modificati con le cere (WMB)*

La produzione delle pavimentazioni bituminose necessita di alte temperature durante il ciclo di produzione. Sono state perciò introdotte tecnologie per la lavorazione a caldo del bitume in grado di ridurre le temperature durante il processo, portando così a un decremento dei costi, dei consumi e delle emissioni atmosferiche, senza influenzare le prestazioni e la durabilità delle miscele.

Una soluzione interessante è quella che coinvolge l'utilizzo delle cere, dotate di struttura altamente cristallina, nonché di peso molecolare e temperatura di fusione relativamente bassi. Lo scopo della

loro addizione al bitume di base è quello di abbassare la viscosità alle temperature di produzione, senza influenzare la consistenza alle temperature di servizio della pavimentazione bituminosa.

Per quanto concerne la solubilità, i risultati dei test sulle miscele WMB sono riportati in Figura 4.7.

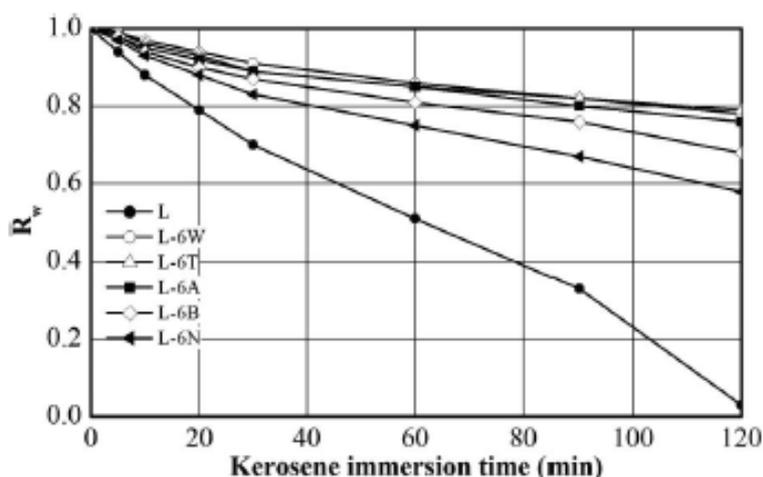


Figura 4.7  $R_w$  in funzione del tempo, per il bitume di base e per le miscele WMB ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

La prima osservazione riguarda il fatto che tutte le cere forniscono un considerevole miglioramento della resistenza al carburante. Il secondo punto è che le cere (così come i polimeri e il polverino di gomma) sono insolubili nel cherosene, solo che in questo caso non è possibile sfruttare il meccanismo di migrazione selettiva. Le cere sono infatti scarsamente solubili nel bitume, e mantengono fondamentalmente la loro natura cristallina dopo essere state miscelate. In questo caso, non è realistico pensare che i cristalli di cera possano rigonfiarsi e intrappolare alcune delle componenti di bitume. Probabilmente però, i cristalli di cera insolubili nel contaminante costituiscono in qualche modo una barriera fisica allo scioglimento del legante bituminoso. Per convalidare questa ipotesi, è utile valutare la cristallinità residua delle cere dopo la loro miscelazione con il legante. La Tabella 4.5 riporta le temperature di fusione ( $T_m$ ) e le entalpie di fusione, ottenute con un'analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry) per le cere pure ( $\Delta H_{m,p}$ ) e per le relative miscele ( $\Delta H_{m,m}$ ).

Pure wax	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{m,p}$ (J/g)	Mixes	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{m,m}$ (J/g)	$\frac{\Delta H_{m,m}}{\Delta H_{m,p}}$
T	146.7	124.0	L-6T	126.4	107	0.862
A	69	18.5	L-6A	68.5	16	0.865
N	145	107.5	L-6N	124.0	94	0.874
B	84.7	127.8	L-6B	78.6	47	0.371
W	—	168.3	L-6W	—	95	0.570
	98.9	214.0		84.8	153	0.715
	111			105.7		

Tabella 4.5 Risultati dell'analisi DSC sulle cere e sulle miscele WMB

I due valori di  $T_m$  riportati per le cere A corrispondono rispettivamente alla fusione di due picchi ben separati, mentre i valori di  $T_m$  riportati per le cere W corrispondono a iso e n-paraffine (in questo caso viene riportata una sola  $\Delta H$  globale perché i due picchi di fusione sono parzialmente sovrapposti). Nel caso delle cere B, lo spettro calorimetrico è composto da diversi picchi, quindi viene riportata una sola entalpia globale di fusione. Il valore di  $\Delta H_{m,m}$  per le miscele è calcolato normalizzando l'integrale dei picchi di fusione rispetto al contenuto di cera. La colonna con i valori di  $\Delta H_{m,p}/\Delta H_{m,m}$  rappresenta la frazione della cristallinità residua delle cere nelle miscele.

Per tutte le miscele si osserva una riduzione del punto di fusione dei cristalli di cera, che è probabilmente dovuta alla parziale miscibilità con alcune delle componenti del bitume. La diminuzione di  $T_m$  è particolarmente importante (circa 20 °C) per le cere T e A. Nonostante ciò, queste due cere mostrano valori elevati del rapporto  $\Delta H_{m,p}/\Delta H_{m,m}$ , ad indicare che la loro frazione cristallina viene essenzialmente preservata dopo la miscelazione con il bitume. Come riportato in Figura 4.8, le cere T e A forniscono una resistenza al carburante simile e molto alta.

Diversi livelli di resistenza sono invece attribuibili alle cere W, B e N. Infatti, la cristallinità residua è molto bassa ( $\Delta H_{m,p}/\Delta H_{m,m} = 0.37$ ) per la cera N, intermedia per la cera B e ragionevolmente alta ( $\Delta H_{m,p}/\Delta H_{m,m} = 0.71$ ) per la cera W. Per queste cere paraffiniche, la variazione di  $\Delta H_{m,p}/\Delta H_{m,m}$  viaggia di pari passo con quella dell'entalpia di fusione iniziale  $\Delta H_{m,p}$  ed è probabilmente ascrivibile all'incremento del contenuto degli idrocarburi paraffinici lineari e della lunghezza delle catene di carbonio: le cere N e B subiscono una variazione della lunghezza della catena da C<sub>20</sub> a C<sub>50</sub>, mentre la cera W mostra un peso molecolare maggiore (da C<sub>40</sub> a C<sub>140</sub>). Allo stesso modo, la resistenza agli idrocarburi delle miscele contenenti quelle cere cresce quasi linearmente con la frazione cristallina contenuta nella cera, come rappresentato da  $\Delta H_{m,m}$ . A prima vista, c'è una corrispondenza qualitativa tra la resistenza al carburante e l'entalpia di fusione delle cere nelle miscele e anche tra la resistenza al carburante e la cristallinità residua delle cere nelle miscele.

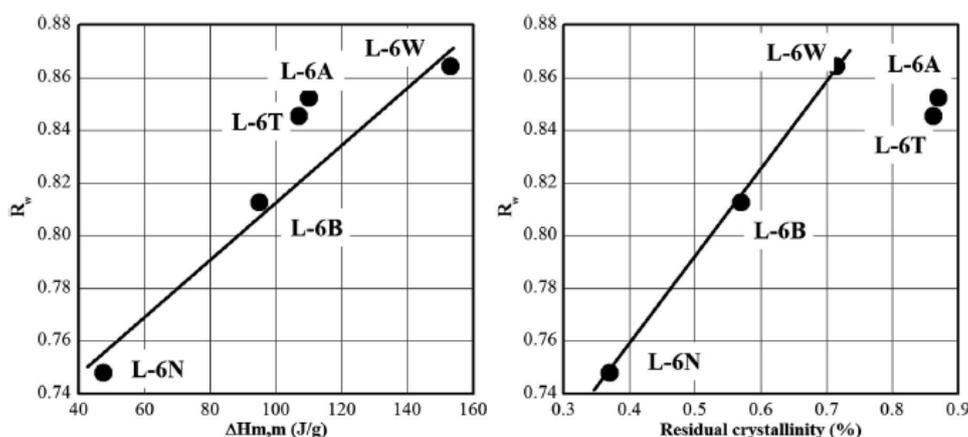


Figura 4.8 Relazione tra  $R_w$  (a 60 minuti) e l'entalpia ( $\Delta H_{m,m}$ ) o la cristallinità residua

La miscela L-6N è quella con la più bassa cristallinità (37.1%) e la più alta solubilità. I campioni A, T e W presentano la più alta cristallinità e una grande resistenza; L-6B ha invece un comportamento intermedio. Dalla stessa Figura 4.8, si nota come i simboli corrispondenti alle miscele con le altre due cere (A e T) non ricadano sul tracciato della stessa retta disegnata per le miscele L-6N, L-6B e L6W. Questo non è sorprendente se si considera che A e T hanno diversa natura chimica, attribuibile alla presenza di sostanza amidiche. Infatti, le analisi degli spettri FTIR delle cere A e T rivelano la presenza di picchi caratteristici di gruppi amidi a circa 1550, 1650 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , a conferma della sostanziale differenza tra queste le altre cere. A titolo di esempio, la Figura 4.9 mostra gli spettri FTIR delle cere W e T.

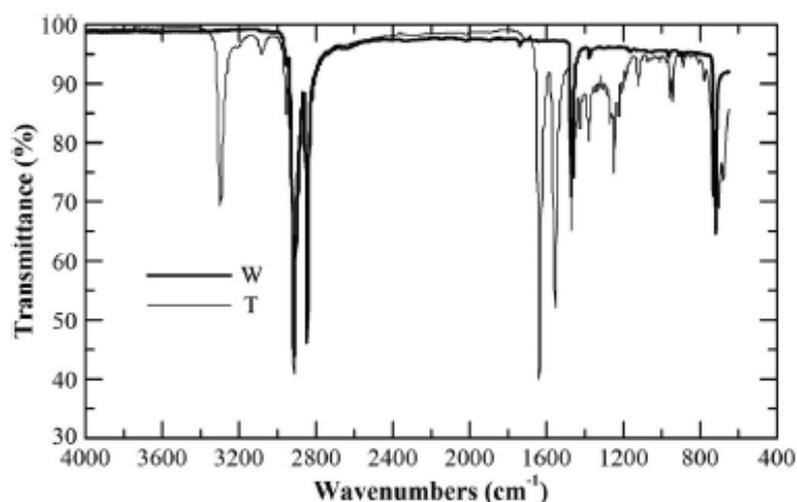


Figura 4.9 Spettri FTIR delle cere W e T

Lo spettro di A è quasi sovrapposto a quello di T, mentre lo spettro di W è quasi sovrapposto a quello di B e N. Le strutture cristalline delle due sostanze (amidi e paraffine) sono diverse, perciò il loro grado di cristallinità non può essere direttamente correlato alle corrispondenti entalpie di fusione. I risultati illustrati in Figura 4.9 suggeriscono la presenza di correlazioni tra le frazioni cristalline residue delle cere additive e i loro effetti benefici sulla resistenza delle miscele agli idrocarburi. Sicuramente, la solubilità non è semplicemente determinata dal grado di cristallinità, ma anche dalla natura e dalla composizione chimica dei cristalli. Ad ogni modo, questo conferma l'ipotesi iniziale secondo cui la resistenza al carburante delle miscele WMB deriva probabilmente dalla presenza di cristalli e che, per una data categoria di cere, la solubilità è direttamente correlata al grado di cristallinità residua.

### 4.1.3 Aggiunta di colla ossea

Diversi studi hanno dimostrato come la colla ossea (bone glue – BG) abbia il potenziale per migliorare le caratteristiche prestazionali del legante bituminoso. In particolare, Rizvi, Khattak e Gallo<sup>24</sup> provarono in uno studio del 2015 che un dosaggio pari al 10% di BG fosse sufficiente per migliorarne significativamente le proprietà reologiche e meccaniche. Con tale percentuale infatti, si ottenne un miglioramento del 164% per quanto riguarda la resistenza all'ormaiamento e del 218% relativamente alla resistenza a fatica del legante. I ricercatori svilupparono inoltre una procedura per miscelare insieme il legante bituminoso e la colla ossea.

La selezione della BG è influenzata fortemente dalla sua insolubilità nei carburanti ricchi di idrocarburi come la benzina, il diesel e ogni olio motore. Essa viene preparata a partire dal collagene estratto dai resti di animali.

Il collagene è la proteina più abbondante presente negli animali, con concentrazioni comprese tra il 25% e il 35% rispetto al contenuto di proteine di tutto il corpo, e viene estratto direttamente dal materiale organico. Essendo un gruppo di proteine naturali (molto stabili ad esempio in solventi non polari come il cherosene), genera fibrille su nanoscala che producono fibre proteiche. Queste fibre hanno una natura adesiva e di conseguenza il potenziale per migliorare la reologia del legante. In più, essendo il collagene insolubile negli idrocarburi, può efficacemente migliorare la resistenza all'azione solvente dei carburanti sui leganti bituminosi. Il costo del materiale grezzo è direttamente connesso al costo iniziale di progetto, il quale rappresenta una grande preoccupazione per le industrie. Il prezzo del polimero più ampiamente utilizzato, lo stirene-butadiene-stirene, è approssimativamente di 1.9 €/kg, mentre il prezzo della colla ossea è di circa 0.95 €/kg, quindi risulta estremamente conveniente.

Gli effetti dell'aggiunta di BG al legante bituminoso vennero ulteriormente esplorati da Rizvi e Mehta<sup>25</sup> nel 2019, adottando la stessa procedura fondamentale di miscelazione del BG nel legante già utilizzata da Rizvi, Khattak e Gallo. Essi valutarono la resistenza del bitume al combustibile, comparando le proprietà meccaniche del legante puro e di quello modificato con le proprietà di un legante “danneggiato” a causa dell'immersione nel carburante per cinque giorni. In aggiunta, venne svolto un test di solubilità per valutare l'indice di resistenza alla solubilità nel carburante (Fuel Solubility Resistance – FSR) del legante bituminoso modificato.

---

<sup>24</sup> Rizvi, H. R., Khattak, M. J., and Gallo, A. A., Rheological and Mechanistic Characteristics of Bone Glue Modified Asphalt Binders, *Constr. Build. Mater.*, 2015

<sup>25</sup> H. R. Rizvi, Y. Mehta, D. Weis, C. Purdy, Bone Glue Modified Fuel Resistant Asphalt Binder, *Journal of Testing and Evaluation* 47, 2019

### ❖ *Materiali e Metodi di caratterizzazione*

I dettagli sui materiali usati sono raccolti in Tabella 4.6.

Material	Type	Description
Asphalt Binder	PG 64-22 PG 76-22	PG 64-22 and PG 76-22 representing neat and SBS polymer modified binder, respectively
Ground Hide Glue (Bone Glue)	Behlen	A finely ground powder made up of collagen found in animal bones
Gasoline	Octane 87	

*Tabella 4.6 Lista dei materiali testati per la caratterizzazione delle miscele BGB*

Ai fini dell'analisi, si utilizzarono un legante con grado di prestazione PG 64-22 e una miscela PMB con PG 76-22. Il BG venne impiegato come modificatore resistente al carburante solo per il legante puro, mentre il combustibile usato in questi esperimenti era una regolare benzina a 87 ottani.

Per valutare l'indice FSR del legante puro e del BGB, si scaldarono i campioni fino al raggiungimento dello stato fluido, li si immerse in tre contenitori sigillati e li si lasciò raffreddare a temperatura ambiente ( $25 \pm 5$  °C). Si tirarono poi fuori i contenitori, uno alla volta, dalla camera termica dopo rispettivamente 3, 6 e 24 ore ciascuno, mentre la miscela fluida di legante e carburante venne rimossa dal bagno di immersione.



*Figura 4.10 (a) Immersione del legante in lattina sigillabile per l'FSR test; (b) Immersione della miscela BGB per determinare la perdita di legante dovuta alla solubilità nel carburante*

Si applicò poi un'accensione di fiamma (senza cioè toccare la superficie del legante) per rimuovere il liquido rimasto intrappolato. Si constatò che una fiamma davvero piccola rimase per circa 3 secondi sulla parte superiore della miscela nel contenitore. Le due accensioni di fiamma seguenti furono introdotte in intervalli di tempo lunghi abbastanza da permettere alla miscela di tornare alla temperatura ambiente (approssimativamente 2 minuti). Il contenitore con il legante residuo venne pesato dopo che il conglomerato era stato lasciato decantare, per quantificare la resistenza del

legante alla solubilità nel cherosene. I risultati di FSR furono misurati in termini di perdita di massa percentuale del legante e calcolati tramite la seguente equazione:

$$P_L = \frac{B_i - B_f}{B_i} \cdot 100$$

dove:

- $P_L$  rappresenta la perdita di legante (wt%);
- $B_i$  rappresenta la massa iniziale di legante (g);
- $B_f$  rappresenta la massa finale di legante, al termine della procedura di prova (g).

Per ogni prova si procedette testando una massa di 40 g, per due ragioni:

- a) dimensioni del contenitore gestibili: si osservò che qualunque massa maggiore di 40 g di legante combinata con il carburante non sarebbe entrata nei contenitori di prova;
- b) un maggiore spessore del materiale nella lattina avrebbe prodotto un'esposizione irregolare di legante al carburante. Si notò che una massa < 40 g di legante non creava uno strato sufficiente sul fondo del contenitore.

Si selezionò una temperatura di prova di  $25 \pm 5$  °C per tutti i leganti, in quanto temperature più alte potevano essere pericolose per via dell'inflammabilità dei materiali di prova.

Per misurare invece le capacità di resistenza agli sversamenti di carburante delle miscele BGB, si procedette comparando le proprietà meccaniche del legante modificato con il BG con quelle dei leganti puri o modificati con i polimeri. Si valutò l'ammaloramento del legante bituminoso dovuto ad un'esposizione prolungata con il carburante, sulla base delle curve maestre delle varie miscele.

Si immerse un campione di 40 g di legante in una lattina con diametro di 100 mm, in cui vennero poi aggiunti 40 g di carburante, così da coprire completamente il legante. Si determinò per tentativi il rapporto carburante/legante, in modo che il carburante fosse in grado di saturare sufficientemente il legante. I contenitori con le miscele legante – carburante furono lasciati non sigillati in una camera a controllo ambientale ad evaporare a  $25 \pm 5$  °C, per 5 giorni. Dopo che il legante fu rimosso dai contenitori, venne effettuata una spazzatura in frequenza sui leganti danneggiati dal carburante e su quelli integri (non esposti al carburante) a cinque frequenze e cinque temperature, per costruire e comparare le curve maestre. Si confrontarono anche l'indice reologico (R) e la frequenza di crossover ( $\omega_c$ ), per una più dettagliata valutazione sulla resistenza agli idrocarburi.

❖ *Risultati e discussioni*

1) *FSR Test*

I risultati della prova FSR sono forniti in Figura 4.11 e in Tabella 4.7.

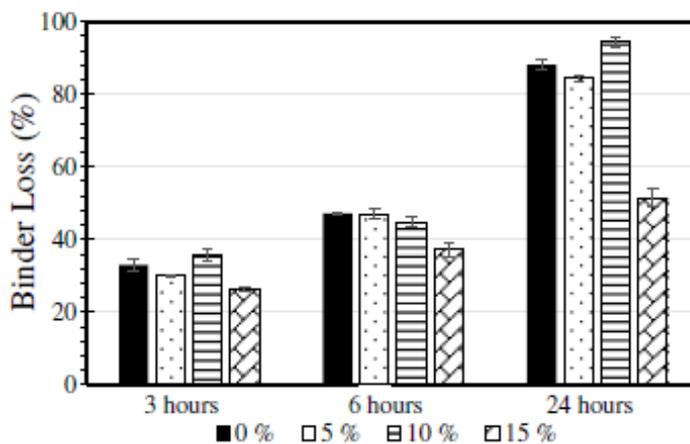


Figura 4.11 Risultati del test FSR

Soaking Time, h	Percentage Difference of Binder Loss between Neat and 15 % BG, %
3	20.4
6	21.0
24	41.6

Tabella 4.7 Confronto delle perdite di massa tra il legante puro e quello con 15% BG

Si può osservare che la miscela con il 15% di BG mostra la più bassa percentuale di perdita di legante tra tutti i tipi di bitumi. Questo indica che il dosaggio di 15% di BG migliora efficacemente l'indice FSR del legante di base. La differenza di perdita percentuale tra il legante di base e il 15% BG venne determinata in modo da valere rispettivamente 20.5%, 21.0% e 41.6% dopo 3, 6 e 24 ore di esposizione al carburante. Questo prova che il dosaggio di 15% di BG raddoppia approssimativamente le capacità di FSR del legante di base dopo 24 ore di esposizione al carburante. Le più basse differenze percentuali a 3 e a 6 ore di esposizione possono essere dovute alla fase iniziale del processo di diffusione del carburante: serve tempo per diffondere e spezzare le catene di carbone che si sciolgono nel cherosene. È evidente dai risultati del test FSR che inizialmente la diffusione potrebbe non essere completa prima di sei ore; i risultati mostrano che, tra le 3 e le 6 ore, il miglioramento di FSR è circa del 20%. D'altra parte, quando il processo di diffusione è quasi completo, come si può osservare per il legante di base che perse circa il 90% del peso iniziale dopo l'esposizione al carburante per 24 ore, la modifica con il BG mostra il suo impatto reale, duplicando le capacità di FSR del legante puro. È importante notare che, con dosaggi

di BG del 20% e del 30%, il legante non è lavorabile per via dell'effetto irrigidente del materiale. Perciò, non vengono effettuati tentativi di miscelazione o prove di FSR usando dosaggi di BG superiori al 15%. La Figura 4.11 rappresenta inoltre come i dosaggi di 5% e 10% di BG non migliorino significativamente le capacità di FSR del legante di base. Si ricorda che, secondo Rivzi, Khattak e Gallo, il dosaggio ottimale per migliorare le caratteristiche prestazionali del legante di base era pari al 10%, ma essendo questo studio focalizzato sui valori di FSR, il dosaggio ottimale di BG risulta pari al 15%. Nei test successivi perciò si considera solo la miscela con il 15% di BG.

## 2) Test di resistenza al danneggiamento da carburante

Le curve maestre, ottenute a partire dai dati dell'analisi con spazzolate in frequenza, sono mostrate in Figura 4.12.

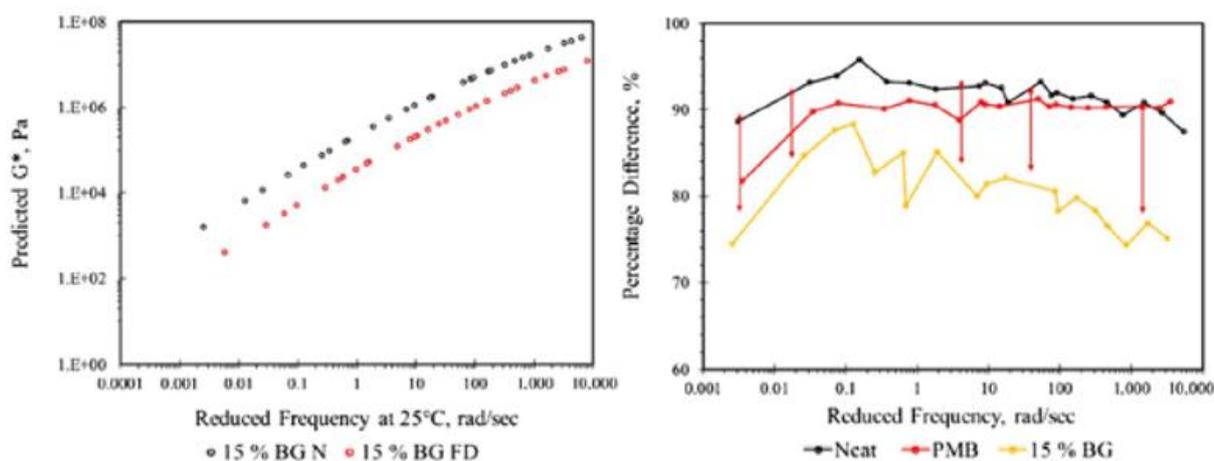


Figura 4.12 Confronto delle curve maestre  $G^*$  delle diverse miscele

Si può osservare come la modifica con il BG migliori significativamente la resistenza del legante di base agli idrocarburi, ottenendo delle prestazioni anche migliori di quelle che si ottengono per una miscela convenzionale PMB modificata con il polimero SBS. La differenza percentuale tra le curve maestre del bitume integro e danneggiato mostra il grado di danneggiamento del carburante sul legante. Esso è significativamente più grande nei casi del legante puro e dei PMB rispetto alla miscela con il 15% di BG. In aggiunta, questa differenza è più significativa nelle regioni con le frequenze rispettivamente più basse e più alte, essendo queste collegate alle alte e alle basse temperature. Le alte temperature giocano un ruolo essenziale nella resistenza agli idrocarburi dei leganti, in quanto temperature più alte forniscono un ambiente di miscelazione carburante – legante migliore, e la resistenza al danneggiamento offerta dalla modifica con il BG diventa più significativa. Si può osservare che tale resistenza può anche essere ottenuta attraverso una modifica

con un polimero sintetico; tuttavia, la modifica con il BG ha sicuramente un impatto superiore. Una possibile ragione può essere legata alle catene di biopolimero a base di proteine: l'insolubilità nel cherosene delle catene di fibre proteiche offre una migliore resistenza al danneggiamento rispetto alle catene di polimero sintetico convenzionale, il quale esibisce invece una resistenza relativamente ridotta. Vengono inoltre sviluppate le curve maestre per i leganti integri, e in Figura 4.13 si può osservare come la modifica con BG migliori la resistenza all'ormaiamento del bitume di base a basse frequenze ed alte temperature.

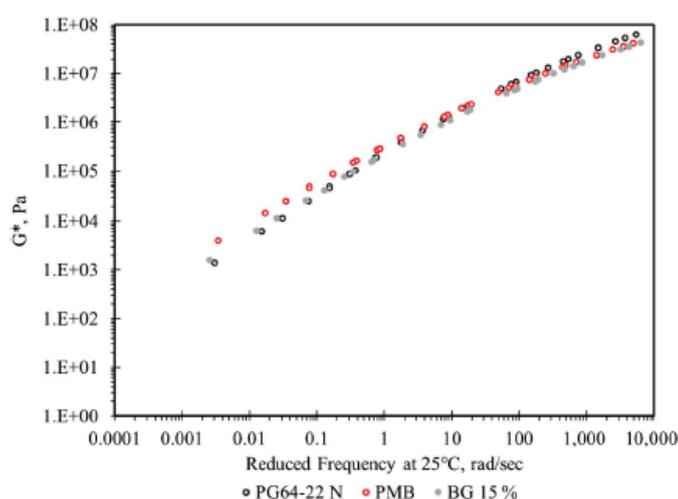


Figura 4.13 Confronto tra le curve maestre  $G^*$  di tutti i bitumi non danneggiati

La modifica con BG compromette le caratteristiche a bassa temperatura del legante puro, come ad esempio la fessurazione termica, perciò le miscele PMB si prestano meglio rispetto alle BGB alle basse temperature. In generale, i leganti modificati sono più rigidi rispetto ai leganti puri, perciò la fessurazione termica risulta essere una grande preoccupazione per le industrie del settore stradale. È possibile inoltre determinare due parametri molto importanti delle curve maestre relative ai leganti contaminati dal carburante: l'indice reologico ( $R$ ) e la frequenza di crossover ( $\omega_c$ ), i cui valori sono riportati in Tabella 4.8.

Parameters	PG 64-22	PG 76-22	15 % BG
$R$ -UD	1.40	1.70	1.64
$R$ -FD	2.00	2.55	2.03
$\omega_c$ -UD	1,883	1,800	1,886
$\omega_c$ -FD	1,921	1,907	1,913

Note: UD = undamaged, FD = fuel damaged

Tabella 4.8 Indice reologico e frequenza di crossover di tutti i leganti

Si può osservare che il cambiamento nel valore di  $R$  è significativamente minore nel caso della modifica con BG. Inoltre, all'aumentare di  $R$ , le curve maestre si appiattiscono, ad indicare una transazione più graduale dalla fase elastica a quella di flusso stazionario. In altre parole, il comportamento del bitume a tempi di carico e temperature intermedie sarà meno fragile e più elastico. Il legante con 15% BG esibisce un incremento di  $R$  rispettivamente minore del 35% e del 54% a causa del danneggiamento del carburante, rispetto al legante di base e modificato con polimeri PMB: questo risultato indica che il BG migliora la resistenza del legante di base agli idrocarburi. Inoltre, per quanto riguarda i leganti integri, la modifica col BG incrementa il valore di  $R$  del legante puro da 1.4 a 1.6, provocando un irrigidimento a temperature intermedie e un miglioramento della resistenza all'ormaiamento alle temperature intermedie. I bitumi modificati con i polimeri presentano invece dei valori leggermente più alti di  $R$ , quindi si apprestano meglio alle temperature intermedie rispetto alle miscele BGB.

La frequenza di crossover è inversamente proporzionale alla durezza del legante. Tutti i campioni mostrano un incremento del valore della frequenza di crossover rispetto a quello dei leganti non danneggiati. Questo è comportamento atteso, in quanto il carburante riduce la durezza del bitume e tende a liquefarlo; tuttavia, la miscela con il 15% di BG subisce un incremento relativamente minore della frequenza di crossover. Inoltre, nei leganti integri la modifica con il BG non provoca un indurimento del legante di base. Ciononostante, i risultati di  $\omega_c$  dimostrano come la modifica con il BG non migliori la risposta elastica abbastanza da superare i PMB.

## 4.2 Stone Mastic Asphalt

Generalmente, le superfici delle pavimentazioni aeroportuali sono costituite da conglomerati bituminosi chiusi (Dense Graded Asphalt – DGA), ovvero miscele ben graduate in grado di offrire una certa impermeabilità in condizioni bagnate, siano esse provocate dalle precipitazioni o dagli sversamenti di carburante. È prassi comune, inoltre, effettuare delle scanalature sulla pavimentazione proprio per disperdere il liquido sversato, che altrimenti rimarrebbe stagnante, ed evitare che i velivoli possano slittare sulla superficie. Uno dei problemi più evidenti associati a questo tipo di conglomerato è l'intasamento delle scanalature per l'eccessiva presenza di liquido e il conseguente rischio di incidentalità legato alla perdita di aderenza superficiale.

Si potrebbe quindi pensare di adottare in questi casi delle miscele bituminose semi-chiuse, come ad esempio il conglomerato macro-rugoso (Stone Mastic Asphalt – SMA), sviluppato in Germania nel tardo 1960. Questa particolare miscela è caratterizzata da una percentuale di vuoti di circa l'8%, intermedia tra quella di un conglomerato chiuso (circa il 2%) e quella di un conglomerato aperto o drenante (varia da 10% a 22%). La porosità è funzione prevalentemente della granulometria: quanto più questa è continua e vicina alla curva di massima densità teorica, tanto minore sarà la porosità del conglomerato. Generalmente, al diminuire della percentuale di vuoti migliorano le caratteristiche di resistenza meccanica della pavimentazione, in quanto aumentano i legami realizzati dal bitume tra i granuli.

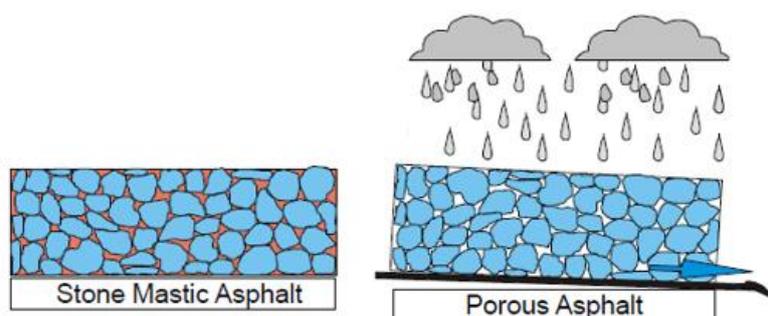


Figura 4.14 Confronto tra Porous Asphalt e Stone Mastic Asphalt

Le miscele SMA sono caratterizzate da una granulometria mal distribuita e altamente discontinua (aggregati grossi, malta formata da particelle piccole e legante bituminoso), che determina una grande rugosità superficiale. Lo strato superficiale presenta aggregati legati tra di loro da un mastice ad alto contenuto di legante, filler e fibre, in grado di ridurre il drenaggio del legante stesso. L'impasto è molto resistente ed è impermeabile verso gli strati sottostanti, assicurando così durabilità e stabilità alla pavimentazione. Inoltre, in virtù della loro tessitura superficiale altamente discontinua, non necessitano di scanalature artificiali per lo spargimento dei liquidi sversati, come

invece richiedono i conglomerati DGA. I conglomerati SMA possiedono un'alta percentuale di aggregati al loro interno (circa il 90%); ciò favorisce un maggior ingranamento tra gli aggregati stessi e fornisce un miglior contatto tra le pietre, usato come meccanismo di sopportazione dei carichi, garantendo una migliorata resistenza all'ormaiamento e una maggiore durabilità. La percentuale di bitume utilizzata negli SMA è più alta rispetto a quella utilizzata nelle miscele DGA, in quanto esso serve a riempire una quantità maggiore di vuoti presenti nel conglomerato a causa della sua granulometria discontinua. L'alto contenuto di bitume serve tuttavia ad incrementare la longevità della pavimentazione; sono inoltre presenti degli additivi stabilizzanti che contribuiscono a riempire i vuoti dello SMA, riducendo il drenaggio dovuto all'elevata percentuale di bitume.

Si intendono studiare nel dettaglio le principali capacità e prestazioni offerte dalle miscele SMA, analizzando il lavoro svolto dai ricercatori Brown e Watson<sup>26</sup> nel 2009.

#### *4.2.1 Resistenza al carburante*

Per valutare la resistenza delle miscele SMA ai danni provocati dagli sversamenti di carburante, vennero preparati e valutati dei campioni con un test di assorbimento, in accordo con la normativa ASTM D1655. Le uniche variazioni applicate riguardavano i vuoti d'aria del campione e la procedura di produzione dei provini per il test. La prova in questione infatti richiedeva che i campioni avessero un contenuto di vuoti di circa 2.5%, mentre quelli usati per questo studio vennero compattati con una percentuale di vuoti di circa  $5 \pm 0.5\%$ .

I provini vennero inoltre prodotti con l'utilizzo di un martello Marshall, invece che con una pressa giratoria Superpave. Per la valutazione si utilizzò un legante con grado di prestazione pari a PG 76-22, mentre come aggregati furono scelti della ghiaia e del granito.

Le fasi di prova erano le seguenti:

- compattare i campioni, fino al raggiungimento dell'appropriato intervallo di vuoti d'aria;
- immergere i campioni nel cherosene per 2 minuti;
- dopo l'immersione di due minuti, asciugare la superficie dei campioni con un panno di carta pulito, pesare i campioni e registrare il valore come peso iniziale;
- immergere i campioni nuovamente nel cherosene, per un periodo di 24 ore;
- dopo 24 ore, rimuovere i campioni e lasciarli asciugare sotto un ventilatore per 24 ore;
- terminata l'asciugatura, pesare nuovamente i campioni e registrare il valore come peso finale;

---

<sup>26</sup> B. D. Prowell, D. E. Watson, G. C. Hurley, E. R. Brown, Evaluation of Stone Matrix Asphalt (SMA) for Airfield Pavements, Auburn University, 2009;

- calcolare la perdita di peso percentuale usando il seguente calcolo:

$$\% \text{ Percent of weight loss} = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

dove:

A rappresenta il peso iniziale;

B rappresenta il peso finale;

- determinare la resistenza a trazione di ciascuno dei campioni testati.

La Figura 4.15 mostra uno dei campioni, dopo essere stato soggetto al test di assorbimento. Si può vedere dalla foto che il cherosene non saturò completamente il campione, bensì influenzò solo la porzione più esterna del campione testato. Questo permise che il campione mantenesse circa l'80% della sua resistenza iniziale.



Figura 4.15 Campioni di conglomerato SMA dopo l'immersione nel cherosene

La Figura 4.16 presenta i risultati del test di assorbimento per le due tipologie di miscele SMA, confrontati con quelli di un conglomerato tradizionale. Si può osservare come le miscele di Stone Mastic Asphalt presentino una perdita in peso inferiore rispettivamente del 42% e del 43% per il granito e la ghiaia, rispetto alla perdita in peso di una miscela tradizionale.

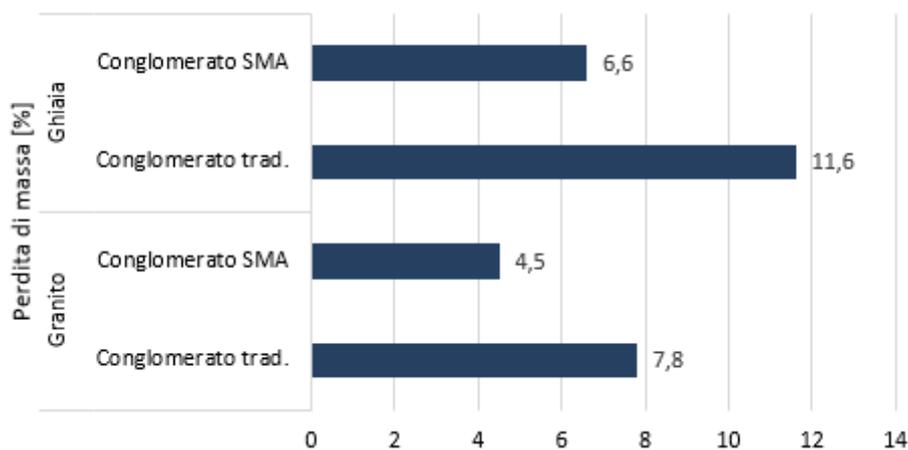


Figura 4.16 Risultati della prova di immersione nel cherosene

Tradizionalmente, si richiede che una miscela debba avere una perdita di peso massima del 5%, affinché possa essere considerata resistente al danno provocato dagli idrocarburi. Si può quindi notare come le miscele SMA con granito rispettino questo criterio.

### 4.2.2 Resistenza all'ormaiamento

La suscettività delle miscele di SMA e di quelle tradizionali all'ormaiamento può essere valutata, come già visto, attraverso il Wheel Tracking Test, secondo l'EN 12697-22. In questo studio, i campioni vennero sottoposti a 20000 passaggi (10000 cicli), alla temperatura di 50 °C (122 °F). I risultati di tale prova sono riassunti nella Figura 4.17, dove vengono riportate le profondità delle ormaie al termine dei 10000 cicli.

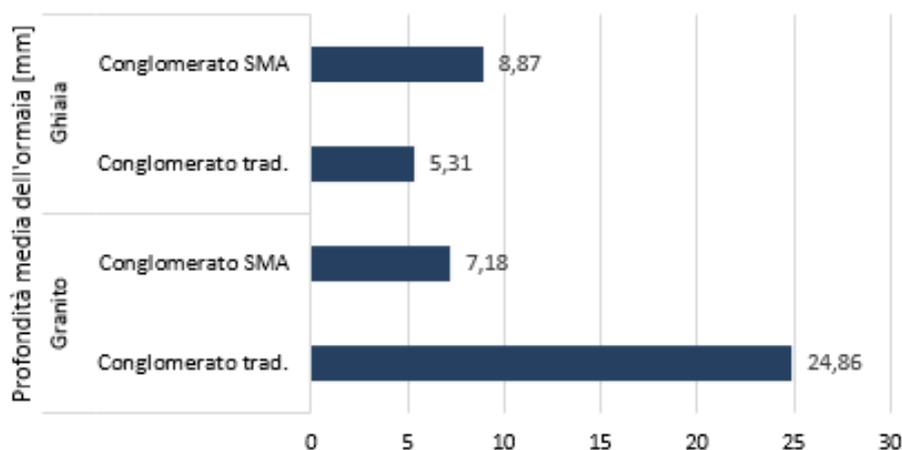


Figura 4.17 Risultati del Wheel Tracking Test

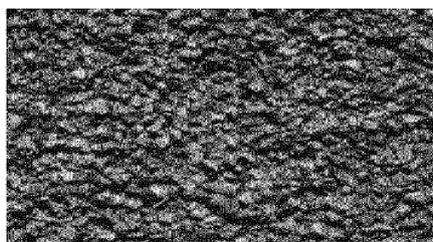
Da questi risultati è possibile notare come il tasso di ormaiamento sia funzione del contenuto di bitume: un tasso più basso indica migliori prestazioni del conglomerato.

Come si può vedere, le miscele SMA hanno generalmente dei tassi di ormaiamento molto minori rispetto a quelli di un conglomerato tradizionale, a conferma del fatto che gli SMA assicurano una resistenza alle deformazioni molto alta, grazie al maggiore spessore del film di bitume in superficie.

### 4.3 High-Friction Surface Treatments

La resistenza allo slittamento rappresenta la forza sviluppata quando viene impedito allo pneumatico di ruotare sopra la superficie stradale. Tale proprietà è funzione dei materiali di costruzione della pavimentazione, della rugosità e delle condizioni superficiali, e può diventare una grande preoccupazione durante gli eventi di precipitazione o di sversamento di liquidi sulla pavimentazione, in quanto la perdita di aderenza influisce sulla capacità di controllo del veicolo da parte del conducente e causa un aumento della distanza d'arresto durante le frenate.

Si può allora pensare di applicare alcuni metodi per incrementare la resistenza allo slittamento della superficie stradale o aeroportuale, in modo tale da prevenire il rischio di incidentalità associato agli sversamenti di carburante sulla pavimentazione. Questi trattamenti vennero introdotti per la prima volta nel Regno Unito nel 1960, per fornire un'aderenza superficiale migliorata nei punti più soggetti ad incidenti. Quando si intende ottenere un'elevata resistenza allo slittamento, ci sono tipologie di conglomerati più appropriati di altri: una superficie porosa (Open Graded Asphalt – HMA) ad esempio è più adatta rispetto ad una superficie chiusa (Stone Mastic Asphalt – SMA), in virtù del fatto che la sua macrotestitura aiuta ad ottenere un buon drenaggio superficiale e permette quindi di mobilitare la componente di attrito tra lo pneumatico e lo strato superficiale. Tipicamente, una superficie antiscivolamento dovrebbe avere un valore minimo di skid resistance SRV pari a 70. Uno dei trattamenti superficiali più sfruttati per migliorare l'aderenza è l'impiego di bauxite calcinata come aggregato superficiale: essa è tipicamente costituita da un valore di PSV (Polished Stone Value) pari circa a 75, rispetto ai valori 48 e 60 degli aggregati normalmente utilizzati nelle pavimentazioni. La bauxite calcinata è estremamente dura e resistente all'usura, mentre il legante è costituito da resina anziché da bitume, così da riuscire a trattenere gli aggregati nella loro posizione stradale anche nelle condizioni di traffico intenso. I leganti a base di resina inoltre sono estremamente resistenti agli sversamenti accidentali di carburante.



*Figura 4.18 Superficie stradale costituita da bauxite calcinata*

I trattamenti superficiali a base di bauxite calcinata sono in grado di provvedere una resistenza allo slittamento veramente elevata e migliorare le caratteristiche di sicurezza, tuttavia sono molto costosi e quindi economicamente giustificati solo nei siti soggetti ad un alto tasso di incidentalità.

Una possibile alternativa alla bauxite calcinata è data dall'utilizzo di scorie di acciaio, per migliorare l'attrito superficiale nelle pavimentazioni soggette al traffico pesante. In particolare, il Dipartimento dei Trasporti dell'Indiana condusse recentemente degli esperimenti proprio per valutare le prestazioni di aderenza della pavimentazione e confrontare l'impiego di bauxite calcinata con quello delle scorie di acciaio. Per misurare la resistenza all'abrasione e all'usura superficiale degli aggregati sotto l'azione del traffico, vengono utilizzati solitamente gli indici LAA (Los Angeles Abrasion) e MDA (Micro-Deval Abrasion). L'indice LAA viene ricavato dalla prova Los Angeles, in accordo con la normativa UNI EN 1097-2, ed è una misura della degradazione degli aggregati minerali di classificazione standard in seguito ad azioni combinate di abrasioni, impatti e macinazioni. Questo test viene condotto ruotando il campione in un tamburo di acciaio insieme a delle sfere di acciaio, determinando la differenza tra la massa del campione iniziale e la massa del campione trattenuto al setaccio da 1.70 mm, espressa come perdita percentuale di massa del campione iniziale. L'indice MDA è ottenuto invece dalla prova di abrasione effettuata con l'apparecchio Micro-Deval, in accordo con la normativa UNI EN 1097-1, ed è una misura della resistenza all'abrasione e della durabilità degli aggregati in seguito ad un'azione combinata di abrasioni e macinazioni, in presenza di acqua o altri liquidi contaminanti. Questa prova viene condotta ruotando il campione in un recipiente di acciaio riempito di liquido e di sfere d'acciaio, determinando la perdita del campione come quantità di aggregato passante al setaccio 1.18 mm, espressa come frazione in massa del campione iniziale.

Entrambi i test vennero condotti da Xiong e Jiang<sup>27</sup> sui campioni di bauxite calcinata e di scorie di acciaio. In Tabella 4.9 sono presenti i risultati della prova Los Angeles sugli aggregati delle categorie standard C (4.75 – 9.5 mm) e D (2.36 – 4.75 mm).

Sample No.	Calcined bauxite (% by mass)		Steel slag (% by mass)	
	Grading C	Grading D	Grading C	Grading D
1	9.1	12.3	13.2	14.0
2	9.5	12.3	13.0	13.9
Average	9.30	12.30	13.10	13.95
Stdev	0.28	0.00	0.14	0.07

Tabella 4.9 Risultati della prova di abrasione Los Angeles

Ci sono due ragioni principali per cui vennero scelte le categorie C e D per la prova LAA:

- 1) la categoria D rappresenta al meglio le dimensioni standard degli aggregati di bauxite calcinata utilizzata in ambito stradale;

<sup>27</sup> D. Yu, R. Xiong, S. Li, P. Cong, A. Shah, Y. Jiang, Laboratory Evaluation of Critical Properties and Attributes od Calcined Bauxite and Steel Slag Aggregates for Pavement Friction Surfacing, American Society of Civil Engineers, 2019

2) la categoria C rappresenta la dimensione principale delle scorie di acciaio comunemente utilizzate nei conglomerati bituminosi.

Si nota che, per gli aggregati di bauxite calcinata, la perdita media LAA è di 9.3% per la categoria C e 12.3% per la categoria D, ovvero 3% più grande del precedente. Per gli aggregati di scorie d'acciaio invece, la perdita media LAA è di 13.1% per la categoria C e 14.0% per la categoria D, ovvero 0.9% più grande del precedente. Di conseguenza, le scorie di acciaio presentano una perdita LAA maggiore della bauxite calcinata; tuttavia, le perdite LAA per le scorie d'acciaio sono meno sensibili alla dimensione dell'aggregato rispetto alla bauxite calcinata: questo indica che le differenze tra le due tipologie diminuiscono velocemente con la dimensione degli aggregati.

Per quanto riguarda la prova MDA, sono presenti tre diverse categorie standard di aggregato, incluse quelle da 9.5 – 19.0 mm, 4.75 – 12.5 mm e 4.75 – 9.5 mm. Si scelse la classificazione con una dimensione nominale massima pari a 9.5 mm, in quanto essa rappresenta meglio la dimensione di aggregati comunemente utilizzati in ambito stradale. La Tabella 4.10 rappresenta i risultati del test MDA sia per la bauxite calcinata che per le scorie d'acciaio.

Sample No.	Calcined bauxite (% by mass)	Steel slag (% by mass)
1	5.3	6.1
2	5.2	6.1
3	5.2	6.1
Average	5.23	6.10
Stdev	0.06	0.0

Tabella 4.10 Risultati della prova di abrasione Micro-Deval

Si nota come, per entrambi i materiali, tutti e tre i campioni presentino risultati molto consistenti e deviazioni standard molto piccole. La perdita media MDA è di 5.2% per la bauxite calcinata e di 6.1% per le scorie d'acciaio, perciò queste ultime rappresentano una promettente alternativa, nel caso di aggregati di piccole dimensioni, per trattamenti superficiali atti a migliorare l'aderenza.

È importante sottolineare come lo scopo dei trattamenti per il miglioramento dell'aderenza superficiale sia agli antipodi rispetto a quello dei conglomerati chiusi: mentre infatti questi ultimi mirano ad impermeabilizzare la pavimentazione in modo da proteggerla da eventuali sversamenti, le superfici antiscivolamento tendono ad assorbire ogni tipo di liquido, inclusi quelli inquinanti. Esse infatti servono ad aumentare la sicurezza ed evitare incidenti causati dallo slittamento dei veicoli sulla superficie resa scivolosa dal carburante, tuttavia non sono in grado di proteggere la pavimentazione dal danno causato dagli idrocarburi sulle proprietà meccaniche e fisiche del conglomerato, perciò il loro utilizzo dovrà essere affiancato da una regolare manutenzione e altri metodi di rafforzamento all'inquinante sversato, come ad esempio i conglomerati modificati.

## 4.4 Vasche di prima pioggia

Un mezzo alternativo per contrastare in modo automatico e veloce gli eventuali sversamenti accidentali di carburante potrebbe essere rappresentato dagli impianti di prima pioggia<sup>28</sup>.

Negli ultimi 20 anni, tutte le progettazioni e le realizzazioni delle infrastrutture stradali di carattere nazionale (strade statali e autostrade) sono state dotate di vasche di prima pioggia che intercettano e condizionano le acque grondanti dalla piattaforma per gravità, riducendo sensibilmente la quantità di inquinanti recapitati ai recettori naturali o infiltrate nelle falde. Il liquido sversato, miscelato con l'acqua piovana o semplicemente lavato in seguito all'incidente, fluisce per gravità all'interno di queste vasche grazie all'inclinazione trasversale della carreggiata stradale. È da precisare che tali impianti non sono classificati come depuratori per il trattamento dei rifiuti urbani/industriali, in quanto mancano delle caratteristiche specifiche di cui essi sono invece dotati, perciò vanno considerati piuttosto come "chiarificatori".

Le loro principali funzioni sono:

- intercettare le acque di dilavamento, prima che esse possano infiltrarsi nella pavimentazione o nel sottosuolo;
- sedimentare il particolato, contenente buona parte degli inquinanti;
- disoleare le sostanze inquinanti, come i carburanti;
- filtrare le acque residue;
- immagazzinare momentaneamente il liquido accidentalmente sversato, in attesa dell'arrivo dei mezzi di emergenza (Vigili del Fuoco, Protezione Civile).



*Figura 4.19 Impianto di prima pioggia*

Per poter individuare i punti più idonei a costruire tali pozzi di raccolta, è necessario contemplare prima uno studio di impatto ambientale sulla base dei vari fattori di rischio sversamento dei combustibili sulla piattaforma stradale.

<sup>28</sup> G. Sauli, P. Villani, Vasche di prima pioggia, Strade e Autostrade 2, 2015

Bisogna inoltre considerare la permeabilità del suolo in funzione della possibilità di costruire tali bacini, realizzando dei sistemi combinati di sedimentazione, disoleazione e infiltrazione. Nel caso di suoli impermeabili o in presenza di falde superficiali vengono realizzate vasche o bacini stagni, e le acque contaminate provenienti dalla pavimentazione vengono recapitate ai recettori superficiali. Oggigiorno, vengono costruite delle vasche di prima pioggia all'avanguardia, in grado di sfruttare i principi di filtrazione biologica delle acque contaminate. Esse svolgono diverse attività, tra cui:

- raccolta delle acque di piattaforma (prima vasca con fondo stagno e/o cementato) e sedimentazione dei fanghi costituiti dal particolato, che contiene la maggior parte degli inquinanti;
- sifonamento per sfioro e convogliamento delle acque nella seconda vasca, costituita da corpi terrosi stratificati (terreni organici, sabbia, non tessuti, ecc.), con funzione di filtraggio verticale;
- sgrondo delle acque chiarificate per infiltrazione su litologia drenante (sabbia, ghiaie) o convogliamento ai recapiti superficiali, in presenza di litologie impermeabili o falde affioranti.

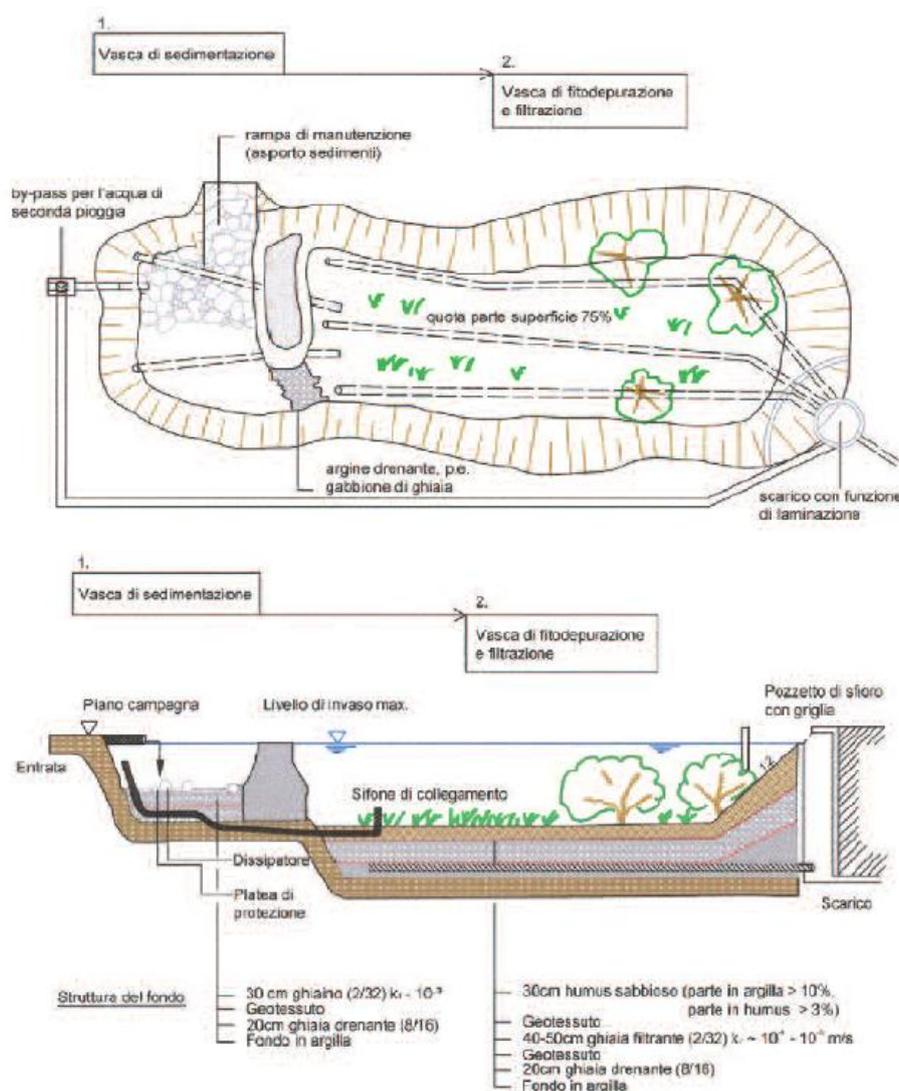


Figura 4.20 Vasche di prima pioggia basate sul principio di filtrazione biologica

Per quanto riguarda la normativa vigente in Italia sull'impiego delle vasche di prima pioggia, è necessario innanzitutto fare una distinzione:

- *vasche di "prima pioggia"*: finalizzate alla riduzione del carico inquinante presente sulla superficie stradale;
- *vasche "volano"* (o di laminazione): finalizzate alla riduzione del carico idraulico presente sulla superficie stradale.

In linea generale, le vasche destinate all'accumulo momentaneo delle acque contaminate hanno dimensioni minori rispetto alle vasche volano, che invece hanno anche la funzione di laminazione delle portate, prima dell'avvio all'impianto di depurazione o dello scarico verso il ricettore.

La normativa a cui si fa affidamento per l'uso delle vasche di raccolta è il D.Lgs. del 3 aprile 2006, n° 152. L'orientamento attuale dei vari Enti (ANAS, Autostrade per l'Italia, ecc.) sembra favorire l'utilizzo di vasche in calcestruzzo, con un processo meccanico di sedimentazione con setti per la disoleazione. Esse infatti hanno dimensioni contenute e offrono di conseguenza una migliore opportunità di collocazione (ad esempio sotto i viadotti o a lato strada) e una facile manutenzione periodica.

Sono state recentemente proposte delle vasche di prima pioggia mista complessa, che combinano le tradizionali vasche di sedimentazione in calcestruzzo con quelle in corpo terroso viste prima.

Le migliorie introdotte tramite questa combinazione sono:

- depurazione delle acque in uscita dalle vasche meccaniche di sedimentazione, anche in caso di scarsa manutenzione o eventi accidentali;
- abbattimento delle cariche batteriche e filtraggio/intrappolamento degli inquinanti residui;
- facile realizzabilità, sfruttando superfici comunque rientranti nelle aree di esproprio (sottoviadotti, aree intercluse, aree di svincolo, ecc.);
- costi di realizzazione e di manutenzione relativamente contenuti.

## 5. Misure compensative per gli sversamenti

Laddove non sia possibile intervenire preventivamente per ovviare al problema degli sversamenti di idrocarburi, è necessario provvedere ad una manutenzione più severa della pavimentazione e all'utilizzo di materiali speciali in grado di ripristinare, seppure parzialmente, l'integrità e le caratteristiche meccaniche del conglomerato danneggiato. Esistono oggi molti prodotti disponibili per la rimozione del combustibile sversato su una pavimentazione stradale/aeroportuale, tuttavia la scelta di uno anziché un altro non è sempre così scontata, in quanto esistono pochissime informazioni riguardo le loro prestazioni. Gli standard inglesi, europei e americani forniscono dei test dedicati alla valutazione delle caratteristiche dei prodotti assorbenti granulari nel caso dello sversamento di diesel, tuttavia essi non sempre vengono resi accessibili agli stakeholders delle reti stradali: questo è il motivo principale per cui non vi è una profonda conoscenza dell'effettiva efficacia dei prodotti assorbenti.

### 5.1 Tipologie di prodotti atti al ripristino della pavimentazione

I prodotti da usare in caso di sversamento sulla pavimentazione stradale/aeroportuale possono presentarsi come materiali assorbenti di forme e dimensioni diverse, o come agenti dilavanti. Sono anche disponibili dei prodotti biologici contenenti microrganismi che vanno a spezzare l'idrocarburo contenuto nell'anidride carbonica e nell'acqua. Sono stati condotti solo pochi studi comparativi per investigare l'efficacia dei prodotti assorbenti presenti in Europa e nel mondo. Molte delle informazioni disponibili arrivano dai produttori degli stessi prodotti assorbenti. Nonostante siano presenti poche linee guida per un corretto utilizzo di questi materiali, è importante conoscere la capacità degli assorbenti, la loro prestazione in ambito di pulizia, i rischi ambientali e i costi di applicazione legati all'uso di ciascun prodotto.

#### *1) Sabbia*

Generalmente, gli sversamenti di combustibile sulle pavimentazioni stradali vengono trattati applicando della sabbia, data la sua economicità e la sua grande disponibilità nei depositi stradali. Quando si hanno delle fuoriuscite di carburante, la sabbia viene distesa sull'area contaminata e lasciata libera di assorbire il liquido. Di solito, viene applicato un secondo strato di sabbia sopra il tratto di interesse, in modo tale da ridurre la scivolosità dovuta a possibili presenze di carburante residuo, infiltratosi nella superficie della pavimentazione. In accordo con quanto riportato da un

sondaggio del Kill-Spills<sup>29</sup> (2008), la sabbia è il secondo materiale più utilizzato per le operazioni di pulizia degli sversamenti sulla pavimentazione stradale. Tuttavia, un suo utilizzo improprio potrebbe anche creare un ulteriore rischio per la salvaguardia dei guidatori, oltre a presentare una serie di effetti negativi legati alla natura stessa del prodotto:

- permette al liquido sversato di percolare e contaminare il terreno e i corsi d'acqua circostanti;
- essendo inorganica, la sabbia non contribuisce alla biodegradazione del diesel assorbito;
- la capacità di assorbimento è molto più bassa di un qualunque prodotto assorbente disponibile in commercio; perciò, a parità di sversamento, sono richieste quantità significativamente maggiori per garantire una pulizia completa, e ciò implica di conseguenza più rifiuti;
- non può essere applicata in condizioni bagnate.



Figura 5.1 Applicazione di prodotto sorbente su superficie inquinata

## 2) Detergenti / Sgrassanti superficiali

Gli agenti dilavanti o detergenti sono prodotti che rimuovono gli idrocarburi dalle superfici solide, incluse le superfici bituminose, attraverso un meccanismo detergente. Il loro principio attivo consiste nel separare il carburante in tante piccole goccioline nell'acqua. Ci sono molti prodotti di questo genere disponibili sul mercato e in grado di trattare una perdita sul manto stradale in modo efficace ed ecosostenibile. A titolo di esempio, si riportano in Tabella 5.1 tre agenti sgrassanti.

Degreasing agent	Main components	Density, g cm <sup>-3</sup>	Concentration of use, %
Degreaser 1	Ethoxylated lauryl alcohol, alkyl polyglucosides	1.007	1.5
Degreaser 2	Ethoxylated lauryl alcohol, alkyl polyglucosides alcohols C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> - alkoxylate	1.004	1.5
Degreaser 3	Ethoxylated C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> alcohols, sodium dodecylbenzenesulfonate	1.001	100

Tabella 5.1 Agenti sgrassanti e relative proprietà

<sup>29</sup> KillSpills/IHIE, Diesel Spill Clean-Up Survey, The Motorcyclists Union, 2008

Quando si intende applicare un detergente sulla pavimentazione inquinata, un parametro molto importante di cui è necessario tener conto è l'angolo di contatto. La misura dell'angolo di contatto per le soluzioni acquose degli agenti sgrassanti viene effettuata tramite il metodo della goccia sessile, ad una temperatura di  $20 \pm 0.5$  °C. Per la preparazione delle soluzioni si utilizza dell'acqua distillata, con una tensione superficiale di 72 mN/m e una conduttività di 10  $\mu$ S/cm. Un'eliminazione efficace del carburante dipende infatti dall'equilibrio dell'angolo di contatto: l'olio forma un piccolo angolo di contatto con la superficie su cui viene sversato. Per aumentare l'angolo, è necessario incrementare la tensione all'interfaccia tra il solido e l'acqua: ciò può essere ottenuto con l'aggiunta di tensioattivi. Nella Figura 5.2 viene mostrata la variazione dell'angolo di contatto degli agenti sgrassanti in esame, applicati su una superficie bituminosa inquinata dal diesel<sup>30</sup>. Tutti e tre i detergenti utilizzati mostrano delle buone proprietà pulenti; la migliore prestazione in particolare viene offerta dall'agente sgrassante a base di sodio (agente sgrassante n° 3).

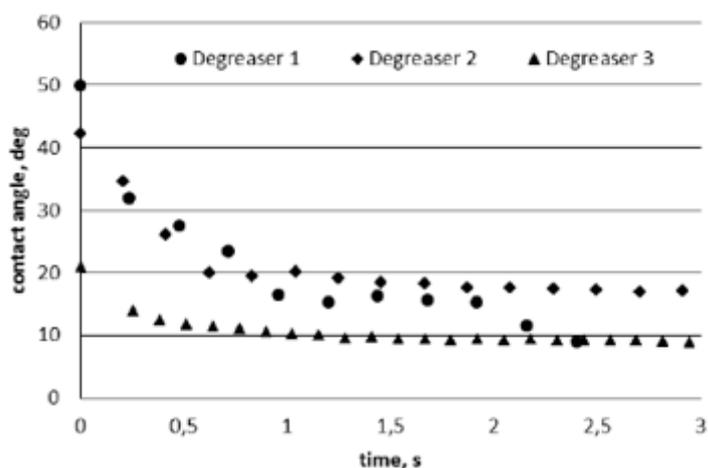


Figura 5.2 Angolo di contatto dinamico sul conglomerato bituminoso

Lavare una fuoriuscita di carburante può servire ad allontanare velocemente il liquido contaminante dalla carreggiata. Sciacquare via un diesel o un generico carburante lascia tuttavia la pavimentazione ancora più scivolosa di prima, perciò è necessario spargere comunque della sabbia per rendere il passaggio dei veicoli più sicuro. In più, l'EPA sconsiglia fortemente l'utilizzo di questi prodotti, in quanto possono creare ulteriori problemi; il carburante infatti rimane solto solo per poco tempo, dopodiché si riforma e galleggia sulla superficie dell'acqua. I vapori possono perciò rigenerarsi nelle fognature o nei fossati. Talvolta, i disperdenti incrementano perfino il livello di vapore generato; il combustibile sciolto è molto più tossico per gli esseri viventi ed è in grado di viaggiare molto più velocemente nelle cavità del terreno.

<sup>30</sup> J. Rakowska, D. Szulczynka, Effectiveness of degreasing agents in removing petroleum compounds from the asphalt pavement, Researchgate, 2015

### 3) *Sistema di drenaggio come contenimento temporaneo*

Se il carburante sversato non viene prontamente rimosso, non sarà solo la pavimentazione a subirne le conseguenze; quando la perdita infatti si diffonde e raggiunge il sistema di drenaggio, è necessario cercare di contenerla per evitare che si sparga ed inquina l'ambiente circostante. Una possibile soluzione potrebbe essere chiudere temporaneamente il sistema di drenaggio ed usarlo come sistema di contenimento di fortuna, per tenere il contaminante al sicuro finché non verrà rimosso definitivamente. Prima di scegliere questa opzione tuttavia, è necessario assicurarsi che il contaminante non possa causare un'atmosfera esplosiva all'interno del sistema di drenaggio, a meno che il sistema stesso non sia stato progettato per controllare il rischio di esplosione. Bisogna poi assicurarsi che il sistema di drenaggio possa essere completamente sigillato e che sia in grado di resistere al materiale inserito al suo interno, conducendo dei sondaggi preventivi.

È necessario essere consapevoli di cosa potrà accadere nel caso di straripamenti di acqua mista a carburante dai vari punti di ingresso e uscita del sistema di drenaggio. Tale pericolo varierà a seconda di dove porta il sistema, della pendenza del sito e delle condizioni meteorologiche. Il liquido contaminato potrebbe tornare indietro e scaricarsi nella zona, o straripare ed aggirare il sistema di drenaggio. Una pioggia intensa può ridurre drasticamente la capacità di contenimento di inquinante del sistema di drenaggio e causare alluvioni che facilitano la fuoriuscita dall'acqua contaminata dal sistema, con conseguente riversamento nei corsi d'acqua limitrofi.

### 4) *Prodotti assorbenti*

I materiali assorbenti sono di solito i prodotti più richiesti in commercio per il ripristino dello sversamento di carburante sulla pavimentazione stradale/aeroportuale.

Come descritto dall'Environmental Protection Agency americana (EPA)<sup>31</sup>, gli assorbenti sono materiali insolubili o miscele di materiali usati per recuperare i liquidi sversati, tramite un meccanismo di assorbimento o di adsorbimento.

Innanzitutto, è bene chiarire la distinzione tra i prodotti assorbenti e quelli adsorbenti, in quanto viene spesso trascurata e assunto erroneamente lo stesso significato per ambo le terminologie.

❖ *Prodotti Assorbenti*: sono materiali in grado di assorbire e trattenere il liquido sversato all'interno della loro struttura molecolare, causando quindi un rigonfiamento del loro volume (di 50% o più). L'assorbimento di liquido nella struttura di un materiale assorbente risultante essere permanente;

---

<sup>31</sup> B. Meitei, M. Keigan, W. Chislett, I. Carswell, J. Harper, Review of diesel spillage clean-up procedures, Transport Research Laboratory, 2010

- ❖ *Prodotti Adsorbenti*: sono materiali insolubili in grado di attirare a sé il liquido, che ne ricoprirà la superficie, inclusi pori e capillari, senza però che ne conseguì un significativo incremento di volume. Queste tipologie di prodotti, se vengono spremute o sottoposte a forze esterne, rilasciano il liquido assorbito.

Sono inoltre disponibili due diverse tipologie di applicazione del prodotto assorbente, in base alla gravità dello sversamento:

- *Metodo Quick and Dirty*: viene usato per una pulizia rapida. Questo approccio sfrutta maggiori quantità di materiale e raggiunge quindi percentuali di assorbimento maggiori. Generalmente, richiede l'uso di prodotti adsorbenti, quindi necessita di luoghi sicuri ed efficaci dove sistemare il materiale saturo, onde evitare possibili rilasci di gasolio nell'ambiente;
- *Metodo Clean and Steady*: viene usato per una pulizia più accurata. Questo approccio sfrutta minori quantità di materiale, ma con una maggiore capacità di assorbimento rispetto al precedente. Generalmente, richiede l'uso di prodotti assorbenti, quindi è un metodo sicuro e non richiede dei luoghi appositi per il deposito del materiale saturo.

Si può quindi convenire che i prodotti assorbenti siano effettivamente più sicuri rispetto a quelli adsorbenti, in quanto questi ultimi possono essere soggetti a compressioni impreviste dopo l'applicazione e rilasciare quindi tutto il carburante assorbito nel terreno circostante.

Per semplicità di comprensione, d'ora in poi si utilizzeranno i termini “assorbenti” e “assorbenti” come sinonimi, in quanto la normativa che viene analizzata di seguito impone l'utilizzo dei soli prodotti assorbenti (non quelli adsorbenti) per lo svolgimento delle prove di laboratorio.

Comunemente, quando si parla di prodotti assorbenti, ci si può ricondurre a tre categorie principali:

- *Assorbenti Inorganici*: sono costituiti prevalentemente da argilla, sabbia e materiali rocciosi. Sono molto economici e facilmente reperibili in grandi quantità. Generalmente, questi prodotti vengono applicati in pianura;
- *Assorbenti Organici Naturali*: i più comuni prodotti di questo genere reperibili oggi sono trucioli di legno, paglia, fieno, segatura, sughero, mais essiccato, legno, giornali riciclati, vecchi elenchi telefonici e torba trattata. Il legno richiede severe regole di stoccaggio, in quanto esso attira insetti e roditori. Il sughero invece, non essendo tossico, può essere incenerito;
- *Assorbenti Sintetici*: i più comuni prodotti di questo genere sono costituiti da poliuretano, polietilene e polipropilene, che possono essere legati o fusi insieme. I prodotti sintetici hanno un grado di assorbimento iniziale nei confronti degli idrocarburi davvero molto alto, e il tempo di

reazione è praticamente immediato. Possono essere inceneriti, ma non sempre possono essere smaltiti in discarica.

Inoltre, come già specificato, i prodotti assorbenti possono essere di forme e dimensioni diverse:

- *salsicciotti (booms)*: caratterizzati da una forma cilindrica e con lunghezza e spessore diversi. Vengono usati per contenere e reindirizzare gli sversamenti;
- *mini-salsicciotti (soaks or mini-booms)*: molto simili ai precedenti in quanto a forma, vengono tipicamente usati per contenere perdite minori, o posizionati intorno ai macchinari per contenere le fuoriuscite di gasolio;
- *cuscinetti (pillows)*: hanno forma rettangolare e sono riempiti con materiale assorbente;
- *panni e rotoli (pads and rolls)*: fogli piatti di assorbente, disponibili in rotoli di diverse taglie;
- *assorbenti sciolti (loose sorbents)*: sono composti da materiali assorbenti non contenuti in nessun tipo di rete o contenitore.



Figura 5.3 Tipologie di prodotti assorbenti

## 5.2 Scelta del prodotto assorbente più idoneo

Esistono centinaia di prodotti disponibili sul mercato, che i gli Enti responsabili usano per le operazioni di pulizia del manto stradale nel caso di uno sversamento. Le perdite di carburante possono avvenire in molti modi differenti come già visto, nonché in condizioni geografiche e ambientali diverse. Identificare il tipo e la forma più appropriata di prodotto quindi è molto importante per ottenere un livello di pulizia soddisfacente, con un costo relativamente ridotto ed un impatto ambientale minimo. In più, è necessario conoscere al meglio sia il prodotto che i suoi requisiti richiesti, in funzione di molteplici fattori. Quando si deve selezionare il tipo più appropriato di prodotto, bisognerebbe perciò considerare almeno i seguenti aspetti:

- il tipo di liquido sversato determina il tipo di prodotto assorbente da utilizzare: assorbenti d'olio nel caso di gasolio o altri tipi di carburanti, assorbenti chimici nel caso di agenti acidi o basici;
- l'efficacia del prodotto, in termini di pulizia della zona contaminata e di capacità assorbente. Ad una maggiore capacità corrisponde una minore quantità di materiale richiesto e di conseguenza minori rifiuti prodotti, riducendo così i costi di smaltimento. Inoltre, possibili vantaggi potrebbero anche derivare da una minore mole di lavoro necessario a completare le operazioni di ripristino superficiale;
- il tempo di azione o il tasso di assorbimento riduce il tempo richiesto per l'applicazione del prodotto, così che la strada possa essere resa accessibile al traffico con un disturbo minimo;
- la capacità di ritenzione dell'olio è molto importante per evitare contaminazioni secondarie durante la pulizia e il trasporto del prodotto usato;
- è possibile facilitare l'applicazione degli assorbenti, manualmente o meccanicamente, usando soffiatori o ventole;
- il costo del prodotto verrà determinato solo una volta che l'applicazione di quest'ultimo sarà resa fattibile e realistica;
- i prodotti devono essere ecosostenibili e non dovrebbero causare inquinamento secondario.

## 5.3 Prodotti assorbenti analizzati

A titolo di esempio, sono stati analizzati due tipologie di prodotti assorbenti solidi (Fuel Sorber e Sepiolite Special), i cui risultati sono stati poi confrontati con quelli di altri materiali assorbenti reperiti in letteratura.

Vengono definiti di seguito tutti i materiali assorbenti studiati all'interno di questa tesi, incluse le caratteristiche fisico-chimiche riportate nelle loro schede tecniche di prodotto.

### 1) *Fuel Sorber – Deltachimica*

Si tratta di un assorbente legante reattivo a micro- o nano-incapsulamento di gasolio, benzina, solventi e oli, sia tal quali che in presenza di acqua. Il suo utilizzo è particolarmente indicato per autostrade, strade e aeroporti, sia in condizioni di asfalto asciutto che in condizioni di pioggia. Il prodotto è CO<sub>2</sub> neutral, ed è stato confezionato in un contenitore cilindrico contenente 15 kg, con l'aggiunta di una soluzione di acqua e gasolio per evitare l'assorbimento di umidità presente nell'aria, che modificherebbe le proprietà vergini del prodotto.

- Composizione: Sali inorganici, carbonati, silicati modificati;
- Forma: granulato fine – medio;
- Colore: Crema/grigio;
- Odore: nessuno;
- Valori di pH (1g/l) a 20 °C:  $7,5 \pm 0,5$ ;
- Densità a 20 °C: 2,1 g/cm<sup>3</sup>;
- Assorbimento acqua: c.a. 100% del peso;
- Assorbimento olio: c.a. 100% del peso.

### 2) *Sepiolite Special – Arexons*

È un assorbente professionale a base di Sepiolite di alta purezza. La Sepiolite ha dei canali interni detti “canali zeolitici”, che attraversano tutta la struttura del materiale fino ad arrivare alla superficie esterna, formando dei pori di varie dimensioni. In questo modo, si ottiene un minerale altamente poroso e a basso peso specifico, ideale per assorbire liquidi di tutti i tipi (olio, benzina, acqua, ecc.). Inoltre, si tratta di un materiale assolutamente inerte ed ignifugo.

Il prodotto è stato fornito all'interno di una confezione chiusa ermeticamente e al riparo dalla luce solare, contenente 20 kg di materiale.

- Composizione: silicato di magnesio;
- Granulometria: 60/120 mesh;
- Colore: beige;
- Densità apparente: 630 g/l;
- Assorbimento acqua: 130% del peso;
- Assorbimento olio: 90% del peso.



### 3) *Ecosorboil – Rimol*

Dati da scheda tecnica di prodotto:

- Aspetto: granulato;
- Struttura: multicellare a celle aperte;
- Colore: bianco latte;
- Metodo di assorbimento: per coesione e per capillarità;
- Dimensione dei granuli: 2,00 – 4,80 mm;
- Anti-sdruccevolezza:
  - SRT su superfici stradali bagnate:  $87,7 \pm 5\%$ ;
  - SRT sulla superficie stradale dopo la rimozione dell'assorbente contaminato:  $100 \pm 5\%$ ;
- Capacità assorbente nel confronto di idrocarburi:  $131 \pm 5\%$ ;
- Capacità assorbente nel confronto dell'acqua:  $116 \pm 5\%$ ;
- Tasso di emissione delle polveri:  $5,1 \pm 2\%$ ;
- Solubilità: insolubile in acqua;
- Resistenza meccanica (alla compressione):  $3 \text{ kg/cm}^2$ ;
- Peso specifico:  $0,45 - 0,55 \text{ g/cm}^3$ .

### 4) *Whitesorb – Carvel*

- Aspetto: polvere;
- Odore: nessuno;
- Stato fisico: nessuno;
- Colore: bianco/grigio;
- pH: 7,5;
- Idrosolubilità (a 20°C): 2 g/l;
- Miscibilità: immiscibile con acqua e i più comuni solventi organici;

### 5) *PLPE 260 - Pig Grip-Dri*

- Aspetto: granuli;
- Colore: rosa;
- Odore: inodore;
- Assorbenza: 30 lt/sacco;
- pH: 5 – 6;
- Solubilità: insolubile in acqua.

## 5.4 Indagini sulle proprietà dei materiali

È necessario comprendere e valutare l'effetto che queste polveri hanno sulla superficie inquinata dalla presenza di idrocarburi, sia nei riguardi dell'assorbimento che nel recupero, seppur parziale, dell'aderenza al contatto suolo – pneumatico. Per poter investigare tali condizioni è possibile fare affidamento alla normativa europea CEN TS 15366 (2009), relativa ai metodi di manutenzione delle aree di servizio stradale ed in particolare agli assorbenti solidi destinati ad uso stradale.

Per applicare la normativa CEN TS 15366, è necessario innanzitutto verificare che siano rispettate alcune condizioni e caratteristiche fondamentali dei materiali inerenti ai test di riferimento, in particolare per:

### ❖ *Idrocarburo di riferimento*

L'idrocarburo usato per contaminare la superficie stradale e l'assorbente appartiene alla categoria dei carburanti diesel, secondo quanto riportato dalla normativa EN 590 (Olio Minerale – Tipologia Normale – Tipologia estiva per paesi che fanno distinzioni in base alla stagione);

### ❖ *Prodotto Assorbente*

Se non viene riportato sulla confezione del prodotto assorbente utilizzato, è necessario etichettarlo inserendo tutte le informazioni utili allo svolgimento delle prove (nome, natura, composizione, specifiche tecniche, ecc.), in modo che possa essere facilmente riconoscibile ed applicabile.

Inoltre, il prodotto usato deve rispettare quanto riportato nella normativa ISO 8213 e la parte non utilizzata nel corso delle prove deve restare immagazzinata per i sei mesi successivi in laboratorio;

### ❖ *Superficie di riferimento*

In accordo con quanto riportato nell'annesso D della normativa, la determinazione della variazione di aderenza in una pavimentazione (causata dalla presenza dell'assorbente) richiede che la superficie su cui si eseguono le prove abbia le seguenti caratteristiche:

- materiale costituente: conglomerato bituminoso;
- coefficiente di attrito ottenuto durante lo skid test (SRT) in condizioni umide:  $SN > 50$  unità;
- macro-tessitura media:  $MTD_{mean} > 0,6$  mm.

Affinché siano rispettate le prescrizioni riguardo la superficie di riferimento e rese note con più precisione le proprietà delle polveri assorbenti utilizzate nel corso delle prove, è necessario innanzitutto effettuare dei test preliminari sulla pavimentazione in esame e sui prodotti assorbenti:

- una prova di altezza in sabbia sulla pavimentazione, così da studiarne la macrotestitura;
- una prova di skid test sulla pavimentazione, per valutare le condizioni di aderenza;
- una prova di essiccamento sui prodotti assorbenti, al fine di interpretare il grado di assorbimento che essi hanno nei confronti dell'umidità che è presente nell'aria, prima della loro reale applicazione nel sito contaminato;
- un'analisi granulometrica sui prodotti assorbenti, così da studiarne la composizione e la natura;
- un calcolo della massima massa volumica teorica delle polveri assorbenti, tramite l'uso di picnometri.

Queste prove sono state eseguite soltanto su due dei prodotti citati prima, ovvero il Fuel Sorber e la Sepiolite Special, tuttavia è lecito ipotizzare che i risultati ottenuti siano simili anche per i prodotti non direttamente testati.

#### 5.4.1 Prova di altezza in sabbia

Per effettuare questo tipo di prova, in accordo con la normativa UNI EN 13036-1, è necessario disporre della seguente attrezzatura:

- contenitore di volume noto, in questo caso un cilindro cavo di alluminio;
- materiale uniforme, ovvero la sabbia calibrata;
- spazzole per pulire la superficie immediatamente prima dello svolgimento della prova;
- disco piatto per la distribuzione omogenea del materiale sul manto stradale;
- metro per la misura del diametro della circonferenza ottenuta spargendo il materiale.

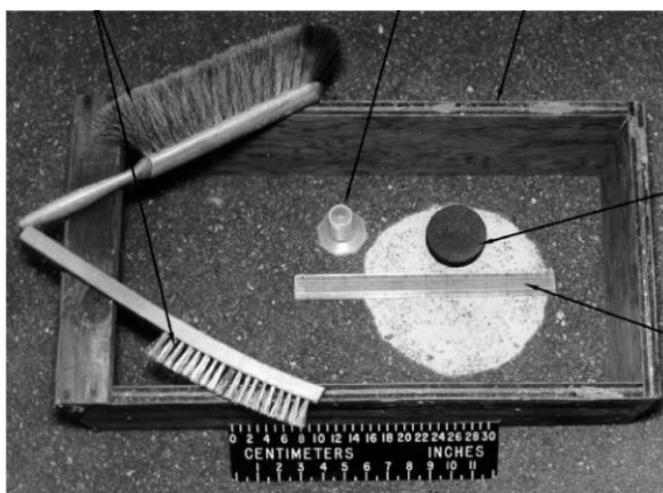


Figura 5.4 Attrezzatura per la prova di altezza in sabbia

Al fine di assicurare la ripetibilità della misura, è consigliabile effettuare almeno tre misurazioni in posizioni prossime tra loro e con una macro-rugosità simile, cercando di fare sempre molta attenzione a spolverare accuratamente la superficie stradale prima e rimuovere i residui di ghiaietto e aggregati superficiali, che altrimenti falserebbero il risultato delle prove. Dopodiché, si versa una quantità nota di sabbia sul tratto di superficie pulita e la si spalma omogeneamente con un disco piatto, cercando di ottenere una figura il più circolare possibile, fino a quando la macro-rugosità della pavimentazione ne impedisce un ulteriore spandimento.

Una volta effettuate le misurazioni dei tre diametri di sabbia formatasi (valutati ognuno come media dei diametri nelle due direzioni della circonferenza), si porta il contenitore cilindrico (utilizzato per la prova) in laboratorio e se ne misura il volume. Avendo già noto il peso del cilindro vuoto, si effettua la pesatura del cilindro riempito di acqua disareata la cui densità viene calcolata in funzione della temperatura, misurata dal termometro.

Nel caso della pavimentazione esaminata, si sono ottenuti i risultati mostrati in Tabella 5.2, i quali soddisfano i requisiti minimi di macrostruttura minima riportati dalla normativa:

$MTD = 4V/\pi D^2$	$V = \pi D^2 h/4$	
<b>DATI GEOMETRICI</b>		
$M_{\text{CILINDRO}}$	66,2	g
$M_{\text{CILINDRO+H}_2\text{O}}$	91,5	g
$T_{\text{H}_2\text{O}}$	19,7	°C
<b>K correzione</b>	1,00126	-
$\rho_{\text{H}_2\text{O}} (T)$	0,000998	g/mm <sup>3</sup>
$V_{\text{INTERNO}}$	25341,65	mm <sup>3</sup>
<b>D<sub>1, MEAN</sub></b>		
$D_{1, \text{MEAN}}$	167,5	Mm
<b>D<sub>2, MEAN</sub></b>		
$D_{2, \text{MEAN}}$	175,0	Mm
<b>D<sub>3, MEAN</sub></b>		
$D_{3, \text{MEAN}}$	172,5	Mm
<b>PROFONDITA' MEDIA TESSITURA</b>		
$MTD_1$	1,1500466	mm
$MTD_2$	1,0535835	mm
$MTD_3$	1,0843434	mm
<b><math>MTD_{\text{MEAN}}</math></b>	<b>1,0959912</b>	<b>mm</b>

Tabella 5.2 Risultati della prova di altezza in sabbia

### 5.4.2 Skid resistance test

Questo tipo di prova permette di avere un'indicazione sull'aderenza della superficie stradale, in accordo con la normativa UNI EN 1097-8. Come si può osservare dalla Figura 5.5, lo strumento utilizzato per questo tipo di prova consiste in un braccio oscillante con una massa ad una estremità, solidalmente legato ad un apparecchio in grado di definire l'altezza di risalita della massa dopo che essa viene lasciata cadere, mentre lo slider in gomma presente sul braccio entra in contatto con la superficie esaminata. Prima di poter eseguire il test, è necessario verificare che la piastra di

appoggio dello strumento sia perfettamente perpendicolare alla superficie stradale e, se così non fosse, mettere in bolla lo strumento.

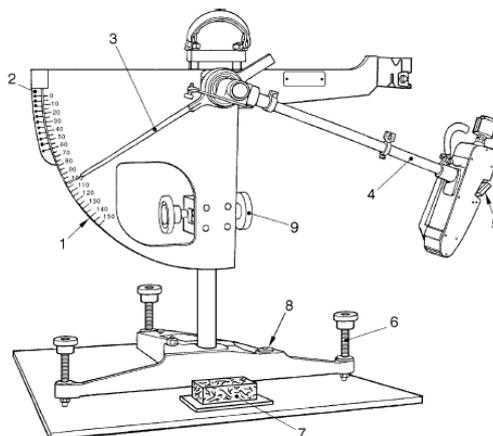


Figura 5.5 Skid tester

Una volta posizionata correttamente l'attrezzatura, si provvede a spruzzare dell'acqua sul manto stradale immediatamente prima di effettuare la misura, in quanto la normativa fornisce le prescrizioni di aderenza in condizioni umide. Nei casi esaminati, si è ripetuta la misura in due diverse postazioni, seppur abbastanza vicine tra loro, per ciascuna delle quali la prova è stata svolta otto volte (scartando le prime tre misurazioni in quanto di assestamento per lo strumento). Infine, si è effettuata la media aritmetica delle 5 misure in ciascun punto.

Vengono riportati in Tabella 5.3 i risultati di questa prova e, come si può facilmente notare, essi rispettano la prescrizione della normativa secondo cui  $SN > 50$  unità.

1° PROVA		
SN <sub>1</sub>	65	unità
SN <sub>2</sub>	63	unità
SN <sub>3</sub>	62	unità
SN <sub>4</sub>	60	unità
SN <sub>5</sub>	60	unità
SN <sub>6</sub>	60	unità
SN <sub>7</sub>	59	unità
SN <sub>8</sub>	60	unità
<b>SN<sub>1, MEAN</sub></b>	<b>60</b>	<b>unità</b>

2° PROVA		
SN <sub>1</sub>	59	Unità
SN <sub>2</sub>	62	Unità
SN <sub>3</sub>	59	Unità
SN <sub>4</sub>	58	Unità
SN <sub>5</sub>	64	Unità
SN <sub>6</sub>	59	Unità
SN <sub>7</sub>	58	Unità
SN <sub>8</sub>	58	Unità
<b>SN<sub>2, MEAN</sub></b>	<b>59</b>	<b>Unità</b>

Tabella 5.3 Risultati dello skid test

Una volta verificata la congruenza delle caratteristiche del sito scelto, si è proceduto ad effettuare i test di laboratorio, al fine di identificare le caratteristiche delle polveri assorbenti.

### 5.4.3 *Analisi granulometrica*

Per svolgere l'analisi granulometrica, in accordo con la normativa americana ASTM D422-63, si sono utilizzati i seguenti strumenti:

- quantitativo di materiale pari a circa 200 g;
- pila di setacci di diametro via via decrescente;
- setacciatore meccanizzato;
- bilancia di precisione decimetrica;
- recipiente di massa nota;
- sessola per raccogliere il materiale.

Per prima cosa, si deve operare una quartatura dei prodotti, in modo da ottenere dei campioni statisticamente ben distribuiti dal punto di vista della granulometria. Una volta completata la quartatura, si versa il contenuto del recipiente all'interno della pila di setacci, ordinati in modo che il diametro delle maglie sia maggiore per il setaccio posto in cima e diminuisca man mano fino al setaccio di base, di diametro minimo. Si posa poi un coperchio sopra il primo setaccio (per evitare la fuoriuscita di materiale) ed un recipiente al di sotto dell'ultimo setaccio, al fine di raccogliere tutte le particelle di materiale avente diametro inferiore rispetto alla maglia dell'ultimo setaccio. I setacci in questione devono essere preventivamente pesati, così da poter poi definire in maniera accurata la massa di materiale che viene via via trattenuta.

Dopo alcuni colpi di assestamento manuali, si inserisce la pila nel setacciatore: strumento meccanizzato dotato di piastra di appoggio su cui posare la colonna di setacci, e di due barre verticali ai lati dotate di vite, così da poter fissare bene la pila ed evitare che possa spostarsi durante il funzionamento.

Questo apparecchio produce delle rotazioni, accompagnate da vibrazioni, che agevolano la caduta dei granuli all'interno dei setacci. La durata di questa applicazione è di circa 10 minuti.

Al termine della setacciatura meccanica, si consiglia di scuotere ancora ogni singolo setaccio prima di effettuare le pesate, fino a quando non si è raggiunta una situazione di stabilità: i granuli non devono più scendere dai fori delle maglie durante l'agitazione. Quindi, volta per volta, si pesano i setacci sulla bilancia e si ricava il peso di materiale trattenuto a quel livello.

In Figura 5.6 viene riportata la strumentazione utilizzata durante lo svolgimento dell'analisi granulometrica.



Figura 5.6 Bilancia; pila di setacci; setacciatore meccanico

I risultati di tale analisi per i due prodotti testati sono espressi di seguito:

- *Fuel Sorber*: come si può facilmente osservare in Tabella 5.4 e in Figura 5.7, il 50% del trattenuto si manifesta nei setacci di diametro molto ridotto (0,125 mm o inferiore). Questo è indice del fatto che il materiale è molto polveroso e presenta prevalentemente una granulometria ridotta (seppure ben distribuita), con solo una piccola frazione grossolana.

Come conseguenza, questo prodotto fornisce una curva granulometrica con andamento discontinuo e con una gobba corrispondente alle frazioni mediamente fini, in cui si raggruppa la maggior parte della granulometria del materiale.

GRANULOMETRIA PER VIA SECCA – FUEL SORBER							
$\Phi$ SETACCIO [mm]	M SETACCIO [g]	M SETACC+POLV [g]	Trattenuto [g]	Tratt. Progr. [g]	Passante [g]	Trattenuto [%]	Passante [%]
5,60	1114,7	1114,7	0,0	0,0	201,3	0,00	100,00
4,00	1109,6	1126,7	17,1	17,1	184,2	8,49	91,51
2,00	975,5	993,2	17,7	34,8	166,5	17,29	82,71
1,00	866,3	884,0	17,7	52,5	148,8	26,08	73,92
0,50	784,0	794,0	10,0	62,5	138,8	31,05	68,95
0,25	726,6	759,1	32,5	95,0	106,3	47,19	52,81
0,125	799,5	867,1	67,6	162,6	38,7	80,77	19,23
0,063	773,4	797,4	24,0	186,6	14,7	92,70	7,30
<0,063	896,4	911,1	14,7	201,3	0,0	100,00	0,00
Totale [g]	8046,0	8247,3	201,3				

Tabella 5.4 Granulometria del prodotto Fuel Sorber

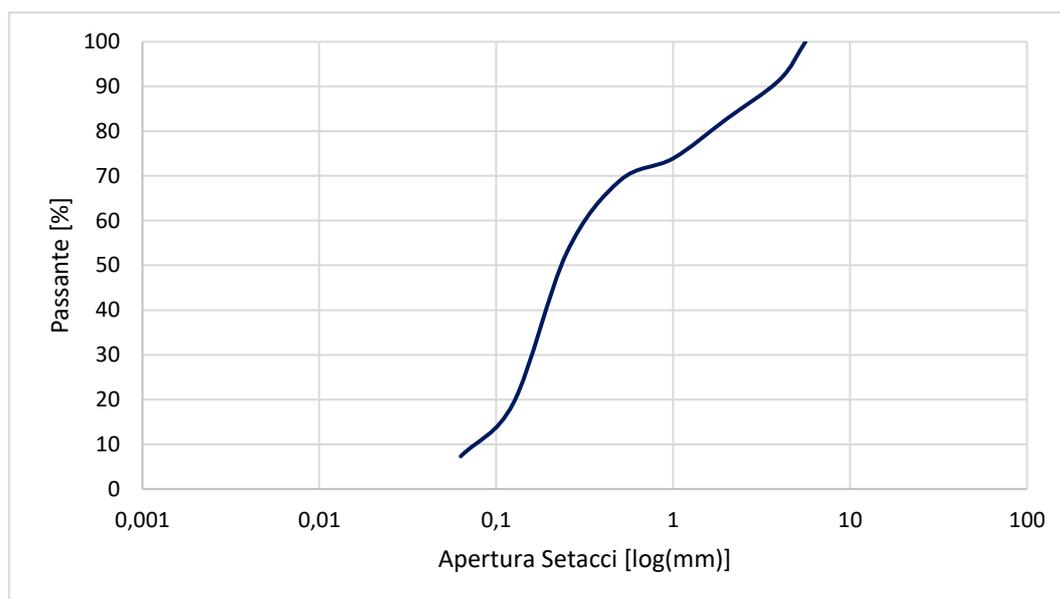


Figura 5.7 Curva granulometrica del prodotto Fuel Sorber

- *Sepiolite Special*: dalla Tabella 5.5 e dalla Figura 5.8 si nota che, mentre nei primi setacci (di apertura maggiore) il materiale non si è quasi per niente fermato, nel setaccio di diametro 0,25 mm si ha un salto improvviso nella percentuale di trattenuto (si passa dal 16% al 76%). Questo è indice del fatto che il materiale considerato, a differenza di quello precedente, presenta una granulometria abbastanza uniforme e concentrata nella frazione 0,25 – 0,125 mm, quindi è anche più adatta per lo svolgimento della successiva prova al cono.

Come conseguenza, questo prodotto fornisce una curva granulometrica con andamento omogeneo, quasi verticale nel punto corrispondente al setaccio 0,25 mm.

GRANULOMETRIA PER VIA SECCA – SEPIOLITE SPECIAL							
$\Phi$ SETACCIO [mm]	M SETACCIO [g]	M SETACC+POLV [g]	Trattenuto [g]	Tratt. Progr. [g]	Passante [g]	Trattenuto [%]	Passante [%]
2,00	975,5	975,5	0,0	0,0	203,0	0,00	100,00
1,00	866,3	866,4	0,1	0,1	202,9	0,05	99,95
0,50	784,0	817,1	33,1	33,2	169,8	16,35	83,65
0,25	726,7	847,9	121,2	154,4	48,6	76,06	23,94
0,125	799,3	845,7	46,4	200,8	2,2	98,92	1,08
0,063	773,5	775,4	1,9	202,7	0,3	99,85	0,15
<0,063	725,6	725,9	0,3	203,0	0,0	100,00	0,00
<b>Totale [g]</b>	5650,9	5853,9	203,0				

Tabella 5.5 Granulometria del prodotto Sepiolite Special

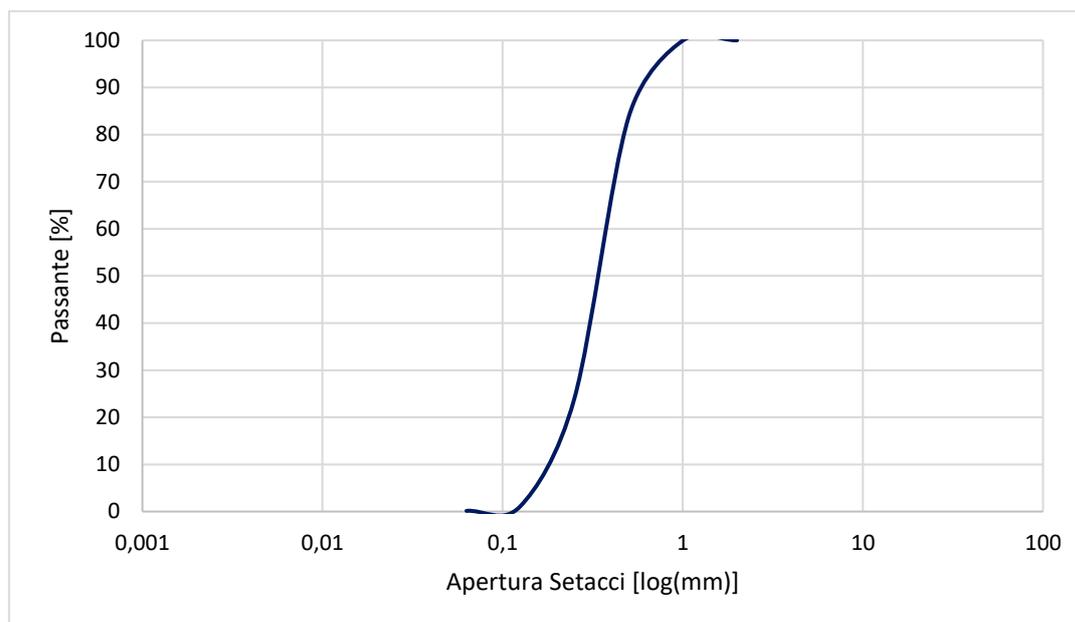


Figura 5.8 Curva granulometrica del prodotto Sepiolite Special

#### 5.4.4 Calcolo della massima massa volumica teorica

Una volta interpretati i risultati ottenuti dall'analisi granulometrica, si è valutata la densità dei prodotti testati per avere un termine di paragone con i dati riportati sulle loro schede tecniche.

Per calcolare la massima massa volumica MMVT del materiale, in accordo con la normativa UNI EN 12697-5, è possibile utilizzare il picnometro: contenitore piramidale di vetro, dotato di apposito tappo (sempre in vetro) e di volume noto. Esistono picnometri di diverse dimensioni, perciò si deve scegliere quello più consono allo svolgimento della prova, in funzione dei materiali testati. Nel caso dei due prodotti esaminati, è stato utilizzato quello da 1000 ml. Anche questa prova è sintetizzabile nei passaggi riportati di seguito. Ai fini della spiegazione, si assume che il termine “picnometro” comprenda sia il contenitore che il relativo tappo usato.

- 1) prelevare un campione di materiale dalla confezione in cui è contenuta ed effettuare la quartatura, cercando di ottenere un sub-campione finale di circa 200 g;
- 2) prendere due picnometri e pesarli a vuoto, ponendo particolare attenzione al codice alfanumerico posto sull'etichetta di ognuno di essi, così da non confondere nelle fasi successive i tappi dei picnometri (ad ogni picnometro è associato un tappo e viceversa);
- 3) versare il campione quartato nei due picnometri, cercando di ottenere una divisione pressoché omogenea del materiale (100 g circa per picnometro);
- 4) effettuare la pesata dei picnometri riempiti con il materiale;

- 5) riempire i picnometri con acqua distillata fino a circa metà recipiente, quindi agitare delicatamente in modo da mescolare propriamente acqua e polvere;
- 6) lasciare i recipienti a decantare per circa 24 h, così che tutto il materiale si depositi sul fondo dei picnometri e sia chiaramente visibile la divisione tra materiale e acqua;
- 7) sottoporre i due picnometri a degassaggio per circa 15 minuti, così da rimuovere eventuali bolle d'aria rimaste intrappolate nei recipienti;
- 8) riempire lo spazio residuo all'interno dei picnometri con acqua disareata (preparata anch'essa tramite degassatore), facendo attenzione che il materiale non venga in nessun modo esposto all'aria e rabboccando il tappo (aperto in cima) con un'apposita siringa, affinché il pelo libero dell'acqua coincida con quello del tappo stesso;
- 9) effettuare la pesata dei picnometri riempiti con acqua e materiale, misurando anche la temperatura dell'acqua al momento della pesatura;
- 10) calcolare, sfruttando i dati ricavati nei punti precedenti, la massima massa volumica MMVT del materiale.



Figura 5.9 Picnometri usati per il calcolo della MMVT

La massa volumica del materiale può essere calcolata come segue:

$$MMVT = \frac{m_{picn+pow} - m_{picn}}{V_{picn} - \frac{m_{picn+pow+H_2O} - m_{picn+pow}}{\rho_{H_2O}(T)}}$$

dove la densità dell'acqua dipende dalla temperatura a cui è condotta la prova ed è ricavata in funzione dei parametri riportati in Tabella 5.6. Nel caso di temperature intermedie è possibile effettuare delle interpolazioni lineari sui fattori di correzione.

**Massa volumica dell'acqua**

Temperatura dell'acqua °C	Fattore di correzione $K$	Massa volumica dell'acqua $\text{kg/m}^3$	Temperatura dell'acqua °C	Fattore di correzione $K$	Massa volumica dell'acqua $\text{kg/m}^3$
10	1,002 7	999,8	20	1,001 2	998,3
11	1,002 6	999,7	21	1,001 0	998,1
12	1,002 5	999,6	22	1,000 7	997,8
13	1,002 3	999,4	23	1,000 5	997,6
14	1,002 2	999,3	24	1,000 3	997,4
15	1,002 1	999,2	25	1,000 0	997,1
16	1,001 9	999,0	26	0,999 7	996,8
17	1,001 7	998,8	27	0,999 5	996,6
18	1,001 6	998,7	28	0,999 2	996,3
19	1,001 4	998,5	29	0,998 9	996,0
20	1,001 2	998,3	30	0,998 6	995,7

Tabella 5.6 Proprietà dell'acqua in funzione della temperatura

Dalla Tabella 5.7 si può notare che per il prodotto Fuel Sorber sono state effettuate due ripetizioni della prova, mentre per la Sepiolite Special soltanto una.

1° PROVA CON PICNOMETRI – FUEL SORBER					
Picnometro (1000 ml) YA			Picnometro (1000 ml) 6B		
$M_{\text{POWDER}}$	287,7	g	$M_{\text{POWDER}}$	253,2	g
$M_{\text{PICNOMETRO}}$	922,0	g	$M_{\text{PICNOMETRO}}$	1016,1	g
$M_{\text{PIC+POWDER}}$	1209,7	g	$M_{\text{PIC+POWDER}}$	1269,3	g
$M_{\text{PIC+POW+H2O}}$	2480,6	g	$M_{\text{PIC+POW+H2O}}$	2471,9	g
$T_{\text{H2O}}$	19	°C	$T_{\text{H2O}}$	19	°C
$\rho_{\text{H2O}}(T)$	998,5	$\text{kg/m}^3$	$\rho_{\text{H2O}}(T)$	998,5	$\text{kg/m}^3$
$V_{\text{PICNOMETRO}}$	0,00137	$\text{m}^3$	$V_{\text{PICNOMETRO}}$	0,00129	$\text{m}^3$
$\text{MMVT}_{\text{POWDER}}$	2,960	$\text{g/cm}^3$	$\text{MMVT}_{\text{POWDER}}$	2,958	$\text{g/cm}^3$
2° PROVA CON PICNOMETRI – FUEL SORBER					
Picnometro (1000 ml) YA			Picnometro (1000 ml) 6B		
$M_{\text{POWDER}}$	101,7	g	$M_{\text{POWDER}}$	100,3	g
$M_{\text{PICNOMETRO}}$	922,0	g	$M_{\text{PICNOMETRO}}$	1016,2	g
$M_{\text{PIC+POWDER}}$	1023,7	g	$M_{\text{PIC+POWDER}}$	1116,5	g
$M_{\text{PIC+POW+H2O}}$	2355,4	g	$M_{\text{PIC+POW+H2O}}$	2368,9	g
$T_{\text{H2O}}$	20,5	°C	$T_{\text{H2O}}$	20,5	°C
$\rho_{\text{H2O}}(T)$	998,2	$\text{kg/m}^3$	$\rho_{\text{H2O}}(T)$	998,2	$\text{kg/m}^3$
$V_{\text{PICNOMETRO}}$	0,00137	$\text{m}^3$	$V_{\text{PICNOMETRO}}$	0,00129	$\text{m}^3$
$\text{MMVT}_{\text{POWDER}}$	2,833	$\text{g/cm}^3$	$\text{MMVT}_{\text{POWDER}}$	2,838	$\text{g/cm}^3$
PROVA CON PICNOMETRI – SEPIOLITE SPECIAL					
Picnometro (1000 ml) YA			Picnometro (1000 ml) 6B		
$m_{\text{POWDER}}$	94,5	g	$m_{\text{POWDER}}$	105,5	g
$m_{\text{PICNOMETRO}}$	922,0	g	$m_{\text{PICNOMETRO}}$	1016,0	g
$m_{\text{PIC+POWDER}}$	1016,5	g	$m_{\text{PIC+POWDER}}$	1121,5	g
$m_{\text{PIC+POW+H2O}}$	2344,9	g	$m_{\text{PIC+POW+H2O}}$	2365,5	g
$T_{\text{H2O}}$	19	°C	$T_{\text{H2O}}$	19	°C
$\rho_{\text{H2O}}(T)$	998,5	$\text{kg/m}^3$	$\rho_{\text{H2O}}(T)$	998,5	$\text{kg/m}^3$
$V_{\text{PICNOMETRO}}$	0,00137	$\text{m}^3$	$V_{\text{PICNOMETRO}}$	0,00129	$\text{m}^3$
$\text{MMVT}_{\text{POWDER}}$	2,386	$\text{g/cm}^3$	$\text{MMVT}_{\text{POWDER}}$	2,391	$\text{g/cm}^3$

Tabella 5.7 Risultati dei test per il calcolo della MMVT

Una considerazione che può essere fatta a proposito delle prove con picnometro è che hanno una significatività soltanto parziale, nel senso che i materiali testati sono per definizione dei prodotti assorbenti, perciò quando vengono posti a contatto con l'acqua tendono ad assorbirne l'umidità e ad incrementare di volume. Di conseguenza, i risultati di densità ottenuti sono diversi rispetto ai valori della densità a secco, come si può osservare dai dati riportati all'interno delle schede tecniche:

- *Fuel Sorber*: densità a 20 °C = 2,1 g/cm<sup>3</sup>;
- *Sepiolite Special*: densità apparente = 0,63 g/cm<sup>3</sup>.

Purtroppo, i dati forniti sulla Sepiolite riportano soltanto il valore della densità apparente (bulk density): non conoscendo la porosità del materiale, è impossibile riportarsi al corrispettivo valore di densità reale e confrontarlo con quello ottenuto tramite la prova con i picnometri.

Per quanto invece riguarda il prodotto Fuel Sorber, si nota che il dato riportato si discosta parecchio dai risultati pervenuti in laboratorio (quasi 1 g/cm<sup>3</sup> di differenza). Ciò può essere dovuto al fatto che le polveri assorbenti, come asserito in precedenza, hanno lo scopo di assorbire le particelle di acqua e di idrocarburi con le quali entrano in contatto; la prova con picnometro viene effettuata con acqua che, seppur disareata, avvolge interamente il campione di polvere e viene in parte assorbita. Come risultato di questa suzione, le particelle di polvere sature di acqua tendono ad espandersi ed incrementare il proprio volume, andando così a sfalsare il valore reale della loro densità.

Un valore più affidabile della densità reale, nel caso di polveri assorbenti, si potrebbe forse ottenere svolgendo una prova a secco sul materiale, inserendolo in un apposito contenitore e agitandolo attentamente per rimuovere tutte le porosità presenti all'interno.

Si è ritenuto comunque opportuno svolgere le prove con picnometro, in quanto all'interno della normativa sui prodotti assorbenti non vi è alcuna indicazione sulle modalità di calcolo della densità dei materiali. Inoltre, a valle delle considerazioni viste prima, il divario presente tra i dati forniti e i risultati ottenuti può essere in parte riempito dalla presenza di acqua assorbita nel corso della prova, avvicinando così i due valori di massa volumica.

## 5.5 Prestazioni delle polveri assorbenti

Terminato lo studio sui prodotti, si sono analizzate le prestazioni assorbenti delle polveri.

Mentre negli Stati Uniti sono universalmente riconosciute le normative ASTM F726 e ASTM F716 per l'analisi di una pavimentazione inquinata da idrocarburi, nella maggior parte dell'Europa non esistono standard unificati per verificare l'efficacia delle procedure di pulizia e ripristino della pavimentazione contaminata; le uniche eccezioni sono la normativa francese AFNOR NF P98-190:2002 e quella norvegese DD CEN/TS 15366:2009. Queste normative differiscono tra di loro solamente per alcuni dettagli nelle procedure adottate, ma entrambe si concentrano sugli stessi parametri, ovvero la capacità assorbente dei materiali e l'influenza che essi hanno sul coefficiente di aderenza della superficie stradale.

In particolare, per lo svolgimento del seguente caso studio, si è optato per l'utilizzo della normativa DD CEN/TS 15366, organizzata sostanzialmente in due macrosettori:

- determinazione dell'assorbimento nei confronti di acqua e idrocarburi (*Sieve Test*);
- determinazione della variazione di aderenza della superficie stradale o dell'area di traffico, causata dalla presenza di un assorbente (*Skid Resistance Test – SRT*).

Si intende esaminare ognuna di queste prove in modo accurato, definendone passaggi e risultati.

### 5.5.1 Assorbimento di acqua e di idrocarburi

Esso rappresenta il primo parametro essenziale per definire le prestazioni delle polveri assorbenti e viene valutato tramite la prova al cono, rispettando fedelmente le istruzioni della normativa di riferimento, nell'Annesso A.

Si descrive di seguito l'attrezzatura utilizzata per lo svolgimento dell'esperimento:

- setaccio conico in acciaio inox, in accordo con l'ISO 9044, avente le seguenti caratteristiche:
  - maglia quadrata di diametro pari a 355  $\mu\text{m}$ ;
  - diametro di base del cono pari a 100 mm;
  - altezza pari a 105 mm, comprensiva di bordino esterno alto 5 mm;
  - dotato di manico, per consentire l'abbassamento del cono.
- contenitore cilindrico di metallo aperto sopra, avente le seguenti caratteristiche:
  - diametro pari a 130 mm;
  - altezza pari a 169 mm, comprensiva di bordino alto 16,7 mm.
- bilancia con precisione dello 0,1 g;
- polvere assorbente per uso stradale;

- recipiente e sessola per maneggiare la polvere;
- acqua demineralizzata o idrocarburo di riferimento, a seconda della tipologia di prova.

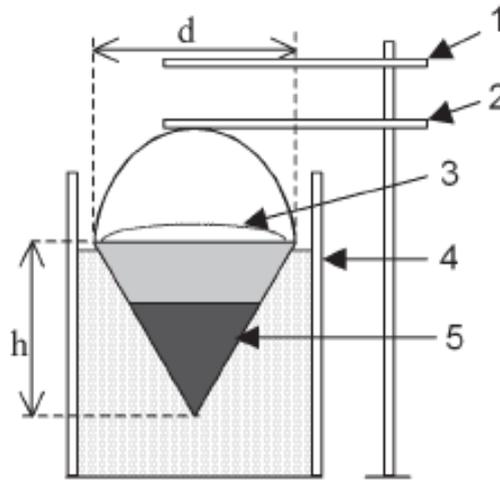


Figura 5.10 Attrezzatura per il Sieve Test

Tramite questa prova viene testata l'assorbimento esercitato dai materiali, sia nei confronti dell'acqua che degli idrocarburi. L'idrocarburo scelto per svolgere le prove è un semplice carburante diesel, usato in ambito stradale come rifornimento dei veicoli, in accordo a quanto riportato nella normativa EN 590 – TC 19.

Inoltre, la procedura impone che la prova venga ripetuta almeno 3 volte per ogni prodotto, assicurandosi che i risultati non si discostino dal valore medio per più del 5%, così da garantire la veridicità del risultato.

Deve essere utilizzato un campione omogeneo e rappresentativo del prodotto, utilizzato nelle condizioni in cui si trova quando viene estratto dalla confezione, ovvero non essiccato in forno; per ottenerlo, è consigliabile effettuare una quartatura del prodotto prima di ogni ripetizione di prova.

Un ulteriore accorgimento per lo svolgimento di questo esperimento è di lavorare sotto cappa di ventilazione durante lo svolgimento delle prove con il diesel, indossando gli opportuni dispositivi di protezione individuale (guanti impermeabili e maschera con filtro): ciò permette di maneggiare strumenti e materiali pericolosi in sicurezza ed evitare eventuali inalazioni di diesel.

È possibile descrivere questo test attraverso 8 passaggi fondamentali:

- 1) immergere il cono, vuoto e pulito, in un recipiente pieno di acqua demineralizzata/diesel per 2 minuti;
- 2) ritirare il cono e lasciarlo asciugare per 10 minuti;
- 3) pesare il cono, ancora umido, con una precisione di  $\pm 0,1$  g ( $m_0$ );

- 4) immergere il cono, per metà della sua altezza, nel recipiente pieno di acqua demineralizzata/diesel;
- 5) prendere 20 g di campione quartato di assorbente ( $m_1$ ) e depositarlo sul pelo libero dell'acqua/diesel, all'interno del setaccio conico;
- 6) immergere il cono con il prodotto all'interno, per il 95% della sua altezza, nel recipiente per 20 minuti;
- 7) prelevare il cono delicatamente e lasciarlo asciugare per 30 minuti;
- 8) pesare il setaccio conico e il suo contenuto saturo d'acqua/diesel, con una precisione di  $\pm 0,1$  g ( $m_2$ ).

I valori ottenuti dalla prova fanno riferimento ad una temperatura costante di  $21 \pm 3$  °C, mentre i materiali e l'attrezzatura devono essere mantenuti a temperatura ambiente.

Un passaggio molto importante è rappresentato dalle diverse fasi che si succedono nello sviluppo della prova; è possibile infatti identificare 2 intervalli di tempo principali:

- *tempo di contatto*: rappresenta la fase in cui l'assorbente è in contatto con l'idrocarburo/acqua;
- *tempo di gocciolamento*: è l'intervallo di tempo in cui l'assorbente viene rimosso dal liquido e lasciato libero di gocciolare.

Ovviamente, un prolungato tempo di contatto assicura che il materiale abbia assorbito la quantità massima di liquido, ovvero sia arrivato a saturazione. Se viene fissato un tempo di contatto inadeguato, il prodotto assorbente non arriverà a saturazione e assorbirà meno di quanto sia la sua effettiva capacità. Se, al contrario, esso viene prolungato per più del necessario, la capacità di assorbimento del materiale non verrà influenzata, in quanto non può superare la soglia di saturazione. La normativa scelta propone un tempo di contatto pari a 20 minuti, in quanto tale lasso di tempo è sufficiente per ottenere una completa saturazione di qualsiasi prodotto assorbente.

Al contrario del tempo di contatto, il tempo di gocciolamento è invece di importanza cruciale e non può essere scelto in modo arbitrario. Esso serve ad assicurare che il liquido debolmente legato alla superficie dell'assorbente (liquido gravitazione) venga rilasciato per gravità. Se il drenaggio non è adeguatamente lungo, il valore riportato per la capacità di assorbimento sarà eccessivamente elevato. La normativa scelta propone un tempo di gocciolamento pari a 30 minuti, in quanto quello è il lasso di tempo minimo affinché tutte le particelle di liquido superficiale si stacchino dal prodotto assorbente sotto l'azione della gravità.

Un altro aspetto essenziale è l'apertura della maglia del cono utilizzato nel test. Infatti, se la maglia presenta fori troppo piccoli o se non viene usato abbastanza assorbente, la quantità di liquido rimasto intrappolato tra la rete e il materiale assume un peso non trascurabile; il liquido trattenuto

nei punti di contatto tra l'assorbente e la rete non fa parte tuttavia della capacità di assorbimento del prodotto, quindi sfalsa quindi il valore del peso finale. Man mano che la quantità di assorbente testato cresce, la massa di liquido intrappolato tra la maglia e l'assorbente diventa meno influente sul calcolo finale della capacità di assorbimento.

Per una maggiore accuratezza, converrebbe assicurarsi che il peso del cono non rappresenti una frazione consistente del peso finale dato dal cono con l'assorbente saturo.

Lo standard ISO 9044 impone di utilizzare un cono con maglia quadrata d'acciaio, con fori di diametro pari a 355  $\mu\text{m}$ , e un quantitativo di prodotto pari a 20 grammi per ogni prova.



Figura 5.11 Procedura operativa per lo svolgimento dello Sieve Test

Al termine di questa prova, è possibile calcolare la percentuale di ritenzione che le polveri assorbenti possiedono nei confronti dell'acqua e degli idrocarburi, sfruttando i dati ricavati dalla prova al cono e usando la seguente relazione:

$$\% R_{w-h} = \frac{m_2 - m_1 - m_0}{m_1} \cdot 100$$

Il risultato è dato dalla media di tre misurazioni consecutive, assicurandosi che ogni misura non discosti dal valore medio per più del 5%.

### 5.5.2 *Variazione dell'aderenza in seguito all'azione dell'assorbente*

Il procedimento per calcolare la variazione di aderenza della superficie contaminata, in seguito all'utilizzo di una polvere assorbente, viene riportato nell'Annesso D della normativa e rappresenta il secondo parametro necessario a definire la prestazione di un prodotto assorbente. Il protocollo prevede la suddivisione della prova in due fasi:

- 1) calcolo della resistenza allo slittamento dell'assorbente umido;
- 2) calcolo della resistenza allo slittamento del manto stradale, dopo la rimozione dell'assorbente inquinato.

Al fine di verificare la resistenza allo slittamento, si utilizza generalmente lo skid test visto per il calcolo della macro-rugosità superficiale, il cui funzionamento viene descritto nella norma EN 14231. Per realizzare questa prova, la superficie di riferimento deve essere riprodotta tramite una replica in resina del manto stradale, ottenuta colando la resina stessa all'interno di uno stampo di gomma, con la stessa macro-tessitura della superficie interessata.

Tale stampo deve avere le seguenti caratteristiche:

- grandezza in pianta pari a 280 x 200 mm;
- coefficiente di aderenza SRT, ottenuto in condizioni umide, maggiore di 50 unità (EN 14231);
- profondità media di macro-tessitura maggiore di 0,6 mm (EN 13036-1).

L'idrocarburo utilizzato nel corso di questo esperimento è sempre lo stesso, ovvero un semplice diesel per uso stradale, come riportato nella EN 590.

È necessario infine disporre di una matrice, preparata a partire da un foglio di spessore 4 mm, da cui deve essere rimossa la sezione centrale di forma 200 x 100 mm.



Figura 5.12 Prova di aderenza superficiale condotta con lo skid tester

Prima di analizzare il procedimento di prova, è importante sottolineare alcune condizioni essenziali affinché non venga compromesso il corretto svolgimento dei singoli passaggi:

- le misure devono essere fatte in laboratorio ad una temperatura costante pari a  $(21 \pm 3)$  °C e i materiali, compresa tutta l'attrezzatura, devono essere mantenuti a questa temperatura;
- la replica in resina e il pendolo devono rimanere rigidi durante lo svolgimento della prova, in modo tale che le condizioni di prova siano sempre le stesse per le varie ripetizioni. In particolare, è necessario assicurarsi che l'altezza del pendolo e la direzione della replica sottoposta al test non cambino tra una ripetizione e l'altra;
- al fine di caratterizzare l'assorbente, è necessario usare lo stesso slider di gomma per ogni ripetizione;
- prima di ogni misurazione, pulire attentamente:
  - la superficie di prova, spazzolandola sotto acqua calda con un detergente, pulendola con propanolo (o prodotto equivalente) e asciugandola con aria compressa;
  - lo slider del pendolo, con un panno saturo di propanolo (o prodotto equivalente).

Una volta assicuratosi che siano rispettate queste condizioni, è possibile svolgere le prove.

### *1) Calcolo della resistenza allo slittamento dell'assorbente umido*

Esso può essere sviluppato per punti, ripetendo quanto segue per almeno due volte, affinché si pervenga ad una maggiore affidabilità del risultato:

- a) determinare il coefficiente SRT di aderenza iniziale della superficie di riferimento bagnata, spruzzandola con dell'acqua prima di ogni misurazione. Ripetere la caduta dello slider, finché non vengono ottenuti almeno 5 valori con deviazione inferiore a  $\pm 3$ . L'SRT iniziale è dato dalla media di queste cinque misure;
- b) asciugare con aria compressa;
- c) disporre un quantitativo di assorbente all'interno di un setaccio conico (utilizzato nell'Annesso A), fino a che non venga raggiunta una profondità di 70 mm;
- d) immergere il cono in un contenitore pieno di acqua de-mineralizzata per 20 minuti;
- e) prelevare il cono e lasciarlo asciugare per 30 minuti;
- f) applicare uno strato di assorbente saturo, per uno spessore di 4 mm, al di sopra della superficie di riferimento;

- g) formare una cavità profonda 4 mm, posizionando la matrice descritta prima sulla superficie di riferimento. Riempire la cavità con l'assorbente saturo e livellare con un raschietto. Lasciare la matrice in posa durante lo svolgimento dei test;
- h) determinare il coefficiente SRT finale della superficie di riferimento, coperta dall'assorbente. Non aggiungere acqua e non pulire lo slider tra una caduta del pendolo e la seguente. Ripetere la caduta dello slider, finché non vengono ottenuti almeno 5 valori con deviazione inferiore a  $\pm 3$ . L'SRT finale è dato dalla media di queste cinque misure.

Al termine dell'esperimento, è necessario determinare la frazione (espressa in percentuale) tra il coefficiente SRT finale, ottenuto tramite lo sviluppo della prova, e il coefficiente SRT di aderenza iniziale della superficie di riferimento bagnata. Il rapporto tra i due rappresenta il coefficiente SRT. Se, al termine dei due set di prove, i due coefficienti SRT ottenuti si differenziano tra loro per meno del 5%, il risultato finale è rappresentato dalla media tra i due.

Nel caso in cui tale condizione non dovesse essere rispettata, sarà necessario effettuare un altro set di prove, assumendo il coefficiente SRT iniziale come media dei tre coefficienti più simili.

## 2) *Resistenza allo slittamento dopo la rimozione dell'assorbente*

Anche in questa seconda fase della prova è possibile procedere per punti, ripetendo quanto segue per almeno due volte, affinché si pervenga ad una maggiore affidabilità del risultato:

- a) determinare il coefficiente SRT di aderenza iniziale della superficie di riferimento bagnata, spruzzandola con dell'acqua prima di ogni misurazione. Ripetere la caduta dello slider, finché non vengono ottenuti almeno 5 valori con deviazione inferiore a  $\pm 3$ . L'SRT iniziale è dato dalla media di queste cinque misure;
- b) asciugare con aria compressa;
- c) applicare omogeneamente  $(100 \pm 5)$  ml/m<sup>2</sup> di idrocarburo, usando una spazzola rigida con setole sintetiche, già satura di idrocarburo. La spazzola deve essere lasciata asciugare per almeno 2 minuti dopo essere stata immersa. La parte della spazzola in cui sono fissate le setole deve essere circolare, con un diametro compreso tra 4 cm e 6 cm;
- d) applicare un primo strato di assorbente, pari a  $(2000 \pm 50)$  ml/m<sup>2</sup>, sulla superficie di riferimento contaminata dall'idrocarburo;
- e) mescolare per 30 secondi, usando la stessa spazzola, e lasciare per 5 minuti;
- f) mescolare nuovamente in modo omogeneo con la stessa spazzola;
- g) lasciare per altri 5 minuti e quindi rimuovere il primo strato (applicato al punto 4) dalla superficie spazzolando;

- h) applicare uniformemente un altro strato di assorbente, pari a  $(1000 \pm 50)$  ml/m<sup>2</sup>;
- i) lasciare per ulteriori 5 minuti e quindi rimuovere tutto l'assorbente con la spazzola;
- j) saturare la superficie rovesciandoci sopra dell'acqua;
- k) determinare il coefficiente SRT finale della superficie di riferimento contaminata, spruzzando acqua sulla superficie prima di ogni rilascio. Ripetere la caduta dello slider, finché non vengono ottenuti almeno 5 valori con deviazione inferiore a  $\pm 3$ . L'SRT finale è dato dalla media di queste cinque misure.

Al termine dell'esperimento, è necessario determinare la frazione (espressa in percentuale) tra il coefficiente SRT finale e il coefficiente SRT di aderenza iniziale della superficie di riferimento bagnata. Il rapporto tra i due rappresenta il coefficiente SRT effettivo. Se, in seguito ai due set di prove, i coefficienti SRT ottenuti differiscono tra loro per meno del 5%, il risultato finale è rappresentato dalla media tra i due.

Nel caso tale condizione non dovesse essere rispettata, sarà necessario effettuare un altro set di prove, assumendo il coefficiente SRT finale come media dei tre coefficienti più simili.

### 5.5.3 Risultati e discussioni

#### 1) FUEL SORBER

Una prima considerazione che salta all'occhio, osservando i valori di assorbimento nei confronti dell'acqua e dell'idrocarburo in Tabella 5.8, è che essi sono molto inferiori rispetto ai dati riportati nella scheda tecnica del materiale (circa il 100% del suo peso).

Ciò potrebbe essere legato al fatto che per eseguire questa prova si è setacciato preventivamente il prodotto per rimuovere la frazione eccessivamente fine che, durante il processamento del test, fuoriusciva dal cono e riduceva il quantitativo effettivo previsto dalla normativa (20 g), sfalsando di conseguenza i risultati ottenuti. La frazione scartata (di cui non si considerano quindi gli effetti), tuttavia, incrementa probabilmente in modo significativo la percentuale di assorbimento del materiale sulla superficie stradale, dove non si pone invece il problema della dimensione minima dei granuli: essi, infatti, permettono al materiale di penetrare all'interno di ogni spazio vuoto.

Si può quindi concludere che, per quanto riguarda il materiale preso in esame, la suddetta prova al cono non sia l'esperimento più adatto a valutarne la capacità assorbente.

ACQUA + FUEL SORBER								
1° PROVA			2° PROVA			3° PROVA		
$m_0$	72,6	g	$m_0$	72,6	g	$m_0$	72,6	g
$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g
$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g
$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	g
$m_2$	107,4	g	$m_2$	108,2	g	$m_2$	107,2	g
$R_w$	74,0	%wt	$R_w$	78,0	%wt	$R_w$	73,0	%wt
$R_{w, \text{mean}}$			75,0			%wt		

DIESEL + FUEL SORBER								
1° PROVA			2° PROVA			3° PROVA		
$m_0$	72,8	g	$m_0$	72,8	g	$m_0$	72,8	g
$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g
$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g
$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	g
$m_2$	99,7	g	$m_2$	99,9	g	$m_2$	99,5	g
$R_b$	34,5	%wt	$R_b$	35,5	%wt	$R_b$	33,5	%wt
$R_{b, \text{mean}}$			34,5			%wt		

Tabella 5.8 Risultati della prova di assorbimento per il prodotto Fuel Sorber

## 2) SEPIOLITE SPECIAL

I risultati ottenuti in questo caso sono più fedeli a quelli riportati nella scheda tecnica di prodotto, rispetto al prodotto Fuel Sorber. In particolare, per quanto riguarda la capacità di assorbimento nei confronti dell'acqua, si nota dalla Tabella 5.9 come il valore ottenuto dalle prove ( $R_w = 128.7\%$ ) sia molto prossimo a quello fornito dai produttori ( $R_w = 130\%$ ).

Probabilmente, il maggiore riscontro ottenuto è dovuto alla granulometria più uniforme del materiale, costituita per la maggior parte da frazioni con diametro superiore rispetto a quello della maglia del cono.

Il campione sottoposto a test è perciò rappresentativo del prodotto scelto e non comporta alcuna perdita di informazioni, come invece succedeva nel caso del prodotto Fuel Sorber.

ACQUA + SEPIOLITE SPECIAL								
1° PROVA			2° PROVA			3° PROVA		
$m_0$	72,6	g	$m_0$	72,6	g	$m_0$	72,6	G
$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	G
$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	G
$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	G
$m_2$	118,8	g	$m_2$	118,2	g	$m_2$	118,0	G
$R_w$	131,0	%wt	$R_w$	128,0	%wt	$R_w$	127,0	%wt
$R_{w, \text{mean}}$			128,7			%wt		

DIESEL + SEPIOLITE SPECIAL								
1° PROVA			2° PROVA			3° PROVA		
$m_0$	72,8	g	$m_0$	72,8	g	$m_0$	72,8	G
$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	g	$m_{\text{RECIPIENTE}}$	112,1	G
$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	g	$m_{\text{RECIP+POWDER}}$	132,1	G
$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	g	$m_1$	20,0	G
$m_2$	105,6	g	$m_2$	105,8	g	$m_2$	105,7	G
$R_b$	64,0	%wt	$R_b$	65,0	%wt	$R_b$	64,5	%wt
$R_{b, \text{mean}}$			64,5			%wt		

Tabella 5.9 Risultati della prova di assorbimento per il prodotto Sepiolite Special

Si confrontano i risultati ricavati dalle prove precedenti con dati sperimentali relativi ad altri prodotti assorbenti, testati secondo la medesima normativa CEN/TS 15366 e reperite in rete. Se ne riportano tre diversi:

### 3) ECOSORBOIL

ADERENZA - ASSORBENTE BAGNATO				
SRT <sub>iniz</sub> [%]	63,0	63,0	63,6	62,2
SRT <sub>fin</sub> [%]	54,5	54,5	57,0	54,4
SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> [%]	87	87	90	87
(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) MEAN [%]	87,5			
(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) MIN [%]	86			
(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) MAX [%]	90			
Standard Deviation	1,73			

ADERENZA - DOPO RIMOZIONE DI ASSORBENTE CONTAMINATO				
SRT <sub>iniz</sub> [%]	65,0	62,6	62,0	60,6
SRT <sub>fin</sub> [%]	64,6	56,0	56,0	59,6
SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> [%]	99	89	90	98
(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) MEAN [%]	94,4			
(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) MIN [%]	89			
(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) MAX [%]	99			
Standard Deviation	5,23			

Tabella 5.10 Risultati del test di aderenza per prodotto EcoSorboil

4) *WHITESORB*

ASSORBIMENTO		
Ritenzione in acqua	57	%
Ritenzione in Diesel	51	%
Ritenzione in olio motore	44	%
Ritenzione in benzina	17	%

ADERENZA - ASSORBENTE BAGNATO				
SRT [%]	89	89	90	90
SRT <sub>MEAN</sub> [%]	89,5			

ADERENZA - DOPO RIMOZIONE DI ASSORBENTE CONTAMINATO				
SRT [%]	84	85	85	85
SRT <sub>MEAN</sub> [%]	84,8			

Tabella 5.11 Risultati dei test di assorbimento e di aderenza per il prodotto WhiteSorb

 5) *PLPE 260*

ASSORBIMENTO DI ACQUA				
m <sub>0</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	R <sub>h</sub> [%]	R <sub>h,MEAN</sub> [%]
58,00	20,14	103,35	125	119,33
58,02	20,04	100,96	114	
58,04	20,09	101,99	119	

ASSORBIMENTO DI DIESEL					
m <sub>0</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	R <sub>h</sub> [%]	R <sub>h,MEAN</sub> [%]	R <sub>h,MIN</sub> [%]
57,85	20,14	93,37	76	76,67	50
58,18	20,01	93,58	77		
58,08	20,08	93,56	77		

ADERENZA - ASSORBENTE BAGNATO		
SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> [%]	(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) <sub>MEAN</sub> [%]	(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) <sub>MIN</sub> [%]
144,3	142,4	80
140,5		
ADERENZA - DOPO RIMOZIONE DI ASSORBENTE CONTAMINATO		
SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> [%]	(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) <sub>MEAN</sub> [%]	(SRT <sub>fin</sub> / SRT <sub>iniz</sub> ) <sub>MIN</sub> [%]
85,3	85,65	85
86		

Tabella 5.12 Risultati dei test di assorbimento e di aderenza per il prodotto PLPE 260

Analizzando i risultati ottenuti tramite le prove sperimentali e confrontandoli con quelli reperiti da altri studi sulle polveri assorbenti, si è potuto constatare che il prodotto a base di sepiolite è molto più indicato ad essere utilizzato in caso di grandi sversamenti, ad esempio in seguito al ribaltamento di un autocisterna o allo scoppio di un motore, in quanto presenta valori di assorbimento molto più alti rispetto agli altri prodotti, sia nei confronti dell'acqua che del gasolio.

Dagli studi effettuati si può facilmente comprendere come l'applicazione dei prodotti assorbenti non sia in grado di ripristinare completamente le condizioni originali di aderenza della pavimentazione, in quanto la presenza di gasolio o altri combustibili induce gravi danni a breve e soprattutto a lungo termine sul conglomerato bituminoso, provocando talvolta anche il distacco dei granuli più superficiali e riducendo permanentemente la macro-rugosità della superficie. Tale considerazione si può ritrovare ad esempio nei dati ottenuti per il prodotto "Whitesorb" della Carvel, per cui vengono riportati i valori di aderenza della strada prima della contaminazione da idrocarburi, e dopo l'applicazione del prodotto assorbente: si nota che quest'ultimo è circa pari all'85%, il che implica una perdita di aderenza superficiale, dovuta all'azione solvente del carburante, pari a circa il 15%.

Nonostante i limiti, i prodotti assorbenti restano comunque il modo più economico e veloce per arginare il problema degli sversamenti, quando non è possibile intervenire preventivamente attraverso metodi anti-sversamento.

## 5.6 Bonifica del terreno e delle acque contaminate

Purtroppo, non è sempre possibile intervenire in maniera tempestiva e rimuovere le perdite di carburante dalla sede stradale; persiste quindi il rischio che tali sversamenti penetrino nelle cavità porose presenti in superficie e raggiungano gli strati non legati della pavimentazione. Inoltre, in caso di eventi di forte vento o pioggia, le perdite di carburante rimaste stagnanti in superficie possono anche fuoriuscire dalla pavimentazione e contaminare il territorio circostante.

Vi è quindi un forte interesse nel ricercare soluzioni economiche ed efficaci per bonificare i terreni inquinati, evitando così che il carburante perso possa infiltrarsi al loro interno e causare gravi danni alle proprietà meccaniche o, nel peggiore dei casi, raggiungere le falde sotterranee ed inquinare l'acqua e gli organismi viventi ad essa connessi.

Innanzitutto, è necessario sottolineare che le tecniche di risanamento sono diverse a seconda dell'estensione dello sversamento. Nel caso degli sversamenti accidentali (o contaminazioni puntuali), tali metodologie possono essere suddivise in base alla drasticità con la quale si affronta il problema. Si analizzano in seguito le principali tecniche di risanamento utilizzate.

### 1) *Processi di risanamento*

Essi si pongono l'obiettivo di smaltire definitivamente la contaminazione, distruggendo cioè alla fonte l'inquinante tramite dei processi di rimozione e/o trattamenti fisici, chimico – fisici e biologici. Questi, a loro volta, possono essere classificati in:

- *processi "off-site"*: consistono nell'estrazione, trasporto e trattamento dei materiali in un impianto centralizzato;
- *processi "on-site"*: prevedono l'estrazione dei materiali ed il loro trattamento sul posto;
- *processi "in-situ"*, senza estrazione o movimentazione dei materiali.

### 2) *Misure di sicurezza temporanea*

Per misure di sicurezza si intendono quei speciali trattamenti atti a guadagnare tempo, in attesa di un futuro smaltimento degli agenti contaminanti. Tali misure vengono utilizzate per impedire la propagazione degli inquinanti nel suolo e nelle eventuali falde acquifere presenti, impermeabilizzando ad esempio il sito contaminato. Spesso infatti, a causa della pericolosità dei prodotti sversati e della loro composizione eterogenea, non sono disponibili soluzioni tecnicamente ed economicamente accettabili per il loro smaltimento definitivo.

Ovviamente, l'adozione di queste misure deve essere associata a periodiche operazioni di controllo volte a verificarne l'efficacia, fino a quando non viene trovata una soluzione definitiva di smaltimento. Queste misure possono, a loro volta, essere classificate in:

- *processi di tipo costruttivo*: consistono nell'applicazione di barriere fisiche, che si oppongono alla propagazione del contaminante; sono quindi delle vere e proprie impermeabilizzazioni del suolo e rientrano nel caso dei processi in-situ;
- *processi di tipo idraulico*: intervengono sulle acque sotterranee e/o superficiali che potrebbero essere colpite dagli sversamenti, attraverso operazioni di abbassamento, estrazione e /o trattamento. L'estrazione ed il trattamento delle acque rientrano nel caso dei processi on-site.

Un ulteriore distinzione che si può fare è quella tra gli interventi che agiscono sul “terreno”, ovvero sul suolo o sui corpi idrici contaminati in seguito all'esposizione di inquinanti, e gli interventi di smaltimento dei rifiuti residui, che si hanno in seguito alle operazioni di pulizia del manto stradale e del terreno circostante (come ad esempio i prodotti assorbenti saturi di inquinante).

Analizzando quanto descritto per i processi di risanamento, è possibile classificare i trattamenti sul suolo sulla base dell'estrazione o meno dei materiali contaminati prima dei successivi trattamenti depurativi, definendo così i processi on-site/off-site e i processi in-situ<sup>32</sup>.

### 5.6.1 *Processi on-site/off-site*

In entrambi i casi viene prevista l'estrazione del terreno contaminato ma, mentre nel caso dei processi on-site il trattamento è effettuato in sito con impianti mobili o semi-mobili, nel caso dei processi off-site è consentito il trasporto del terreno estratto ad impianti di trattamento centralizzati.

Quando per motivi tecnici e/o economici il trattamento non può essere effettuato, è possibile rimuovere i materiali inquinati e spostarli in un sito opportunamente munito di barriere fisiche, per assicurare un contenimento sicuro dei materiali nel tempo, o al più in discariche controllate. Questi procedimenti presentano comunque diversi inconvenienti:

- le operazioni di asportazione del terreno presentano ulteriori rischi per gli addetti e per l'ambiente; vi è inoltre un rischio associato alle operazioni di stoccaggio dei materiali scavati, di trasporto ad impianti di trattamento e di ricollocazione nel sito o in discarica;
- non è sempre nota con certezza la capacità dei sistemi fisici di contenimento nel lungo periodo; il problema della contaminazione, in quei casi, sarà sempre presente e sarà necessario trovare un modo alternativo per poterlo risolvere;
- i siti disponibili da destinare a discarica controllata sono davvero pochi, e ci sono forti opposizioni da parte delle comunità locali.

---

<sup>32</sup> G. Beone, A. I. Carbone, M. Zagaroli, La Bonifica di Aree Contaminate, Comitato Nazionale Per La Ricerca E Per Lo Sviluppo Dell'energia Nucleare E Delle Energie Alternative, 1989

Da un punto di vista economico, i processi di trattamento sono senza dubbio preferibili a quelli di ricollocazione, almeno sul lungo periodo: questi ultimi infatti richiedono spesso interventi successivi, associati al mal funzionamento dei sistemi di contenimento.

I sistemi di trattamento del terreno si basano su processi di tipo termico, estrattivo e biologico.

### *1) Trattamenti termici*

Essi servono ad eliminare i contaminanti, attraverso il riscaldamento del terreno. Gli inquinanti passano in fase gassosa e possono quindi essere abbattuti con un incenerimento ad alta temperatura, con un'ossidazione catalitica e/o con lavaggio dei gas.

Questi processi sono particolarmente adatti per inquinanti organici come benzina, gasolio, benzolo, toluolo, naftalina, idrocarburi policiclici aromatici e cianuri.

Il terreno, tritato e setacciato fino ad una granulometria massima di 40 mm, viene preriscaldato ed essiccato mediante una corrente d'aria costituita da gas di scarico depurati. Dopodiché, esso viene riscaldato in tamburi rotanti per mezzo di bruciatori, direttamente o indirettamente, fino ad una temperatura di 550 °C. Una volta depurato, il terreno viene generalmente ricollocato nel luogo da cui era stato estratto. I gas, contenenti le sostanze tossiche, subiscono un post-trattamento di depurazione a 4 stadi, regolabili al di sopra dei 1000 °C.

### *2) Processi di estrazione*

Essi si basano sull'estrazione, con mezzi chimici o fisici, delle sostanze chimiche presenti nel terreno. A tale scopo, si utilizzano opportune soluzioni di lavaggio.

Un tipico processo di estrazione consiste nella triturazione e setacciamento del terreno e nella sua miscelazione con acqua. La frazione leggera della miscela acqua – terreno viene separata da quella pesante attraverso un idro-ciclone. L'acqua di processo viene trattata mediante flocculazione e flottazione. Le scorie vengono concentrate ed incenerite. Il metodo è particolarmente adatto per gli idrocarburi insolubili presenti nel carburante sversato. La potenzialità è di 10 – 15 ton/h.

Esiste poi un altro tipo di impianto usato soprattutto per la decontaminazione di sabbie inquinate da oli, in cui viene fatta circolare dell'acqua riscaldata fino a 90 °C, per ottimizzare la mobilizzazione degli idrocarburi. La sua potenzialità è di circa 20 ton/h, e l'efficacia di decontaminazione delle sabbie raggiunge il 90%.

### *3) Processi biologici*

I processi biologici sono stati sviluppati in alternativa ai processi di incenerimento o di smaltimento del terreno (in-situ) contaminato dallo sversamento di carburante. Consistono nella degradazione biologica di tali contaminanti sul terreno estratto.

Un esempio di processo biologico off-site consiste nel miscelare il terreno con corteccia di pino e disporlo al di sopra di una superficie di materiale impermeabile. Su di essa vengono sistemati dei tubi di aerazione e sopra questi altra corteccia di pino e sementi vari.

La degradazione biologica completa degli idrocarburi richiede un periodo di qualche anno.

### 5.6.2 *Processi in-situ*

Consistono nel trattamento della contaminazione del terreno colpito, così come si trova sul luogo dell'incidente e senza alcuna asportazione. Sono caratterizzati da una ridotta controllabilità della depurazione rispetto ai metodi on-site e off-site, e vengono spesso abbinati a sistemi atti ad impedire la propagazione degli inquinanti all'esterno dell'area interessata. Il loro vantaggio più immediato risiede nel non dover movimentare o asportare il terreno, con notevole risparmio economico rispetto ai metodi on-site e off-site. Inoltre, questa tipologia di procedimento è applicabile anche qualora siano presenti delle costruzioni sul terreno contaminato. Le caratteristiche principali di queste tecniche sono le seguenti:

- non si hanno rischi associati alla movimentazione, trasporto e manipolazione del terreno contaminato dalla presenza di carburante;
- non vi è la necessità di riservare aree destinate al trattamento dei terreni scavati;
- non si presenta il rischio che i materiali aumentino di volume, come accadrebbe invece in seguito alle operazioni di asportazione; di conseguenza, le discariche non necessitano di capacità addizionali per lo smaltimento dei rifiuti;
- non è necessario impegnare nuove aree per la ricollocazione dei materiali.

L'efficienza delle operazioni di decontaminazione in-situ dipende dal tipo di inquinante sversato, dalla profondità della falda e dalla permeabilità del sistema geologico. L'applicabilità di molti processi in-situ è infatti limitata nei casi in cui la zona contaminata si trovi su una formazione permeabile, omogenea e relativamente piccola in estensione, in cui gli idrocarburi sversati possono raggiungere un livello importante di estensione.

Il potenziamento dell'affidabilità delle tecnologie in-situ richiede lo sviluppo di opportuni agenti di trattamento e di tecniche per la distribuzione e miscelazione nella zona sub-superficiale, nonché di mezzi di contenimento per mantenere i materiali risananti e i prodotti di reazione entro la zona di intervento.

Ogni tipologia di trattamento del terreno contaminato tende a modificarne in qualche misura le caratteristiche chimiche e fisiche; è necessario dunque spingere il processo di depurazione solo fino

al raggiungimento di una concentrazione dell'inquinante tale da consentire l'utilizzo del materiale secondo l'uso cui è destinato, minimizzando ogni inutile e dannosa alterazione del materiale stesso. I trattamenti in-situ più comunemente utilizzati sono quelli di tipo biologico, chimico, fisico e termico.

### 1) *Biorisanamento*

Si tratta della degradazione di contaminanti organici biodegradabili a composti inerti, sotto l'azione di ceppi selezionati di batteri che vengono sviluppati sul suolo o aggiunti ad esso. A supporto della crescita batterica, vengono addizionati ossigeno e nutrienti.

Questo genere di trattamento è nella sua interezza quello più semplice e comporta costi relativamente bassi. Il suo limite principale è che può essere applicato soltanto in presenza di sostanze biodegradabili ed in assenza di composti tossici, o al più nel caso di sversamenti che interessano terreni con profondità molto ridotte e con alta conduttività idraulica.

In particolare, è necessario suddividere il processo di biorisanamento in due diverse tipologie:

- *Biostimolazione*: comporta la regolazione di alcuni parametri ambientali, come ad esempio i nutrienti (azoto, fosforo e potassio), aumentando la solubilità degli agenti contaminanti con l'aggiunta di biosurfattanti o biopolimeri ed incrementando il numero di elettroni accettori con l'aggiunta di ossigeno. Permette perfino di controllare la temperatura e l'umidità (ad esempio il processo di degradazione ex-situ) al fine di fornire le condizioni ottimali per il deterioramento dei microrganismi. L'uso della biostimolazione con nutrienti nel terreno deve essere fatto in modo controllato, in quanto essi sono in grado di alterare i carichi superficiali delle particelle del terreno, riducendone l'interazione con il contaminante e producendo un maggior quantitativo di contaminante all'interno della sua fase libera; di conseguenza, potrebbe risultare più facile il percolamento del liquido nel terreno, soprattutto negli eventi di pioggia;
- *Bioaugmentazione*: è il miglioramento delle prestazioni del terreno grazie all'intervento di micro-popolazioni di organismi contenenti microbi geneticamente modificati, ovvero ceppi selezionati che aumentano il tasso di degradazione del contaminante presente nel suolo. In altre parole, si tratta di organismi non presenti naturalmente nel terreno, nei sedimenti o nelle acque sotterranee, ma che vengono aggiunti a quelli esistenti in sito per accelerare la degradazione degli idrocarburi. Questi microrganismi vengono scelti in funzione della loro capacità fisiologica e metabolica di degradare il contaminante.

## 2) *Stripping con aria*

Consiste nell'iniettare nel terreno dell'aria forzata attraverso pozzi di iniezione, recuperando poi l'aria contaminata dai pozzi di estrazione. Essa può essere trattata o immessa nell'atmosfera, a seconda del livello di contaminazione che ha raggiunto.

La sua applicabilità è limitata alla contaminazione dei terreni sciolti e sabbiosi, dotati di conduttività idraulica relativamente alta per la presenza di composti volatili.

Tale trattamento richiede una buona conoscenza delle caratteristiche del sottosuolo per poter progettare un opportuno sistema di pozzi, ma in compenso si tratta di un sistema semplice, economico e poco rischioso.

## 3) *Estrazione di vapori*

Esso si basa sull'applicazione del vuoto al terreno sub-superficiale, per volatilizzare e rimuovere i contaminanti. Si può applicare il vuoto attraverso dei pozzi verticali od orizzontali. L'aria estratta può richiedere dei trattamenti prima di essere immessa nell'atmosfera. Hanno delle limitazioni molto simili a quelle esplicitate per il caso dello stripping con aria.

## 4) *Processi di lavaggio*

È possibile rimuovere le sostanze contaminanti dal suolo attraverso l'utilizzo di appropriate soluzioni di lavaggio (estraenti e/o eluenti), distribuite all'interno del terreno per gravità o tramite dei sistemi forzati. Tali processi possono essere applicati con successo solo nel caso di sversamenti che coinvolgono un solo tipo di contaminante, in quanto gli agenti lavanti usati hanno caratteristiche molto specifiche. Questo tipo di trattamento presenta vari inconvenienti:

- necessita di trattare grandi volumi di soluzioni;
- possiede basse velocità di azione;
- necessita di conoscere bene le caratteristiche sub-superficiali del sito colpito.

## 5) *Vetrificazione*

Questa tecnologia rientra all'interno dei trattamenti termici, insieme a incenerimento e pirolisi, e permette di distruggere i composti organici convertendoli in materiali inerti. Il processo consiste nel far passare una corrente elettrica attraverso due elettrodi disposti nel suolo: il suolo e i contaminanti in esso presenti vengono convertiti in una forma vetrosa stabile. I gas emessi vengono captati e trattati, o al più immessi direttamente nell'atmosfera.

### 5.6.3 Studio della penetrazione di carburante nel terreno

Laddove sia possibile intraprendere le appropriate azioni di emergenza dopo lo sversamento, si potranno ridurre i danni potenziali e i costi di bonifica necessari. In molti casi, vi è una sorta di “finestra di opportunità” entro cui un’azione tempestiva ed efficace è in grado di minimizzare la contaminazione del suolo ed evitare quella delle acque sotterranee. L’estensione di questa finestra di opportunità dopo lo sversamento è veramente corta, quindi è probabile che il team di emergenza conosca solo le informazioni strettamente necessarie sul luogo dell’incidente e sullo scenario di sversamento. La stima del tempo approssimativo in cui il combustibile raggiungerà l’acqua è perciò di vitale importanza per la procedura di risposta, in quanto serve per capire in che modo agire per contrastare la propagazione.

Sono disponibili numerosi modelli per la distribuzione di contaminanti nel terreno, tuttavia essi richiedono in genere l’accesso a moltissimi dati e sono così complessi da non funzionare bene nelle situazioni in cui vi è una scarsa disponibilità di informazioni. Esistono anche alcuni modelli sviluppati per i servizi di salvataggio e che si focalizzano sugli sversamenti accidentali di grandi dimensioni sul terreno. Ad esempio, i servizi di soccorso svedesi svilupparono nel 2003 degli strumenti basilari per la valutazione degli sversamenti di prodotti chimici (come i combustili). Questi progetti, insieme ad altri lavori più recenti sull’evaporazione dell’olio (Fingas, 2004)<sup>33</sup> e sulla predizione dello spandimento del contaminante sversato nel terreno (Grimaz, 2007)<sup>34</sup>, hanno permesso di definire un metodo semplificato per predire l’evoluzione della penetrazione del liquido nel terreno, dal momento in cui la perdita ha raggiunto lo strato superficiale del suolo. In particolare, il modello proposto da Grimaz è adottabile per calcolare la massima profondità di penetrazione, sia nel periodo immediatamente seguente allo sversamento che nelle ore seguenti. È necessario prendere in considerazione lo spandimento dell’inquinante sulla superficie del terreno, l’evaporazione superficiale e il meccanismo di infiltrazione del carburante percolante. Questo metodo potrebbe essere usato come uno strumento di supporto decisionale dai servizi di emergenza, aiutandoli a determinare la procedura di risposta più appropriata.

Il modello assume che il terreno sia omogeneo e abbia caratteristiche idrogeologiche isotrope e richiede, come dato di input, di conoscere la profondità delle acque sotterranee nel sito d’interesse. Quando le perdite di carburante raggiungono la superficie permeabile del terreno, innescano tre processi fondamentali che controllano l’estensione dello sversamento e i conseguenti impatti ambientali. Questi processi sono: flusso superficiale, infiltrazione ed evaporazione.

---

<sup>33</sup> M. Fingas, B. Fieldhouse, Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling, Journal of Hazardous Materials, 2004

<sup>34</sup> S. Grimaz, S. Allen, J.R. Stewart, G. Dolcetti, Fast prediction of the evolution of oil penetration into the soil immediately after an accidental spillage for rapid-response purposes, Chemical engineering transactions, 2007

### 1) *Flusso superficiale*

L'estensione dell'area stagnante è un parametro molto importante per la valutazione della profondità di penetrazione. L'area stagnante in superficie può essere talvolta misurata direttamente in sito, dopo l'incidente.

Per predire l'estensione dello spandimento, Grimaz propose delle formule semplificative derivate dalla teoria della gravità. In particolare, si definiscono due diversi casi:

- flusso costante di carburante in un tempo finito:

$$A_{pool} \cong 1.7715 \frac{qv_{oil}}{gk_i k_r}$$

- rottura di container o serbatoi, che rilasciano grandi quantità di carburante istantaneamente:

$$A_{pool} \cong 2.3782 \frac{Q^{4/5}}{(k_i k_r)^{1/5}}$$

dove:

- $A_{pool}$  è l'area stagnante di carburante in superficie [ $m^2$ ];
- $q$  è la portata del carburante sversato [ $m^3 s^{-1}$ ];
- $Q$  è la quantità totale di carburante sversato [ $m^3$ ];
- $v_{oil}$  è la viscosità cinematica del carburante [ $m^2 s^{-1}$ ];
- $g$  è l'accelerazione di gravità [ $ms^{-2}$ ];
- $k_i$  è la permeabilità intrinseca del carburante [ $m^2$ ];
- $k_r$  è la permeabilità relativa del carburante, e dipende dai gradi di saturazione d'acqua del contaminante sversato [-].

### 2) *Evaporazione*

Un altro processo operativo dello sversamento di carburanti riguarda l'evaporazione. Sia la composizione chimica dell'olio che le condizioni ambientali controllano l'evaporazione del combustibile. In un recente studio, Fingas<sup>35</sup> dimostrò che l'evaporazione di olio non è strettamente regolato dallo strato limite dell'aria; ciò significa che è sufficiente un'equazione semplificata dell'evaporazione per descriverne il processo. Stimare la velocità di evaporazione non richiede di considerare la velocità del vento, il livello di turbolenza, l'area superficiale, lo spessore o le dimensioni in scala; gli unici fattori importanti per l'evaporazione sono il tempo e la temperatura. Il

<sup>35</sup> M. Fingas, B. Fieldhouse, Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling, Journal of Hazardous Materials, 2004



modello si basa sull'accettazione di alcune assunzioni per il breve periodo, immediatamente successivo allo sversamento:

- a) l'evaporazione avviene solo nella zona stagnante in superficie, fino a quando il carburante non si infiltra nel sottosuolo;
- b) la viscosità e la densità del carburante rimangono costanti nel periodo di interesse;
- c) i processi avvevivi sono dominanti nell'infiltrazione;
- d) è adottabile la legge di Darcy per definire la velocità di penetrazione nel terreno.

Per stimare il volume evaporato in superficie, è necessario definire il tempo di evaporazione ( $t_{ep}$ ) del contaminante sversato. Nel caso di un mezzo permeabile come l'argilla, esso può essere considerato pari al tempo di completa infiltrazione dell'olio nel mezzo poroso:

$$t_{ep} = \frac{h_{tp}}{v_{p,s}} = \frac{V_{spill}}{A_{pool}} \frac{\vartheta_e}{k_r K} \frac{v_{oil}}{u_w}$$

dove:

- $t_{ep}$  è la durata stimata per l'evaporazione dello sversamento superficiale [s];
- $h_{tp}$  è la profondità dello stagno in superficie [m];
- $v_{p,s}$  è la velocità di penetrazione del carburante nel terreno, in condizioni sature [ $\text{ms}^{-1}$ ];
- $V_{spill}$  è il volume di carburante sversato [ $\text{m}^3$ ];
- $K$  è la conduttività idraulica [ $\text{ms}^{-1}$ ];
- $\vartheta_e$  è la porosità del terreno [-];
- $v_w$  è la viscosità cinematica dell'acqua [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ].

Quindi, per valutare la percentuale di carburante evaporato dalla pozza nel tempo ( $t_{ep}$ ), Fingas propose la seguente equazione, nel caso del gasolio:

$$\%E = [0.0254 (\%D_{180}) + 0.01 (T - 15)] \sqrt{t_{ep}}$$

dove:

- $\%E$  è la percentuale in peso di carburante evaporato;
- $\%D_{180}$  è la percentuale di combustibile distillato a  $180^\circ\text{C}$ ;
- $T$  è la temperatura ambientale [ $^\circ\text{C}$ ];
- $t_{ep}$  è il tempo di evaporazione [min].

Se è lecito assumere che la densità del fluido rimanga costante durante il periodo immediatamente successivo allo sversamento, il volume evaporato può essere stimato usando la seguente equazione:

$$V_E = \%E_{oil,t_{ep}} \cdot V_{spill}$$

dove:

- $V_E$  è il volume di carburante evaporato [ $m^3$ ];
- $\%E_{oil,t_{ep}}$  è la percentuale in peso di carburante evaporato;
- $t_{ep}$  è il tempo di evaporazione [min];
- $V_{spill}$  è il volume di carburante sversato [ $m^3$ ].

### 3) Infiltrazione

L'infiltrazione è un meccanismo importante, attraverso il quale gli idrocarburi inquinano le acque sotterranee. La maggior parte dei carburanti si comporta come dei liquidi in fase non acquosa, e la loro migrazione verso zone acquifere è influenzata dall'interazione di tre fluidi non miscibili: aria, acqua e olio. Le equazioni per l'infiltrazione dell'olio sono non lineari e descrivono il flusso di acqua e aria. L'inquinante non solo tende a diffondersi sopra la superficie del terreno e ad evaporare, ma penetra anche nel sottosuolo (a meno che il terreno non sia impermeabile). Questa penetrazione viene contrastata quando persistono le seguenti condizioni:

- la soglia di saturazione residua non viene raggiunta;
- il liquido raggiunge uno strato impermeabile di terreno, lungo il suo tragitto;
- viene raggiunta una falda freatica.

La saturazione residua può essere definita come la saturazione minima che il fluido deve raggiungere per potersi muovere in un mezzo poroso (o in alternativa la soglia sotto la quale non è più in grado di muoversi). Si tratta di un parametro adimensionale e può essere espresso in termini di capacità di ritenzione ( $R$ ). La massima profondità di penetrazione del carburante in una zona insatura o in presenza di falda può essere espressa usando la seguente espressione:

$$D_{MP} = \frac{V_{spill} - V_E}{A_{pool} R \zeta}$$

dove:

- $D_{MP}$  è la massima profondità di penetrazione in una zona insatura [m];
- $R$  è la capacità di ritenzione [-], definita in Tabella 5.13;
- $\zeta$  è un parametro che dipende dalla viscosità del fluido [-], definito in Tabella 5.14.



Soil typology	Retention capacity – R (m <sup>3</sup> <sub>NAPL</sub> m <sup>-3</sup> <sub>soil</sub> )
Stone - Coarse gravel	5 x 10 <sup>-3</sup>
Gravel - Coarse sand	8 x 10 <sup>-3</sup>
Coarse sand - Medium sand	15 x 10 <sup>-3</sup>
Medium sand - Fine sand	25 x 10 <sup>-3</sup>
Fine sand - Silt	40 x 10 <sup>-3</sup>

Tabella 5.13 Coefficiente di capacità di ritenzione R per diversi tipi di terreno

Fluid	ξ parameter
Low viscosity (e.g. gasoline, petrol)	0.5
Medium viscosity (e.g. kerosene, gasoil, paraffin and diesel)	1.0
High viscosity (e.g. light fuel oils)	2.0

Tabella 5.14 Parametro ξ per diversi tipi di fluidi

Se  $D_{MP}$  è maggiore della profondità della falda freatica (più precisamente la profondità della frangia capillare  $D_{CF}$ , ovvero la differenza tra la profondità dello specchio d'acqua sotterranea  $D_{GW}$  e l'altezza di capillarità  $H_{CR}$ ), allora l'acqua sotterranea può diventare contaminata. Può tornare utile stimare la quantità di tempo compreso tra l'istante di sversamento e la penetrazione del liquido nello strato di acqua. Questa valutazione permette di stabilire una “finestra di opportunità”, per agire preventivamente e impedire la contaminazione dell'acqua. Tale parametro può essere stimato sfruttando l'equazione per la velocità di penetrazione di Darcy, considerando una sezione ridotta nella quale avviene il flusso, a causa dell'effetto di ritenzione.

$$t_{AT} = \frac{D_{TG}}{v_{p,un}} = \frac{D_{TG}}{\frac{k_r K}{\vartheta_e - R} \frac{v_w}{v_{oil}}}$$

dove:

- $t_{AT}$  è il tempo di arrivo del carburante al livello interessato [s];
- $D_{TG}$  è la profondità del livello interessato [m];
- $v_{p,un}$  è la velocità di penetrazione del carburante nella zona insatura [ms<sup>-1</sup>].

Se  $D_{MP} < D_{CF}$ , allora il combustibile non raggiunge la frangia capillare. In questo caso, l'inquinamento dell'acqua avviene solo indirettamente per scioglimento delle componenti solubili del carburante negli strati di terreno contaminato, quando l'acqua permea attraverso la zona inquinata superiore e scende di conseguenza verso la falda freatica. Il calcolo della “finestra di opportunità” dovrà allora tenere conto della velocità dell'acqua e di un fattore di ritardo.

La semplicità del modello presentato suggerisce il potenziale per incorporare i calcoli con un software GIS e fornire uno strumento utile per la pianificazione delle emergenze.

❖ *Applicazione del metodo semplificato ad un caso reale*

Nell'estate del 2004 nello stato dell'Idaho (Stati Uniti), si ribaltò un'autocisterna e un'ingente quantità di cherosene si sversò nel suolo vicino alla carreggiata in cui avvenne l'incidente. Questo scenario fu studiato con il metodo semplificato visto prima, riscontrando un'area di suolo contaminato di circa 150 m<sup>2</sup>. Si riportano di seguito i dati relativi al caso in esame:

- terreno pianeggiante e sabbioso, con porosità  $\vartheta_e = 0.3$  e permeabilità  $k_i = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ;
- durata dello sversamento: 123 s;
- portata media:  $q = 61.54 \text{ l/s}$ ;
- totale litri sversati:  $Q = 7570 \text{ l}$ ;
- viscosità del cherosene:  $\nu_{oil} = 2.05 \text{ cP}$ ;
- densità del cherosene:  $\rho_{oil} = 0.84 \text{ kg/l}$ ;
- conduttività del liquido saturo nella sabbia:  $K \cong 0.004 \text{ cm/s}$ ;
- percentuale di carburante distillato a 180°C:  $\%D_{180} \cong 15 \%$ .

La profondità delle acque sotterranee ( $D_{TG}$ ) era circa pari a 40 cm. Si confrontarono quindi i risultati relativi a diverse temperature e condizioni di saturazione dell'acqua nel terreno al momento dell'incidente, come mostrato in Figura 5.13.

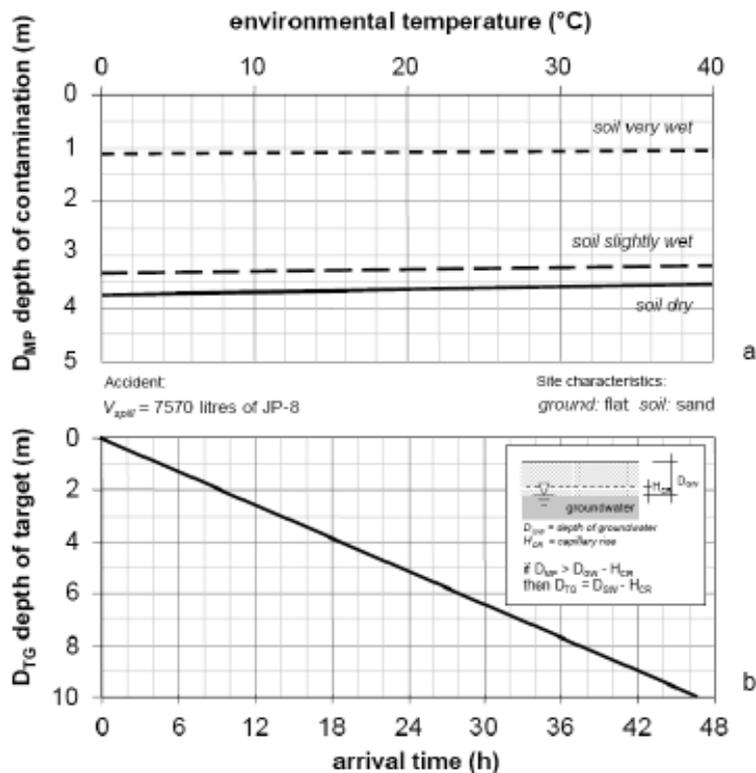


Figura 5.13 (a) Massima profondità della penetrazione di carburante nel terreno per diversi scenari; (b) Tempo di arrivo alla profondità interessata

Considerando una profondità pari a 2.60 m, la “finestra di opportunità” necessaria ai Servizi di Emergenza per agire in modo preventivo ed evitare la contaminazione della falda era appena superiore a 12 ore.

Nel caso del terreno completamente saturo di acqua (ad esempio dopo una pioggia intensa), l’area di spandimento superficiale era più estesa e la profondità di contaminazione più piccola, rimanendo al di sopra della frangia capillare. In questo caso, sarebbe potuta avvenire la contaminazione della falda a causa dello scioglimento delle componenti solubili e sarebbe stato necessario considerare un fattore di ritardo  $R_{dp}$  (tipicamente assunto pari a 1.5 nel caso del benzene). Il tempo di arrivo dell’acqua infiltrante alla profondità interessata era in questo caso pari a circa 9 ore.

Perciò, considerando il fattore di ritardo e assumendo che l’infiltrazione dell’acqua continuasse durante tutto quel lasso di tempo, la finestra di opportunità venne estesa a circa 13 ore e 40 minuti dall’inizio del processo di infiltrazione.

## 6. Sistemi innovativi

Esistono molte tecniche tradizionalmente utilizzate per la pulizia e il ripristino delle condizioni antecedenti allo sversamento, tuttavia molte di esse richiedono lunghi tempi di applicazione, nonché costi di materiali e manodopera molto elevati. Il biorisanamento del terreno contaminato dagli idrocarburi, ad esempio, permette generalmente di ottenere buoni risultati, ma richiede dei tempi operativi davvero molto lunghi; per questa ragione non è il metodo più adatto per le situazioni di emergenza o per il trattamento di grandi quantità di terreno in brevi lassi di tempo.

I trattamenti di ossidazione chimica invece permettono di ottenere un alto grado di bonifica, ma necessitano l'utilizzo di una vasta quantità di prodotti chimici, che rendono questa tecnologia altamente costosa. Tra i trattamenti termici dei terreni colpiti dagli idrocarburi, l'iniezione di vapore e il riscaldamento a microonde sono sicuramente quelli più ideali, qualora siano presenti anche ingenti quantità di acqua, però richiedono un eccessivo uso di acqua ed energia.

Negli ultimi anni si sono perciò studiati diversi metodi innovativi, economici ed a basso impatto ambientale, in grado di trattare efficacemente e in modo rapido qualsiasi genere di contaminazione di carburante sulla superficie della pavimentazione e del suolo, negli strati sotterranei del terreno o nelle acque profonde.

Si riportano in seguito alcuni di questi sistemi di rimedio alternativi.

### 6.1 Metodo CLEANSOIL

Una valida alternativa alle classiche tecnologie in-situ per la bonifica del terreno (biorisanamento, utilizzo di prodotti assorbenti, ecc.) è rappresentata dal metodo CLEANSOIL, ovvero una tecnologia innovativa di rimedio del suolo contaminato da sostanze pericolose come il diesel o il cherosene. Tra i vantaggi offerti da questo metodo, vi è la possibilità di usarlo anche al di sotto dell'infrastruttura colpita, dove non è possibile applicare altri sistemi di ripristino.

L'idea di questo metodo è di porre dei tubi perforati di plastica sotto la struttura (edifici, ponti, parcheggi, oleodotti, ferrovie, strade, aeroporti, ecc.), effettuando una perforazione orizzontale. I tubi vengono poi riempiti con dei recipienti contenenti speciali prodotti assorbenti, selezionati a seconda del tipo di contaminazione. Una volta che i contenitori hanno sfruttato tutte quante le loro risorse, vengono svuotati e riempiti con nuovi pacchi di materiale assorbente.

Viene rappresentato in Figura 6.1 uno schema pratico dell'uso del metodo CLEANSOIL.

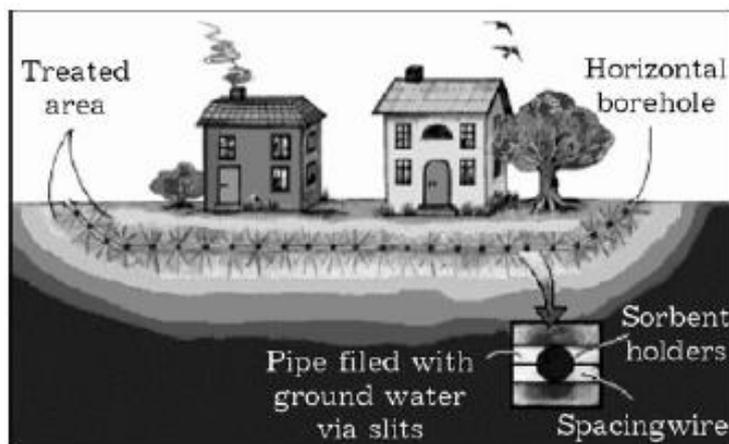


Figura 6.1 Schema pratico di applicazione del metodo CLEAN SOIL

Si suppone che questa tecnologia sia in grado di provvedere al risanamento del suolo contaminato posto al di sotto dei tubi e di proteggere nel lungo termine l'acqua sotterranea dall'inquinamento.

La realizzazione di questo metodo richiede un costo davvero contenuto per la trivellazione del terreno, l'acquisto e l'utilizzo dei prodotti assorbenti. Il profitto risiede quindi nella scelta del prodotto assorbente più economico in base alla tipologia di liquido sversato, e nel fatto che l'infrastruttura possa essere utilizzata a lungo termine senza incorrere in fessurazioni, perdite di aderenza o altri problemi di integrità associate all'azione solvente del carburante.

Viene di seguito riportato uno studio effettuato dalla Yuzhno-Sibirskiy Federal University<sup>36</sup> nel 2010 sui possibili campi di applicazioni della tecnologia CLEAN SOIL, per la bonifica del suolo dalla contaminazione dell'olio. In particolare, essi analizzarono un terreno che nel 2002 fu colpito da un esteso sversamento di combustibile, provocato da un incidente della base petrolifera presente in zona.

Tale perdita venne trattata spargendo della sabbia sulla superficie contaminata; tuttavia, nei tre anni successivi all'applicazione del materiale assorbente, si registrò un degrado nella crescita di vegetazione superficiale a causa della scarsa aerazione del sottosuolo.

Nel presente studio, si cerca quindi di investigare le differenze che ci sarebbero state nel sito di interesse, se al posto della sabbia si fosse utilizzato il metodo CLEAN SOIL.

<sup>36</sup> Y.V. Korzhov, E.D. Lapshina, D.I. Khoroshev, A.V. Zakharchenko, M.G. Kul'kov, D.M. Yarokv, CLEAN SOIL as a Perspective Method of Remediation of Oil-Contaminated Soils under Existing Infrastructure, Yuzhno-Sibirskiy Federal University, 2010

❖ *Test di assorbimento*

Vennero innanzitutto valutate le proprietà assorbenti dei prodotti scelti per l'analisi (torba, corteccia di pino, fibre di polipropilene "Irvelen") attraverso la loro capacità di assorbire gli idrocarburi petroliferi. Per fare ciò, si depositarono rispettivamente 0.5, 1.0, 1.5 e 2.0 grammi di materiale in 4 boccette di 100 ml ciascuna, e si aggiunse ad ognuna di esse 75 ml di una soluzione composta da idrocarburi e acqua. I risultati di questo test di assorbimento sono mostrati in Figura 6.2:

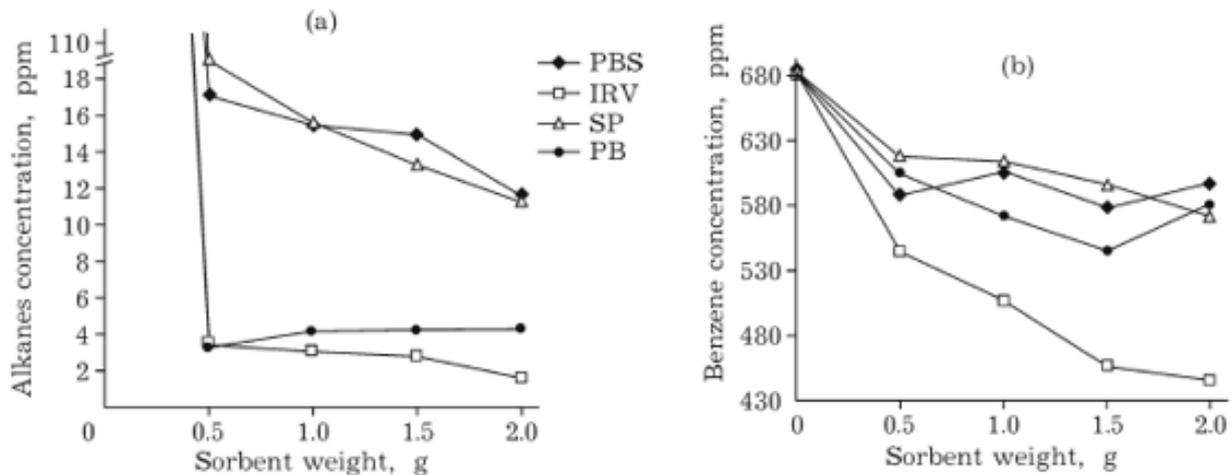


Figura 6.2 Concentrazione di acqua dopo l'interazione con i vari prodotti assorbenti: (a) idrocarburi saturati, (b) benzene

❖ *Test delle colonne di terreno*

Prima di applicare in situ i campioni che, secondo i risultati del test di assorbimento, mostrarono le maggiori capacità assorbenti, venne svolta un'ulteriore prova di laboratorio su colonne di terreno che simulavano le condizioni naturali per l'utilizzo dei prodotti assorbenti.

Vennero campionate dalla zona d'esame delle colonne di terreno contaminato con l'olio, posizionate poi all'interno di tubi di plastica con un diametro nominale di 100 mm e un'altezza di 700 mm. I campioni vennero selezionati scavando nel terreno ed immergendo i tubi di plastica in posizione verticale, al livello necessario.

Per condurre l'esperimento, vennero utilizzate tre colonne di terreno, prese dallo stesso sito.

Nella parte inferiore delle colonne, ad una distanza di circa 100 mm dai bordi, vennero effettuate delle perforazioni e inseriti dei tubi di plastica forati con diametro nominale di 22 mm, come mostrato in Figura 6.3.



Figura 6.3 Esperimento delle colonne di terra

I tubi perforati di due colonne vennero riempiti con i due migliori prodotti assorbenti risultanti dal test di assorbimento (“Irvelen” e corteccia di pino), dentro capsule di garza. La terza colonna venne utilizzata come campione di controllo, all’interno della quale non fu posizionato alcun prodotto assorbente. Tutti i tubi perforati vennero poi sigillati con dei tappi, da entrambi i lembi. Si aggiunse dell’acqua distillata alle colonne per due volte alla settimana, al fine di simulare l’effetto della pioggia, e dopo ogni aggiunta si provvide a raccogliere l’acqua spillata fuori dalle colonne e ad estrarre da essa gli idrocarburi assorbiti.

Gli esperimenti mostrarono che l’assorbimento delle sostanze combustibili da parte dei prodotti assorbenti nell’acqua non era un processo eterogeneo. Nel tempo infatti, gli idrocarburi venivano assorbiti attivamente dagli assorbenti, essendo i contaminanti lavati via man mano dagli assorbenti saturi. La quantità di inquinanti lavati via dalla colonna di controllo era veramente alta, circa pari a 1.2 – 1.6 volte rispetto ai valori pervenuti dalle colonne con i prodotti assorbenti.

Per incrementare l’efficacia della bonifica del terreno, fu necessario determinare in modo accurato i volumi di contaminante accumulati nei prodotti assorbenti e stabilire il tempo che passava prima di dover rimpiazzare gli assorbenti nei tubi.

Il test condotto evidenziò che la corteccia di pino e le fibre polimeriche mostravano proprietà di assorbimento simili ed altrettanto valide per l’utilizzo in situ.

Inoltre, il metodo CLEANSOIL offre anche la possibilità di effettuare una sorta di biorisanamento del suolo, inserendo all’interno dei prodotti assorbenti nel tubo di plastica dei batteri speciali, in grado di degradare gli idrocarburi presenti nel carburante sversato.

#### ❖ *Test di monitoraggio in-situ*

Dopo aver condotto i precedenti esperimenti di laboratorio, gli studiosi procedettero all’applicazione del metodo CLEANSOIL nel sito preso in esame. In Figura 6.4 viene riportato il profilo dell’area di prova.

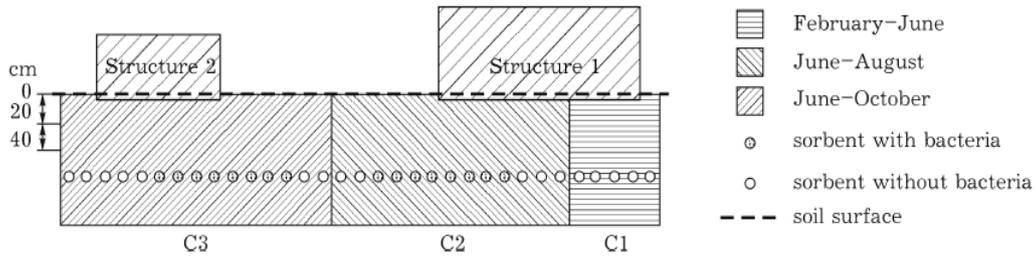


Figura 6.4 Profilo verticale dell'area di prova

La perforazione e la sistemazione dei tubi di plastica perforati venne completata nel novembre 2006, ad una profondità di 45 – 50 cm. Come si vede dalla figura, l'area venne divisa in tre zone di prova (C1, C2 e C3) monitorate in tempi diversi e protette sia con l'uso del solo assorbente che con l'aggiunta di batteri specifici per la degradazione degli idrocarburi. I campionamenti vennero effettuati manualmente ad una profondità di circa 20 – 40 cm, e ogni tipologia di campione venne prelevato in 6 punti diversi della zona; dopodiché, essi vennero portati in laboratorio e lasciati asciugare all'aria. Su ogni provino vennero svolte due tipologie di analisi:

- determinazione gravimetrica degli idrocarburi del petrolio;
- determinazione gravimetrica della totalità di sostanze organiche, inclusi gli idrocarburi, le resine e i bituminoidi vegetali naturali.

Venne inoltre svolta un'analisi cromatografica dei campioni di terreno per valutare chiaramente la variazione della composizione degli idrocarburi, in seguito all'azione combinata del prodotto assorbente e dei microrganismi.

In Figura 6.5 e Figura 6.6 sono riportati i risultati dello studio sulla variazione della concentrazione di idrocarburi e sulla totalità delle sostanze organiche presenti nel suolo, usando il metodo CLEANSOIL.

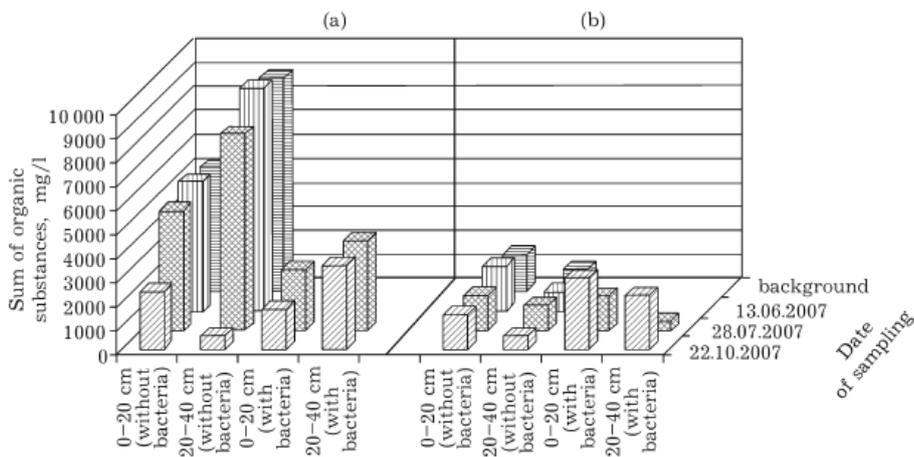


Figura 6.5 Monitoraggio della concentrazione del contaminante con metodo gravimetrico sotto la struttura (a) e in spazio aperto (b)

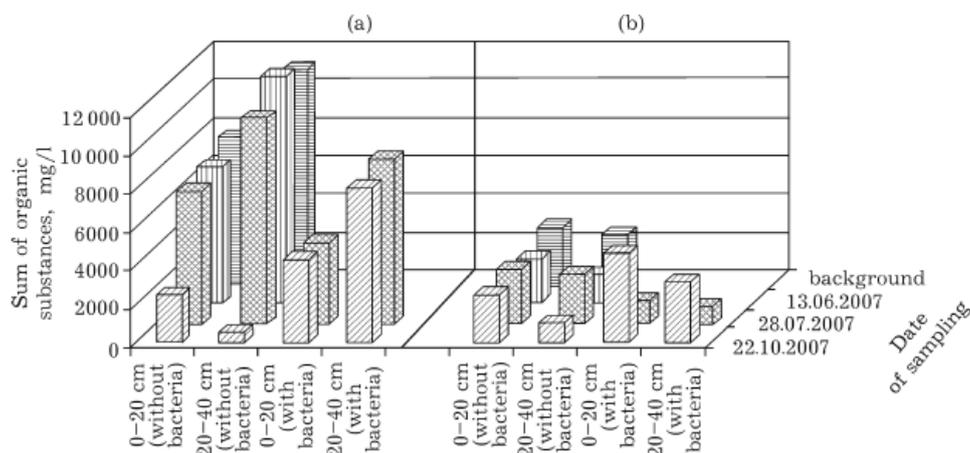


Figura 6.6 Somma dei contaminanti nel terreno sotto la struttura (a) e in spazio aperto (b) valutata con metodo gravimetrico

La caratteristica principale di questi istogrammi è l'estrema eterogeneità della contaminazione. I prodotti petroliferi vengono infatti rilasciati nel terreno localmente, e l'inquinamento risultante è puntuale o lineare. Tali punti sono difficili da individuare, specialmente nelle stagioni di pioggia. I campioni di terreno presi da questi punti contengono quasi sempre una concentrazione maggiorata di inquinanti e, sfortunatamente, non possono essere presi in considerazione per il confronto con le altre aree. Per questa ragione, sui diagrammi ci sono dei dati di concentrazione molto più alta rispetto al valore medio, ad esempio nel caso dei campioni superficiali e sotterranei con la presenza di microrganismi nello spazio aperto, nell'ottobre 2007.

I risultati dell'analisi cromatografica rivelarono invece che l'aggiunta dei batteri comportava una drastica riduzione della condivisione di molecole ad alto contenuto di alcali all'interno degli idrocarburi del suolo, e ad un corrispondente incremento della concentrazione di alcani a basso peso molecolare. Senza dubbio quindi, i batteri utilizzati hanno il potere di distruggere gli alcani ad alto peso molecolare e ridurre l'azione inquinante degli idrocarburi.

Dai risultati degli esperimenti condotti dai ricercatori della Yugra State University, si possono dedurre alcune caratteristiche fondamentali del metodo CLEANSOIL:

- è in grado di abbassare il livello di inquinamento del combustibile, permettendo al terreno di auto-rigenerarsi;
- abbassa il livello di contaminazione, soprattutto nei mesi estivi;
- quando vengono aggiunti i batteri per la degradazione degli idrocarburi, aumenta l'efficacia del trattamento e diminuisce il livello di inquinamento in tutti i livelli d'acqua;
- l'impatto provocato dai batteri porta ad una combinata rimozione delle molecole delle sostanze inquinanti e alla formazione di molecole più mobili, che possono essere estratte facilmente dai prodotti assorbenti o vaporizzate dalla superficie del suolo.

## 6.2 Assorbenti a base di grafite termicamente espansa

Quando si deve trattare un terreno contaminato da uno sversamento, il processo più rapido ed efficace è sicuramente quello offerto dai prodotti assorbenti. Si intende analizzare in particolare una nuova tipologia di prodotto assorbente a base di grafite termicamente espansa (TEG), un nanomateriale principalmente usato per trattare l'acqua contaminata dal petrolio, che tuttavia può anche essere efficacemente applicata per bonificare terreni inquinati dai combustibili veicolari. In particolar modo, i ricercatori Caniani e Greco<sup>37</sup> effettuarono uno studio di laboratorio nel 2018, per valutare la capacità assorbente del TEG su diversi tipi di terreno.

### ❖ *Materiali e Metodi*

La grafite termicamente espansa è un prodotto assorbente per idrocarburi, caratterizzato da una superficie specifica e una capacità di assorbimento davvero molto elevate. L'intercalazione chimica della grafite naturale, seguita dall'espansione termica del plasma ad alta temperatura, rappresenta la base del processo di produzione e di separazione dei singoli fogli di grafite.

Questo trattamento implica un'espansione di volume della grafite fino a 300 unità, contro un valore medio di circa 200 unità ottenibile usando i metodi standard.

La promettente applicazione del TEG deriva dalle sue particolari proprietà strutturali, ovvero:

- diametro compreso tra 60 e 300  $\mu\text{m}$ ;
- resistenza meccanica di circa 1 TPa;
- conduttività elettrica di circa 5000  $\text{WmK}^{-1}$ ;
- densità apparente compresa tra 2.3 e 9  $\text{gL}^{-1}$ .

Esso è inoltre un materiale idrofobico, caratteristica che torna molto utile per rimuovere gli idrocarburi dall'acqua contaminata, estraendo soltanto le particelle di contaminanti. Per via della sua elevata area superficiale specifica ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), sono sufficienti piccole quantità di TEG per assorbire un grande volume di combustibile, riducendo drasticamente l'inquinamento del suolo con costi sostenibili e grande efficienza.

La resistenza meccanica del TEG è circa 200 volte superiore a quella dell'acciaio, la sua flessibilità è comparabile a quella della gomma, la sua conduttività termica è doppia rispetto a quella del diamante e la sua conduttività elettrica è maggiore di qualunque altro materiale.

---

<sup>37</sup> D. Caniani, S. Calace, G. Mazzone, M. Caivano, I.M. Mancini, M. Greco, S. Masi, Removal of Hydrocarbons from Contaminated Soils by Using a Thermally Expanded Graphite Sorbent, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018

In questo studio, vennero scelte tre diverse dimensioni dei grani per i campioni di terreno: sabbia di mare (0.125 – 0.250 mm), sabbia silicea (1 – 3 mm) e ghiaia (2 – 4 mm), usati per simulare una contaminazione verosimile durante i test di laboratorio.

I campioni di terreno avevano una massa di 100 g, furono essiccati in forno a 75 °C fino ad ottenere un peso costante e in seguito contaminati con un olio lubrificante in tre diverse concentrazioni (50000, 25000 e 12500 mg kg<sup>-1</sup>).

Dopodiché, i campioni vennero miscelati per 2 minuti, finché non risultarono omogeneamente contaminati; infine, vennero lasciati riposare per 30 minuti, così da assicurare l'assorbimento dell'olio. Il dosaggio di TEG utilizzato per condurre il test di assorbimento venne espresso in termini di TEG/inquinante, pari rispettivamente a 1/10, 1/20 e 1/40 per i tre campioni contaminati. La grafite venne aggiunta alla miscela e mescolata per 2 minuti, permettendo il contatto tra essa e la matrice contaminata. In seguito, i campioni di terreno vennero lavati con 500 ml di acqua, considerando i tempi di contatto nell'acqua in funzione del rapporto TEG/inquinante:

- $t = 2 \text{ min} \rightarrow \text{TEG/inquinante} = 1/10$ ;
- $t = 10 \text{ min} \rightarrow \text{TEG/inquinante} = 1/20$ ;
- $t = 15 \text{ min} \rightarrow \text{TEG/inquinante} = 1/40$ .

Il TEG esausto venne quindi rimosso dal terreno con un metodo gravimetrico, esplicitando le differenze di densità tra le miscele di TEG con sabbia e olio. Infine, venne condotto un processo di filtrazione per separare il TEG esausto dall'acqua di lavaggio, per mezzo di un filtro in panno. La capacità di assorbimento del TEG ( $q$ ) venne valutata come rapporto tra la massa di contaminante assorbito e la massa di materiale assorbente:

$$q = \frac{m(C_0 - C_e)}{M}$$

dove:

- $m$  rappresenta la massa di terreno usato per l'esperimento;
- $C_0$  rappresenta la concentrazione iniziale di inquinante;
- $C_e$  rappresenta la concentrazione finale di inquinante;
- $M$  rappresenta la massa di materiale assorbente usato.

Venne anche misurata l'efficienza di rimozione dell'inquinante ( $E$ ) come:

$$\%E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100$$

L'efficienza di rimozione dell'assorbente fu invece calcolata sottraendo, all'efficienza di rimozione dell'inquinante, la misura di controllo ottenuta per il trattamento con acqua del terreno contaminato.

### ❖ Risultati e discussioni

I risultati mostrano le diverse capacità di assorbimento al variare dei tempi di contatto, delle concentrazioni di inquinante e delle dimensioni dei grani.

In Figura 6.7 viene indicato l'incremento della capacità di assorbimento del TEG all'aumentare del tempo di contatto, per le diverse granulometrie.

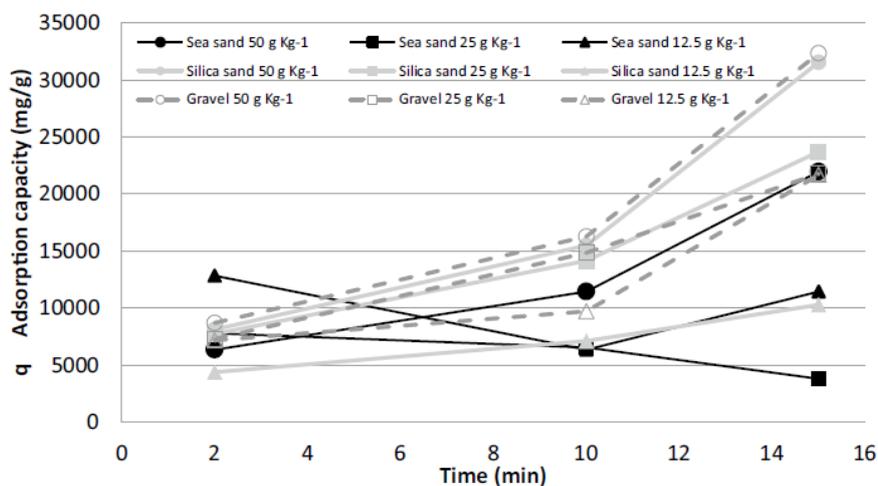


Figura 6.7 Andamento della capacità di assorbimento del TEG in funzione del tempo di contatto

La massima capacità di assorbimento (32332 mg g<sup>-1</sup>) venne ottenuta durante il trattamento del campione di ghiaia contaminata con 50 g kg<sup>-1</sup> di olio, dopo un tempo di contatto di 15 minuti, a dimostrazione del fatto che l'efficienza di rimozione migliora per i terreni con dimensione dei grani maggiore. Di contro, la capacità assorbente più bassa (4392.5 mg g<sup>-1</sup>) venne osservata durante il trattamento della sabbia di silice contaminata con 12.5 g kg<sup>-1</sup> di olio, dopo un tempo di contatto di 2 minuti. In generale, si ottiene una bassa efficienza della rimozione per un tempo di contatto di 2 minuti, a prova del fatto che tale intervallo di tempo non è adeguato al tipo di trattamento.

Inoltre, i test di laboratorio mostrano come l'efficienza del TEG aumenti proporzionalmente alla concentrazione di inquinante, indipendentemente dal rapporto TEG/inquinante, a conferma dell'affidabilità di questa tecnica nei casi di emergenza.

Infine, si nota che anche le dimensioni delle particelle influenzano il trattamento, in quanto la grafite termicamente espansa mostra maggiore efficienza ed assorbimento sulle particelle di maggiori dimensioni, raggiungendo il picco (83%) nel caso del trattamento della ghiaia contaminata con 50 g kg<sup>-1</sup> di olio. Questa constatazione può essere facilmente osservata in Figura 6.8.

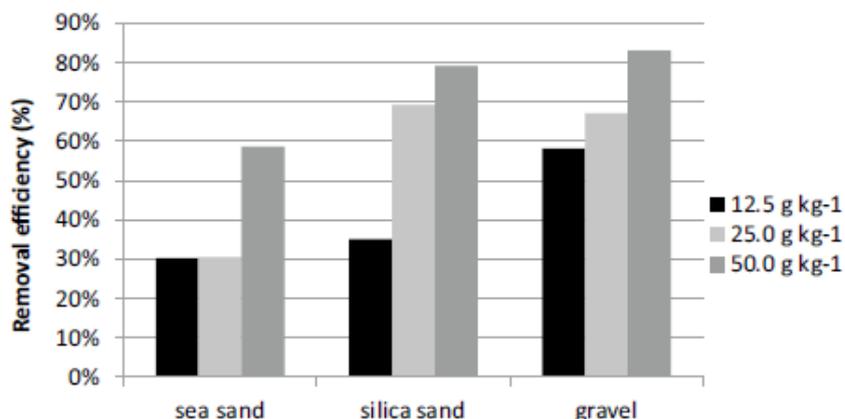


Figura 6.8 Effetto della dimensione delle particelle sull'efficacia di rimozione del TEG

Infine, in Tabella 6.1 vengono rappresentati i costi del trattamento, espressi in € kg<sup>-1</sup>, in relazione al rapporto TEG/inquinante.

Concentration (mg kg <sup>-1</sup> )	TEG/pollutant ratio			Cost (€ kg <sup>-1</sup> )		
	1/10 (g)	1/20 (g)	1/40 (g)	1/10	1/20	1/40
50,000	5	2.5	1.25	0.5	0.25	0.125
25,000	2.5	1.25	0.625	0.25	0.125	0.0625
12,500	1.25	0.625	0.312	0.125	0.0625	0.0312

Tabella 6.1 Rapporti TEG/inquinante e costi del trattamento

Si nota un costo minimo di 31.2 € ton<sup>-1</sup> e un costo massimo di 500 € ton<sup>-1</sup>. La caratteristica economica di questa tecnica di bonifica è piuttosto complessa rispetto ai trattamenti tradizionali: ad un incremento dell'inquinante e delle concentrazioni di TEG, sono associati degli aumenti di costo. Conducendo una comparazione tecnico – economica tra i costi per il ripristino del terreno contaminato con il TEG piuttosto che altre tecnologie, si può osservare come la grafite non risulti comunque essere la tecnologia più dispendiosa; infatti, la tecnica a microonde applicata ai suoli contaminati da idrocarburi a 5000 mg kg<sup>-1</sup> ha un costo di 160 € ton<sup>-1</sup> e permette di ottenere una rimozione di circa il 90%, mentre il costo del trattamento con il TEG per la stessa concentrazione di inquinante ha un costo di 50 € ton<sup>-1</sup>, assumendo le stesse condizioni operative e un rapporto assorbente/inquinante più alto.

I risultati dello studio condotto da Caniani e Greco sottolineano come l'applicazione del TEG sia particolarmente indicata per un risanamento molto veloce del terreno contaminato.

La sua capacità di assorbimento è infatti molto più alta rispetto ai materiali assorbenti convenzionali, comunemente utilizzati nel caso di uno sversamento di carburante.

### 6.3 Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Pavements

Si tratta di una tecnologia abbastanza all'avanguardia, sviluppata soltanto nell'ultimo decennio. Oggigiorno, le superfici autopulenti basate su processi fotocatalitici vengono applicate in molti settori, tra cui quello delle costruzioni e delle pavimentazioni stradali. Queste ultime, infatti, devono essere in grado di sopportare gli effetti dovuti ai grandi volumi di traffico e all'azione di agenti inquinanti, come i gas di scarico e gli sversamenti di combustibile sulla superficie, assicurando condizioni di guida sicure, confortevoli, economiche e a basso impatto ambientale sull'ecosistema circostante. Molte sono state le ricerche sulla progettazione di una miscela bituminosa intesa a migliorare il comportamento meccanico e l'integrità della pavimentazione sottoposta a questi stress, tra cui alcune hanno ottenuto grandi risultati in termini di degradazione dei diversi inquinanti, come ad esempio la presenza dei carburanti per uso stradale (gas e liquido di scarico).

In particolare, gli studi sulla fotocatalisi eterogenea mediata da semiconduttori<sup>38</sup> hanno recentemente attirato grande interesse grazie alla capacità di convertire l'energia solare in energia chimica, applicabile principalmente nei casi di rimedio ambientale, a seguito di sversamenti sulla pavimentazione. A causa della vasta area superficiale delle pavimentazioni stradali e della loro composizione, per certi aspetti molto simile a quella dei gas di scarico e dei carburanti rilasciati dai veicoli, esse sono infatti fortemente raccomandate come papabili superfici per la riduzione (in presenza della luce solare e di umidità O<sub>2</sub>) di tutti gli idrocarburi e dei composti organici volatili (VOCs) presenti nell'atmosfera o assorbiti dalla superficie. In virtù di questa proprietà, tale tipologia di miscela bituminosa acquisisce un carattere auto-pulente e contribuisce ad una significativa riduzione degli incidenti stradali sulle aree contaminate.

Generalmente, il materiale maggiormente utilizzato come semiconduttore nel campo della fotocatalisi è l'ossido di titanio TiO<sub>2</sub>, essendo questo dotato di grandi capacità di degradazione degli inquinanti organici, super idrofilia, elevate stabilità chimica e durabilità a lungo termine, caratteristiche non tossiche, trasparenza alla luce, basso costo e alta reperibilità (il 44% della composizione chimica elementare della crosta terrestre è composto da titanio).

Tipicamente, le particelle di Ti applicate sulla superficie stradale sono micro- o nano-particelle, in quanto esse possiedono una superficie specifica tanto elevata quanto il volume e la dimensione dei pori; sono perciò in grado di incrementare l'assorbimento del contaminante e migliorare di conseguenza l'efficacia della fotocatalisi.

La fotocatalisi è comunemente definita come la catalisi di reazioni fotochimiche delle specie assorbite sulla superficie di un semiconduttore.

---

<sup>38</sup> I. R. Segundo, E. Freitas, S. L. Junior, M. F. Costa, J. O. Carneiro, Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures: A Literature Review, Coatings, 2019;

A differenza dei metalli, caratterizzati da uno stato elettronico continuo, i materiali semiconduttori possiedono una struttura elettronica con una regione spaziale vuota, in cui non sono presenti livelli di energia disponibili a promuovere la ricombinazione delle coppie di lacune elettroniche ( $e^-/h^+$ ) generate dalla fotoattivazione nel conduttore solido. La regione vuota di energia viene chiamata “*band gap energy*” ( $E_g$ ), e si estende dalla cima della banda di valenza piena (VB) al fondo della banda di conduzione vuota (CB) del materiale semiconduttore.

La banda di valenza VB del  $TiO_2$  è formata principalmente da orbitali  $2p$  di ossigeno, mentre la banda di conduzione CB è costituita essenzialmente da orbitali  $3d$  di cationi  $Ti^{4+}$ .

Poiché la fotoeccitazione (su irradiazione luminosa) avviene tramite la band gap, le coppie  $e^-/h^+$  generate hanno un ciclo di vita abbastanza lungo da permettere il trasferimento di carica alle specie assorbite sulla superficie del semiconduttore (ad esempio la soluzione oleosa o la fase gassosa con le quali entrano in contatto) e innescare dei processi redox.

Inoltre, le coppie  $e^-/h^+$  possono anche venire intrappolate usando altre strategie, comprendenti la modifica superficiale del semiconduttore. Ad esempio, nella fotocatalisi  $TiO_2$ , l’aggiunta di metalli di transizione (il cosiddetto drogaggio metallico), può influire sul processo fotocatalitico e alterare le proprietà superficiali del semiconduttore. Dopo essere stati fotoeccitati infatti, gli elettroni migrano verso il metallo (che copre una piccola area della superficie del semiconduttore) e rimangono intrappolati, bloccando così la ricombinazione delle coppie elettroniche. Questo accade a causa della creazione di una barriera che viene prodotta all’interfaccia metallo – semiconduttore, che agisce come una trappola efficace per gli elettroni ed impedisce la ricombinazione delle lacune elettroniche, incrementando quindi l’efficienza della fotocatalisi.

In Figura 6.9 viene schematizzato il meccanismo operativo delle miscele bituminose dotate di capacità fotocatalitica.

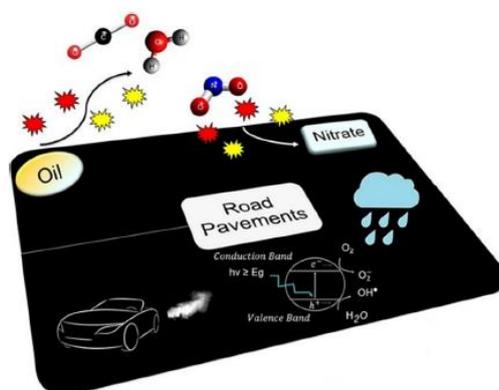


Figura 6.9 Miscela bituminosa fotocatalitica

Le superfici fotocatalitiche vengono considerate auto-pulenti grazie alla loro abilità di degradare gli inquinanti organici, come ad esempio i combustibili sversati ed assorbiti dalla superficie. In un

contesto di sicurezza stradale, questa capacità risulta molto utile dal punto di vista della prevenzione dei problemi legati allo slittamento dei veicoli, contribuendo positivamente alla riduzione di incidenti stradali.

Per ottenere una miscela bituminosa fotocatalitica è possibile utilizzare quattro tecniche principali, che sfruttano l'aggiunta di materiali semiconduttori al conglomerato:

### 1) *Rivestimento a spruzzo*

Viene applicato sulla miscela bituminosa dopo la sua compattazione, usando una pistola per verniciatura a spruzzo. Probabilmente, il rivestimento a spruzzo rappresenta la tecnica di funzionalizzazione più efficace e richiede una quantità veramente ridotta di materiale semiconduttore. Tuttavia, l'immobilizzazione delle particelle di semiconduttore al di sopra della superficie della miscela bituminosa è un processo abbastanza complesso e difficile da ottenere. È possibile acquisire una migliore immobilizzazione del semiconduttore applicando delle soluzioni acquose o altre contenenti emulsioni, cemento, resine, polimeri e gomme; in questi casi bisogna tuttavia considerare il problema della dispersione delle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  all'interno della soluzione, ad esempio sottoponendo la soluzione stessa ad un trattamento ultrasonico o usando un valore del pH pari a 8.

### 2) *Incorporazione del volume di materiale*

Viene effettuata durante la progettazione del conglomerato bituminoso, inserendo e combinando le particelle con gli aggregati e/o il filler. È tra le tecniche di funzionalizzazione che garantiscono le migliori caratteristiche di immobilizzazione del semiconduttore, ma necessita di maggior materiale rispetto al precedente. Sono inoltre richiesti dei test di abrasione superficiale, in modo da esporre il semiconduttore ricoperto dal bitume.

### 3) *Modifica del bitume*

Viene effettuata prima della produzione del conglomerato, miscelando le particelle di semiconduttore con il bitume. Dal punto di vista delle caratteristiche di immobilizzazione del materiale, è molto simile al processo di incorporazione e garantisce quindi elevata efficienza, ma richiede anch'esso un gran quantitativo di semiconduttore per poter essere applicato. Anche in questo caso, sono richiesti dei test di abrasione superficiale, in modo da esporre il semiconduttore che è stato coperto dal bitume. La tecnica di modifica migliora la resistenza all'invecchiamento dei leganti bituminosi, grazie alla capacità dei semiconduttori di riflettere e assorbire la luce UV, causa principale dei processi di invecchiamento a lungo termine. In aggiunta, le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  modificatori del bitume provocano una riduzione della

componente acida e un aumento della componente alcalina e dell'energia libera superficiale del legante bituminoso, migliorando sensibilmente l'adesione tra il legante e gli aggregati che, come si è visto, è bersaglio dell'azione solvente del combustibile.

#### 4) *Diffusione*

Viene applicata sulla miscela bituminosa dopo la sua compattazione, depositando una soluzione specifica sopra la superficie come un sigillante, usando anche dei pennelli per spanderla meglio.



*Figura 6.10 Esempio di applicazione di  $TiO_2$  tramite rivestimento a spruzzo*



*Figura 6.11 Esempio di applicazione di  $TiO_2$  tramite processo di diffusione*

Si intende esaminare lo studio effettuato da Carneiro e Fernandes<sup>39</sup> nel 2013, i quali sottoposero ad analisi una miscela bituminosa modificata con l'aggiunta di nanoparticelle di  $TiO_2$ , al fine di fornire le proprietà fotocatalitiche al conglomerato di base già modificato con l'aggiunta del polimero SBS. A tale scopo, vennero utilizzati due metodi applicativi del semiconduttore:

- *Rivestimento a spruzzo del materiale semiconduttore* (campioni 1 e 2), tramite l'applicazione di una soluzione acquosa ( $pH = 8$ ) di nanoparticelle di  $TiO_2$  sulla superficie dei campioni esaminati, in due diverse concentrazioni (4 g/l e 10 g/l). Sfruttando un compressore di aria atmosferica, i campioni vennero spruzzati da una distanza di circa 20 cm e per 30 secondi,

<sup>39</sup> J.O. Carneiro, S. Azevedo, V. Teixeira, F. Fernandes, E. Freitas, H. Silva, J. Oliveira, Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of  $TiO_2$  nanoparticles, Construction and Building Materials, 2013;

fissando il getto della soluzione acquosa ad un rateo di 100 ml/min. Ciò permise di coprire la superficie ad una frequenza di rispettivamente 5 mg/cm<sup>2</sup> e 12.5 mg/cm<sup>2</sup>;

- *Incorporazione del volume di materiale* (campioni 3 e 4), miscelando le nanoparticelle del semiconduttore con tutti i materiali utilizzati nella produzione della miscela di base, rispettivamente al 3% e al 6% in peso di PMB.

I due metodi di applicazione vengono esposti in Figura 6.12.

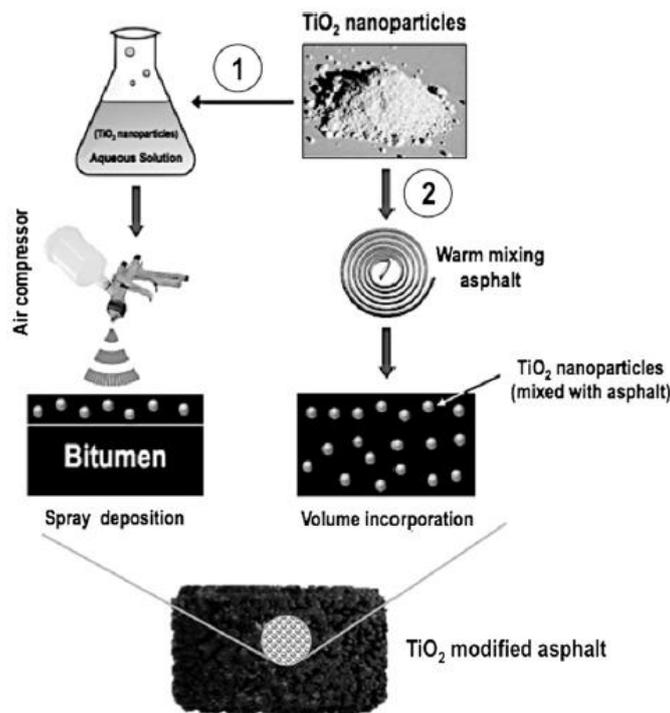


Figura 6.12 Metodi di preparazione della miscela fotocatalitica

### ❖ *Valutazione dell'attività fotocatalitica del TiO<sub>2</sub>*

L'attività fotocatalitica delle miscele bituminose modificate con il TiO<sub>2</sub> venne valutata misurando l'assorbimento di una soluzione acquosa contenente il blu di metilene (MB), in funzione del tempo di irradiazione degli ultravioletti (UV). Il blu di metilene è un composto organico della classe degli eterociclici aromatici; in una soluzione acquosa di blu di metilene, le molecole di soluto (blu di metilene) sono uniformemente distribuite nel solvente (H<sub>2</sub>O), ovvero la composizione è costante. La degradazione fotocatalitica dell'MB produce diossido di carbonio, nitrato, solfato e acqua. Il tasso di consumo dell'MB nella reazione chimica può essere espresso come:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

dove:

- C rappresenta la concentrazione della soluzione acquosa di MB;
- k è il tasso costante del processo;
- n è l'ordine della reazione.

Per una reazione che segue una cinetica del primo ordine, tale equazione può essere riscritta come:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0}$$

dove:

- A rappresenta l'assorbimento della soluzione acquosa di MB;
- $A_0$  rappresenta l'assorbimento della soluzione acquosa di MB, al tempo  $t=0$ ;
- C rappresenta la concentrazione della soluzione acquosa di MB;
- $C_0$  rappresenta la concentrazione della soluzione acquosa di MB, al tempo  $t=0$ .

L'efficienza della fotodegradazione  $\phi$  viene calcolata con la seguente equazione:

$$\phi (\%) = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) \cdot 100$$

La concentrazione iniziale di MB usata nello studio era di 5 mg/l, mentre i campioni di bitume modificati con  $\text{TiO}_2$  vennero immersi in un contenitore con 250 ml di soluzione di MB e in seguito posti in una camera di irraggiamento UV artificiale. Quindi, vennero irradiati in direzione perpendicolare usando una lampada UV (con intensità di potenza pari a  $12 \text{ W/m}^2$ ), posta ad una distanza di circa 20 cm dalla superficie dei campioni.

Dopo gli esperimenti di irradiazione (effettuati per specifici intervalli di tempo), venne monitorata la concentrazione della soluzione di MB, registrando il suo spettro di assorbimento grazie ad uno spettrofotometro.

Un decremento dell'assorbimento della soluzione stava ad indicare il tasso di decomposizione della soluzione fotocatalizzata dalle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ .

### ❖ Risultati e discussioni

L'attività fotocatalitica delle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  venne valutata combinando l'irradiazione ultravioletta con le misure del tempo di assorbimento. In Figura 6.13 sono mostrate le variazioni della soluzione durante il corso dell'esperimento. I dati di assorbimento rappresentati si riferiscono al campione che era stato modificato tramite rivestimento a spruzzo (con frequenza di ricoprimento di  $12.5 \text{ mg/cm}^2$ ) con una soluzione di nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ , avente concentrazione pari a  $10 \text{ g/l}$ .

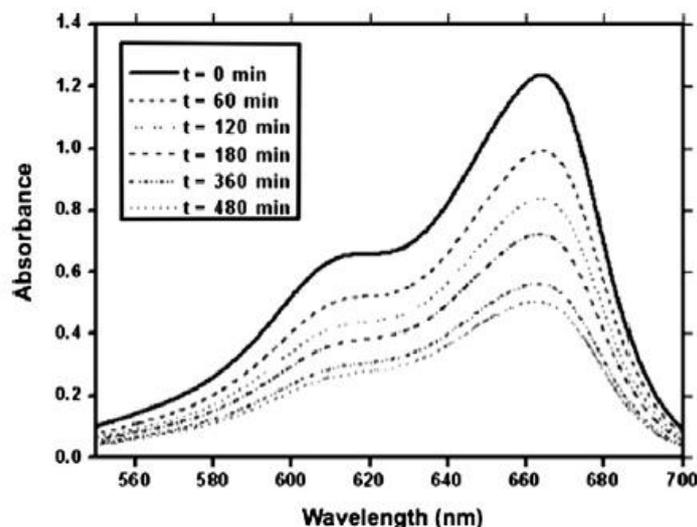


Figura 6.13 Spettro di assorbimento della soluzione MB a diversi tempi di irradiazione

Si può osservare un decremento nell'assorbimento della soluzione dopo l'irradiazione UV. La fotodecomposizione della soluzione (che potrebbe verosimilmente rappresentare un combustibile ad uso veicolare) può essere analizzata sullo spettro UV/vis, attraverso la diminuzione dell'assorbimento in funzione del tempo di irraggiamento.

La soluzione con blu di metilene sottoposta al test cambiò colore, passando da un blu scuro ad un colore neutro durante il processo, indicando così che i meccanismi chimici di riduzione – ossidazione abbondavano sulla superficie del campione spruzzato con  $\text{TiO}_2$ .

È importante notare che, in condizioni simili di irraggiamento UV ma in assenza di materiale fotocatalitico, non avvengono variazioni nella concentrazione della soluzione di MB.

Usando gli spettri di assorbimento di tutti i campioni modificati, è possibile calcolare la corrispondente efficienza fotocatalitica.

In Figura 6.14 è rappresentata la variazione nel tempo dell'efficienza fotocatalitica, per tutti i campioni di bitume modificati con il semiconduttore  $\text{TiO}_2$ .

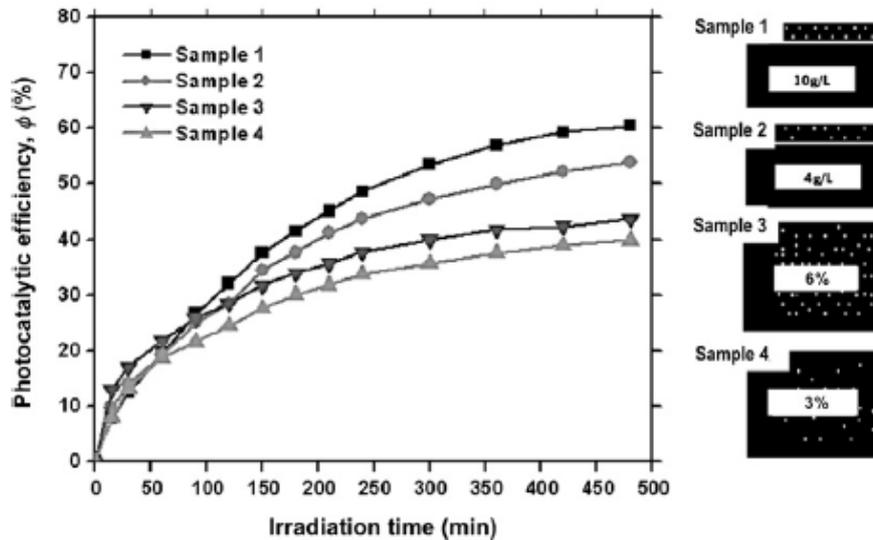


Figura 6.14 Variazione del tempo dell'efficacia fotocatalitica dei campioni modificati con  $TiO_2$

I risultati rivelano che i maggiori valori di efficienza furono raggiunti usando la tecnica di rivestimento a spruzzo (60% rispetto al 45% ottenuto con l'incorporazione di volume). Questi risultati sono prevedibili, in quanto la quantità di nanoparticelle di  $TiO_2$  spruzzate sulla superficie è sicuramente maggiore rispetto a quella esistente all'interno dei campioni modificati con l'incorporazione di volume (campioni 3 e 4). Inoltre, indipendentemente dalla tecnica di modifica utilizzata, la massima efficacia verrà sempre mostrata dai campioni che contengono una maggiore concentrazione di nanoparticelle di  $TiO_2$ .

La tecnica di modifica a spruzzo, a differenza dell'incorporazione di volume, ha il grande vantaggio di non necessitare di alcun cambiamento nella struttura della pavimentazione bituminosa, riducendo quindi molto i costi di modifica. In questo senso, il rivestimento a spruzzo è molto versatile, in quanto il prodotto fotocatalitico può essere applicato sia direttamente sulla superficie stradale preesistente (dopo un'appropriata pulizia a freddo della superficie), sia immediatamente dopo la stesura della pavimentazione stessa (con uno spruzzo a caldo).

In aggiunta, i trattamenti a spruzzo possono essere applicati nelle aree soggette a traffico intenso e nelle aree urbane, come i parcheggi dei centri commerciali o in generale ogni area adibita a parcheggio.

# Conclusioni

Con questo lavoro di ricerca si è voluto evidenziare quanto dannosi possano essere gli effetti provocati da uno sversamento di carburante sulle pavimentazioni stradali/aeroportuali e sul territorio circostante, al fine di provvedere una risposta veloce e adeguata ad ogni evenienza. Gli idrocarburi contenuti all'interno del combustibile innescano infatti un meccanismo di affinità con il legante bituminoso e sciolgono le frazioni più solubili della miscela contaminata. Di conseguenza, le caratteristiche meccaniche e l'integrità del conglomerato bituminoso vengono gravemente compromesse, accorciando la vita utile della pavimentazione e rendendola meno sicura per la circolazione dei veicoli. Dalle analisi di laboratorio sulle miscele contaminate, si sono osservati deterioramenti del materiale sotto molteplici punti di vista, come ad esempio il dimezzamento del modulo resiliente (da 2300 MPa a 1250 MPa) dopo appena due settimane, la formazione di ormaie profonde fino a 15 mm dopo meno di due ore, perdite di massa del 50% e di resistenza del 31% dopo rispettivamente quattro e sette giorni dall'esposizione al carburante. In aggiunta, il test di aderenza ha mostrato una perdita di attrito superficiale di circa il 50% in seguito allo sversamento, il che può rappresentare un serio pericolo per la sicurezza dei conducenti di ciclomotori, provvisti di minor stabilità rispetto ai veicoli su quattro ruote.

Se la perdita non viene prontamente rimossa, vi è inoltre il rischio che essa possa contaminare anche il terreno adiacente alla pavimentazione, riducendone drasticamente i valori di limite liquido (da 55% a 41%) e limite plastico (43% a 27.5%) e rendendolo inadatto ad essere usato come fondazione. Si è evidenziato anche un forte calo della densità a secco (da 1,80 g/cm<sup>3</sup> a 1,67 g/cm<sup>3</sup>) e della capacità portante (da 25% a 6%), nonché una riduzione della coesione di quasi il 50%.

Il problema dello sversamento deve essere gestito in maniera efficace, risparmiando su tempo, costi e sforzi. Affinché ciò sia possibile, è necessario innanzitutto effettuare un'analisi di rischio, volta a identificare tutti i parametri associati alla sorgente di rischio, alle varie modalità di trasporto (quali ad esempio la pendenza, la geologia, la presenza di corsi d'acqua, ecc.) e ai potenziali bersagli della contaminazione. Una volta conclusa la valutazione del rischio di sversamento, devono intervenire gli Enti responsabili, svolgendo le operazioni per la pulizia e il ripristino della pavimentazione: nel caso di uno sversamento stradale concorrono i Vigili del Fuoco, i Carabinieri, la Vigilanza Urbana e le eventuali imprese di pulizia, mentre nel caso degli sversamenti aeroportuali interviene anche la Società Aeroportuale locale.

Come si è potuto constatare durante lo svolgimento del lavoro, esistono due macrosettori di intervento per il ripristino di uno sversamento di idrocarburi: le misure preventive e le misure compensative.

Le misure preventive servono ad assicurare una sorta di auto-gestione della pavimentazione. I metodi di prevenzione analizzati nel corso di questa tesi sono le pavimentazioni bituminose modificate con materiali anti-sversamento (zolfo, polimeri, cere, gomme e colla ossea), i conglomerati bituminosi chiusi macro-rugosi, i trattamenti superficiali per l'incremento della resistenza allo scivolamento e le vasche di prima pioggia.

I modificatori del bitume, grazie alla loro alta insolubilità, producono un rafforzamento del bitume all'azione solvente del carburante. Un modificatore quindi sarà tanto più efficace quanto più è in grado di interagire con le frazioni più solubili del bitume. Dagli studi analizzati, si è visto infatti come l'aggiunta di questi materiali porti ad una riduzione della perdita di massa fino al 70% rispetto ad una miscela tradizionale.

Nel caso dei conglomerati macro-rugosi SMA, la perdita di massa viene ridotta di circa il 40% rispetto ad una miscela convenzionale; inoltre, grazie all'alta percentuale di bitume presente nella miscela, esso è in grado di offrire un'elevata resistenza all'ormaiamento.

I trattamenti superficiali antiscivolamento assicurano, grazie all'aggiunta di bauxite o scorie di acciaio, un'alta resistenza all'abrasione e all'usura della pavimentazione, rendendola più sicura nei confronti dell'azione dilavante del carburante.

Infine, le vasche di prima pioggia vengono poste in punti strategici del tratto stradale e permettono di intercettare e filtrare le acque inquinate, grondanti dalla piattaforma sotto l'azione della gravità.

Le misure compensative, d'altro canto, contrastano in modo rapido ed efficiente gli sversamenti sulla pavimentazione e, in virtù della loro grande disponibilità e del costo contenuto, rappresentano il mezzo di risposta più utilizzato. Dall'analisi svolta si è visto come l'applicazione dei prodotti assorbenti non sia in grado di ripristinare completamente le condizioni progettuali di aderenza, in quanto il combustibile sversato induce gravi danni a breve e a lungo termine sul conglomerato bituminoso, tra cui lo scioglimento del legame bitume – aggregato e la riduzione della macro-rugosità superficiale. Tale considerazione può essere constatata ad esempio nel caso del prodotto assorbente “Whitesorb”: il valore di aderenza della superficie contaminata dopo l'applicazione dell'assorbente è circa pari all'85%, il che implica una perdita di aderenza, dovuta all'azione solvente del carburante, pari a circa il 15%.

Risulta inoltre molto importante saper valutare la “finestra di opportunità” che si ha a disposizione per intervenire prima che lo sversamento raggiunga grandi profondità nel sottosuolo, contaminando anche la frangia capillare. A tal fine, si è approfondito l'utilizzo di un metodo semplificato basato sui processi di flusso superficiale, infiltrazione ed evaporazione, grazie al quale si è potuto constatare come il livello di saturazione del terreno sia un parametro essenziale: più esso è saturo (ad esempio dopo una pioggia intensa), maggiore sarà l'area superficiale inquinata e minore la

profondità raggiunta, minimizzando così il rischio che l'inquinamento coinvolga anche la frangia capillare. Nel caso esaminato, per raggiungere una profondità di 2.60 m, il combustibile impiegò circa 12 ore dall'istante dello sversamento.

Negli ultimi anni si sono studiati numerosi metodi innovativi, economici ed a basso impatto ambientale, in grado di trattare efficacemente e in modo rapido qualsiasi genere di sversamento di carburante sulle superfici pavimentate, negli strati sotterranei di terreno o nelle acque profonde.

Si sono in particolare approfondite tre tecniche innovative: il metodo CLEANSOIL, l'applicazione di un assorbente a base di grafite termicamente espansa (TEG) e l'utilizzo di conglomerati bituminosi fotocatalitici e auto-pulenti.

Il metodo CLEANSOIL ha il vantaggio di essere facilmente applicabile in ogni sito e permette di abbassare notevolmente il livello della contaminazione, grazie alla presenza dei materiali assorbenti e all'aggiunta di microrganismi selezionati. Esso è particolarmente utile nei mesi estivi, essendoci una frequenza ridotta di piogge, che renderebbero altrimenti difficile l'individuazione della contaminazione, aumentandone il raggio di azione.

La grafite termicamente espansa (TEG) invece, grazie all'elevata superficie specifica e capacità di assorbimento, riesce ad espandersi fino a 100 volte in più rispetto ad un prodotto assorbente tradizionale. Dopo soli 15 minuti dall'applicazione, esso è in grado di ridurre la concentrazione di inquinante di ben il 30%.

Le pavimentazioni fotocatalitiche sfruttano un materiale semi-conduttore a base di ossido di titanio, che esposto all'irraggiamento di luce ultravioletta, innesca un meccanismo superficiale di degrado del contaminante fino al 60% (nel caso del rivestimento a spruzzo), permettendo alla pavimentazione di auto-pulirsi.

In conclusione, a fronte di quanto studiato ed analizzato in questo lavoro di ricerca, è emerso come uno sversamento di idrocarburi sia in grado di provocare gravi danni a breve e a lungo termine alla pavimentazione colpita e nell'ambiente circostante, nonché l'importanza cruciale dei tempi e delle tipologie di trattamento per il ripristino delle superfici contaminate. Sebbene nel presente lavoro di ricerca non sia stato possibile entrare nel merito per mancanza di dati, sarebbe interessante effettuare un confronto (in termini di analisi costi/benefici) tra le varie metodologie di intervento affrontate nel corso di questa tesi per capire quale sia effettivamente più conveniente, a parità di sversamento e di materiali utilizzati.



## Bibliografia

- # R. P. Chilcott, *Compendium of Chemical Hazards: Diesel*, Health Protection Agency, 2006;
- # B. Balwin, O. Camody, T. Collins, *Degradation of Asphalt Due to Diesel Spills on Roads*, Elsevier, 2002;
- # J. Rakowska, K. Radwan, D. Reigert, *Effectiveness of degreasing agents in removing petroleum compounds from the asphalt pavement*; Poland Research Centre for Fire Protection, 2015;
- # P. D. Shover, G. L. Thomas, *Effect of Diesel Contamination in Hot Mix Asphalt Concrete*, Texas Department of Transportation, 1998;
- # S. Grimaz, S. Allen, J.R. Stewart, G. Dolcetti, *Fast prediction of the evolution of oil penetration into the soil immediately after an accidental spillage for rapid-response purposes*, 2008;
- # R. F. Lambourn, H. E. Viner, *Fricrion Tests on Contaminated Road Surfaces*, Elsevier, 2006;
- # Q. Li, K. Li, K. Zhao, G. Sun, S. Luo, *Fuel oil corrosion resistance of asphalt mixtures*, Construction and Building Material, 2019;
- # N. Masamvi, J. Nankivell, G. Clarke, *Highways England Incident Prevention – Diesel Spillages*, AECOM, 2016;
- # J. Rodriguez-Hernandez, V. C. Andrés-Valeri, M. A. Calzada-Perez, a. Vega-Zamanillo, D. Castro-Fresno, D. Jato-Espino, *Influence of oil spills in abrasion resistance loss of porous asphalt pavements*, SUDSnet International Conference, 2015;
- # J. Granlund, *Slipperiness on Contaminated Road Surfaces – Diesel Spillage and Loose Gravel on Bare Asphalt*, Investigation for the Swedish Motorcyclists Association, 2017;
- # J. Rodriguez-Hernandez, V. C. Andrés-Valeri, M. A. Calzada-Perez, a. Vega-Zamanillo, D. Castro-Fresno, *Study of the Raveling Resistance of Porous Asphalt Pavements Used in Sustainable Drainage Systems Affected by Hydrocarbon Spills*, Elsevier, 2015;
- # G. Boscaino, F. G. Praticò, R. Vaiana, *Sversamenti Inquinanti su Pavimentazioni Stradali e Rischi conseguenti al Decadimento delle Proprietà Superficiali: Indagine Sperimentale*, XI Convegno Nazionale, 2001;
- # H. R. Rizvi, Y. Mehta, D. Weis, C. Purdy, *Bone Glue Modified Fuel Resistant Asphalt Binder*, Journal of Testing and Evaluation 47, 2019;
- # F. Giuliani, F. Merusi, S. Filippi, D. Biondi, M. L. Finocchiaro, *Effects of polymer modification on the fuel resistance of asphalt binders*, Elsevier, 2008;
- # J. E. Shoenberger, *Fuel-Resistant Pavement Sealers*, Facilites Engineering Application Program, 1992;

- ✚ F. Merusi, G. Polacco, A. Nicoletti, F. Giuliani, *Kerosene resistance of asphalt binders modified with crumb rubber: solubility and rheological aspects*, Materials and Structures, 2010;
- ✚ F. Merusi, G. Polacco, A. Nicoletti, F. Giuliani, *Kerosene-Resistant Asphalt Binders Based on Nonconventional Modification*, Materials and Structures, 2011;
- ✚ M. Irfan, M. Saeed, S. Ahmed, Y. Ali, *Performance Evaluation of Elvaloy as a Fuel-Resistant in Asphaltic Concrete Airfield Pavements*, American Society of Civil Engineers, 2017;
- ✚ S. M. Moosavi, *Performance Evaluation of Using Asphalt Additive in Airport's Flexible Pavement to Reduce Jet Fuel Failure*, Conference Paper, 2012;
- ✚ W. C. McBee, T. A. Sullivan, *Improved Resistance of Sulfur-Asphalt Paving Formulations to Attack by Fuels*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997;
- ✚ J. Rodriguez-Hernandez, V. C. Andrés-Valeri, M. A. Calzada-Pérez, A. Vega-Zamanillo, D. Castro-Fresno, *Study of the Raveling Resistance of Porous Asphalt Pavements Used in Sustainable Drainage Systems Affected by Hydrocarbon Spills*, Sustainability, 2015;
- ✚ G. White, *Use of Fuel Resistant Asphalt for Aircraft Pavement Surfaces in Australia*, AAPA Pavements Industry Conference, 2008;
- ✚ M. R. Hainin, E. R. Brown, *Determination of Maximum In-Place Air Void for Impermeable Hot Mix Asphalt Pavements*, Malaysian Journal of Civil Engineering 18, 2006;
- ✚ B. D. Prowell, D. E. Watson, G. C. Hurley, E. R. Brown, *Evaluation of Stone Matrix Asphalt (SMA) for Airfield Pavements*, Auburn University, 2009;
- ✚ G. White, H. Almutairi, *Laboratory and field performance comparison of dense graded and stone mastic asphalt as a runway surface*, International Journal of Pavement Engineering, 2020;
- ✚ F. Praticò, R. Vaiana, *Stone Mastic Asphalt: Performance e Caratteristiche Superficiali*, Conference Paper, 2002;
- ✚ S. Jamieson, G. White, *Stone mastic asphalt as an ungrooved runway surface for Australian Airports*, Conference Paper, 2019;
- ✚ D. Yu, R. Xiong, S. Li, P. Cong, A. Shah, Y. Jiang, *Laboratory Evaluation of Critical Properties and Attributes of Calcined Bauxite and Steel Slag Aggregates for Pavement Friction Surfacing*, American Society of Civil Engineers, 2019;
- ✚ G. Sauli, P. Villani, *Vasche di prima pioggia*, Strade e Autostrade 2, 2015;
- ✚ J. C. Bullas, J. Doxford, P. Hupton, *A study of measurement methods for diesel sorbent performance, and the components of road user delay associated with diesel spills on the UK Strategic Road Network (SRN)*, STAR, 2014;

- ✚ S. Ganti, B. Frye, *Spill Cleanup of Fuel Contaminated Soils after Roadway Accidents using In-Situ Bioremediation*, Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy (Volume 13, Article 6), 2010;
- ✚ G. Beone, A. I. Carbone, M. Zagaroli, *La Bonifica di Aree Contaminate*, Comitato Nazionale Per La Ricerca E Per Lo Sviluppo Dell'energia Nucleare E Delle Energie Alternative, 1989;
- ✚ P. Chaturabong, T.T. Lim, Y.D. Wong, *Effective surface treatment techniques for refinishing oil-stained road surface*, Construction and Building Materials, 2018;
- ✚ J. Rakowska, D. Szulczynka, *Effectiveness of degreasing agents in removing petroleum compounds from the asphalt pavement*, Researchgate, 2015;
- ✚ B. Meitei, M. Keigan, W. Chislett, I. Carswell, J. Harper, *Review of diesel spillage clean-up procedures*, Transport Research Laboratory, 2010;
- ✚ D. Zadaka-Amir, N. Bleiman, Y. G. Mishael, *Sepiolite as an effective natural porous adsorbent for surface oil-spill*, Microporous and Mesoporous Materials, 2013;
- ✚ Highways England, *Diesel spillage – Best Practice guide*, 2019;
- ✚ Natural Resources Wales, Northern Ireland Environment Agency, Scottish Environment Protection Agency, *Guidance for Pollution Prevention, Dealing with spills: GPP 22*, 2018;
- ✚ S. I. Malami, A. Haruna, *Effect of crude oil spillage on engineering properties of tropical residual soil*, 2nd International Conference on Civil & Environmental Engineering, 2020;
- ✚ S. Grimaz, S. Allen, J.R. Stewart, G. Dolcetti, *Fast prediction of the evolution of oil penetration into the soil immediately after an accidental spillage for rapid-response purposes*, Chemical engineering transactions, 2007;
- ✚ *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati*, APAT Revisione 2, 2008;
- ✚ E. R. Machado, R. F. Junior, T.C. Pissarra, H.E. Siqueira, L.F. Fernandes, F.A. Pacheco, *Diagnosis of Transport Risk Based on a Combined Assessment of Road Accidents and Watershed Vulnerability to Spills of Hazardous Substances*, Environmental Research and Public Health, 2018;
- ✚ I. R. Segundo, E. Freitas, S. L. Junior, M. F. Costa, J. O. Carneiro, *Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures: A Literature Review*, Coatings, 2019;
- ✚ J.O. Carneiro, S. Azevedo, V. Teixeira, F. Fernandes, E. Freitas, H. Silva, J. Oliveira, *Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Construction and Building Materials, 2013;



- ✚ Y.V. Korzhov, E.D. Lapshina, D.I. Khoroshev, A.V. Zakharchenko, M.G. Kul'kov, D.M. Yarokv, *CLEANSOIL as a Perspective Method of Remediation of Oil-Contaminated Soils under Existing Infrastructure*, Yugra State University, 2010;
- ✚ D. Caniani, S. Calace, G. Mazzone, M. Caivano, I.M. Mancini, M. Greco, S. Masi, *Removal of Hydrocarbons from Contaminated Soils by Using a Thermally Expanded Graphite Sorbent*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018;
- ✚ M.S. Mat-Shayuti, T.M. Shah Tuan Ya, M.Z. Abdullah, P.N. Khamaruddin, N.H. Othman, *Progress in ultrasonic oil-contaminated sand cleaning: a fundamental review*, *Environmental Science and Pollution Research*, 2019;
- ✚ V.O. Abramov, M.S. Mullakaev, S.K. Myasnikov, *Ultrasonic technologies for extracting oil products from oil-bearing sands and contaminated soils*, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2009



## Allegato A – Pavimentazioni bituminose

Le pavimentazioni flessibili sono tra i sistemi di drenaggio più comunemente utilizzati nelle aree urbane per ovviare al problema del deflusso delle acque piovane e ridurre gli effetti dell'inquinamento, attraverso la filtrazione degli strati permeabili da cui sono costituite. Questi sistemi sostenibili sono stati ampiamente utilizzati nelle strade a bassa concentrazione di traffico e nelle aree di parcheggio all'aperto.

Una delle tipologie più sfruttate di superficie permeabile nelle pavimentazioni flessibili è il conglomerato bituminoso: uno speciale mix con un'alta percentuale di vuoti, in genere maggiore del 15 – 20%, e alti valori di permeabilità che consentono l'infiltrazione dell'acqua.

Le pavimentazioni flessibili sono costituite da più strati sovrapposti di miscele, alcune non legate e altre legate, in cui il legante è quasi sempre il bitume. Storicamente, tali pavimentazioni erano costituite da una stesa di pietrisco, i cui elementi venivano legati da detriti di rocce calcaree che appoggiavano su una fondazione in pietrame. Le moderne pavimentazioni flessibili invece sono caratterizzate da:

- *Strato di Usura* (Surface Course): costituito da conglomerato bituminoso a masse chiuse, è la superficie di rotolamento e ha il compito di garantire sicurezza, comfort ed economicità di marcia. Deve pertanto assicurare elevata e durevole aderenza e presentare buona resistenza alle azioni tangenziali e alle deformazioni;
- *Strato di collegamento* (Binder): è costituito anch'esso da conglomerato bituminoso a masse semiaperte, ma con caratteristiche meccaniche lievemente inferiori. Contribuisce, assieme allo strato di base, ad assorbire le azioni flessionali indotte dai carichi. Le proprietà del binder sono da relazionarsi con le caratteristiche mineralogiche e granulometriche degli inerti, nonché quelle reologiche dei bitumi naturali utilizzati. Gli spessori più frequenti di uno strato di collegamento variano tra i 6 e gli 8 centimetri.
- *Strato di Base* (Base Course): ad esso è affidato il compito di assorbire la maggior parte delle azioni flessionali, indotte dai carichi. Nelle pavimentazioni flessibili, esso è costituito da conglomerato bituminoso a masse aperte (misto bitumato) con minore quantità di volume, maggiore porosità e caratteristiche meccaniche più basse rispetto ai precedenti strati. Come per lo strato di collegamento, le proprietà dello strato di base sono da confrontarsi con le caratteristiche mineralogiche e granulometriche degli inerti, nonché quelle reologiche dei bitumi naturali utilizzati. Gli spessori di uno strato di base sono ampiamente variabili, da un minimo di

8 – 10 cm ad un massimo di 25 – 30 cm, in relazione all’entità del traffico pesante, alle condizioni climatiche e alla portanza del sottofondo.

- *Strato di Fondazione* (Subbase Course): generalmente in misto granulare, nelle pavimentazioni semirigide può anche essere in misto cementato. La sua funzione principale è quella di ripartire i carichi sul sottofondo. Il campo di variazione degli spessori è molto ampio: tra i 15 e i 35 cm. In caso di indisponibilità (per carenza o costi elevati) di inerti idonei a formare un buon misto granulare, si possono realizzare strati di fondazione in terra stabilizzata con cemento, bitume o miscele aggregato-pozzolana-calce. La messa in opera di tali misti granulari avviene con stabilizzazione granulometrica (costipamento), per via umida. Nel caso in cui si ricorra a misti legati con cemento, bitume o altro, si procederà alla realizzazione dello strato di fondazione mediante stabilizzazione con specifici leganti.
  
- *Sottofondo* (Subgrade Course): la portanza del sottofondo è un fattore essenziale per una buona riuscita e durata nel tempo della pavimentazione flessibile. Per sottofondo s’intende lo spessore di terreno su cui poggia la fondazione della pavimentazione, entro il quale si risentono, ancora in modo apprezzabile, gli effetti del traffico veicolare. Generalmente, tale spessore varia tra 50 e 100 cm. Al sottofondo quindi è assegnata la funzione di piano di posa della fondazione, per cui i terreni che lo costituiscono devono possedere determinate caratteristiche granulometriche (CNR-UNI 10006 – Classificazione delle terre) e un indice di plasticità  $IP < 10$  (se  $IP > 10$ , tali sottofondi devono essere protetti dal gelo). Per ottenere le caratteristiche meccaniche indicate, il mezzo più efficace è rappresentato dal costipamento (in genere pari al 95 % del peso in volume del secco). La portanza del sottofondo quindi può essere: buona ( $1500 \text{ daN/cm}^2$ ), media ( $900 \text{ daN/cm}^2$ ), scarsa ( $300 \text{ daN/cm}^2$ ). In presenza di valori di portanza inferiori a  $300 \text{ daN/cm}^2$ , il sottofondo deve essere bonificato o sostituito.

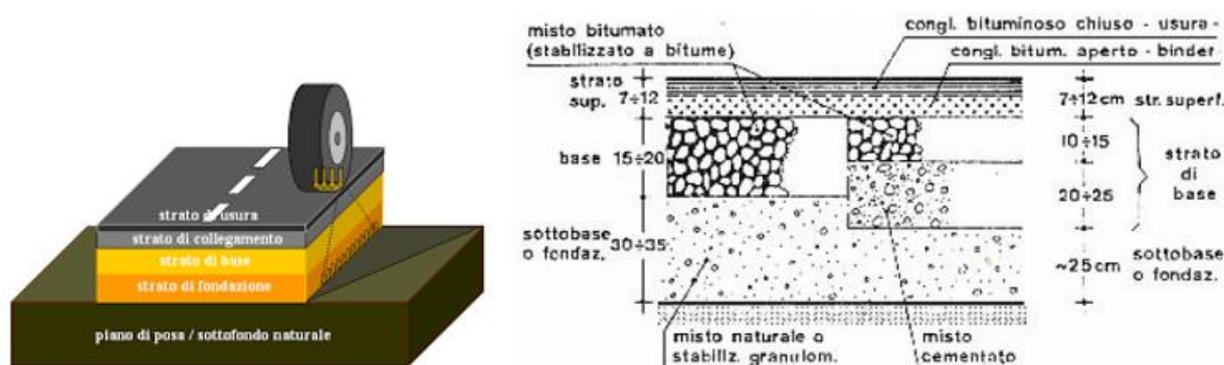


Figura A-0.1 Pacchetto stradale di una pavimentazione bituminosa



# Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che hanno contribuito, in maniera diretta o indiretta, alla realizzazione della mia tesi.

Primi tra tutti, i professori Ezio Santagata e Giuseppe Chiappinelli, nonché l'ingegner Riccardo Rabezzana, che si sono sempre rivelati disponibili ed esaurienti nel rispondere ad ogni mio dubbio durante lo svolgimento del presente lavoro, nonostante il periodo di grande preoccupazione ed incertezza che sta affrontando il nostro Paese.

Un sentito ringraziamento va poi ai miei famigliari che mi hanno sempre supportato, moralmente ed economicamente, permettendomi di raggiungere questo importante traguardo, che segna la fine di un capitolo della mia vita e l'inizio di uno nuovo.

Un grande ringraziamento va anche alla mia ragazza Beatrice, che ha avuto l'enorme pazienza di sopportarmi sempre, in questo periodo di grande tensione così come in quasi tutta la mia carriera universitaria. Lei ha sempre creduto nelle mie capacità, anche quando ero io stesso il primo a vacillare, infondendomi la fiducia e la forza necessaria per affrontare ogni ostacolo.

Ringrazio anche i miei colleghi universitari, con i quali ho condiviso molti momenti in questi anni, alcuni felici e altri un po' meno, ma su cui ho sempre potuto contare per ogni tipo di problema e grazie ai quali ho imparato, nei numerosi progetti svolti insieme, quanto sia effettivamente importante fare lavoro di squadra ed imparare gli uni dagli altri.

Voglio ringraziare infine me stesso, perché nonostante tutti i momenti bui che ho avuto in questo lungo percorso universitario, durante i quali pensavo di non riuscire a farcela e di mollare tutto, ho sempre trovato il modo di stringere i denti e di rialzarmi, superando anche gli ostacoli più duri che ritenevo impossibili per me da superare, sia all'interno che al di fuori del contesto universitario.