



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CIVILE PER
L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**
XIII Ciclo - Nuova Serie (2012-2014)
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

**SISTEMI DI DECONTAMINAZIONE
ELETTROKINETICA APPLICATI
ALLA BONIFICA DI SEDIMENTI MARINI
CONTAMINATI DA METALLI
PESANTI ED IPA**

**REMEDIATION OF HEAVY METAL AND PAH
POLLUTED MARINE SEDIMENTS
BY ELECTROKINETIC TREATMENT**

DOTT. ING. DANILO MALARBÌ

Relatore: Coordinatore
PROF. ING. VINCENZO BELGIORNO PROF. ING. VINCENZO BELGIORNO

Correlatore:
PROF. ING. FEDERICO G. A. VAGLIASINDI

In copertina: Setup bench-scale allestito presso il Laboratorio dell'Università degli Studi di Catania.

SISTEMI DI DECONTAMINAZIONE ELETTROCINETICA APPLICATI ALLA
BONIFICA DI SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI DA METALLI PESANTI
ED IPA

Copyright © 2014 Università degli Studi di Salerno – via Giovanni Paolo II, 132 –
84084 Fisciano (SA), Italy – web: www.unisa.it

Proprietà letteraria, tutti i diritti riservati. La struttura ed il contenuto del presente volume non possono essere riprodotti, neppure parzialmente, salvo espressa autorizzazione. Non ne è altresì consentita la memorizzazione su qualsiasi supporto (magnetico, magnetico-ottico, ottico, cartaceo, etc.).

Benché l'autore abbia curato con la massima attenzione la preparazione del presente volume, Egli declina ogni responsabilità per possibili errori ed omissioni, nonché per eventuali danni dall'uso delle informazioni ivi contenute.

Finito di stampare il 30/12/2014

INDICE GENERALE

INDICE GENERALE.....	I
INDICE DELLE FIGURE.....	V
INDICE DELLE TABELLE.....	IX
SOMMARIO	XI
ABSTRACT	XV
RINGRAZIAMENTI.....	XVII
ABOUT THE AUTHOR.....	XIX
1 INTRODUZIONE	1
1.1 PREMESSE.....	1
1.2 FINALITÀ ED ARTICOLAZIONE DEL LAVORO	3
1.3 QUADRO NORMATIVO VIGENTE.....	4
2 SEDIMENTI CONTAMINATI DA METALLI PESANTI ED IPA: FENOMENI DI INTERAZIONE E SISTEMI DI DECONTAMINAZIONE.....	9
2.1 FORME DI CONTAMINAZIONE DA METALLI PESANTI.....	9
2.2 CONTAMINAZIONE DA MERCURIO	11
2.3 FORME DI CONTAMINAZIONE DA IPA.....	14
2.4 PRINCIPALI TECNOLOGIE DI BONIFICA DI SEDIMENTI CONTAMINATI DA METALLI PESANTI ED IPA	15
2.4.1 Stabilizzazione e solidificazione (S/S).....	17
2.4.2 Soil washing (applicato ai sedimenti).....	19
2.4.3 Phytoremediation	21
2.4.4 Desorbimento termico.....	22
3 TECNICHE DI DECONTAMINAZIONE ELETTROCINETICA	25
3.1 BACKGROUND	25

3.1.1	Cenni di teoria elettrocinetica	25
3.1.2	Tecnologie adottate	29
3.1.3	Trattamenti di decontaminazione elettrocinetica assistita dall'uso di chelanti o tensioattivi per la bonifica di matrici contaminate da Metalli pesanti ed IPA	31
3.1.4	Rischi ambientali derivanti dall'uso di chelanti	35
3.1.5	Tensioattivi: vantaggi, limitazioni e fattori chiave ...	36
4	RICERCA E INDAGINESPERIMENTALE	39
4.1	PREMESSE E BASE DI PARTENZA SCIENTIFICA	39
4.2	OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE.....	43
4.3	MATERIALI E METODI.....	44
4.3.1	Sedimenti: Campionamento e Caratterizzazione	44
4.3.2	Test preliminari: Biotensioattivi e Batch tests	47
4.3.3	Setup bench-scale e Test EK preliminari.....	50
4.3.4	Trattamenti EK: Matrice 1 –rimozione Hg.....	57
4.3.5	Contaminazione artificiale sedimenti da IPA.....	59
4.3.6	Trattamento EK: Matrice 2 – Metalli pesanti + IPA.....	62
4.3.7	Metodiche analitiche	63
4.4	RISULTATI E DISCUSSIONE	66
4.4.1	Tests preliminari: Biotensioattivi, pH soluzioni estraenti ed efficienza di rimozione Hg.....	66
4.4.2	Tests preliminari: Setup sperimentale EKS1 e EKS2	69
4.4.3	Trattamenti EKR3 e EKR4 - Matrice 1.....	72
4.4.4	Trattamento EKR5 - Matrice 2 – Rimozione in unico stadio Metalli pesanti ed IPA.....	77
4.4.5	Confronto risultati Matrice 1 e Matrice 2	84
5	ANALISI DEI COSTI.....	91
5.1	PREMESSE.....	91
5.2	CALCOLO DEI COSTI SPECIFICI PER L'APPLICAZIONE A SCALA REALE DEL SISTEMA DI DECONTAMINAZIONE ELETTROKINETICA REALIZZATO.....	91

5.3	RISULTATI E DISCUSSIONE	94
6	CONCLUSIONI.....	97
	BIBLIOGRAFIA	101

INDICE DELLE FIGURE

Figura 2.1 Classificazione delle tecnologie per il trattamento di sedimenti contaminati (Mariotti et al. 2009)	16
Figura 2.2 Colonne di sedimenti solidificate (jet-grouting)	19
Figura 2.3 Rappresentazione schematica di un impianto di soil washing	20
Figura 2.4 Rappresentazione schematica del meccanismo di phytoextraction.....	21
Figura 2.5 Schema di processo di desorbimento termico ex-situ.....	23
Figura 3.1 Meccanismi di trasporto durante elettroremediation	27
Figura 3.2 Reazioni agli elettrodi durante il processo elettrocinetico	28
Figura 3.3 Configurazione impiantistica di un processo di decontaminazione elettrocinetica (USEPA, 1998).....	30
Figura 3.4 Possibili configurazioni bi-dimensionali degli elettrodi (Alshawabkeh 2001)	31
Figura 3.5 Setup sperimentale classico utilizzato in trattamenti di decontaminazione elettrocinetica (Reddy et al. 2006)	32
Figura 4.1 Localizzazione punto di campionamento dei sedimenti (rada di Augusta, Siracusa, Sicilia, Italia) (modificata da Di Leonardo et al., 2014)	44
Figura 4.2 Benna Van Venn utilizzata per il dragaggio.....	45
Figura 4.3 Sedimenti dragati: omogeneizzazione (a) e decantazione (b)	46
Figura 4.4 Stufa (a) e Bilancia di precisione per determinazione umidità (b).....	46
Figura 4.5 Biotensioattivi testati	47
Figura 4.6 Soluzioni tensioattivi a diverse concentrazioni (a); Shaker (b)	49
Figura 4.7 Rappresentazione schematica del setup sperimentale	50
Figura 4.8 Sezione longitudinale reattore sperimentale	51
Figura 4.9 Vista frontale e sezione tappo ermetico flangiato del reattore.....	51
Figura 4.10 Reattore sperimentale in plexiglass per trattamenti EK	52

Figura 4.11 Particolari di anodo e catodo setup EK.....	52
Figura 4.12 Reattore sperimentale assemblato – visione di insieme	53
Figura 4.13 Assemblaggio reattore.....	55
Figura 4.14 Reattore in funzione con matrice sintetica	56
Figura 4.15 Riempimento e assemblaggio reattore (a), reattore in funzione con matrice reale (b)	58
Figura 4.16 Sezioni di campionamento tra anodo e catodo: S1, S2, S3, S4, S5	59
Figura 4.17 Da sinistra: soluzione IPA, etere di petrolio, acetone.....	59
Figura 4.18 Contaminazione artificiale sedimenti: stesura in contenitore metallico	60
Figura 4.19 Contaminazione artificiale sedimenti: mescolamento con soluzione IPA (c), agitazione in schaker (d), essiccamento in cappa aspirante (e), idratazione e omogeneizzazione (f)	61
Figura 4.20 Particolari estremità setup: anodo (a sinistra), catodo (a destra)	63
Figura 4.21 ICP-AES per spettrometria – (Agilent technologies 7500 series).....	64
Figura 4.22 Gascromatografo (GC-MS) – determinazione IPA (Optima)	64
Figura 4.23 pHmetro/termometro (Hanna Instruments HI 99121)	65
Figura 4.24 Mixture (Sinerex SMO – Doblyn ANX) – relazione tra efficienza di rimozione e concentrazione in soluzione	68
Figura 4.25 Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento.....	70
Figura 4.26 Flusso elettrosmotico cumulato nel tempo	70
Figura 4.27 Variazione flusso elettrosmotico in funzione del tempo.....	71
Figura 4.28 Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento – EKR3 e EKR4	72
Figura 4.29 Variazione flusso elettrosmotico nel tempo – EKR3 e EKR4.....	73
Figura 4.30 Flusso elettrosmotico cumulato nel tempo – EKR3 e EKR4.....	73
Figura 4.31 Evoluzione del progressivo intasamento del reattore durante i trattamenti	74
Figura 4.32 Andamento pH eluato durante il trattamento – EKR3 e EKR4.....	75
Figura 4.33 Efficienza di rimozione Hg nei due trattamenti effettuati....	76

Figura 4.34	Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento – EKR5.....	77
Figura 4.35	Flusso elettrosmotico cumulato nel tempo – EKR5.....	78
Figura 4.36	Variazione flusso elettrosmotico nel tempo – EKR5.....	78
Figura 4.37	Andamento pH eluato durante il trattamento – EKR5.....	79
Figura 4.38	Efficienze di rimozione metalli pesanti – prova EKR5.....	80
Figura 4.39	Efficienze di rimozione IPA – prova EKR5.....	80
Figura 4.40	Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento – EKR3, EKR4, EKR5.....	85
Figura 4.41	Flussi elettrosmotici cumulati nel tempo – EKR3, EKR4, EKR5.....	85
Figura 4.42	Variazione flussi elettrosmotici nel tempo – EKR3, EKR4, EKR5.....	86
Figura 4.43	Andamenti pH eluato durante il trattamento – EKR3, EKR4, EKR5.....	87
Figura 4.44	Confronto efficienze di rimozione Hg - EKR3, EKR4, EKR5.....	88
Figura 5.1	Costi di mantenimento e gestione per trattamento EK – t = 3000 h.....	94

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Proprietà fisico-chimiche del mercurio e dei suoi composti.....	11
Tabella 3.1 Quadro dei parametri sperimentali adottati e risultati ottenuti in sperimentazioni di decontaminazione elettrocinetica condotte a scala di laboratorio su sedimenti marini contaminati da metalli pesanti ed IPA.....	33
Tabella 4.1 Caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti utilizzati.....	45
Tabella 4.2 Matrice sperimentale prove in batch 1.....	48
Tabella 4.3 Matrice sperimentale prove in batch 2.....	49
Tabella 4.4 Caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti utilizzati.....	54
Tabella 4.5 Riepilogo test preliminari su matrice sintetica	54
Tabella 4.6 Trattamenti EK per rimozione Hg su Matrice 1	57
Tabella 4.7 Trattamento EK per rimozione Metalli pesanti ed IPA su Matrice 2.....	62
Tabella 4.8 I ciclo batch tests – pH ed efficienza di rimozione Hg.....	66
Tabella 4.9 II ciclo batch tests – concentrazioni Mixture e rimozione Hg.....	67
Tabella 4.10 Concentrazioni metalli prima e dopo il trattamento.....	81
Tabella 4.11 Concentrazioni IPA prima e dopo il trattamento	82
Tabella 4.12 Confronto concentrazioni Hg nelle varie prove	88
Tabella 5.1 Calcolo costi per l'analisi economica di trattamento EK a scala reale.....	93

SOMMARIO

Principale obiettivo della presente ricerca è stato quello di studiare ed applicare la tecnologia di decontaminazione elettrocinetica per la bonifica di sedimenti marini co-contaminati da metalli pesanti ed IPA, utilizzando idonei agenti solubilizzanti quali i biotensioattivi, non tossici, biodegradabili ed economici.

I sedimenti marini contaminati rappresentano oggi una problematica ambientale estremamente complessa per la natura dei sedimenti, per gli ingenti volumi interessati e per il contesto in cui si deve intervenire. Risulta quindi fondamentale l'individuazione di opportune ed efficaci tecniche di trattamento al fine di poter eseguire tali interventi di risanamento in un quadro sinergico di sostenibilità tecnica, economica ed ambientale, anche in presenza di uno specifico quadro normativo non sempre univoco e chiaro.

La presenza di più tipologie di contaminanti organici ed inorganici estremamente diversi tra loro rende significativamente più difficile l'individuazione di un'unica tecnica di trattamento. Le tecniche convenzionali quali quelle di tipo chimico (estrazione con solventi), termiche (desorbimento termico) o biologico risultano infatti efficaci solo su specifiche forme di contaminazione. Risulta quindi di fondamentale importanza lo studio, l'applicazione e l'ottimizzazione di mirate tecnologie di risanamento. In tal senso, le tecniche di decontaminazione elettrocinetica, fino ad oggi applicate con successo a suoli contaminati (Acar et al. 1993, Alcántara et al. 2008, 2010, Pazos et al. 2010, Reddy et al. 1999, 2001, 2003, 2006, Xu et al. 2014), potrebbero rappresentare una scelta ottimale per la soluzione al problema, ad oggi però sulla loro potenzialità per il trattamento di sedimenti contaminati da metalli pesanti ed IPA, sono stati condotti limitati studi.

Nel caso di contemporanea presenza di metalli pesanti e contaminanti organici come gli IPA, la decontaminazione elettrocinetica può rappresentare una soluzione ottimale per la rimozione in unico stadio. Si rende però necessario l'utilizzo di specifici agenti solubilizzanti per superare la limitazione dovuta alla bassa solubilità nell'acqua degli IPA e di metalli idrofobi come il mercurio, senza introdurre nella matrice

sottoposta a trattamento nuove forme di contaminazione. In particolare è necessario focalizzare l'attenzione su fattori chiave del processo, quali l'individuazione di agenti solubilizzanti idonei e l'utilizzo di condizioni di processo finalizzate all'ottimizzazione dell'efficacia del trattamento.

La sperimentazione svolta e descritta nel presente elaborato di tesi, ha previsto la conduzione di specifici test di trattamento elettrocinetico su campioni di sedimenti prelevati dai fondali della Rada di Augusta (SIN 4 – Priolo Gargallo - SR) mediante l'utilizzo di un setup bench-scale appositamente progettato e realizzato, con cui sono stati simulati dei trattamenti innovativi di decontaminazione elettrocinetica.

La prima fase dell'attività sperimentale ha riguardato l'esecuzione di una serie di prove in batch in due cicli separati per selezionare il miglior agente condizionante e valutare l'effetto della concentrazione sulle efficienze di rimozione. Per la determinazione dell'idoneo agente solubilizzante da utilizzare, sono stati selezionati degli opportuni biosensioattivi tra gli esteri di glucosio, ovvero agenti solubilizzanti altamente innovativi per la loro non tossicità, biodegradabilità ed economicità. Sulla base dei dati forniti dalle prove sperimentali in batch, è stata selezionata la miscela di Sinerex SMO 20 - Doblyn ANX (50:50).

La seconda fase dell'attività ha riguardato la progettazione e la realizzazione del setup sperimentale. Il Setup, realizzato a scala di laboratorio, è costituito principalmente da un reattore cilindrico con struttura in plexiglass (lunghezza= 25cm; ϕ = 9,20 cm), e due comparti (anodico e catodico) all'interno dei quali sono allocati i due elettrodi in acciaio inox. Gli elettrodi sono collegati elettricamente ad un generatore di tensione ed un multimetro. Sono stati svolti, preliminarmente, una serie di test EK su matrice sintetica al fine di verificare il corretto funzionamento idraulico ed elettrico del reattore sperimentale.

Sui sedimenti reali da trattare è stata effettuata una caratterizzazione completa ed è stata rilevata un'alta concentrazione media di Hg pari a 28.20 mg/kg, mentre le concentrazioni di IPA sono risultate inferiori ai limiti di normativa.

I trattamenti elettrocinetici sui sedimenti reali, sono stati condotti in 3 diverse condizioni operative, variando i tempi di trattamento e le forme di contaminazione. Infatti, nei primi due trattamenti ci si è concentrati sulla rimozione di Hg, mentre, nell'ultimo trattamento, è stata preventivamente effettuata una contaminazione artificiale con IPA, utilizzando una miscela di naphthalene, pyrene e benzo(a)antracene in parti uguali, ottenendo nei sedimenti un quantitativo di IPA pari a 54,90

mg/Kg. Le efficienze di rimozione ottenute sono state molto positive sul mercurio con decontaminazione fino all'80%, quando il test è durato 400 ore, e valori molto simili quando il test è durato 240 ore, utilizzando all'anodo la miscela al 5% di Sinerex SMO 20 - Doblyn ANX ed al catodo una soluzione 0,1 M di EDTA. E' stato monitorato il Ph durante tutti i trattamenti. Per quanto riguarda l'efficienza di rimozione degli IPA, utilizzando gli stessi parametri operativi e le medesime soluzioni agli elettrodi, con un test della durata di 240 ore si sono ottenute efficienze di rimozione fino al 70% circa, con contemporanea rimozione dei metalli pesanti quali Hg (72%), Zn (66%), As (37%). I risultati e il monitoraggio dei parametri di processo, hanno confermato la riproducibilità della tecnica di trattamento innovativa adottata.

E' stata inoltre condotta un'analisi economica per definire la reale applicabilità delle tecniche testate in interventi di bonifica a scala reale. Dal confronto dei dati ricavati, si è riscontrata una particolare convenienza per impianti in grado di trattare in unico stadio almeno 50 m³ di sedimenti. I risultati ottenuti confermano che, il lavoro svolto nella presente ricerca ha ottimizzato le tecniche di decontaminazione elettrocinetica applicate a sedimenti co-contaminati da metalli pesanti ed IPA, massimizzando le efficienze di rimozioni in unico stadio.

ABSTRACT

Contaminated marine sediments represent an extremely complex environmental issue, due to the nature of the sediments, their large volumes involved and the social context. Therefore, the identification of appropriate and effective treatment techniques represents a key factor for environment and human health.

The co-presence of several types of organic and inorganic contaminants, with extreme different features, makes very difficult the identification of a single stage treatment technique. Conventional choices, such as chemical (solvent extraction), thermal (thermal desorption) or biological techniques were shown to be effective only if specific forms of contamination are present. Consequently, the identification and the optimization of selected remediation technologies are essential. In this sense, the electrokinetic decontamination (EK) techniques, successfully applied to contaminated soils (Acar et al. 1993, Alcàntara et al. 2008, 2010, Pazos et al. 2010, Reddy et al. 1999, 2001, 2003, 2006) could represent an optimal choice for the treatment of sediments contaminated by heavy metals and IPA due to their high potential. However, very limited studies have been conducted on this specific issue.

In the case of the simultaneous presence of heavy metals and organic contaminants such as PAHs, the electrokinetic decontamination may be an optimal solution for the one stage removal of contaminants. However, the use of specific solubilizing agents are needed in order to overcome the limitations linked to the low solubility of PAHs and mercury. In particular, the identification of suitable solubilizing agents and the optimization use of process conditions are essential.

Main objective of this research was to apply the enhanced electrokinetic decontamination technology for the remediation of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs, using atoxic, biodegradable and economic biosurfactants.

Was carried out a complete characterization of the real sediments and in terms of contaminants, a high average Hg concentration of 28.20 mg/kg was detected while PAH levels less than 0.010 mg/kg were found for all the samples. Italian L.D. 152/2006 reports a Hg limit for contaminated

sediments of 5 or 1 mg/kg depending on the site re-use, commercial-industrial or residential, respectively.

Lab-scale EK experiments were carried out on sediment samples collected from the Augusta harbor (SIN 4 - PrioloGargallo - SR) by using a dedicated bench-scale setup, designed and built for the simulation of the EK treatment.

The first phase of the experimental work involved two cycles of batch tests aimed at identifying the best conditioning agent and evaluating the effect of their concentration on the Hg-removal efficiency. Several biological solubilizing agents were selected as biosurfactant glucose esters. Based on batch test results, best Hg-removal was observed for Sinerex SMO 20 - Doblyn ANX (50:50).

The second phase of the activity involved the design and construction of the experimental setup. The apparatus consisted of a plexiglas cylindrical migration chamber (25 cm in length and 9,20 cm in internal diameter) and two electrode chambers where electrodes were placed. Electrodes were electrically connected to a DC power supply providing a constant electric potential (ΔV) across the two electrodes. A multimeter was also used for current intensity variation measurement during the treatment. Were carried out, first, a series of tests on synthetic matrix EK in order to verify the correct operation of the hydraulic and electric experimental reactor.

Specifically, three different operating conditions were performed changing the treatment time values and the form of contamination. The first two treatments related on Hg removing, while the last treatment, was performed considering a PAH sediment artificial contamination of about 50 mg/kg.

Results show Hg removal efficiency values up to 80%, for the 400 h test using an anode solution of 5% Sinerex SMO 20 - Doblyn ANX and a cathode solution of 0.1 M EDTA. None significant difference was observed between 240 and 400 h treatment. A PAH removal of about 70% and a heavy metal removal in the range 12-65% were also observed for a test duration of 240h. Based on the obtained experimental results, an economic analysis aimed at defining the full scale EK applicability was performed. Results from analysis showed that EK is cost-effective for sediment volume higher than 50 m³. The results obtained confirm that the work has optimized the electrokinetic decontamination techniques applied to sediments contaminated with heavy metals and PAHs, maximizing efficiencies removals in single stage.

RINGRAZIAMENTI

Il presente lavoro di studio e di ricerca, rappresenta la sintesi di tre anni di appassionante attività, volta ad indagare ed analizzare tutto il materiale scientifico e bibliografico sul quale ho operato e studiato, ed i cui esiti ottenuti mi hanno consentito di raggiungere un alto livello di formazione e apprendimento scientifico.

Ho avuto l'opportunità di compiere tutta una serie di intense esperienze altamente formative anche in campo professionale, fronteggiando lungo il percorso le problematiche del caso, sempre superate con successo anche grazie all'aiuto di tutti coloro che mi sono stati vicino.

Un sentito ringraziamento va al prof. ing. Federico G. A. Vagliasindi, co-tutor per il mio dottorato e punto di riferimento costante sin dall'Università, quand'ero ancora un suo tesista, per il prezioso supporto a livello sia scientifico che umano offertomi in questi anni di collaborazione universitaria, nonché al prof. ing. Vincenzo Belgiorno, tutor per il mio dottorato, il quale mi ha sostenuto con gran fiducia e ben indirizzato fino al conseguimento dei risultati sperati.

Nell'ambito delle attività laboratoriali un particolare ringraziamento va all'amico e collega Ing. Pietro P. Falciglia per il suo supporto costante anche nei momenti più difficoltosi.

Un ringraziamento particolare a Licia, mia moglie, che col suo sostegno mi ha aiutato nel superamento di ogni difficoltà, così come alla mia famiglia, la cui fiducia e il cui supporto hanno influito sulla mia formazione: come uomo, come professionista e come ricercatore.

Un pensiero particolare va infine ai miei colleghi ed amici di Catania e di Salerno la cui compagnia e sincera amicizia hanno contribuito a rendere meno dure le ore di lavoro e più agevole la strada per il raggiungimento degli obiettivi prefissati.

ABOUT THE AUTHOR

Danilo Malarbi. Nell'Aprile 2004 ha conseguito la laurea in Ingegneria Civile indirizzo Geotecnica presso l'Università degli Studi di Catania con votazione 110/110, discutendo una tesi sperimentale sulla caratterizzazione e trattamento del percolato prodotto da una discarica per R.S.U. Ha svolto servizio come Ufficiale Ingegnere della Marina Militare italiana dal Febbraio 2003 al giugno 2006 con il grado di Tenente. In collaborazione col gruppo di ricerca in Ingegneria Sanitaria Ambientale presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Catania, ha approfondito lo studio del trattamento del percolato prodotto in discariche per R.S.U. e dell' utilizzo del biogas prodotto per la conversione in energia elettrica. Ha svolto servizio come docente presso scuole superiori secondarie di II grado, svolgendo anche incarichi di commissario negli esami di Stato conclusivi per il conseguimento del Diploma di Maturità. Dal 2012 ha svolto il dottorato di ricerca in "Ingegneria Civile per l'Ambiente e il Territorio" presso l'Università degli Studi di Salerno (sede amministrativa) e l'Università degli Studi di Catania (sede operativa), conducendo un'attività sperimentale finalizzata allo studio di trattamenti di decontaminazione elettrocinetica applicati per la bonifica di sedimenti marini contaminati da metalli pesanti ed idrocarburi policiclici aromatici. È autore di pubblicazioni scientifiche, pubblicate su riviste e su atti di convegni nazionali ed internazionali.

Danilo Malarbi. A graduate of University of Catania, Italy, has received the Laurea degree in Civil Engineering (vote 110/110) in 2004. He worked as Engineer Officer of the Italian Navy from February 2003 to June with the rank of lieutenant. He has started to collaborate with the research group in Environmental Health Engineering, Faculty of Engineering of Catania, and he has worked as a teacher in secondary schools level II, also performing duties as a Commissioner in the State final examinations for the attainment of the diploma.

Currently he is Ph.D. candidate in Civil and Environmental Engineering at University of Salerno, Italy (2012-2014) and thesis activities included

research on remediation of heavy metal and PAH polluted marine sediments by electrokinetic treatment.
He is author of several papers published on national and international scientific journals and congress proceedings.

1 INTRODUZIONE

1.1 PREMESSE

La disciplina della bonifica dei sedimenti contaminati ha acquisito negli ultimi anni un'importanza sempre crescente, dal punto di vista tecnico, ambientale e socio-economico.

L'intenso proliferare di attività industriali, se da un lato ha generato ricchezza e sviluppo per la nostra società, dall'altro è stato la causa di non pochi problemi nei confronti dell'ambiente in cui viviamo.

Le attività di dragaggio sono necessarie per la manutenzione dei canali di navigazione esistenti e la costruzione di nuove strutture portuali. Questo produce grandi volumi di materiale ogni anno, con centinaia di milioni di tonnellate all'anno di sedimenti dragati in tutto il mondo. I Sedimenti marini dragati diventano spesso un prodotto tossico non adatto ad altri usi a causa del loro contenuto di composti pericolosi, (Pazos et al. 2013). In Italia vengono dragati circa 6 milioni di metri cubi di sedimenti all'anno e, di questi circa il 10-20% risulta contaminato (Careghini et al. 2010). Il Ministero dell'ambiente ha censito 57 siti di interesse nazionale ridotti a 39 con il DM 11 gennaio 2013, con la scorporazione di 18 siti divenuti di interesse regionale; molti di questi, a prescindere dalla competenza, riguardano la fascia costiera e richiedono interventi di contenimento o il trattamento su vaste aree. L'importanza che riveste lo studio e la ricerca di possibili soluzioni al problema della contaminazione, è connessa principalmente alle difficoltà che caratterizzano sia le fasi di pianificazione e progettuali che quelle di attuazione e monitoraggio degli interventi di bonifica.

A causa degli ingenti volumi interessati, della natura e dei livelli di contaminazione presenti, è infatti necessario individuare soluzioni specifiche basate su protocolli appositamente elaborati. Le caratteristiche chimico-fisiche che questo tipo di matrice generalmente presenta (elevata percentuale di frazione fine, elevata umidità, elevata sostanza organica, contaminazioni eterogenee) rendono infatti spesso poco efficace e costosa l'applicazione dei sistemi di decontaminazione convenzionali generalmente usati per i terreni.

In tal senso, è sicuramente eclatante il caso della rada di Augusta, sito che vede la presenza di ingenti quantitativi di sedimenti contaminati principalmente da policlorobifenili (PCB), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi ad alto peso molecolare (C12-C40), idrocarburi del petrolio e metalli pesanti come il mercurio (Di Leonardo et al. 2014).

Risulta quindi fondamentale l'individuazione di opportuni ed efficaci trattamenti al fine di poter eseguire tali interventi di risanamento in un quadro sinergico di sostenibilità tecnica, economica ed ambientale, anche in presenza di uno specifico quadro normativo non sempre univoco e chiaro.

In ambito nazionale, il destino dei sedimenti dragati è regolamentato dall'applicazione del D.Lgs. 152/2006 per ciò che concerne i criteri di caratterizzazione e miscelazione e soprattutto i valori di concentrazioni limite a cui riferirsi (Tab. 1, All. 5, Tit. V del D.Lgs. 152/2006).

Ancora più complesso diventa il problema in presenza di stati di contaminazione complessa determinata da più tipologie di contaminanti sia organici che inorganici. Tra le combinazioni più comunemente riscontrate vi sono quelle che vedono la co-presenza di metalli pesanti ed idrocarburi pesanti e persistenti come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (Gianniset al. 2012, Pazos et al. 2010).

La presenza di due tipologie di contaminanti estremamente diverse rende infatti significativamente più difficile l'individuazione di un'unica tecnica di trattamento con cui potere trattare entrambe le forme di contaminazione. Le tecniche convenzionali risultano infatti efficaci solo su specifiche forme di contaminazione. Inoltre, la loro applicazione sui sedimenti comporta costi molto più elevati rispetto ai suoli (Colacicco et al. 2010).

In tal senso, le tecniche di decontaminazione elettrocinetica, fino ad adesso applicate con successo a suoli contaminati (Acar et al. 1993, Alcàntara et al. 2008, 2010, Pazos et al. 2010, 2013, Reddy et al. 1999, 2001, 2003, 2006), potrebbero rappresentare una scelta ottimale per la soluzione al problema, ad oggi però sulla loro potenzialità per il trattamento di sedimenti contaminati da metalli pesanti ed IPA, sono stati condotti limitati studi.

Tale tecnica è fondamentalmente basata sull'applicazione alla matrice contaminata (suolo-sedimento) di una differenza di potenziale mediante elettrodi infissi ad una profondità compatibile con lo stato di contaminazione. In questo modo, il campo elettrico che viene generato è

in grado di innescare i fenomeni elettrocinetici, ovvero il moto di acqua, di ioni e particelle cariche elettricamente, secondo i meccanismi di trasporto di elettrosmosi, elettromigrazione ed elettroforesi, con contestuale moto dei contaminanti presenti nelle varie forme.

Si rende però necessario l'utilizzo di specifici agenti solubilizzanti per superare la limitazione dovuta alla bassa solubilità nell'acqua che regola il processo elettrosmotico di alcuni contaminanti come gli IPA e il Mercurio e, agenti chelanti che facilitino l'estrazione degli altri metalli pesanti. La scelta di un idoneo agente solubilizzante è anche legata alla concentrazione utilizzata nel trattamento, in quanto, da un lato si favorisce la solubilizzazione e quindi l'estrazione di IPA e Hg, dall'altro, un'elevata concentrazione è causa di incremento della resistenza con conseguente diminuzione della corrente, del flusso elettrosmotico e dell'efficienza di rimozione.

La possibilità di applicare le tecniche di decontaminazione elettrocinetica con discreti risultati, sia come trattamento singolo che in combinazione con altre tecniche come quelle che prevedono l'utilizzo dei reagenti Fenton o la bioremediation, è stata recentemente dimostrata da Pazos et al. 2010, 2013, per bonificare suoli/sedimenti contaminati da metalli pesanti e TPH. Ad oggi poco è stato fatto per i sedimenti marini reali e con modesti risultati per la rimozione del mercurio e degli IPA, i migliori risultati ottenuti sui metalli pesanti prevedono l'utilizzo di elevate dosi di agenti chelanti tossici che vengono inseriti nella matrice.

Inoltre, sulla base dei già descritti processi che caratterizzano il trattamento elettrocinetico, con riferimento alla rimozione degli idrocarburi, si renderebbe necessario il superamento di limitazioni tecniche legate alle caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti, l'ottimizzazione dei materiali, dei processi e della tecnica di trattamento (Colacicco et al. 2010, De Gioannis et al. 2007, 2008, 2009, Pazos et al. 2013, Rozas et al. 2012).

L'efficacia di un processo di bonifica elettrocinetico dipende fortemente dalle proprietà del sedimento.

1.2 FINALITÀ ED ARTICOLAZIONE DEL LAVORO

Il lavoro svolto ha avuto come finalità principale quella di investigare i principali parametri di processo nell'ambito dei trattamenti di

decontaminazione elettrocinetica applicati a sedimenti marini, utilizzando idonei agenti solubilizzanti ed estraenti, non tossici, biodegradabili ed economici, mediante la conduzione di un'attività sperimentale, al fine di potere acquisire le informazioni di dettaglio necessarie per l'applicazione di potenziali interventi full scale. L'attività di laboratorio ha previsto la realizzazione e l'utilizzo di un setup "bench scale" che è stato utilizzato per la simulazione dei trattamenti studiati e per la definizione delle relazioni tra i diversi parametri sperimentali e gli effetti sulle matrici da trattare.

Dopo avere investigato l'aspetto più prettamente tecnico mediante un'articolata attività sperimentale di laboratorio, per potere fornire un quadro finalizzato alla reale applicabilità in scala reale, è stata infine effettuata un'analisi dei costi sull'applicabilità in funzione della quantità di sedimenti da trattare in unico stadio.

In particolare l'articolazione del lavoro di tesi ha previsto, oltre al capitolo introduttivo (cap. 1), una sezione dedicata all'approfondimento delle principali tecnologie disponibili per il trattamento di sedimenti contaminati da metalli pesanti e idrocarburi policiclici aromatici e dei processi di base legati sia alla mobilità di questi nella matrice che alla loro rimozione (cap. 2). La tecnica di decontaminazione elettrocinetica, necessitando di un grado di approfondimento maggiore, è stata affrontata nel capitolo successivo (cap. 3). L'attività sperimentale condotta a scala di laboratorio dettagliata in tutte le sue fasi, i materiali e le metodiche adottate sono stati riportati nel cap. 4. Il lavoro è stato quindi completato, come premesso, da una dettagliata analisi economica (cap.5). Infine sono state riportate le conclusioni nel cap.6.

1.3 QUADRO NORMATIVO VIGENTE

I siti contaminati e la loro bonifica sono attualmente disciplinati fondamentalmente dal D.Lgs. 152/2006 (T.U.), che non si limita a raccogliere e riordinare la disciplina precedente (D.M. 471/99), ma interviene modificandone i contenuti, anche in modo radicale, attraverso l'elaborazione di nuove previsioni, attraverso la ripartizione di nuove competenze ed una ridefinizione degli obiettivi da perseguire.

Tra le modifiche apportate alla normativa si annovera l'introduzione dell'analisi di rischio sito-specifica. Il D.M. 471/99, prevedeva l'obbligo

di bonifica in caso di superamento dei valori di concentrazione limite ammissibili eventualmente corretti con i valori di fondo naturale nel suolo. Tale approccio tabellare, molto semplice da applicare, era tuttavia alquanto conservativo non tenendo conto della situazione specifica del sito e quindi non individuava, tra tutte le situazioni di contaminazione, quelle ad effettivo rischio. Paragonando il D.M. 471/99 alle altre normative internazionali in materia di bonifica dei siti contaminati, si riscontrava che, nei paesi più avanzati, veniva utilizzata l'analisi di rischio per valutare la reale necessità dell'intervento di bonifica, mentre in Italia l'utilizzo di tale strumento era limitato solamente ai casi di "bonifica con misure di sicurezza" (ovvero a tutti quei casi in cui non potevano essere raggiunti i valori di concentrazione limite ammissibili pur ricorrendo alle migliori tecnologie disponibili a costi sopportabili). Con l'avvento del D.Lgs. 152/06 il legislatore ha progressivamente spostato la prospettiva della tutela ambientale dal valore delle risorse ambientali legato al concetto di pericolosità, verso criteri di identificazione concreta delle soglie di rischio per la salute umana legati alle nozioni di rischiosità.

Il Decreto ha comunque mantenuto l'approccio tabellare, ribattezzando con il termine di "Concentrazioni Soglia di Contaminazione" (CSC) i valori di concentrazione limite ammissibili del D.M. 471/99 a meno di minime correzioni. Il superamento delle CSC rende obbligatorie solamente la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito-specifica, consentono quindi la distinzione tra sito non contaminato e sito potenzialmente contaminato.

L'analisi di rischio sanitario sito-specifica diventa quindi strumento decisionale dello stato di contaminazione e del necessario obbligo di bonifica o di messa in sicurezza, scaturito dal superamento delle "Concentrazioni Soglia di Rischio" (CSR), che rappresentano inoltre gli obiettivi di bonifica da realizzare.

Ulteriore modifica apportata dal D. Lgs. 152/06, riguarda le tipologie di messa in sicurezza. Pur mantenendo le due tipologie di messa in sicurezza già previste dal D.M. 471/99, Messa in Sicurezza d' Emergenza (MISE) e Messa In Sicurezza Permanente (MISP), la nuova norma ha ristretto l'applicazione degli interventi di MISE a quattro specifiche situazioni d'emergenza:

- concentrazioni attuali o potenziali dei vapori in spazi confinati prossime ai livelli di esplosività o idonee a causare effetti nocivi acuti alla salute;
- presenza di quantità significative di prodotto in fase separata;

- contaminazione di pozzi ad utilizzo idropotabile od irriguo;
- pericolo di incendi e/o esplosioni.

E' stata poi introdotta una terza tipologia di messa in sicurezza, la Messa In Sicurezza Operativa (MISO), che riguarda gli interventi da mettere in atto in via transitoria in attesa degli eventuali ulteriori interventi da realizzarsi alla cessazione dell'attività in esercizio sul sito, predisponendo in tal caso idonei piani di monitoraggio.

Da tale approccio scaturisce, in caso di superamento delle CSR, un trattamento differenziato tra i siti in esercizio, ove è possibile attuare interventi di MISO con monitoraggio delle matrici ambientali, e i siti dismessi, per i quali è invece obbligatoria la bonifica o la MISP. Inoltre l'art. 243, comma 1, del D. Lgs. 152/06, regola l'annosa questione delle acque di falda emunte nell'ambito degli interventi di bonifica dei siti contaminati, disponendo che le stesse possano essere scaricate, direttamente o dopo essere state utilizzate in cicli produttivi, nel rispetto dei limiti di emissione di acque reflue industriali in acque superficiali. Tale norma rappresenta una semplificazione, oltre che un risparmio di risorse, per tutte quelle aziende costrette in passato a smaltire come rifiuti acque di falda la cui qualità era ben superiore ai reflui.

Per quanto riguarda i sedimenti dragati contaminati, questi possono essere classificati come rifiuti pericolosi (CER 170505*) o non pericolosi (CER 170506), a seconda della concentrazione di inquinanti presenti e l'alternativa per una loro destinazione è rappresentata dal conferimento in discarica diretto oppure da un loro trattamento anche per un eventuale riuso. In particolare se le concentrazioni di inquinanti risultano inferiori a quelle limite riportate nella colonna B della Tabella 1 dell'Allegato 5 al titolo V del D. Lgs. 152/2006 è consentito il confinamento degli stessi in vasche di colmata impermeabilizzate opportunamente realizzate. Se la caratterizzazione dei sedimenti ha invece evidenziato concentrazioni superiori a tali limiti, i sedimenti possono essere trattati per abbattere le concentrazioni di inquinanti al di sotto dei limiti previsti dal D. Lgs. 152/2006 e gestirli quindi come nel caso precedente, oppure conferirli direttamente in discariche per rifiuti pericolosi.

Infine è necessario tenere conto che, in assenza di specifiche indicazioni tecniche da parte del D. Lgs. 152/06 in merito alle fasi del procedimento di bonifica ed in attesa di decreti attuativi, si fa ancora riferimento al D.M. 471/99.

Le norme nazionali, infine, sono integrate da specifiche norme nelle Regioni commissariate. Ad esempio, in Sicilia vanno considerate le

disposizioni contenute nell'ordinanza di commissariamento in materia di rifiuti e bonifiche n. 2983/1999 "immediati interventi per fronteggiare la situazione di emergenza determinatasi nel settore dello smaltimento dei rifiuti urbani nella Regione Siciliana" e successive integrazioni.

Nell'ambito delle funzioni attribuite, il Commissario Delegato per l'Emergenza Rifiuti ha avviato nel 2000 le procedure per il Censimento dei Siti Potenzialmente Contaminati, che ha portato alla "Relazione sullo stato dell'ambiente in Sicilia 2002" redatto dall'Assessorato Territorio e Ambiente, nonché all' "Anagrafe dei Siti da Bonificare". Fra gli strumenti pianificatori di recupero dei siti contaminati si annovera il Piano Regionale delle Bonifiche, che individua una prima lista di priorità degli interventi di bonifica, basata su un' analisi delle situazioni di rischio ambientale e sanitario posto dai siti potenzialmente contaminati. Tale lista di priorità, basata sulle informazioni preliminari reperite mediante il Censimento dei Siti Potenzialmente Contaminati, sarà aggiornata in seguito all'acquisizione delle informazioni che scaturiscono dai Piani di caratterizzazione dei siti e all'utilizzo di una metodologia di analisi di rischio (Longo et al. 2007).

2 SEDIMENTI CONTAMINATI DA METALLI PESANTI ED IPA: FENOMENI DI INTERAZIONE E SISTEMI DI DECONTAMINAZIONE

2.1 FORME DI CONTAMINAZIONE DA METALLI PESANTI

La denominazione “metalli pesanti” identifica una serie di elementi chimici che presentano una densità superiore a 5 g cm^{-3} caratterizzati dall'aver un comportamento di tipo cationico e stati di ossidazione variabili in funzione del pH della matrice entro cui si trovano.

Le forme di contaminazione in grado di impattare le diverse matrici ambientali quali suoli, sedimenti ed acque sotterranee, possono essere sia di origine naturale che antropica. Le prime si riferiscono alla presenza di metalli, principalmente nei suoli, determinata da attività di origine naturale, quale ad esempio le eruzioni vulcaniche, oppure originariamente presente in particolari tipi di rocce. Queste sono sicuramente forme di contaminazione non in grado di determinare danni ambientali rilevanti o comunque generalmente ristrette a limitate porzioni di territorio, a differenza dei fenomeni di inquinamento determinati da attività antropiche sia industriali che civili (Nzihou et al. 2013). Numerosi sono infatti i processi di tipo industriale in grado di generare sorgenti di contaminazione, sia dirette quali l'emissione di fumi dai camini, lo sversamento incontrollato delle acque di scarico o la presenza di fenomeni di “fall-out” atmosferico, sia indirette ovvero tramite la produzione di prodotti quali solventi, vernici o combustibili in grado di impattare significativamente l'ambiente nel caso di un loro improprio stoccaggio e/o smaltimento (Margesin et al. 2011, Wang et al. 2012).

Tra le principali forme di contaminazione da metalli si riportano: lo smaltimento incontrollato di fanghi di depurazione di acque reflue e di sottoprodotti di lavorazione provenienti da fonderie, industrie galvaniche, impianti di combustione, di sinterizzazione di minerali metallici, di produzione del clinker ed in genere da tutti gli impianti di

lavorazione o raffinazione di materiali contenenti metalli (Wang et al. 2012, Nzihou et al. 2013).

La pericolosità dei metalli, intesa come il rischio di essere colpiti per i potenziali bersagli degli scenari di contaminazione, è fortemente influenzata da loro “biodisponibilità”, ovvero dalla facilità di migrare attraverso le diverse matrici ambientali. Il grado di mobilità dei metalli, generalmente presenti sottoforma di composti, è fortemente influenzato da diversi fattori quali, la loro natura e concentrazione, le condizioni di acidità o basicità della matrice impattata, così come il suo potenziale redox, la presenza di sostanza organica, la capacità di scambio cationico (C.S.C.) e la mineralogia del suolo (Kabata 1993). A questi fattori sono da aggiungere altre ulteriori variabili che caratterizzano gli scenari di contaminazione quali la permeabilità della matrice interessata, gli eventi meteorici e le condizioni meteorologiche (umidità, temperatura, intensità del vento, etc.) che sussistono nelle aree di interesse.

In generale, la mobilità dei metalli nella matrice si riduce all’aumentare dei valori del pH. In un ambiente alcalino la presenza di metalli favorisce infatti fenomeni di formazione di idrossidi, seguiti dalla loro precipitazione ed adsorbimento. La biodisponibilità dei metalli diminuisce inoltre in presenza di matrici caratterizzate da elevati valori di capacità di scambio cationico (C.S.C.), ovvero dalla naturale capacità degli stessi di trattenere elettrostaticamente le diverse particelle con cui entra in contatto (Bonomo 2005).

I fattori sopra citati concorrono quindi alla definizione della forma con cui i metalli possono trovarsi presenti. In particolare nei sedimenti, secondo un grado di biodisponibilità decrescente, essi possono essere presenti:

- come ioni o complessati presenti nelle soluzioni interstiziali;
- adsorbiti come composti alla frazione inorganica del suolo (sali del metallo);
- in siti di scambio ionico;
- complessati alla sostanza organica;
- adsorbiti chimicamente o fisicamente, complessati o legati (organometalli) a composti organici refrattari;
- co-precipitati con ossidi, carbonati, fosfati ed idrossidi;
- facenti parte della natura mineralogica del suolo presente come elemento del reticolo cristallino.

La determinazione della matrice di sedimento a cui i metalli sono legati può essere effettuata mediante particolari tecniche analitiche definite di

estrazione sequenziale, dove i campioni di suolo contenente il metallo vengono aggrediti con soluzioni sempre più “estraenti”. La successiva analisi delle diverse soluzioni utilizzate fornisce la possibilità di determinare il contenuto di metallo in esse presenti e di conseguenza le diverse frazioni di matrice a cui il metallo è legato (Tessier 1979).

2.2 CONTAMINAZIONE DA MERCURIO

Il mercurio è considerato una delle sostanze più pericolose presenti nell'ambiente a causa della sua elevata tossicità, mobilità e persistenza.

Nel corso dei decenni è stato ampiamente utilizzato in una vasta gamma di produzioni chimiche e industriali, quali quelle riguardanti la sintesi di cloro-alkali, cloroetilene e acetaldeide. Prima degli anni 1990 le fabbriche di cloro-soda in tutto il mondo producevano cloro e soda caustica utilizzando il mercurio come catodo liquido. E' ormai noto che l'inquinamento da mercurio è stato principalmente causato da tali impianti industriali sia attraverso emissioni in atmosfera che di scarico con effluenti contenenti mercurio. Le proprietà fisico-chimiche del mercurio e dei suoi composti principali presenti solitamente in sedimenti e suoli sono riportati nella Tabella 2.1 (Wang et al. 2013).

Un grosso danno ambientale è stato causato anche da alcuni impianti industriali, che nel secolo scorso scaricavano rifiuti chimici contenenti mercurio direttamente nell'ambiente senza alcun trattamento (Wang et al. 2012). La recente stima delle emissioni di mercurio a livello mondiale varia tra 5000-8000 ton anno⁻¹ (Wang et al. 2013).

Tabella 2.1 Proprietà fisico-chimiche del mercurio e dei suoi composti

Proprietà	Hg ⁰	HgCl ₂	HgO	HgS	CH ₃ HgOH
Punto di fusione (°C)	-38,8	277	500*	584**	137
Solubilità in acqua (gL ⁻¹)	49,6 10 ⁻⁶	66	0.053	2 10 ⁻²⁴	-
Punto di ebollizione (°C)	356,7	303	-	-	-
Tensione di vapore (Pa)	0,18	0,009	9,2 10 ⁻¹²	nd	0,9

* decomposizione; ** sublimazione

La presenza di elevate concentrazioni di mercurio nell'ambiente è fonte di una crescente preoccupazione per la salute. E' ampiamente comprovato che il mercurio è causa di varie malattie neurodegenerative come la sclerosi laterale amiotrofica, il morbo di Alzheimer e il morbo di Parkinson (Mutter et al. 2004). Il Mercurio elementare e i composti inorganici di mercurio sono in grado di danneggiare il sistema immunitario e i reni, infatti il MeHg (metilmercurio) è stato individuato come una minaccia per il sistema cardiovascolare e nervoso (Hogberg et al. 2010) In presenza di acqua, il mercurio depositato può essere trasformato da batteri ad una forma più tossica, cioè il metilmercurio (MeHg). E' proprio questa forma che suscita le maggiori preoccupazioni per la salute umana. Il metilmercurio (MeHg) infatti ha una capacità di bioamplificazione nella catena alimentare. Infatti, MeHg può essere assimilato dagli organismi acquatici e, in seguito si accumula nei pesci. Pertanto, popolazioni che vivono in aree concontaminazione da mercurio che consumano una elevata quantità di pesci sono a maggior rischio di avvelenamento da MeHg (Wang et al. 2012).

Un modo per determinare la speciazione del mercurio presente in una matrice contaminata come è il caso dei sedimenti, è quello di effettuare un'analisi di desorbimento termico o di estrazioni di liquido (Coufalík et al. 2013).

Nei sedimenti, la maggior parte delle specie di mercurio si presenta all'interno o adesa alla fase solida. Il mercurio quindi, può essere presente come metallo Hg^0 e come composti/precipitati di Hg^I e Hg^{II} (specie monovalente e bivalente rispettivamente, Hg^I da luogo a sali mercuriosi, Hg^{II} da luogo a sali mercurici, Hg^I è più difficile che sia presente) pertanto, può esistere sia una fase solida (come Hg^0 e suoi sali insolubili da Hg^I e Hg^{II}) che una fase liquida (sali solubili da Hg^I e Hg^{II}).

In particolare, varie specie di Hg^{II} (es: HgS , $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$), o altre forme tossiche, sono legate in modo chimico – fisico alle varie fasi della matrice. La forza con cui questi legami avvengono è molto variabile a seconda dei casi, può essere forte o debole (i legami più forti si hanno quando sono legati con l'interno del reticolo cristallino). Per esempio l' Hg^{II} che è adsorbito sulla superficie degli ossidi di ferro è debolmente legato e può essere facilmente mobilitato, mentre Hg^{II} che è legato chimicamente ai solfuri (ovvero all'anione solfuro) è molto più difficile da rimuovere, in questo caso è infatti necessario un attacco chimico aggressivo alle rispettive molecole. In pratica, alcune di queste specie

sono disponibili al trasporto elettrocinetico mentre altre non lo sono (Reddy et al. 2003).

Altro aspetto importante è la solubilità dei contaminanti che, nel caso dei composti di Hg è molto variabile, per esempio: HgS ha una bassa solubilità in acqua e questo limita l'estrazione per elettrosmosi, mentre l'Hg^{II} legato con specie inorganiche come Cl⁻ ed OH⁻ spesso ha una solubilità più alta. Henke et al. (1993) riporta che la solubilità dei tre composti: HgCl₂, Hg₂Cl₂ e HgO, sono rispettivamente: 70.000, 20 e 53 mg/L (quindi molto variabile a parità di pH), mentre la solubilità dell'HgS è solo 10 mg/L (sempre a parità di pH).

Inoltre, la presenza di piccole quantità di sali come i solfati, può rappresentare un vantaggio, perché in queste condizioni, Hg ha più probabilità di associarsi con Cl⁻ e /o OH⁻, per trasformarsi in forme solubili e riducibili.

Quindi, le specie di Hg che sono più debolmente legate alla fase solida possono essere trasportate per elettrosmosi o elettromigrazione, ma per entrambi i meccanismi è necessario che le molecole di mercurio siano disciolte all'interno della fase liquida, ovvero con alta solubilità. Questa quantità di specie disciolte è controllata dalle reazioni di equilibrio, in particolare, ci sono tre parametri fondamentali in grado di modificare le caratteristiche della soluzione: pH, potenziale redox e concentrazione ioni disciolti. A loro volta, questi parametri potrebbero essere modificati aggiungendo opportune specie chimiche quali: acidi, agenti ossidanti o complessanti.

Reddy et al. (2003) riporta che queste specie HgS, Hg⁰, HgO, Hg₂Cl₂ e HgCl₂ sono termodinamicamente stabilmente legate alla fase solida e poco solubili, quindi, in queste condizioni, per rimuovere il mercurio, è possibile permettere la formazione di (HgI₄)²⁻ (complesso solubile anionico) per cui è necessaria un'ossidazione utilizzando: KI o KI+I₂ (I₂/I⁻), meglio conosciuti come soluzioni liscivianti da mettere al catodo o, in alternativa altri agenti ossidanti sempre al catodo. In questo caso il fenomeno è basato sulla elettromigrazione di (HgI₄)²⁻ verso l'anodo. Ad ogni modo, non sono necessarie condizioni ossidanti particolarmente forti, se lo stato iniziale è: HgCl₂ perché non è una specie relativamente insolubile come invece lo è l'HgS (Wang et al. 2012, Garcia- Rubio 2011).

Nel caso di contemporanea presenza di Hg e IPA, il mercurio può essere intrappolato dalla materia organica e questo gioca un ruolo importante nella sua distribuzione e trasporto, Hg^{II} reagisce con la sostanza organica

e si possono formare dei sali di alchilmercurio. Per questo motivo, quando ho elevato contenuto di mercurio inorganico insolubile, se si utilizzano condizioni ossidanti (con ad es. KI, I₂) la co-presenza di altri inquinanti come TPHs o IPA causerebbe la formazione di composti organo-mercurici i quali sono poco trasportabili per elettrosmosi e quindi, si ridurrebbe drasticamente l'efficacia del trattamento in termini di rimozione di Hg.

Sotto condizioni ossidanti della matrice (zona anodo), il mercurio elementare (Hg^0 = metallico) può essere ossidato allo stato Hg^{II} , che è una forma molto più reattiva in grado di subire metilazione e/o reazioni con specie inorganiche. Inoltre, in condizioni riducenti (zona catodo), Hg^{II} può essere riconvertito al suo stato elementare ($Hg^{II} \rightarrow Hg^0$). In generale, il trasporto di Hg^{II} dipende da diversi fattori ambientali, in particolare: dalla composizione chimica delle soluzioni nei sedimenti, dal pH, dal potenziale redox e dai ceppi di batteri presenti.

2.3 FORME DI CONTAMINAZIONE DA IPA

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono una classe di sostanze organiche costituite da due o più anelli benzenici uniti fra loro, in un'unica struttura generalmente piana; essi si formano durante la decomposizione termica di molecole organiche (combustioni incomplete), le fonti naturali sono ad esempio: gli incendi boschivi, i pascoli e le infiltrazioni di petrolio. Mentre le principali fonti antropiche sono di tipo industriale (combustibili fossili, catrame di carbone, legno, rifiuti, olio lubrificante usato, sversamenti di petrolio, ecc.).

La presenza di IPA rappresenta una minaccia per la salute umana a causa della loro tossicità e persistenza (US EPA, Office of Solid Waste 2008).

Anche nel caso degli IPA la mobilità è influenzata dalle variabili che caratterizzano gli scenari di contaminazione quali: la presenza di altre forme di contaminazione, la permeabilità della matrice, la presenza di falde acquifere o corsi d'acqua superficiali, gli eventi meteorici e le condizioni meteorologiche (umidità, temperatura, intensità del vento, etc.) che sussistono nelle aree di interesse e che, si complicano ulteriormente nel caso dei sedimenti per le particolari condizioni e gli ingenti volumi interessati. La contaminazione può avvenire attraverso lo sversamento accidentale di sostanze con la diretta introduzione di

contaminanti nelle acque di mari e fiumi e/o con la diretta introduzione di contaminanti nel sottoterreno come nel caso di perdite di oleodotti o di serbatoi interrati. Sono composti organici fortemente idrofobi, tossici e persistenti. Si presentano come solidi incolore o bianco/giallo paglierino, le caratteristiche principali di questi contaminanti organici sono: la bassa solubilità, la bassa costante di Henry, la bassa pressione di vapore, un basso valore del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua K_{ow} ed un alto valore del coefficiente di distribuzione rispetto al carbonio organico K_{oc} . Da un punto di vista tecnico, sono sostanze particolarmente difficili da trattare o rimuovere, proprio a causa della bassa solubilità in acqua. Inoltre, alcuni fattori ambientali, il tipo di suolo/sedimento e la struttura, il pH, la temperatura e l'associazione con co-inquinanti come altri idrocarburi e/o metalli pesanti, può prolungare il loro tempo di persistenza nell'ambiente interessato; in particolare, hanno la tendenza di legarsi fortemente con i minerali argillosi e la materia organica presente nella matrice (Luthy et al. 1997).

Gli IPA sono composti organici fortemente lipofili e sono rapidamente trasportati per diffusione attraverso le membrane lipidiche e lipoproteiche delle cellule dei mammiferi, accumulandosi in tutti i tessuti, con una certa preferenza per quelli adiposi.

La definizione del modello concettuale di un evento di contaminazione e quindi l'interpretazione dei meccanismi dinamici che governano la mobilità degli IPA nei sedimenti sono alla base della progettazione di qualsiasi intervento di bonifica. Riuscire a ricostruire quella che viene definita "storia della contaminazione" è infatti indispensabile nell'interpretazione dei dati a disposizione, ed è stato ampiamente dimostrato che essa influenza in modo significativo quelle che sono le efficienze di decontaminazione legate ai diversi trattamenti.

2.4 PRINCIPALI TECNOLOGIE DI BONIFICA DI SEDIMENTI CONTAMINATI DA METALLI PESANTI ED IPA

I sistemi di intervento sui sedimenti contaminati possono essere classificati in due principali categorie: in situ ed ex-situ. La differenza consiste nel fatto che l'intervento di decontaminazione, può non prevedere o meno lo scavo, il trasporto ed il trattamento delle matrici

inquinare in impianti idonei presenti in prossimità (*on site*) o a distanza dal cantiere d'interesse (*off site*).

In funzione dei processi che stanno alla base di tali tecniche è possibile inoltre classificare queste in: chimico-fisiche, termiche e biologiche.

Con particolare riferimento ai sedimenti contaminati, la scelta della tecnologia idonea è comunque fortemente influenzata dalla natura dei sedimenti (granulometria, mineralogia), dalle caratteristiche quali-quantitative della contaminazione (presenza di metalli pesanti, di idrocarburi o co-presenza, concentrazione di sostanza organica), dai volumi di sedimenti da trattare, e dalle condizioni sito-specifiche del sito quali la disponibilità delle aree di stoccaggio o di destinazione finale. Bisogna inoltre tenere conto dei limiti, in termini di concentrazione residua, imposti dalla normativa vigente, dell'affidabilità della tecnologia e soprattutto dei costi (Collivignarelli et al. 2010); a tal proposito, in Figura 2.1 è riportata Una classificazione delle principali tecnologie di trattamento (Mariotti et al. 2009).

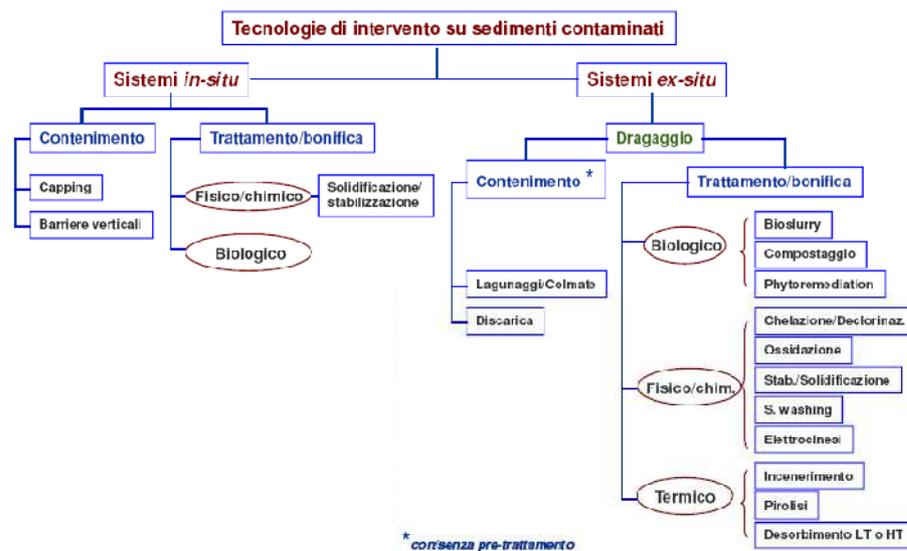


Figura 2.1 Classificazione delle tecnologie per il trattamento di sedimenti contaminati (Mariotti et al. 2009)

Possono essere anche previste delle combinazioni di diversi processi alla base dei trattamenti di decontaminazione.

Per quanto riguarda i sedimenti, per l'attuazione di qualsiasi intervento di trattamento ex-situ si rende indispensabile il dragaggio.

Di seguito si riporta una panoramica sulle principali tecniche di bonifica adottate per il trattamento di matrici inquinate da metalli pesanti e idrocarburi policiclici aromatici. Come già anticipato, per quanto riguarda la tecnica di decontaminazione elettrocinetica, essendo argomento principale del presente lavoro di tesi, necessita di un grado di approfondimento maggiore, pertanto sarà trattata individualmente nei capitoli successivi.

2.4.1 Stabilizzazione e solidificazione (S/S)

I trattamenti di Stabilizzazione/Solidificazione (S/S) sono nati negli Stati Uniti nel periodo post-bellico, col fine originario di stabilizzare meccanicamente suoli o sistemi suolo-fondazione che lo necessitavano. Successivamente, dopo gli anni '60 tali tecniche sono state adattate all'ingegneria ambientale ed alla disciplina della bonifica di siti contaminati. In Europa esse stanno ultimamente emergendo, in particolare nel Regno Unito, in Svezia e Norvegia dove sono in fase di sperimentazione innovative tecniche di attuazione degli interventi di bonifica e nuovi materiali da impiegare. Possono essere applicati in situ ed ex-situ, quest'ultimo è il caso più idoneo per i sedimenti.

I trattamenti S/S hanno lo scopo di fissare chimicamente ed isolare strutturalmente gli inquinanti presenti nella matrice, all'interno di un reticolo cristallino oppure in una matrice polimerica, allo scopo di annullarne la biodisponibilità e di conseguenza azzerare il rischi di migrazione degli stessi nelle matrici di interesse (La Grega et al. 2001, Al-Tabbaa et al. 2002). I due processi che definiscono il trattamento sono quelli di:

- *stabilizzazione*: mediante cui con l'utilizzo di particolari reagenti si riduce la solubilità e quindi la mobilità dei contaminanti che vengono fissati alla matrice realizzata.
- *solidificazione*: attraverso l'iniezione di leganti quali cemento è possibile ottenere una massa solida stabile e resistente dal punto di vista meccanico.

I principali meccanismi chimico-fisici che entrano in gioco sono:

- macroincapsulamento;
- microincapsulamento;

- assorbimento;
- adsorbimento;
- precipitazione;
- detossificazione.

Tecnologicamente i trattamenti vengono attuati mediante sistemi di trivellazione verticale della matrice in grado di dosare i leganti ed i reagenti voluti e di miscelarli contemporaneamente con i sedimenti. Il risultato sono delle colonne di sedimenti solidificate che racchiudono ed isolano dal contesto esterno i contaminati stabilizzati. In pratica, per i sedimenti, l'immissione dei leganti, si effettua più idoneamente con sistemi in pressione tipo *jet-grouting* (Figura 2.2).

Il legante più utilizzato è il cemento portland anche se possono essere usate miscele di pozzolana e calce con cui è possibile ottenere un effetto cementante simile a quello del portland. Altri materiali necessari al trattamento, grazie alle loro caratteristiche assorbenti ed adsorbenti sono le argille organicamente modificate, le ceneri volatili ed altri minerali argillosi quali la bentonite, la caolinite e la vermiculite. L'utilizzo di tali materiali, oggetto di continui studi sperimentali, consente l'applicazione di tali tecniche anche in presenza di ambienti saturi, contaminanti liquidi oppure di natura organica (Cheng et al. 1994).

Non prevedendo però esse la rimozione o la riduzione di concentrazione di contaminante/i presente nella matrice, risulta indispensabile prevedere un sistema di monitoraggio in situ in grado di valutare la perfetta tenuta nel tempo delle matrici solidificate, così come è indispensabile condurre delle prove preliminari di laboratorio per verificare che le miscele sedimenti-reagenti che si vogliono realizzare soddisfino determinati criteri di stabilità, resistenza meccanica ed alle condizioni ambientali nel tempo. Le principali prove comunemente utilizzate in letteratura (Al-Tabbaa et al. 2002, Srivastava et al. 2007) sono quelle di:

- compressione;
- permeabilità;
- conducibilità idraulica;
- stabilità ai cicli alternati di bagno-essiccamento;
- stabilità ai cicli di congelamento-scongelo;
- cessione dei contaminanti;
- microstrutturali (raggi x – S.E.M.).

Oltre ad utilizzare criteri particolari per condurre tali prove, al fine di simulare una variazione nel tempo delle caratteristiche della matrice

trattata, è possibile inoltre utilizzare dei software di simulazione (Chitambira et al. 2007).

Qualora vengano invece utilizzati come reagenti, particolari materiali termoplastici, vi è la possibilità ulteriore di utilizzare come processo finale quello di stabilizzazione termica, generando una corrente elettrica che attraversando la matrice ne incrementa la temperatura e fonde i materiali polimerici. La successiva fase di raffreddamento determinerà una massa di sedimenti-contaminanti-reagenti stabile. E' bene evidenziare la differenza di tale tecnica con quella di vetrificazione in situ che non prevede l'utilizzo di materiali termoplastici e necessità di temperature molto più elevate (1600 °C) (La Grega et al. 2001).

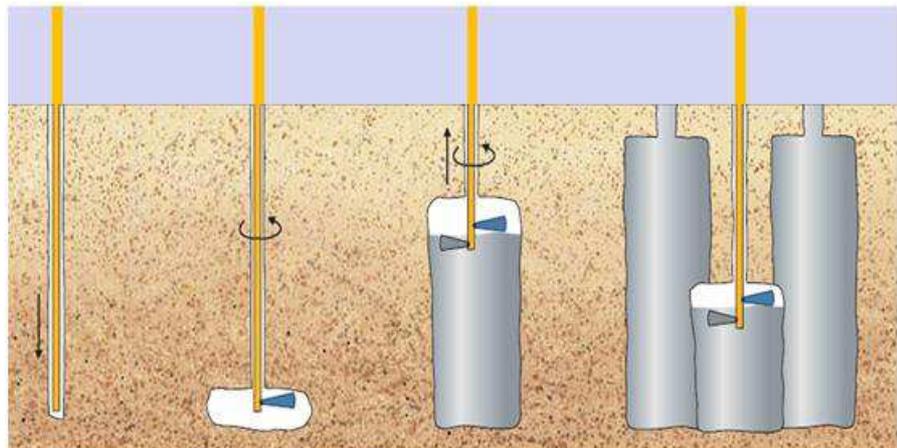


Figura 2.2 Colonne di sedimenti solidificate (jet-grouting)

2.4.2 Soil washing (applicato ai sedimenti)

Quella di *soil washing* è fondamentalmente una tecnica di tipo ex-situ, inizialmente impiegata per i suoli ma particolarmente indicata anche per sedimenti contaminati a grana fine (limo e argilla), basata principalmente sul meccanismo di trasferimento per dissoluzione delle sostanze contaminanti in un liquido di estrazione che viene utilizzato per “lavare” le matrici che si vuole trattare. Mediante *soil washing* è possibile rimuovere contaminanti organici (IPA, PCB) ed inorganici (metalli, cianuri).

Il “lavaggio” viene effettuato mediante soluzioni estraenti (acide) del sedimento/suolo inquinato in appositi impianti (Figura 2.3). Il lavaggio è

finalizzato alla lisciviazione dei contaminanti (metalli e IPA) dalla matrice interessata ed alla successiva loro concentrazione nel liquido d'estrazione.

I principali stadi di trattamento generalmente previsti sono:

- pre-trattamento della matrice contaminata;
- lavaggio ed astrazione dei contaminanti;
- separazione delle fasi (sedimento solido/liquido);
- post-trattamento dei sedimenti (risciacquo);
- trattamento della soluzione estraente.

Dopo essere stati ragati e conferiti all'impianto, i sedimenti vengono pre-trattati tramite griglie, vagli meccanici a secco o separatori magnetici, al fine di rimuovere i materiali più grossolani (>50 mm) quali pietre, legno, residui e solidi ferromagnetici che non risultando generalmente contaminati e non necessitano di uno specifico trattamento. Si procede quindi con un'ulteriore fase di vagliatura (ad umido) che definisce la frazione più fine da trattare successivamente in appositi reattori, dove il sedimento fine viene attraversato e quindi "lavato" dalla soluzione acida in grado di estrarre i contaminanti. La matrice viene infine risciacquata e disidratata. I fumi provenienti dalla fase di classificazione ad umido, così come le soluzioni contenenti i contaminanti rimossi devono essere trattati in apposite unità. Le soluzioni utilizzabili possono contenere solventi organici, agenti chelanti quali EDTA o EDDS, tensioattivi o acidi.

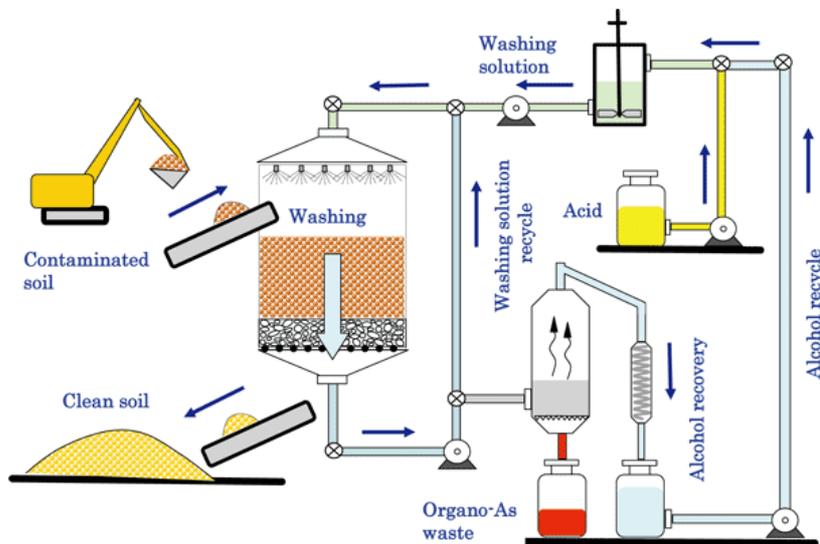


Figura 2.3 Rappresentazione schematica di un impianto di soil washing

2.4.3 Phytoremediation

La *phytoremediation* è una tecnica di bonifica che ricorre all'utilizzo di specie vegetali per il trattamento di sedimenti/suoli contaminati, basata sulla complessa interazione tra l'apparato radicale delle piante, i microrganismi e la matrice da trattare (Lan et al. 2013).

Consiste nell'utilizzo di piante accumulatrici in grado di assorbire e concentrare nelle parti epigee i contaminanti presenti nelle matrici contaminate (Figura 2.4). Al fine di rendere più biodisponibili alle piante i contaminanti presenti nei sedimenti ed aumentare di conseguenza la capacità estrattiva (*uptake*) delle stesse, i trattamenti di *phytoextraction* prevedono l'utilizzo di agenti chelanti con cui acidificare la matrice contaminata da trattare (Falciglia et al. 2013-a).

Diverse sono state le specie vegetali testate nel corso delle sperimentazioni in funzione del contaminate/i da estrarre, della natura dei sedimenti utilizzati e dalle condizioni al contorno.

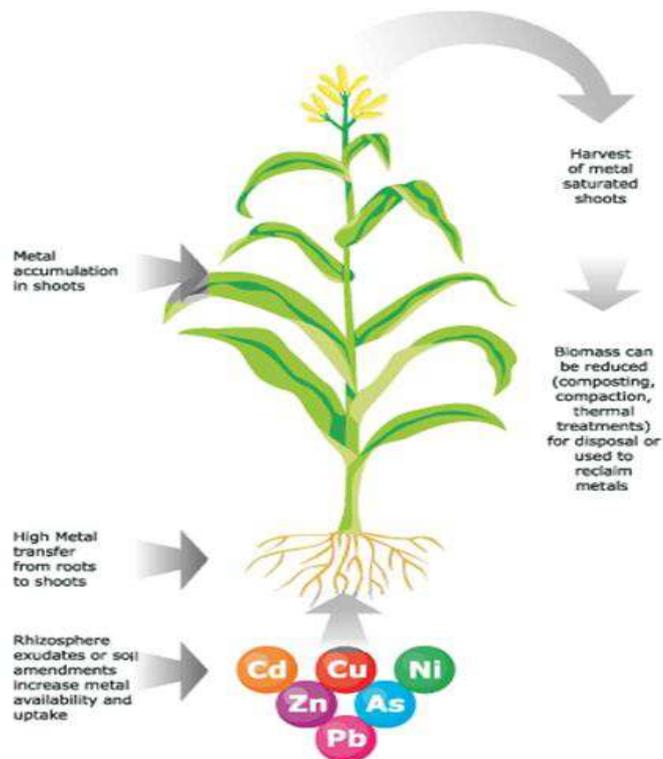


Figura 2.4 Rappresentazione schematica del meccanismo di phytoextraction

In particolare, è da evidenziare l'impiego della *Thalapsi caeulescens* su matrici contaminate da cadmio, o di diverse felci appartenenti alla famiglia delle *Pteris* su matrici contaminate da arsenico (Meharg 2003).

La phytoextraction è sicuramente riconosciuta tra le tecniche di bonifica più economiche e con un impatto minimo sui vari comparti ambientali. I limiti più significativi sono rappresentati dagli spazi necessari per il trattamento ex-situ in bacini confinati e soprattutto dai tempi di trattamento molto elevati (decine di anni). Per questi motivi ad oggi le applicazioni di phytoextraction in situ su scala reale risultino essere estremamente ridotte.

2.4.4 Desorbimento termico

Le tecnologie di bonifica basate su trattamenti di desorbimento termico possono essere sia in situ che ex-situ, anche se generalmente queste ultime sono state le più largamente utilizzate su scala mondiale sia nell'ambito di interventi di bonifica che di messa in sicurezza.

Mediante tali trattamenti è possibile bonificare matrici solide (sedimenti, fanghi) contaminate da sostanze vaporizzabili, solitamente di natura organica. In particolare, il processo prevede di sottoporre la matrice solida contaminata ad un riscaldamento diretto o indiretto in modo da provocare la migrazione dell'inquinante verso la fase gassosa, che successivamente deve essere trattata per l'abbattimento dei macro inquinanti gassosi e del particolato in essa presenti.

Le temperature di trattamento impiegate sono molto variabili, ma generalmente comprese tra 90 e 700 °C. Trattamenti operanti a più alte temperature (>1000°C), che comportano il desorbimento e la simultanea distruzione dell'inquinante, vengono generalmente classificati come trattamenti di termodistruzione.

Un tipico trattamento di desorbimento termico ex-situ (Figura 2.5), oltre alla fase di scavo consta normalmente di tre fasi principali:

- fase di pre-trattamento del materiale contaminato;
- fase di desorbimento;
- fase di post-trattamento del materiale solido, delle emissioni gassose e dei residui ottenuti dal sistema di trattamento delle emissioni.

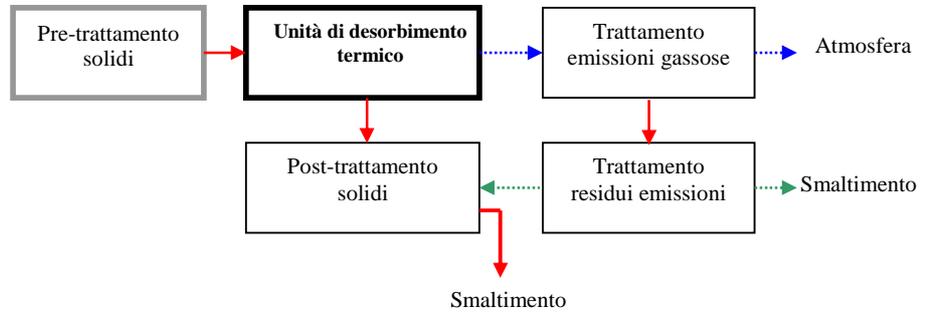


Figura 2.5 Schema di processo di desorbimento termico ex-situ

3 TECNICHE DI DECONTAMINAZIONE ELETTROKINETICA

3.1 BACKGROUND

3.1.1 Cenni di teoria elettrocinetica

La decontaminazione elettrocinetica è considerata una delle più efficienti tecniche di trattamento in situ di suoli contaminati sia da metalli pesanti che da inquinanti di tipo organico (fra gli altri Acar et al. 1993, Reddy et al. 1999, 2001, 2003, Pazos et al. 2010, 2013). La tecnica è fondamentalmente basata sull'applicazione alla matrice contaminata di una differenza di potenziale mediante elettrodi infissi ad una profondità compatibile con lo stato di contaminazione. Il campo elettrico che viene generato è in grado di innescare i fenomeni elettrocinetici, ovvero il moto di ioni, acqua e particelle cariche elettricamente, secondo i meccanismi di trasporto di elettroosmosi, elettromigrazione ed elettroforesi.

Il primo definisce la migrazione dell'acqua contenuta nei pori di sedimento verso un elettrodo dove può essere rimossa mediante pompaggio. La teoria più comunemente accettata interpreta il fenomeno supponendo che le molecole di acqua vengano "trascinate" per effetto di forze d'attrito derivanti dalle caratteristiche del doppio strato elettrico che circonda le particelle del mezzo poroso (Acar e Alshawabkeh 1993). La maggior parte delle matrici possiede una carica superficiale negativa per la presenza di sostituzioni isomorfe e legami tronchi. I cationi si adsorbono quindi su tali superfici per mantenere la neutralità elettrica del sistema. A ridosso della superficie si forma il cosiddetto "doppio strato diffuso", costituito da uno strato mobile di cationi.

L'ovvio interesse risiede nella capacità di indurre una portata d'acqua anche in matrici a bassa permeabilità come i sedimenti, notoriamente difficili da trattare mediante sistemi di flushing (De Gioannis et al. 2007). Secondo il modello elaborato da Helmholtz-Smoluchowky il flusso elettroosmotico può essere definito dalla relazione 3.1:

$$q_e = k_e i_e A \quad (3.1)$$

dove:

- q_e è il flusso elettroosmotico ($m^3 s^{-1}$);
- k_e è il coefficiente di conducibilità elettroosmotica ($m^2 V^{-1} s^{-1}$);
- $i_e = \nabla(-\phi)$ è il gradiente di tensione applicato ($V m^{-1}$);
- ϕ è il potenziale applicato (V);
- A è la sezione trasversale attraversata dal flusso (m^2);

Il valore di k_e è assunto funzione del potenziale zeta dell'interfaccia suolo-soluzione, della viscosità della soluzione, della porosità del mezzo, e può essere stimato mediante la relazione 3.2:

$$k_e = - \frac{\xi D \epsilon n \tau}{\eta} \quad (3.2)$$

dove:

- ξ è il potenziale zeta (V);
- D è la costante dielettrica del fluido;
- ϵ è la permittività nel vuoto ($8,854 \cdot 10^{12} F m^{-1}$);
- n è la porosità effettiva del mezzo;
- τ è la tortuosità;
- η è la viscosità del fluido ($10^3 N s m^{-2}$).

La caduta di pH nel mezzo a seguito delle reazioni (riportate in seguito) che si vengono a determinare inducono una riduzione della conducibilità elettroosmotica, associata ad una variazione del potenziale zeta. E' stato infatti dimostrato (tra gli altri Chung et al. 1999) che in test prolungati nel tempo il flusso elettroosmotico tende a diminuire fino ad azzerarsi o addirittura invertirsi. Lo stesso fenomeno si può notare infatti quando si effettua un condizionamento acido per mobilitare i metalli dal suolo. In generale il flusso è massimo in argille a bassa attività (rapporto tra l'indice di plasticità ed il contenuto percentuale in peso di particelle di dimensione inferiore a $2 \mu m$), e bassa concentrazione elettrolitica, in quanto lo spessore del doppio strato diffuso è massimo mentre la conducibilità della soluzione risulta essere ridotta (De Gioannis et al. 2007, 2008).

L'elettromigrazione rappresenta invece il moto di ioni carichi elettricamente verso l'elettrodo di segno opposto e rappresenta il motivo fondamentale del passaggio di corrente attraverso un mezzo poroso saturo di una soluzione elettrolitica. Il processo può essere quantificato dalla mobilità ionica effettiva u_i , definita come la velocità dello ione nel

mezzo poroso soggetto ad un gradiente elettrico. Tale parametro può essere calcolato (Probstein et al. 1993) mediante la relazione di Nerst-Einstein (3.3):

$$u_i = -D_i z_i F R^{-1} T^{-1} \quad (3.3)$$

dove:

- D_i è il coefficiente di diffusione della specie i in soluzione ($m^2 s^{-1}$);
- z_i è la valenza della specie chimica;
- F è la costante di Faraday ($96,487 C mol^{-1}$);
- R è la costante universale dei gas ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$);
- T è la temperatura (K).

La mobilità ionica effettiva è invece definita dalla relazione 3.4:

$$u_i^* = n \tau u_i \quad (3.4)$$

dove:

- n è la porosità effettiva del mezzo;
- τ è la tortuosità.

La mobilità ionica nel mezzo è nel range di 10^{-8} - $10^{-7} m^2 V^{-1} s^{-1}$. I valori di mobilità effettiva sono sensibilmente più bassi a causa della tortuosità del mezzo (Figura 3.1).

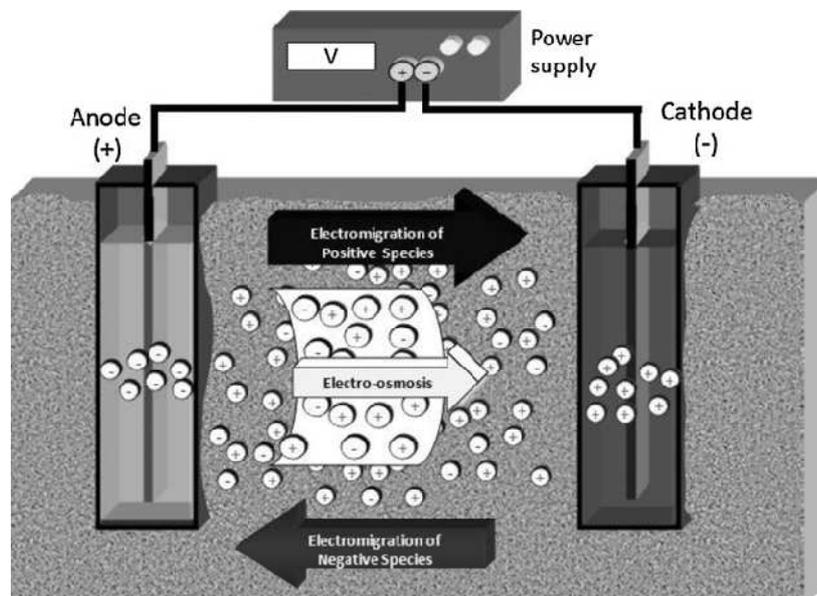
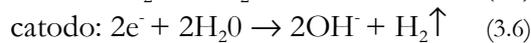
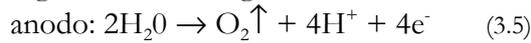


Figura 3.1 Meccanismi di trasporto durante elettroremediazione

L'elettroforesi rappresenta infine il trasporto di particelle cariche o di colloidi sotto l'effetto del campo elettrico. Tale processo può giocare un ruolo significativo solo nel caso di inquinanti adsorbiti sulla superficie di colloid.

L'applicazione di una differenza di potenziale nel suolo determina le seguenti reazioni agli elettrodi:



All'anodo si instaurano delle condizioni ossidanti con rilascio di O_2 e produzione di protoni H^+ . Si viene quindi a generare un fronte acido che si muove verso il catodo per avvezione elettrosmotica, diffusione e migrazione (causata dal gradiente elettrico). Il fronte acido favorisce la mobilità e la conseguente rimozione dei metalli presenti nel suolo.

Al catodo si generano invece delle condizioni riducenti dove si produce idrogeno e si forma un fronte basico che migra verso l'anodo per elettromigrazione e diffusione. L'ambiente basico causa la precipitazione dei cationi aumentando i valori di resistenza elettrica del suolo e la conseguente diminuzione di corrente elettrica (Figura 3.2).

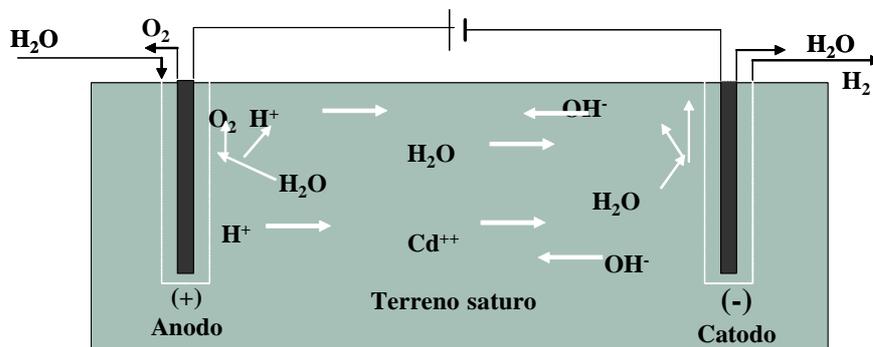


Figura 3.2 Reazioni agli elettrodi durante il processo elettrocinetico

Il fronte basico procede comunque più lentamente di quello acido a causa dell'azione di contrasto del flusso elettrosmotico perché la mobilità dei protoni H^+ è circa 1,7 volte superiore degli ioni ossidrilici OH^- (De Gioannis et al. 2007).

3.1.2 Tecnologie adottate

Una possibile configurazione per un sistema di decontaminazione elettrocinetica tradizionale è quello proposto dall'USEPA nel 1998 riportato in Figura 3.3.

Essa prevede una coppia di elettrodi allocati nei rispettivi "contenitori" realizzati all'interno dei pozzi trivellati ed immersi nelle soluzioni anodiche e catodiche necessarie per condizionare la matrice a seconda delle esigenze sito-specifiche (comparti anodici e catodici). Gli elettrodi sono collegati ad uno o più generatori di tensione in grado di fornire la differenza di potenziale da applicare alla matrice contaminata. Il comparto catodico è quindi collegato ad un sistema di riutilizzo della soluzione catodica contaminata. Esso prevede un impianto di pompaggio, di trattamento della soluzione, quindi di reimmissione nello stesso comparto. E' bene evidenziare che qualora il sistema venga realizzato per il trattamento di un contaminato anionico, il sistema di riutilizzo della soluzione deve essere previsto per il comparto anodico.

Per prevenire l'indesiderata e rapida corrosione degli elettrodi e la possibile generazione di sottoprodotti derivanti dalla corrosione stessa, può essere opportuno utilizzare, soprattutto all'anodo, materiali conduttivi ma chimicamente inerti, come il titanio, il platino o leghe speciali, in genere più resistenti del classico acciaio-inox o grafite. Al catodo può essere utilizzato qualsiasi materiale conduttivo che non si corroda in ambiente basico.

La configurazione planimetrica degli elettrodi più semplice da adottare è quella di tipo mono-dimensionale classico, ovvero una disposizione in file parallele. E' una soluzione sicuramente economica e di facile realizzazione, che può però comportare la presenza di aree di campo elettrico inattivo tra elettrodi caratterizzati dalla stessa polarità. Per minimizzare questa problematica si possono utilizzare delle configurazioni di tipo bi-dimensionale (Figura 3.4). In generale, l'adozione di una disposizione simile ha come finalità quella di generare un flusso radiale verso un elettrodo centrale. Il catodo è quindi posto normalmente al centro e gli anodi sul perimetro (Alshawabkeh 2001).

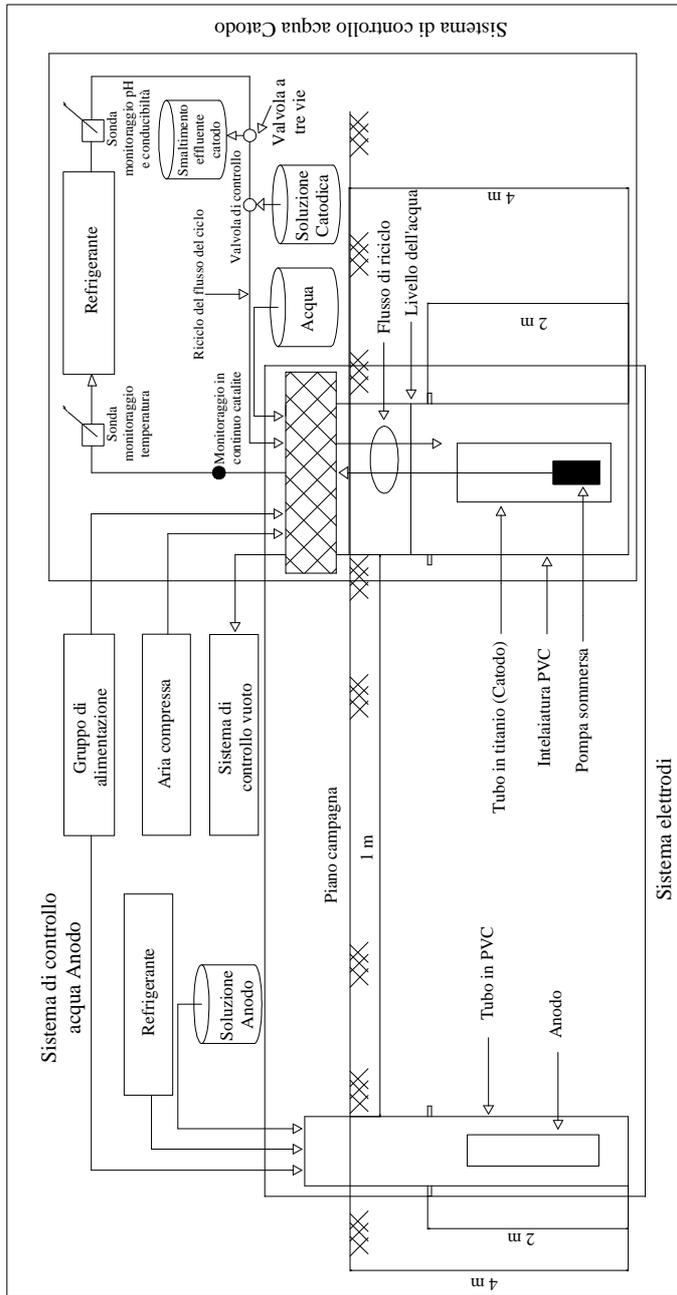


Figura 3.3 Configurazione impiantistica di un processo di decontaminazione elettrolitica (USEPA, 1998)

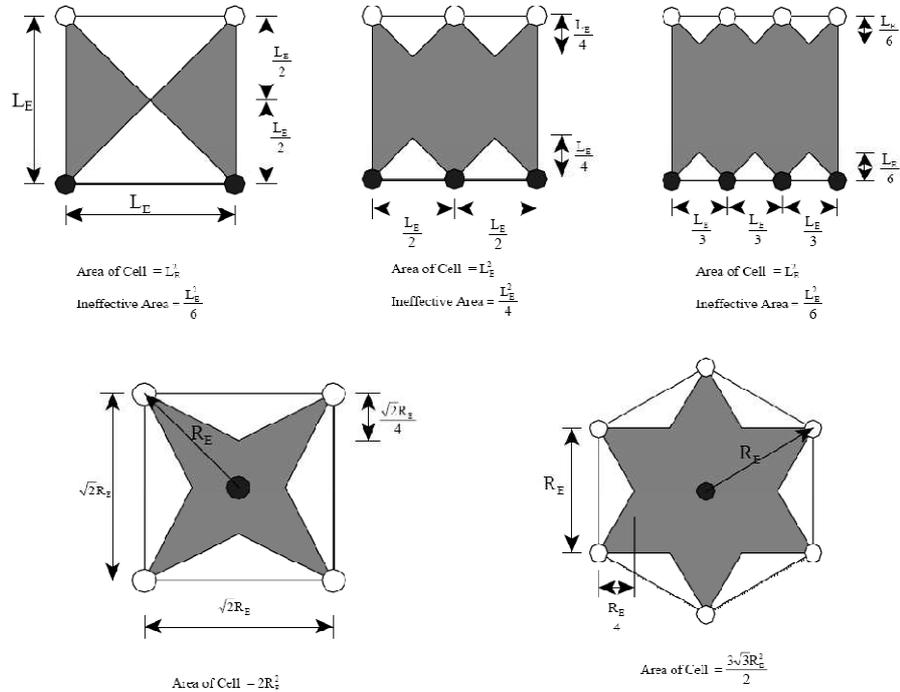


Figura 3.4 Possibili configurazioni bi-dimensionali degli elettrodi (Alshwabkeh 2001)

3.1.3 Trattamenti di decontaminazione elettrocinetica assistita dall'uso di chelanti o tensioattivi per la bonifica di matrici contaminate da Metalli pesanti ed IPA

Negli ultimi anni sono stati condotti alcuni studi finalizzati alla valutazione dell'efficienza di rimozione elettrocinetica di diversi contaminanti (tra gli altri Acar et al. 1993, Giannis et al. 2012, Maturi et al. 2006, Virkutyte et al. 2002). Essi sono stati spesso condotti mediante l'utilizzo di setup sperimentali atti a simulare trattamenti su matrici contaminate da metalli pesanti quali Cr, Cd, Ni, Pb e Hg, e idrocarburi del petrolio, IPA.

Una tipologia di setup sperimentale largamente utilizzata è quella proposta da Reddy prima nel 1999 e successivamente nel 2006 e riportata in Figura 3.5. Esso prevede l'inserimento di un campione di matrice contaminata all'interno di un reattore cilindrico di plexiglass

lungo circa 25 cm ai cui estremi sono inseriti gli elettrodi collegati ad un generatore di tensione. Questi sono allocati nei rispettivi comparti anodico e catodico ed immersi nelle soluzioni condizionanti. I due comparti sono infine collegati a due serbatoi in grado di fornire le portate di soluzione condizionante necessarie. Può essere inoltre previsto un sistema di raccolta ed allontanamento dei gas che si vengono a produrre in prossimità dell'interfaccia di contatto tra suolo ed elettrodi.

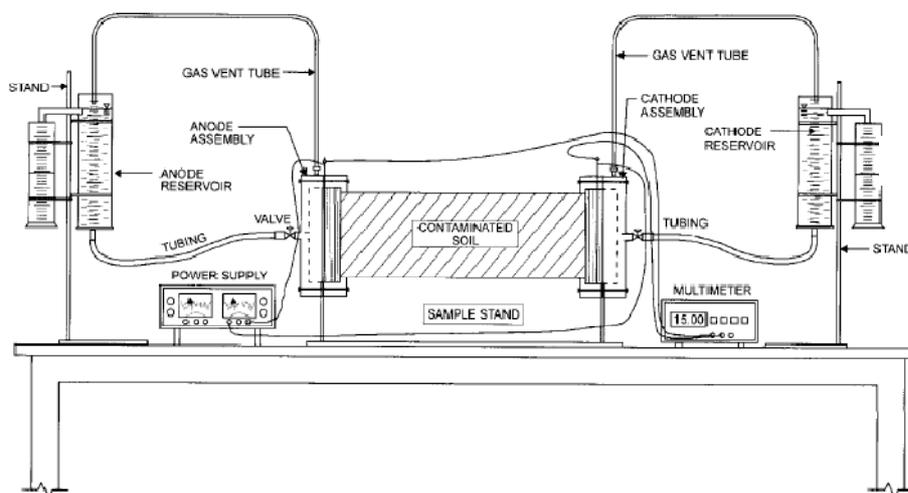


Figura 3.5 Setup sperimentale classico utilizzato in trattamenti di decontaminazione elettrocinetica (Reddy et al. 2006)

Focalizzando l'attenzione sulle ricerche condotte su sedimenti contaminati da metalli pesanti ed idrocarburi (Colacicco et al. 2010, De Gioannis et al. 2008; Pazos et al. 2013; Rozas et al. 2012) è stato possibile osservare le molteplici soluzioni sperimentali che sono state adottate, facendo variare parametri quali:

- contaminazione iniziale dei campioni;
- tipologia di suolo adottata;
- differenza di potenziale applicata;
- soluzioni anodiche e catodiche;
- tempo di trattamento.

In generale, alcune di queste hanno mostrato efficienze di trattamento particolarmente alte per alcuni metalli (fino al 70 - 87%), soprattutto se confrontate con altre tecnologie in situ per la rimozione dei metalli. Un

quadro delle condizioni operative utilizzate e dei relativi risultati ottenuti nelle principali sperimentazioni condotte è riportato in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Quadro dei parametri sperimentali adottati e risultati ottenuti in sperimentazioni di decontaminazione elettrocinetica condotte a scala di laboratorio su sedimenti marini contaminati da metalli pesanti ed IPA

Parametro	De Gioannis et al. 2008	Colacicco et al. 2010	Rozas et al.2012	Pazos et al.2013
Contaminazione sedimento (mg kg ⁻¹)	62000 Cd 5000 Pb	1)17-714Metalli 2)54 IPA	1800 Ni 6000 Zn 10 Cd	1)1,17 Hg 2)11,68 TPH
Tipo di contaminazione	Naturale da metalli pesanti	Naturale 1)metalli pesanti 2)IPA	Artificiale da metalli pesanti	Naturale da metalli pesanti e TPH
Tipo di sedimento Tutti reali	sabbioso	limoso	sabbioso	Limo-argilloso
$\Delta V/E$ (V/ V cm ⁻¹)	60 V	1) 60 V 2) 30-60 V	30 V	3 V cm ⁻¹
Tempo (giorni)	30	1) 23 2) 25	14	30
Soluzione anodica e concentrazione (M/%)	Acido nitrico (0,1)	1)EDTA (0,20) 2) Tween 80	Acqua distillata	1)EDTA10% H ₂ O ₂ M EDTA 2) tween 80 (3%)
Soluzione catodica e concentrazione (M)	Acido nitrico (1)	1)EDTA (0,20) 2)Acqua deionizzata	Acido acetico (0,05)	1) EDTA 10% H ₂ O ₂ M EDTA 2) tween 80 (3%)
Eff. di rimozione max (%)	30 Cd 40 Pb	1)28-84 Metalli 2)5-10 IPA	87 Ni 81Zn 62 Cd	1)46 Hg 2)31 TPH

I valori di campo elettrico generalmente adottati sono nell'ordine di 1,5 – 3 V cm⁻¹, e quasi tutte le attività hanno previsto l'utilizzo di EDTA o acido acetico come soluzione condizionante. Ad oggi pochi studi sono stati condotti sulla rimozione simultanea in unico stadio di entrambe le forme di contaminazione (organica ed inorganica).

Nel caso di sedimenti contaminati da mercurio, poiché le varie specie di mercurio possono essere legate in vario modo ai micropori della matrice, i fenomeni di diffusione limitano i processi di estrazione del contaminante. In particolare, utilizzando la tecnica di decontaminazione elettrocinetica:

L'elettromigrazione avviene se il mercurio disciolto è presente contestualmente ad alti valori di pH e/o alte concentrazioni di alogenuri (tipo: sali di fluoro, bromo, cloro, ecc). Per alte concentrazioni di mercurio nella fase liquida il processo diventa pH sensibile con imprevedibilità a priori del meccanismo di migrazione;

L'elettrosmosi fa sì che il flusso di acqua determini un trasporto sia delle particelle cariche che di quelle non cariche verso il catodo.

Nei sedimenti, la maggior parte delle specie di mercurio si presenta all'interno o adesa alla fase solida. Il mercurio può essere presente come metallo Hg^0 e come composti/precipitati di Hg^I e Hg^{II} .

Varie specie di Hg^{II} (es: HgS , $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$), o altre forme tossiche, sono legate in modo chimico – fisico alle varie fasi della matrice. La forza con cui questi legami avvengono è molto variabile a seconda dei casi, può essere forte o debole (i legami più forti si hanno quando sono legati con l'interno del reticolo cristallino). Per esempio l' Hg^{II} che è adsorbito sulla superficie degli ossidi di ferro è debolmente legato e può essere facilmente mobilitato, mentre Hg^{II} che è legato chimicamente ai solfuri (ovvero all'anione solfuro) è molto più difficile da rimuovere, in questo caso è infatti necessario un attacco chimico aggressivo alle rispettive molecole. In pratica, alcune di queste specie sono disponibili al trasporto elettrocinetico mentre altre non lo sono (Reddy et al. 2003).

Altro aspetto importante è la solubilità dei contaminanti di solito molto variabile. Le specie di Hg che sono più debolmente legate alla fase solida possono essere trasportate per elettrosmosi o elettromigrazione, ma per entrambi i meccanismi è necessario che le molecole di mercurio siano disciolte all'interno della fase liquida, ovvero con alta solubilità.

Questa quantità di specie disciolte è controllata dalle reazioni di equilibrio, in particolare, ci sono tre parametri fondamentali in grado di modificare le caratteristiche della soluzione: pH, potenziale redox e concentrazione ioni disciolti. A loro volta, questi parametri potrebbero essere modificati aggiungendo opportune specie chimiche quali: acidi, agenti ossidanti o complessanti.

Reddy et al. (2003) riporta che queste specie HgS , Hg^0 , HgO , Hg_2Cl_2 e $HgCl_2$ sono termodinamicamente stabilmente legate alla fase solida e poco solubili, quindi, in queste condizioni, per rimuovere il mercurio, è possibile permettere la formazione di $(HgI_4)^{2-}$ (complesso solubile anionico) per cui è necessaria un'ossidazione utilizzando: KI o I_2/I^- , meglio conosciuti come soluzioni liscivianti da mettere al catodo o, in alternativa altri agenti ossidanti sempre al catodo. In questo caso il

fenomeno è basato sulla elettromigrazione di $(\text{HgI}_4)^{2-}$ verso l'anodo. Ad ogni modo, non sono necessarie condizioni ossidanti particolarmente forti, se lo stato iniziale è: HgCl_2 perchè non è una specie relativamente insolubile come invece lo è l' HgS (Wang et al. 2012, Garcia – Rubio 2011).

Nel caso di contemporanea presenza di Hg e IPA, il mercurio può essere intrappolato dalla materia organica e questo gioca un ruolo importante nella sua distribuzione e trasporto, Hg^{II} reagisce con la sostanza organica e si possono formare dei sali di alchilmercurio. Per questo motivo, quando ho un elevato contenuto di mercurio inorganico insolubile, se si utilizzano condizioni ossidanti (con ad es. KI , I_2) la co-presenza di altri inquinanti come TPHs o IPA causerebbe la formazione di composti organo-mercurici i quali sono poco trasportabili per elettrosmosi e quindi, si ridurrebbe drasticamente l'efficacia del trattamento EK in termini di rimozione di Hg.

Sotto condizioni ossidanti della matrice (zona anodo), il mercurio elementare (Hg^0) può essere ossidato allo stato Hg^{II} , che è una forma molto più reattiva in grado di subire metilazione e/o reazioni con specie inorganiche. Inoltre, in condizioni riducenti (zona catodo), Hg^{II} può essere riconvertito al suo stato elementare ($\text{Hg}^{\text{I}} \rightarrow \text{Hg}^0$). In generale, il trasporto di Hg^{II} dipende da diversi fattori ambientali, in particolare, la composizione chimica delle soluzioni nei sedimenti, il pH e potenziale redox e ceppi di batteri presenti.

3.1.4 Rischi ambientali derivanti dall'uso di chelanti

E' stato diverse volte dimostrato come l'aggiunta nella matrice da trattare di chelanti sintetici (EDTA, HEDTA, EGTA e DTPA) possa causare danni ambientali importanti. Il loro utilizzo, acidificando i sedimenti ed aumentando il grado di mobilità dei metalli, può infatti causarne la lisciviazione verso gli orizzonti inferiori, soprattutto negli impianti a cielo aperto in seguito ad infiltrazione di acqua nei sedimenti (precipitazioni meteoriche, dilavamento del sedimento).

Ciò evidenzia la necessità di utilizzare agenti chelanti con modalità atte a ridurre i rischi di migrazione. E' stato inoltre osservato come nella matrice tali agenti rappresentino comunque una "ulteriore" forma di contaminazione, infatti solo l'1% dei complessi formati da EDTA, ed il 6% di quelli formati da DTPA vengano mineralizzati entro i primi 4

mesi, la rimanente parte rimane nella matrice in forma solubile, interamente complessata con il metallo (Chen et al. 2004).

Nel caso di utilizzo di chelanti organici (acido citrico, acetico, malico, succinico), in grado di ridurre i rischi di contaminazione, la loro velocità di degradazione dipende dalla costante di stabilità, dall'attività microbica nella matrice trattata e dalla concentrazione degli ioni metallici liberi.

Ai fini dell'ottimizzazione del trattamento EK, risulta quindi necessaria l'individuazione di agenti solubilizzanti innovativi, che siano: non tossici, biodegradabili ed economici, quali i biotensioattivi.

3.1.5 Tensioattivi: vantaggi, limitazioni e fattori chiave

I tensioattivi sono composti chimici costituiti da due parti fondamentali: un gruppo fortemente idrofilo, la testa della molecola, e un gruppo fortemente idrofobo che è la coda della molecola. Il gruppo idrofilo favorisce la solubilità in acqua dei tensioattivi, mentre il gruppo idrofobo si unisce ad altre fasi idrofobe come IPA, TPH e composti di Hg. Questo fatto consente ai tensioattivi di migliorare la solubilità del contaminante mediante solubilizzazione micellare.

In questo processo, le aggregazioni dei monomeri tensioattivi formano una micella, il suo interno diventa una regione idrofoba adatto per IPA e composti idrofobi di Hg, e, di conseguenza, la solubilità dei contaminanti viene notevolmente migliorata (Jin et al. 2007). La minima concentrazione del tensioattivo necessario per produrre la micella è chiamata concentrazione micellare critica (CMC), definita come il valore di concentrazione di una soluzione di tensioattivo alla quale, raggiunta o superata la temperatura di Krafft (temperatura micellare critica), un certo numero di monomeri si aggrega portando alla formazione di micelle, causando la variazione dei parametri della soluzione quali: tensione superficiale, conducibilità elettrica, densità.

Prima di raggiungere la CMC, la tensione superficiale diminuisce fortemente con la concentrazione del tensioattivo. Dopo aver raggiunto la CMC, la tensione superficiale rimane relativamente costante o modifica con una pendenza inferiore. A questo punto, qualsiasi ulteriore aggiunta di tensioattivi sarà sufficiente ad aumentare il numero di micelle e quindi l'effetto emulsionante.

In generale, i tensioattivi sono classificati in: anionici, cationici e non ionici, in base alle caratteristiche dei gruppi ionici idrofili di testa.

Tra tutti, i tensioattivi non ionici sono tra quelli più spesso scelti per le loro capacità di solubilizzazione più elevate, non presentano effetti collaterali e inoltre sono più economici rispetto a quelli cationici e anionici. Inoltre, i tensioattivi non ionici sono più sicuri grazie alla loro maggiore biodegradabilità in ambiente naturale (Choy et al.2001).

Nel corso degli ultimi anni, diverse ricerche hanno testato i tensioattivi non ionici (ad es. Igepal CA-720, Tween 80, Tween 20, Triton X-100, Brij 30, Brij 35 e tyloxapol) per rimuovere contaminanti dai suoli (Alcántara et al. 2009).

Ultimamente, sono stati studiati nuovi tensioattivi innovativi, cosiddetti biotensioattivi. Si tratta di composti prodotti anche biologicamente dal lievito o da batteri di vari substrati naturali quali zuccheri, oli, alcani e rifiuti. Nella maggior parte dei casi, essi sono sintetizzati come sottoprodotti metabolici (Czaplicka et al. 2009).

Ju e Elektorowicz (2000) hanno sviluppato in loco la produzione e la successiva introduzione nel trattamento elettrocinetico di tensioattivi biodegradabili prodotti da microrganismi naturali per la rimozione di IPA da un suolo. I loro esperimenti hanno dimostrato che rhamnolipids (biotensioattivi) prodotti da *Pseudomonas aeruginosa*, migliorano la solubilità del fenantrene nella fase acquosa. Prodotti puri come i rhamnolipids presentano però una forte limitazione dovuta agli elevati costi. Altri studi dimostrano un' elevata efficacia degli esteri di glucosio per la solubilizzazione e rimozione di inquinanti idrofobi (Chandankere et al. 2014), molto più economici rispetto ad altri biotensioattivi più puri, ma con le stesse proprietà solubilizzanti, emulsionanti ed estraenti.

Con particolare riferimento ai trattamenti EK, fattore chiave è la concentrazione ottimale che, non deve essere inferiore alla CMC fondamentale per la formazione delle micelle e allo stesso tempo, non deve superare valori che impediscono il flusso elettromotico a causa dell'eccessiva viscosità del fluido di processo e dell'inevitabile aumento della resistenza elettrica nel reattore sperimentale.

4 RICERCA E INDAGINE SPERIMENTALE

4.1 PREMESSE E BASE DI PARTENZA SCIENTIFICA

I siti che negli ultimi decenni sono stati interessati da intense attività commerciali e industriali, presentano oggi diverse forme di contaminazione, in particolare, con riferimento ai sedimenti marini, tra i contaminanti più pericolosi generalmente presenti ad alte concentrazioni, vi sono: policlorobifenili (PCB), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi ad alto peso molecolare (C12-C40), idrocarburi del petrolio e metalli pesanti come il mercurio (Hg) (Di Leonardo et al., 2014).

Tra i vari contaminanti presenti, il mercurio è considerato come una delle "sostanze pericolose prioritarie" da parte dell'Agenzia Statunitense per le sostanze tossiche e registro delle malattie (ATSDR) a causa della sua tossicità, mobilità, entità e lunga permanenza in ambiente. Le attività antropiche che hanno causato negli anni l'immissione di una grande quantità di mercurio nell'ambiente sono: la combustione del carbone, l'incenerimento dei rifiuti, la raffinazione dei metalli, la sintesi di cloroalcali, cloro etilene e acetaldeide. Un grosso danno ambientale è stato causato anche da alcuni impianti industriali, che nei vari decenni hanno scaricato rifiuti chimici contenenti mercurio direttamente nell'ambiente senza alcun trattamento (Wang et al. 2012).

Con specifico riferimento ai sedimenti marini ove vi è la copresenza di acqua, il mercurio depositato spesso viene trasformato dai batteri presenti in forme ancora più tossiche come il metilmercurio (MeHg). È proprio questa forma che suscita le maggiori preoccupazioni per la salute umana, per la sua capacità di bio amplificazione nella catena alimentare, dagli organismi acquatici alle nostre tavole (Wang et al. 2012).

Inoltre, la contemporanea presenza di altri inquinanti come TPHs o IPA, fa sì che parte dei composti di Hg possano essere intrappolati dalla sostanza organica, e questo gioca un ruolo importante nella sua distribuzione e trasporto.

La co-presenza di inquinanti organici potrebbe drasticamente ridurre l'efficienza di trattamento in termini di Hg-rimozione con tecniche convenzionali. Negli ultimi anni sono stati effettuati trattamenti molto

limitati per la rimozione di Hg e sostanza organica dai sedimenti, utilizzando diverse tecniche (Stabilizzazione/Solidificazione combinata con trattamenti termici, Ultrasuoni, Nanoparticelle, ecc...) con valori di rimozione massimi di Hg pari a 30-35%, soprattutto se sono presenti elevati livelli di contaminazione (Careghini et al. 2010, He et al. 2011, Xiong et al. 2009). Pertanto, per i sedimenti marini co-contaminati da mercurio e sostanza organica, vi è la necessità di individuare trattamenti innovativi efficaci, tecnicamente ed economicamente realizzabili.

Negli ultimi 10 anni sono stati effettuati con successo diversi studi sulla tecnologia elettrocinetica applicata per la bonifica di suoli contaminati da metalli e composti organici (Pazos et al. 2013). Negli ultimi anni, anche per quanto riguarda la bonifica di sedimenti, vi è stata un'attenzione sempre crescente per i trattamenti di decontaminazione elettrocinetica. De Giannis et al. (2008) hanno effettuato un trattamento EK di sedimenti marini per la rimozione dei metalli pesanti con aggiunta di chelanti. Gli autori hanno dimostrato che l'uso di EDTA ha migliorato significativamente la mobilitazione di ciascun metallo (As, Cd, Cu, Mn e Zn) con efficienze di estrazione superiori al 60%, mentre solo il condizionamento aggressivo con acido nitrico è stato in grado di rimuovere quantità significative di Pb (fino al 40,5%). Risultati analoghi sono stati trovati da altri autori. Kim et al. (2011), utilizzando agenti quali 0.1 M di EDTA, acido citrico, HNO₃ e HCl, hanno dimostrato che i metalli pesanti sono più efficientemente estratti dal sedimento marino con HCl, e le efficienze di estrazione di Ni, Cu, Zn, Pb sono state rispettivamente: 71, 5; 68, 6; 62, 4 e 65,3%. Nel caso dell'acido citrico, le efficienze di estrazione di Ni, Cu, Zn, Pb sono state: 56, 3; 71, 3; 60, 3 e 54%, rispettivamente. Rozas et al. (2012) hanno effettuato un trattamento EK arricchito da acido citrico, acido acetico, acido umico e EDTA, riportando una rimozione dei metalli fino al 85%. Colacicco et al. (2010) hanno indagato la possibilità di trattare sedimenti contaminati da metalli pesanti e IPA con trattamento EK arricchito da EDTA (0.2 M) o tensioattivo Tween 80. L'efficienza di rimozione ottenuta era compresa nel range 28-44% per i metalli. L'asportazione del metallo è risultata essere notevolmente migliorata quando i serbatoi anodico e catodico sono stati condizionati con l'agente chelante EDTA, con rese di rimozione che vanno dal 28% al 84%. Per quanto riguarda la rimozione degli IPA, sebbene la concentrazione di tensioattivo nella soluzione iniziale era molto più elevata della CMC, è stata osservata una scarsa mobilitazione (fino al 5-7%) dopo 25 giorni di trattamento. Più

recentemente, Pazos et al. (2013) hanno svolto un lavoro volto allo studio dell'effetto di un trattamento EK potenziato su sedimenti marini contenenti anche mercurio (livello di contaminazione = 1,17mg/kg) e idrocarburi del petrolio (TPH). Come fluidi di processo sono state utilizzate soluzioni di EDTA e Tween 80 per migliorare la solubilità dei metalli e dei TPH, rispettivamente. Inoltre, è stata utilizzata una combinazione di reagenti di una Fenton e EDTA per favorire la degradazione di TPH e per solubilizzare i metalli. Dopo 30 giorni di trattamento, i risultati migliori sono stati ottenuti con processo EK-Fenton-EDTA con asportazione di circa il 90% per TPH, 57,3% di Zn, 59,8% di Pb, 59,4% di Cu e 54,5% di Hg.

Le attività di ricerca di cui sopra mostrano chiaramente che il trattamento di decontaminazione elettrocinetica migliorata da chelanti o soluzioni acide è appropriato per ottenere alte rimozioni di metalli. Mentre, la rimozione di Hg di circa il 50% è stata possibile utilizzando un processo combinato di EK-Fenton-EDTA o tween80; considerato che i sedimenti avevano bassi livelli di contaminazione di Hg. In tale contesto è nota la maggiore difficoltà della bonifica EK applicata a matrici contaminate da elevati valori di mercurio a bassa solubilità (Wang et al. 2012). Inoltre, va considerato che il mercurio ha un'alta affinità per la sostanza organica; pertanto, la co-presenza di altri inquinanti quali TPH o IPA diminuisce l'efficienza di rimozione del mercurio. Ciò è confermato da diversi autori che hanno effettuato ricerche sulla bonifica elettrocinetica dei suoli inquinati da Hg. Subirés-Munoz et al. (2011) hanno studiato l'efficacia di alcuni agenti chelanti (tiosolfato, EDTA, ioduro e HNO_3) per la bonifica di un terreno con alta contaminazione di Hg. Gli autori hanno riportato che circa il 30% del mercurio può essere rimosso ad un tasso accettabile. Hansen et al. (1999) in uno studio sulla decontaminazione elettrodialitica di una sabbia inquinata da Hg a 685 mg/kg hanno mostrato che la rimozione di Hg era solo del 23%. Thöming et al. (2000) hanno riportato che un metodo di bonifica elettrodialitica da sola non è efficace per rimuovere il mercurio dal suolo che contiene alte percentuali di mercurio elementare. È stato inoltre dimostrato che è possibile aumentare la solubilità del mercurio e quindi l'asportazione mediante aggiunta di agenti chimici come ioduro di potassio (KI) (Reddy et al. 2003) o iodio/ioduro (I_2 / I) (García-Rubio et al. 2011).

E' stato più volte dimostrato che l'efficacia di un processo di bonifica elettrocinetica dipende fortemente dalle proprietà della matrice. Inoltre,

tale tecnica può rappresentare una "one stage", per disidratare e contemporaneamente rimuovere sia i contaminanti sia il contenuto salino della matrice, così come nel caso dei sedimenti marini. I costi di tale tecnica possono essere limitati/ridotti, con l'applicazione di una opportuna tensione agli elettrodi e con condizioni operative che favoriscano i valori di corrente e flusso elettrosmotico (caratteristiche elettrochimiche ottimali).

Nel caso di sedimenti inquinati con elevati livelli di IPA e di Hg, la tecnica di decontaminazione elettrocinetica potrebbe non essere del tutto efficace in funzione dei composti di mercurio presenti. Inoltre, l'elevata quantità di sostanze chimiche necessarie per effettuare un trattamento efficace rappresenta una delle principali preoccupazioni per l'ambiente e la salute umana. Pertanto, l'uso di soluzioni di ottimizzazione del processo più efficaci, biodegradabili e a basso costo potrebbe essere un ottimo risultato per l'applicazione su larga scala dei trattamenti elettrocinetici.

L'applicazione di tensioattivi per migliorare la solubilizzazione e l'estrazione degli inquinanti idrofobici è stata oggetto di numerosi studi. Tuttavia, tenendo conto degli effetti sull'ambiente dei composti chimici da utilizzare, si sta promuovendo l'indagine sull'uso di biotensioattivi in sostituzione dei prodotti tossici. Recentemente, i biotensioattivi hanno guadagnato molta attenzione scientifica, in quanto tali composti offrono proprietà quali biodegradabilità e compatibilità ambientale rispetto ai loro omologhi tossici (Neta et al. 2012, Szulc et al. 2014).

I biotensioattivi come rhamnolipidi, sono prodotti da batteri di substrati come zuccheri, lievito e oli, sono molecole superficiali attive microbiche derivate, prodotte da una varietà di microrganismi, che aderiscono alla superficie della cellula o vengono escreti extracellulare nel mezzo di coltura di crescita. Nel processo di biodegradazione, alcuni microrganismi possono secernere biotensioattivi nel mezzo liquido e/o modificare le proprietà di superficie cellulare come l'idrofobicità. In generale, i biotensioattivi possono essere utili per migliorare i meccanismi della biodisponibilità degli inquinanti idrofobi e per promuoverne la solubilità in acqua, in quanto sono in grado di aumentare la superficie di substrati idrofobici riducendo la tensione superficiale della soluzione di coltura (Chandankere et al. 2014).

Tra i biotensioattivi non ionici, gli esteri di zucchero presentano le stesse proprietà emulsionanti ed estraenti dei rhamnolipidi, possono essere prodotti da sostanze rinnovabili ed economiche in condizioni di reazione

blande, che riducono al minimo le reazioni collaterali rispetto alla chimica di processo, e potrebbero rappresentare una potenziale scelta ottimale per i trattamenti ambientali. Inoltre, questi biotensioattivi hanno dimostrato di essere efficaci durante il lavaggio della matrice contaminata e per la mobilitazione di inquinanti recalcitranti (Mulligan et al. 2003, Wang et al. 2004).

4.2 OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE

Con riferimento alla possibilità di trattare con successo sedimenti co-contaminati da elevati quantitativi di metalli pesanti ed IPA mediante tecniche di decontaminazione elettrocinetica, gli obiettivi principali dell'attività sperimentale proposta sono:

- Prove in batch di comparazione per valutare l'influenza di diversi agenti solubilizzanti, tra cui agenti innovativi quali i biotensioattivi, atossici, biodegradabili ed economici, in grado di minimizzare qualsiasi ulteriore impatto ambientale che, inseriti nel fluido di processo, siano in grado di aumentare la solubilità dei contaminanti altamente idrofobi come gli IPA e i composti del mercurio, facilitandone il trasporto verso gli elettrodi ed incrementando di conseguenza l'efficienza di rimozione del sistema. Verificando anche la correlazione tra concentrazione ed efficienza di rimozione.
- Progettazione e realizzazione di un setup sperimentale per la decontaminazione elettrocinetica a scala di laboratorio e, verifica delle condizioni operative ottimali (materiali, tensioni applicate agli elettrodi, dosi e tipi di agenti di estrazione da utilizzare, condizioni di pH, tempo di trattamento) al fine di massimizzare l'efficacia della tecnica EK per la rimozione di Hg ed IPA.
- Sviluppo di un'analisi economica di dettaglio basata sulle informazioni tecniche e di processo individuabili dai risultati ottenuti dal conseguimento degli obiettivi precedenti.

Gli obiettivi saranno sviluppati in fasi successive ove verranno monitorati costantemente tutti i parametri di processo.

4.3 MATERIALI E METODI

4.3.1 Sedimenti: Campionamento e Caratterizzazione

I campioni utilizzati oggetto della sperimentazione sono stati prelevati in occasione di una campagna di campionamento nella rada di Augusta S.I.N. n° 4 (sud-est d'Italia) svolta nel periodo giugno-settembre 2013. Sono stati raccolti circa 12 kg di campioni di sedimento in un punto a sud della rada con acqua profonda 20 m (E: 15°12'20" - N: 37°10'55") (Figura 4.1).

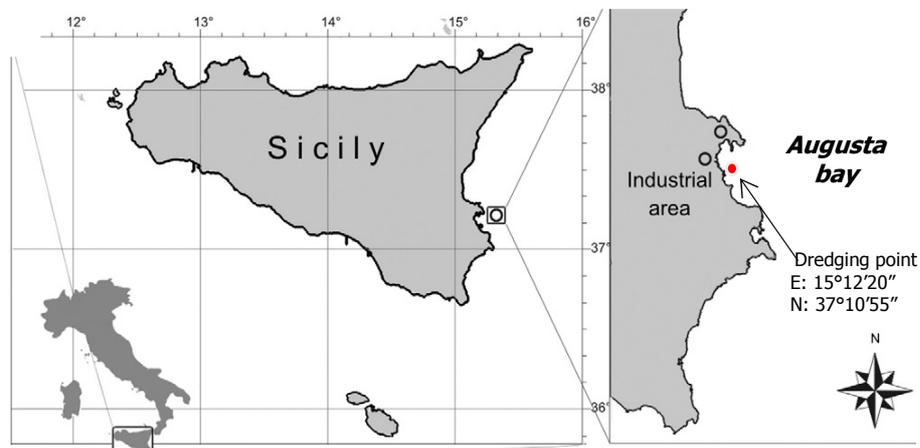


Figura 4.1 Localizzazione punto di campionamento dei sedimenti (rada di Augusta, Siracusa, Sicilia, Italia) (modificata da Di Leonardo et al., 2014)

Dopo il dragaggio, il materiale è stato omogeneizzato e conservato in condizioni controllate. L'omogeneizzazione ha incluso decantazione e separazione dell'acqua, asciugatura all'aria per 72 ore e setacciamento al fine di rimuovere la frazione in eccedenza di 4 mm consistente principalmente in legno e particelle di conchiglie (Figure 4.2 e 4.3).

Il contenuto di metalli è stato determinato utilizzando i metodi US-EPA 3051A e 6020A, mentre, il contenuto di IPA nei sedimenti è stato determinato utilizzando i metodi US-EPA 3580A, 3640A e 8270D.

Tutte le procedure di analisi sono state applicate a campioni rappresentativi di sedimento triplicati e, sono stati ricavati i valori medi. E' stata effettuata una caratterizzazione completa sia in termini di

caratteristiche chimico-fisiche che di livelli di contaminazione, i dati sono riportati in Tabella 4.1.



Figura 4.2 Benna Van Venn utilizzata per il dragaggio

Tabella 4.1 Caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti utilizzati

Granulometria		IPA	
Diametro (mm)	Distribuzione (%)	Singoli IPA	C (mg·kg ⁻¹)
0-0,062 (Argilla)	3,5	Naphthalene	0,086
0,062-0,5 (Limo)	87,9	Acenaphthylene	0,241
0,5-2,0 (Sabbia)	8,3	Acenafthene	0,041
>2,0 (Ghiaia)	0,3	Fenanthrene	0,153
pH	8,0	Anthracene	0,158
Umidità (%)	40,17	Fluoranthene	0,053
Metalli	C (mg·kg ⁻¹)	Pyrene	0,948
As	8,33	Benzo(a)anthracene	0,521
Cd	0,46	Chrisene	0,119
Cr tot	47,93	Benzo(b)fluoranthene	0,107
Hg	28,20	Benzo(k)fluoranthene	0,034
Ni	29,90	Benzo(a)pyrene	0,091
Pb	29,77	Pherylene	<0,010
Cu	51,40	Benzo(g,h,i)pherylene	<0,010
Zn	91,17	DiBenzo(a,h)anthracene	<0,010



Figura 4.3 Sedimenti dragati: omogeneizzazione (a) e decantazione (b)

Dai risultati delle analisi granulometriche, i sedimenti sono stati giudicati idonei per il trattamento di decontaminazione elettrocinetica, la frazione 0-50 micron rappresenta oltre il 90% del materiale, inoltre è stata osservata una umidità tipica per i sedimenti pari a circa 40%. (Figura 4.4).

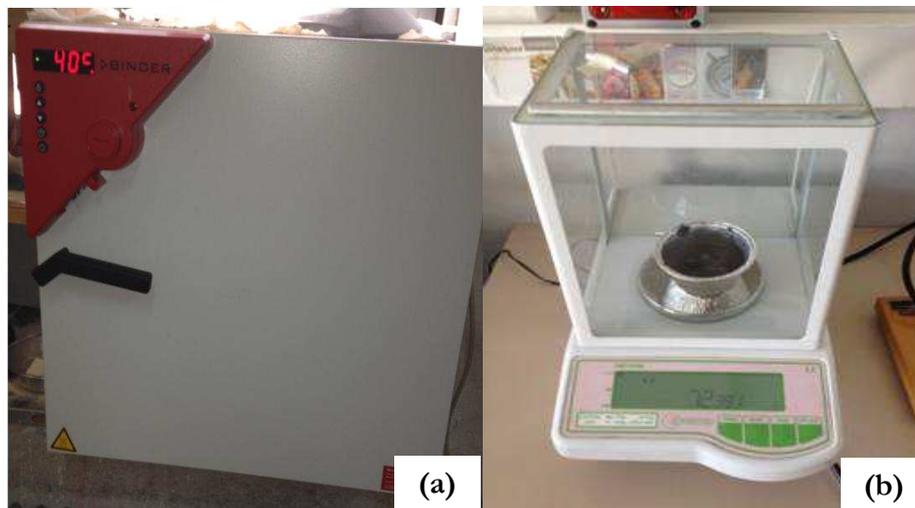


Figura 4.4 Stufa (a) e Bilancia di precisione per determinazione umidità (b)

Per quanto riguarda i livelli di contaminazione, è stata rilevata un'alta concentrazione media di Hg 28.20 mg/kg, mentre le concentrazioni di

IPA risultano inferiori ai limiti di normativa. Il D.lgs n. 152/2006 riporta un limite di Hg per sedimenti contaminati di 1 mg/kg., mentre la concentrazione limite di IPA è di 10 mg/Kg.

Pertanto lo studio, si è articolato applicando trattamenti di decontaminazione elettrocinetica a due differenti matrici, di cui: la prima è quella originale campionata, la seconda è ottenuta da quella campionata ove è stata effettuata una contaminazione artificiale da IPA (54,90 mg/Kg) secondo un'apposita procedura che verrà esplicitata nei successivi paragrafi.

4.3.2 Test preliminari: Biotensioattivi e Batch tests

La prima fase dell'attività ha riguardato l'esecuzione di prove sperimentali in batch che, sono state condotte utilizzando: quattro esteri di glucosio singoli come biotensioattivi (Figura 4.5), una miscela di esteri di glucosio appositamente realizzata e sale di EDTA a diverse concentrazioni. I biotensioattivi utilizzati, opportunamente selezionati in funzione delle loro caratteristiche chimico-fisiche sono prodotti disponibili in commercio.



Figura 4.5 Biotensioattivi testati

Gli esperimenti in batch sono stati condotti in 2 fasi, utilizzando fiale di vetro da 60 ml, contenenti un sedimento a contatto con la soluzione come di seguito riportato:

- Batch test 1: rapporto soluzione (S/L) 1:4, 8g di sedimenti addizionati con 32 ml di soluzione di biotensioattivi a diverse concentrazioni e di EDTA a diverse concentrazioni.
- Batch test 2: rapporto soluzione (S/L) 1:4, 6 g di sedimenti addizionati con 24 ml di soluzione di “*Mixture-SinereX SMO 20 + Doblyn ANX (50:50)*” a diverse concentrazioni.

Le matricisperimentali sono riportate nelle Tabelle 4.2 e 4.3.

I risultati di questi batch tests sono ampiamente discussi nel successivo capitolo 5.

Tabella 4.2 Matrice sperimentale prove in batch 1

trattamento	Agente condizionante	Tipo	Denominazione chimica	Concentraz. soluzioni
1	<i>SinereX SMO 20</i>	biotensioattivo non ionico (estere di glucosio)	Polysorbate 80	5 e 15%
2	<i>Doblyn ANX</i>	biotensioattivo ionico (estere di glucosio)	N.N.-Bis (Carboxymethyl)-DL-AlalineTrisodium Salt	5 e 15%
3	<i>Olimpicon GC</i>	biotensioattivo non ionico (estere di glucosio)	Glyceril Cocoato 70E	5 e 15%
4	<i>Olimpicon SG/W</i>	biotensioattivo non ionico (estere di glucosio)	Alchil Glucoside	5 e 15%
5	<i>Mixture SinereX SMO 20- Doblyn ANX (50:50)</i>	biotensioattivo non ionico e ionico (estere di glucosio)	Polysorbate 80/ N,N-Bis(Carboxymethyl)-DL-AlalineTrisodium Salt	5 e 15%
6	<i>EDTA</i>	Agente chelante	Ethylenediaminetetraacetic acid $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	0.1 e 0.2 M
7	<i>Acqua deionizzata</i>	-	<i>Acqua deionizzata</i>	100%

Questi test hanno permesso di selezionare il biotensioattivo da utilizzare nelle successive prove di trattamento elettrocinetico.

Tabella 4.3 Matrice sperimentale prove in batch 2

Biotensioattivo selezionato	Concentrazione soluzioni				
MIXTURE SINEREX SMO 50% DOBLYN ANX 50%	5%	10%	15%	20%	25%

In tutti i test, le fiale sono state agitate in un tavolo shaker ad una velocità di 160 rpm per 24 h. Successivamente, quando l'agitazione è stata completata, la miscela è stata centrifugata a 500 rpm per 10 min (Figura 4.6). Alla fine del test le fiale sono state estratte dallo shaker per la misurazione del pH e della concentrazione di Hg nel liquido surnatante. La quantità di Hg presente nella soluzione è stata determinata mediante estrazione liquido-liquido seguito da ICP-MS (metodo US-EPA 2008). Tutti i test sono stati effettuati in campioni replicati e sono stati determinati i valori medi.



Figura 4.6 Soluzioni tensioattivi a diverse concentrazioni (a); Shaker (b)

4.3.3 Setup bench-scale e Test EK preliminari

La seconda fase dell'attività sperimentale ha visto la progettazione e la realizzazione del setup sperimentale (Figura 4.7) per la simulazione dei trattamenti innovativi di decontaminazione elettrocinetica, sulla scorta dei dati forniti da setup già impiegati in precedenti sperimentazioni condotte su suoli e sedimenti contaminati (Reddy et al. 2006, Colacicco et al. 2010, Pazos et al. 2013) opportunamente modificato in funzione delle esigenze specifiche della sperimentazione.

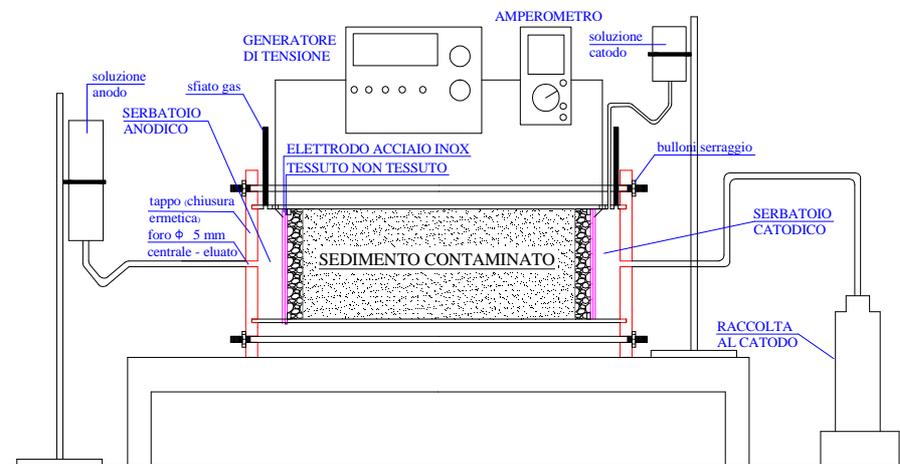


Figura 4.7 Rappresentazione schematica del setup sperimentale

Il Setup è costituito principalmente da un reattore cilindrico con struttura in plexiglass (lunghezza= 25cm; $\phi=9,20$ cm), e due comparti (anodico e catodico) all'interno dei quali sono allocati i due elettrodi in acciaio inox. Gli elettrodi sono collegati elettricamente ad un generatore di tensione ed un multimetro, rispettivamente in grado di fornire i valori di tensione voluti e monitorare i valori di tensione e corrente applicati durante il trattamento. Le camere anodica e catodica sono state dotate di sfiati nelle estremità superiori per l'evacuazione dei gas e, sono stati separati dalla matrice da trattare mediante uno strato di tessuto non tessuto adiacente gli elettrodi e con pietre porose alle estremità del reattore per favorire i processi idraulici durante i trattamenti (Figure 4.8, 4.9, 4.10, 4.11,

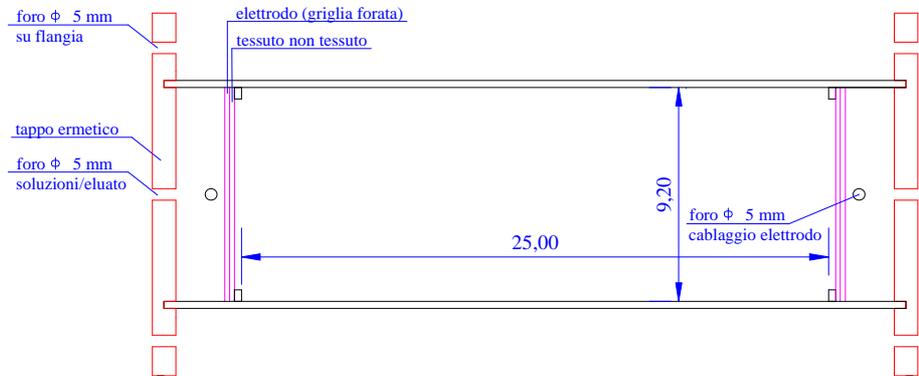


Figura 4.8 Sezione longitudinale reattore sperimentale

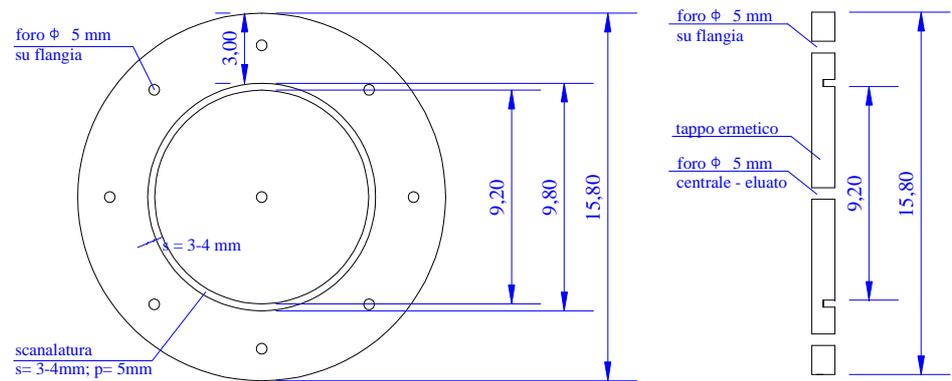


Figura 4.9 Vista frontale e sezione tappo ermetico flangiato del reattore



Figura 4.10 Reattore sperimentale in plexiglass per trattamenti EK

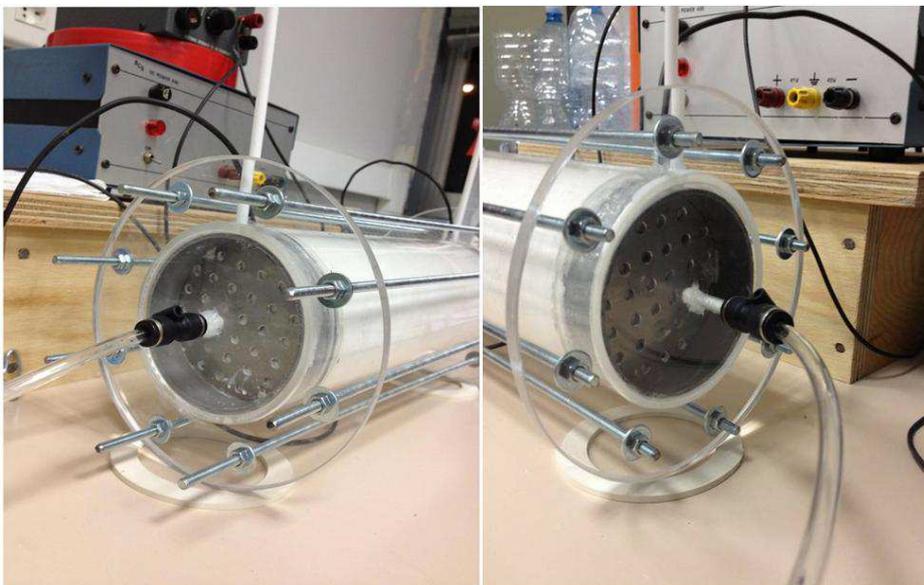


Figura 4.11 Particolari di anodo e catodo setup EK

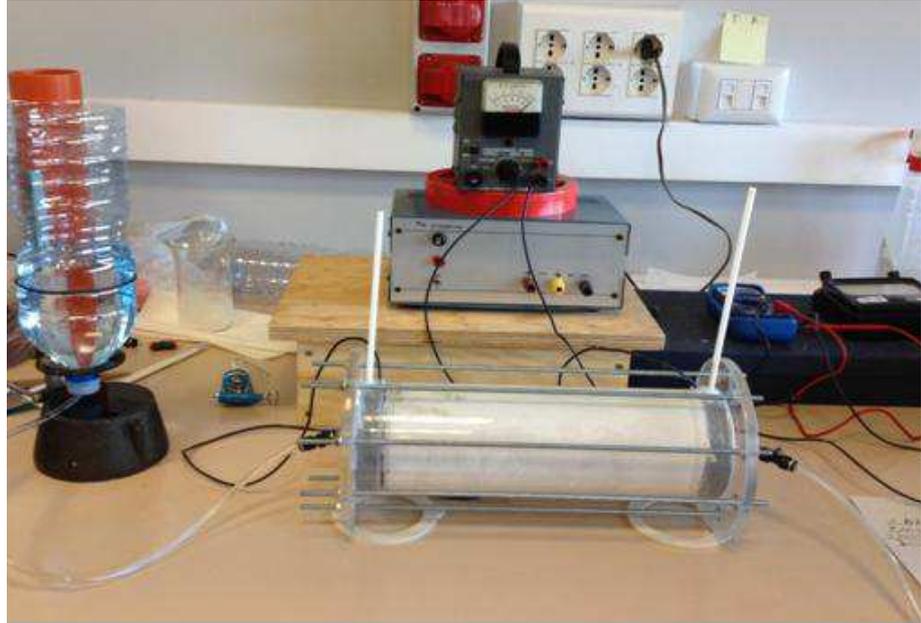


Figura 4.12 Reattore sperimentale assemblato – visione di insieme

Prima delle applicazioni sui sedimenti reali, il funzionamento elettrico ed idraulico del setup è stato opportunamente verificato ed ottimizzato mediante la conduzione di test preliminari a scala di laboratorio condotti utilizzando matrici sintetiche a granulometria selezionata per renderla uguale a quella della matrice contaminata, sulla base della caratterizzazione granulometrica dei sedimenti reali trattati nella fase successiva dell'attività (Tabella 4.4).

Sono state condotte 2 prove utilizzando 2,0 kg di sedimenti sintecici per ciascuna, variando i tempi di trattamento e le soluzioni agli elettrodi come riportato in Tabella 4.5. Tutti gli esperimenti sono stati condotti in un ambiente controllato (18-24 °C).

Tabella 4.4 Caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti utilizzati

Parametro	Valore
Tessitura	limo
Sabbia fine (sabbia di silice 75-350 μm) (%)	10
Limo (silica flour 10-75 μm) (%)	80
Argilla (caolino <75 μm) (%)	10
pH (L/S = 10)	8,39
Densità (g cm^{-3})	1,31

Tabella 4.5 Riepilogo test preliminari su matrice sintetica

Prova	Soluzione anodica		Soluzione catodica	Durata (ore)	Voltaggio (V)
EKS1	Acqua deionizzata		Acqua deionizzata	30	30
EKS2	Fase 1 (start)	Mixture 5%	Acqua deionizzata	180	30
	Fase 2 (101 h)	Mixture 5%	EDTA 0,1 M		
	Fase 3(140 h)	Mixture 5% EDTA0.1 M	EDTA 0,1 M		

E' stato verificato il corretto assemblaggio di tutti i singoli componenti realizzati (Figura 4.13).



Figura 4.13 Assemblaggio reattore

La compattazione dei sedimenti nel reattore è stata effettuata secondo la seguente metodica (Colacicco et al., 2010): (i) applicazione di un carico iniziale di 2 kg per 24 h; (ii) applicazione di un carico di 4 kg/giorno fino al raggiungimento del carico finale di 40 kg (pressione di 0,60 kg/cm²). Entrambe le prove, sono state simulate applicando una tensione di 30 V (gradiente elettrico 1,2 V/m) e, la durata complessiva è stata di 30 ore nel primo test (con acqua deionizzata) e di 180 ore nel secondo, ove l'utilizzo di opportune soluzioni anodiche e catodiche (mixture 5% ed EDTA 0,1 M) ha consentito un flusso elettrosmotico ed una corrente migliori e quindi, una durata maggiore. Nel secondo test (EKS2), partito con solo biosensioattivo all'anodo, è stato aggiunto sale di EDTA 0,1M quando il test era giunto a 101 ore, per verificare l'effetto estraente e sbloccante di tale soluzione quando il serbatoio catodico era intasato. l'intensità di corrente e il flusso elettrosmotico sono stati costantemente monitorati durante le prove (Figura 4.14).

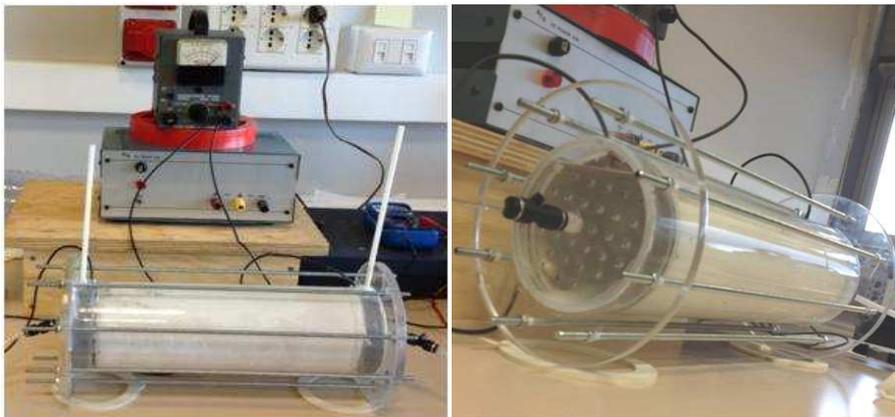


Figura 4.14 Reattore in funzione con matrice sintetica

4.3.4 Trattamenti EK: Matrice 1 –rimozione Hg

I trattamenti di decontaminazione elettrocinetica a scala di laboratorio, sono stati condotti utilizzando sedimenti reali prelevati nella rada di Augusta (SR) (S.I.N. n° 4) ed opportunamente caratterizzati (matrice 1), come già descritto nei precedenti paragrafi.

Poiché dalla caratterizzazione si è accertato un elevato contenuto di mercurio (28,20 mg/Kg), nei primi due trattamenti si è valutata l'efficienza di rimozione del solo Hg.

Sono state condotte 2 prove utilizzando 2,0 kg di sedimenti per ciascuna, utilizzando opportuni agenti condizionanti agli elettrodi (biotensioattivo mixture ed EDTA), una tensione di 30 V e, variando i tempi di trattamento come riportato in Tabella 4.6. Tutti gli esperimenti sono stati condotti in un ambiente controllato (18-24 °C).

Tabella 4.6 Trattamenti EK per rimozione Hg su Matrice 1

Prova	Soluzione anodica	Soluzione catodica	Durata (ore)	Voltaggio (V)	Gradiente tensione (V x cm ⁻¹)
EKR3	Mixture 5%	EDTA 0,1 M	240	30	1,2
EKR4	Mixture 5%	EDTA 0,1 M	400	30	1,2

La compattazione dei sedimenti nel reattore è stata effettuata secondo la seguente metodica (Colacicco et al., 2010): (i) applicazione di un carico iniziale di 2 kg per 24 h; (ii) applicazione di un carico di 4 kg/giorno fino al raggiungimento del carico finale di 40 kg (pressione di 0,60 kg/cm²).

Durante i trattamenti, è stata svolta un'attività di monitoraggio che ha previsto la misura periodica dei seguenti parametri:

- intensità di corrente nei sedimenti;
- volume degli eluati;
- pH eluati;
- temperatura dei sedimenti a inizio e fine trattamento;
- gradiente soluzioni anodica e catodica (mantenuto costante).

In Figura 4.15 sono riportate alcune fasi di riempimento e assemblaggio del reattore sperimentale utilizzato.



Figura 4.15 Riempimento e assemblaggio reattore (a), reattore in funzione con matrice reale (b)

Alla fine di ciascuna prova, i sedimenti sono stati estratti dal reattore, ed è stato attuato un campionamento in punti equidistanti, per un totale di 5

sezioni (Figura 4.16), in modo da coprire la totale lunghezza del reattore. Ciascun campione è stato pesato e caratterizzato per valutare le efficienze di rimozione, e la redistribuzione di Hg a seguito del trattamento EK.

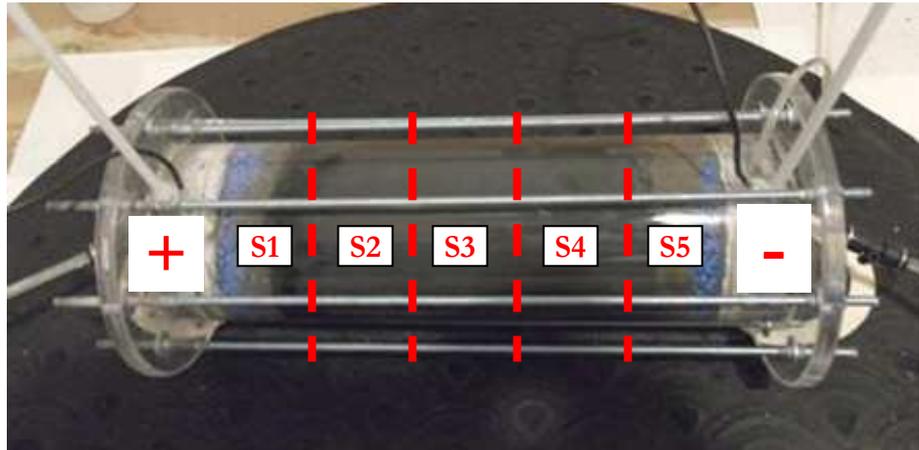


Figura 4.16 Sezioni di campionamento tra anodo e catodo: S1, S2, S3, S4, S5

4.3.5 Contaminazione artificiale sedimenti da IPA

Dalla caratterizzazione dei sedimenti reali a disposizione, è risultato un contenuto di IPA sotto i limiti di normativa, pertanto, al fine di effettuare prove EK per la simultanea rimozione di metalli pesanti ed idrocarburi è stata applicata una procedura di contaminazione artificiale da IPA. La metodica di contaminazione ha previsto la miscelazione di 2 Kg di sedimenti naturali con 1 litro di soluzione di IPA misti (Figura 4.17), realizzata aggiungendo in parti uguali naphthalene (60mg), pyrene (60mg) e benzo(a)antracene (60mg) in 1 litro di acetone ed etere di petrolio (50:50 v/v) con concentrazione totale di IPA pari a 180 mg/L.



Figura 4.17 Da sinistra: soluzione IPA, etere di petrolio, acetone

E' stata seguita un'apposita metodica di contaminazione, sulla base delle procedure presenti in letteratura con le fasi di seguito riportate (modificata da Guo et al. 2011, Luis et al. 2002 e Saito et al. 1998):

- stesura di 2 Kg di sedimenti in contenitore metallico con spessore della matrice di 3 cm;
- asciugatura sedimenti in stufa a 65° per 24 h;
- triturazione sedimenti in modo omogeneo (con mulini a palle);
- mescolamento in contenitore di vetro a bocca larga dei sedimenti asciutti triturati con la soluzione di IPA preparata;
- contatto sedimenti con soluzione IPA in agitatore per 24 ore a 160 r.p.m e temperatura ambiente di 20°C;
- essiccamento sedimenti coperti con carta filtro e posti sotto cappa aspirante per 24 h per consentire l'evaporazione della componente liquida (acetone+etere di petrolio);
- idratazione ed omogeneizzazione sedimenti contaminati con aggiunta di opportune dosi di acqua deionizzata, in modo da ottenere l'umidità iniziale del 40%.

Al termine dell'attività di contaminazione è stato prelevato un numero significativo di campioni da analizzare per determinare la concentrazione di IPA effettivamente adsorbita dai sedimenti contaminati e, dalla media dei valori è risultata una contaminazione totale da IPA pari a 55mg/Kg. Nelle Figure 4.18 e 4.19 sono riportate alcune fasi di contaminazione appena descritte.



Figura 4.18 Contaminazione artificiale sedimenti: stesura in contenitore metallico



Figura 4.19 Contaminazione artificiale sedimenti: mescolamento con soluzione IPA (c), agitazione in schaker (d), essiccazione in cappa aspirante (e), idratazione e omogeneizzazione (f)

4.3.6 Trattamento EK: Matrice 2 – Metalli pesanti + IPA

E' stata condotta una prova di trattamento di decontaminazione elettrocinetica a scala di laboratorio, utilizzando i sedimenti reali prelevati nella rada di Augusta (SR), già contenenti metalli pesanti e precedentemente contaminati artificialmente da IPA (matrice 2).

La prova è stata condotta su 2,0 kg di sedimenti, utilizzando gli stessi agenti condizionanti delle prove precedenti (biotensioattivo mixture all'anodo ed EDTA al catodo). E' stata applicata agli elettrodi una differenza di potenziale di 30 V e, il tempo di trattamento è stato di 240 ore, corrispondenti a dieci giorni (vedasi Tabella 4.7).

L' esperimento è stato condotto in un ambiente controllato (18-24 °C).

Tabella 4.7 Trattamento EK per rimozione Metalli pesanti ed IPA su Matrice 2

Prova	Soluzione anodica	Soluzione catodica	Durata (ore)	Voltaggio (V)	Gradiente tensione (V x cm ⁻¹)
EKR5	Mixture 5%	EDTA 0,1 M	240	30	1,2

Durante la fase di riempimento del reattore, la compattazione dei sedimenti è stata effettuata secondo la stessa metodica (Colacicco et al., 2010): (i) applicazione di un carico iniziale di 2 kg per 24 h; (ii) applicazione di un carico di 4 kg/giorno fino al raggiungimento del carico finale di 40 kg (pressione di 0,60 kg/cm²).

Durante i trattamenti, è stata svolta un'attività di monitoraggio che ha previsto la misura periodica dei seguenti parametri:

- intensità di corrente nei sedimenti;
- volume degli eluati;
- pH eluati;
- temperatura dei sedimenti a inizio e fine trattamento;
- gradiente soluzioni anodica e catodica (mantenuto costante).

Nella Figura 4.20 è riportato il setup sperimentale con particolare delle estremità, ove sono accostati: elettrodo, tessuto non tessuto e pietre porose.



Figura 4.20 Particolari estremità setup: anodo (a sinistra), catodo (a destra)

Alla fine della prova, i sedimenti sono stati estratti dal reattore, ed è stato attuato un campionamento in punti equidistanti, per un totale di 5 sezioni, in modo da coprire la totale lunghezza del reattore. Ciascun campione è stato pesato e caratterizzato per valutare le efficienze di rimozione in unico stadio e la redistribuzione di metalli pesanti ed IPA a seguito del trattamento elettrocinetico, come meglio descritto nel successivo capitolo 5.

4.3.7 Metodiche analitiche

Per la determinazione dei metalli sono stati utilizzati i metodi US-EPA 3051A e 6020A. In particolare, i metodi hanno previsto la digestione totale del sedimento mediante mineralizzazione con miscela di acidi forti (HNO_3 , HCl), a caldo, in un sistema chiuso, a microonde. Il contenuto dei metalli è stato determinato per spettrometria di emissione atomica mediante plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES – Figura 4.21). Per il mercurio è stata utilizzata la tecnica dello strippaggio con vapori freddi previa riduzione del metallo con soluzione di cloruro stannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Per la determinazione degli IPA sono stati utilizzati i metodi US-EPA 3580A, 3640A e 8270D. In particolare, il metodi hanno previsto una saponificazione seguita da una estrazione con una soluzione di cicloesano: metanolo. La purificazione è stata eseguita su gel di silice. La determinazione quali-quantitativa di IPA è stata eseguita mediante gas-cromatografia (GCMS) con colonna capillare accoppiata con uno spettrometro di massa (Figura 4.22).



Figura 4.21 ICP-AES per spettrometria – (Agilent technologies 7500 series)



Figura 4.22 Gascromatografo (GC-MS) – determinazione IPA (Optima)

Per la determinazione del contenuto d'acqua nei sedimenti, sono state osservate le norme ASTM D2216 e ASTM D2974. In particolare, i campioni, sono stati pesati e successivamente seccati in stufa a 40°C, raffreddati e pesati di nuovo. La percentuale d'acqua contenuta nel sedimento è stata ricavata dal rapporto fra il peso del sedimento umido e il peso di quello secco, moltiplicato per 100.

Per la determinazione del pH e della temperatura dei sedimenti e delle soluzioni in ingresso e uscita dal reattore è stata osservata la norma ASTM D2976. Le misure sono state effettuate con un pHmetro/termometro munito di sonde da inserire direttamente nella matrice liquida/solida (Figura 4.23).



Figura 4.23 pHmetro/termometro (Hanna Instruments HI 99121)

4.4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.4.1 Tests preliminari: Biotensioattivi, pH soluzioni estraenti ed efficienza di rimozione Hg

Tra i test preliminari condotti prima dei trattamenti elettrocinetici sui sedimenti reali, i batch tests hanno consentito di valutare la possibile relazione tra il tipo e dosaggio di biotensioattivo ed il pH della relativa soluzione sull'efficienza di rimozione di mercurio. Si è osservato che in tutte le prove effettuate, come mostrato nella Tabella 4.8, ogni tipo di biotensioattivo impiegato non ha subito variazioni significative di pH al variare della concentrazione in soluzione. Inoltre, non è stata osservata nessuna correlazione tra il valore di pH della soluzione estraente e la relativa efficienza di rimozione. Per quanto riguarda il primo ciclo di prove in batch, tranne che per il trattamento 1 (con Sinerex SMO 20), l'efficienza di estrazione è aumentata all'aumentare della concentrazione degli agenti utilizzati (tra biotensioattivi ed EDTA).

Tabella 4.8 I ciclo batch tests – pH ed efficienza di rimozione Hg

Trattamento	Agente condizionante	Concentraz. soluzioni	pH	Hg estratto (µg/L)	Hg efficienza rimozione (%)
1	<i>Sinerex SMO 20</i>	5%	6.80	10.84	0.15
		15%	6.91	11.30	0.16
2	<i>Doblyn ANX</i>	5%	10.63	47.90	0.68
		15%	10.84	71.25	1.01
3	<i>Olimpicon GC</i>	5%	6.51	1.18	0.02
		15%	6.68	12.88	0.18
4	<i>Olimpicon SG/W</i>	5%	10.22	5.33	0.08
		15%	10.36	11.15	0.16
5	<i>Mixture: Sinerex - Doblyn ANX</i>	5%	9.45	27.75	0.39
		15%	9.48	176.00	2.50
6	EDTA	0.1 M	5.2	0.55	0.01
		0.2 M	4.98	3.68	0.05
7	<i>Acqua Deionizzata</i>	-	5,80	0,14	0,002

La massima efficienza di rimozione di Hg è stata del 2,50% per il trattamento 5 quando la concentrazione di Sinerex SMO 20–Doblyn ANX (Mixture 50:50) è stata aumentata fino al 15%. In questo caso, l'estrazione di mercurio ha dimostrato di essere 50 volte superiore a quella ottenuta con la soluzione 0,2 M EDTA, e circa 17 volte più alta rispetto all'efficienza del solo Sinerex SMO 20 che è un prodotto molto simile al tween 80.

Tali risultati hanno evidenziato che le soluzioni innovative di biotensioattivi impiegate, hanno una buona efficienza di rimozione di Hg, soprattutto se confrontate con le soluzioni più comunemente utilizzate nei trattamenti di estrazione convenzionali come quelle a base di EDTA. Inoltre, la non dipendenza tra il valore di pH della soluzione estraente e l'efficienza di estrazione di Hg, ha evidenziato che, il fattore chiave è rappresentato dalla capacità che hanno i prodotti selezionati al fine di migliorare la biodisponibilità e la solubilità in acqua delle sostanze inquinanti.

Visti i migliori risultati ottenuti con la soluzione “Mixture” (Sinerex SMO 20 – Doblyn ANX 50:50), il secondo ciclo di batch tests ha riguardato una più puntuale analisi e l'approfondimento dello studio di questo biotensioattivo innovativo, allo scopo di ricavare la relazione esistente tra la variazione dell'efficienza di rimozione e la concentrazione di biotensioattivo in soluzione. Sono state quindi condotte una serie di prove variando solo la concentrazione, e sono stati considerati i valori medi dei risultati ottenuti per ogni soluzione come riportato in Tabella 4.9.

Tabella 4.9 II ciclo batch tests – concentrazioni Mixture e rimozione Hg

Biotensioattivo selezionato	Concentrazione soluzioni				
MIXTURE SINEREX SMO 50% DOBLYN ANX 50%	5%	10%	15%	20%	25%
Hg estratto (µg/L)	98	226	244	246	175
EFFICIENZA DI RIMOZIONE (%)	1,4	3,21	3,46	3,49	2,48

L'efficienza di estrazione di Hg aumenta all'aumentare della concentrazione di biotensioattivo, raggiungendo il valore massimo del 3,49% quando la concentrazione di Sinerex SMO 20 – Doblyn ANX (50:50) è aumentata fino al 20% (Figura 4.24).

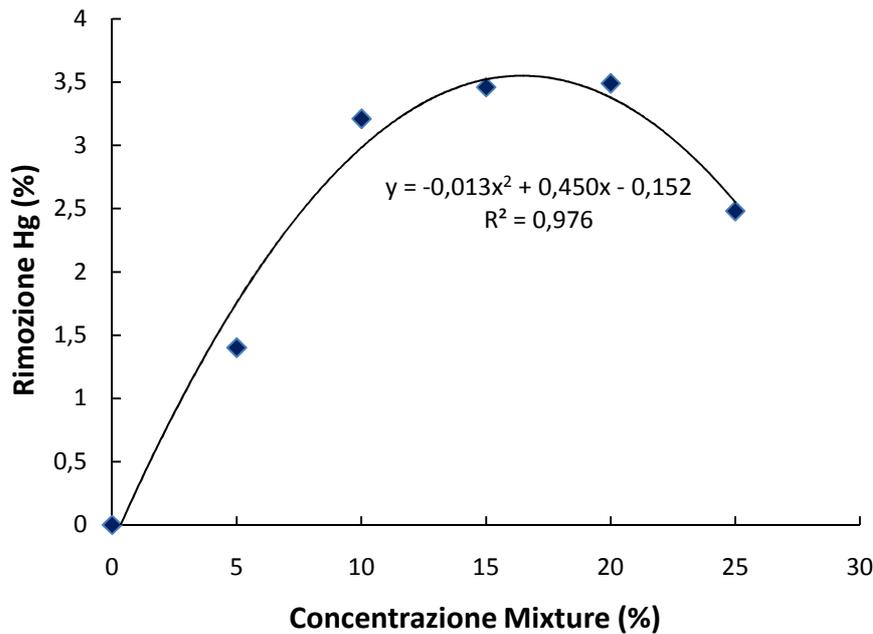


Figura 4.24 Mixture (Sinerex SMO – Doblyn ANX) – relazione tra efficienza di rimozione e concentrazione in soluzione

Per concentrazioni maggiori del 20%, l'efficienza di estrazione di Hg diminuisce a causa dell'elevata viscosità che acquista la soluzione.

Il dosaggio ottimale della miscela SinerexSMO – Doblyn ANX da utilizzare nei trattamenti di decontaminazione elettrocinetica, deve essere ricercato con ulteriori esperimenti in funzione del tipo di setup sperimentale, studiando l'effetto della concentrazione della miscela sulla biodegradabilità, sul flusso elettrosmotico e sulla rimozione dei contaminanti. Infatti, un'eccessiva dose di biotensioattivo, indipendentemente dai valori massimi ottenuti dalle sperimentazioni in batch, farebbe aumentare la resistenza elettrica nel reattore, diminuendo la corrente, il flusso elettrosmotico e quindi l'efficienza di rimozione.

4.4.2 Tests preliminari: Setup sperimentale EKS1 e EKS2

La conduzione di test preliminari di trattamenti elettrocinetici su matrice sintetica, è stata finalizzata alla verifica del corretto funzionamento ed all'ottimizzazione del setup sperimentale appositamente progettato e realizzato, nonché alla definizione delle condizioni sperimentali impiegate nei successivi trattamenti sui sedimenti reali dragati dalla rada di Augusta.

I risultati ottenuti nella prova EKS1 mostrano una diminuzione dell'intensità di corrente all'aumentare della durata del trattamento. In particolare è stata osservata una modesta diminuzione (da 3,70 a 3,30 mA) fino ad una durata di 18 ore che tende a divenire più significativa per le ultime 10 ore di trattamento. Allo stesso tempo, è stata osservata una riduzione del flusso elettrosmotico da 17,5 a 2,5 L/min.

Una tendenza qualitativa simile è stata osservata per il trattamento EKS2 dove, è stato impiegato come fluido di processo il biotensioattivo precedentemente selezionato (Mixture) e la corrente ha iniziato a diminuire dopo 100 ore di trattamento. Nella prova EKS2 infatti, sono stati registrati valori di corrente decisamente superiori e, essendo durata 180 ore anche il flusso elettrosmotico cumulato è stato maggiore, i valori sono circa il doppio rispetto alla prova EKS1 (Figure 4.25 e 4.26).

Tale fenomeno è probabilmente ascrivibile alle precipitazioni di idrossidi all'interno della matrice trattata in prossimità del catodo. La formazione dei precipitati genera una diminuzione della sezione coinvolta dal flusso elettrico, ovvero un aumento di resistenza e quindi una diminuzione dell'intensità di corrente elettrica che attraversa la sezione del reattore. I valori di flusso osservati sono nell'ordine di grandezza di quelli osservati in altre sperimentazioni (De Gioannis et al. 2008).

E' Stato inoltre osservato un leggero aumento di corrente e flusso elettrosmotico quando dopo 101 ore di trattamento al catodo è stata aggiunta la soluzione di EDTA (0,1 M), dimostrando la capacità dell'EDTA di accelerare i fenomeni elettrosmotici. Un comportamento simile è stato registrato anche quando dopo 142 ore di trattamento all'anodo, la soluzione flussante di biotensioattivo (Mixture 5%) è stata sostituita con una soluzione di EDTA 0,1M + Mixture 5% (in rapporto 50:50), facendo nuovamente aumentare i valori di corrente e flusso. I dati ottenuti sono in accordo con i risultati trovati in altre ricerche analoghe e dimostrano le corrette caratteristiche di funzionamento dell'apparato sperimentale realizzato (Figure 4.25 e 4.27).

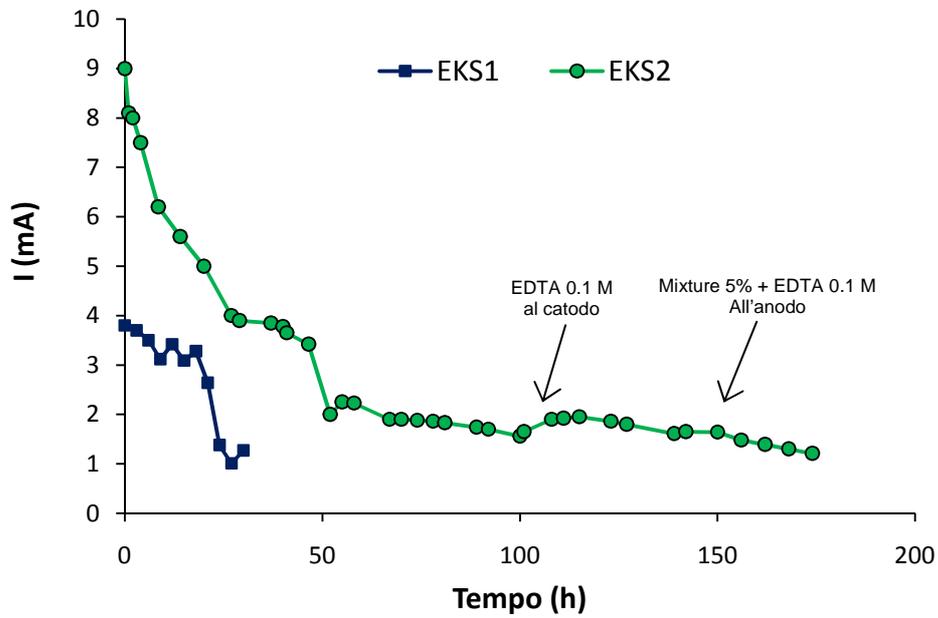


Figura 4.25 Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento

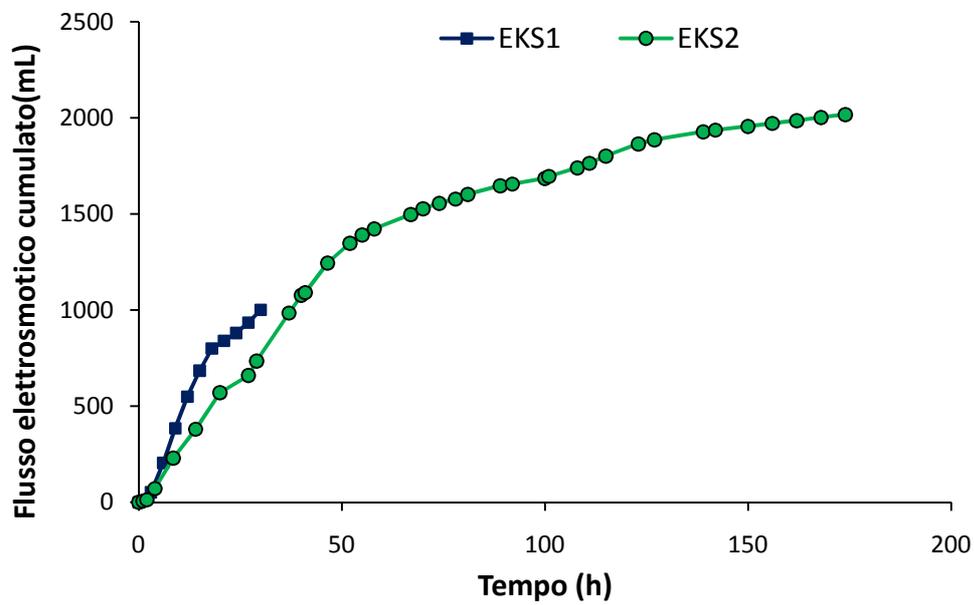


Figura 4.26 Flusso elettrosmotico cumulato nel tempo

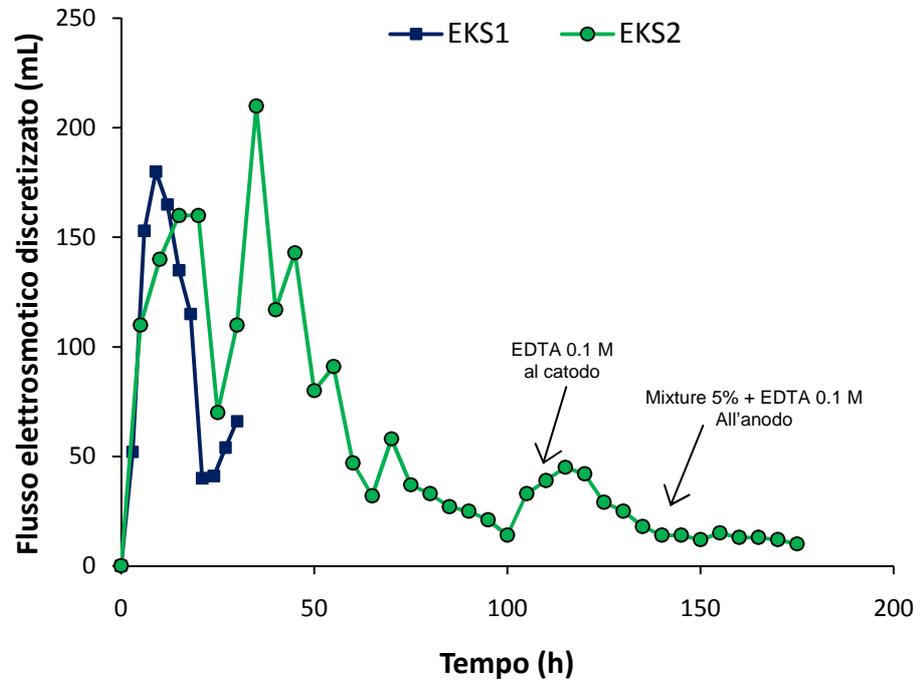


Figura 4.27 Variazione flusso elettrosmotico in funzione del tempo

Inoltre, essendo stati osservati flussi paragonabili a quelli già osservati in letteratura, la metodica di compattazione utilizzata è risultata essere efficace.

La diversa riduzione di intensità di corrente e di flusso elettrosmotico nel tempo osservata durante le prove preliminari EKS1 ed EKS2, evidenzia la necessità di usare idonei agenti condizionanti durante il trattamento.

I risultati preliminari hanno mostrato che il trattamento EK in collaborazione con biotensioattivi come gli esteri di zucchero potrebbe rappresentare una scelta vincente per la bonifica dei sedimenti inquinati da mercurio.

4.4.3 Trattamenti EKR3 e EKR4 - Matrice 1

Nei due trattamenti di decontaminazione elettrocinetica effettuati sulla stessa matrice, sono rimaste invariate le condizioni operative ($\underline{V} = 30V$; soluzione anodica: biotensioattivo Mixture 5% , soluzione catodica: 0,1M EDTA) ad eccezione del tempo di trattamento che è stato di 240 ore nella EKR3 e di 400 ore nella EKR4.

I valori iniziali di corrente pari a (13,32 – 12,67 mA) sono risultati maggiori rispetto ai test su matrice sintetica (3,80 – 9,00 mA) a causa dell'assenza di metalli di quest'ultima.

Durante entrambi i trattamenti si è osservato lo stesso andamento di corrente e flusso elettrosmotico che hanno iniziato a diminuire sensibilmente dopo le 200 ore di trattamento (Figure 4.28, 4.29 e 4.30).

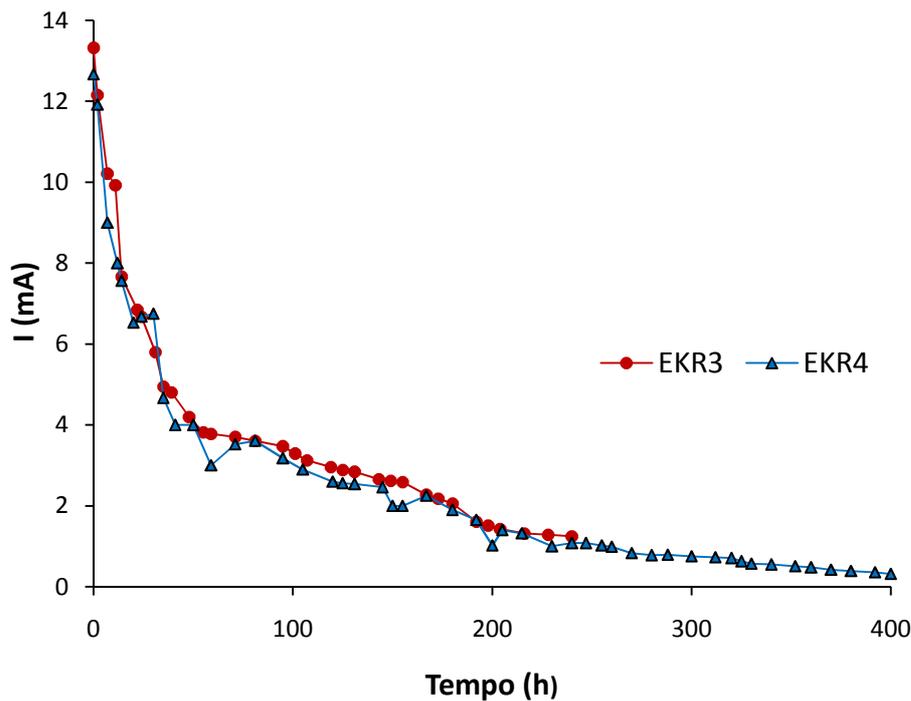


Figura 4.28 Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento – EKR3 e EKR4

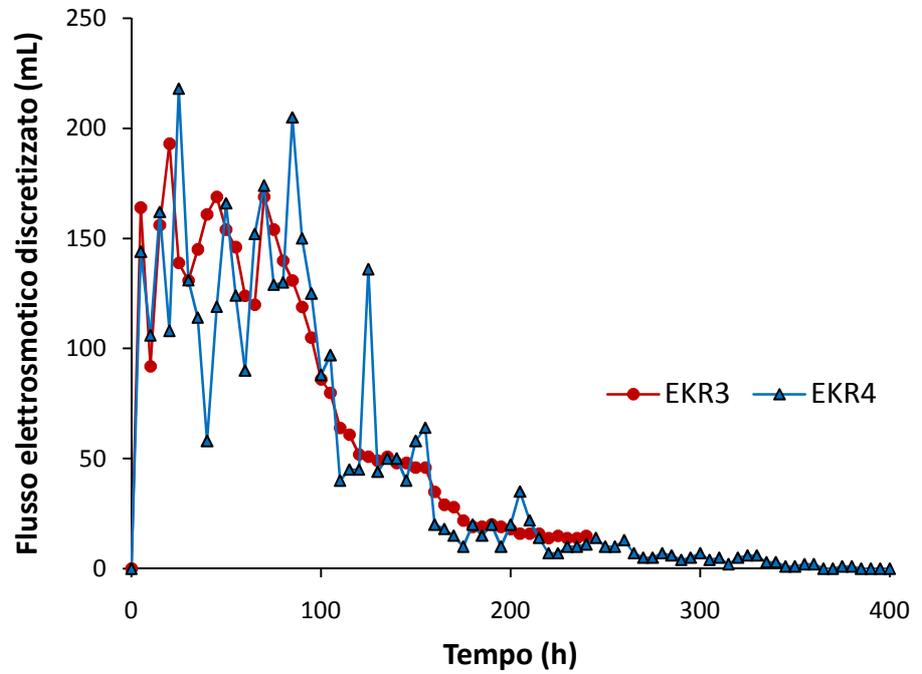


Figura 4.29 Variazione flusso elettrosmotico nel tempo – EKR3 e EKR4

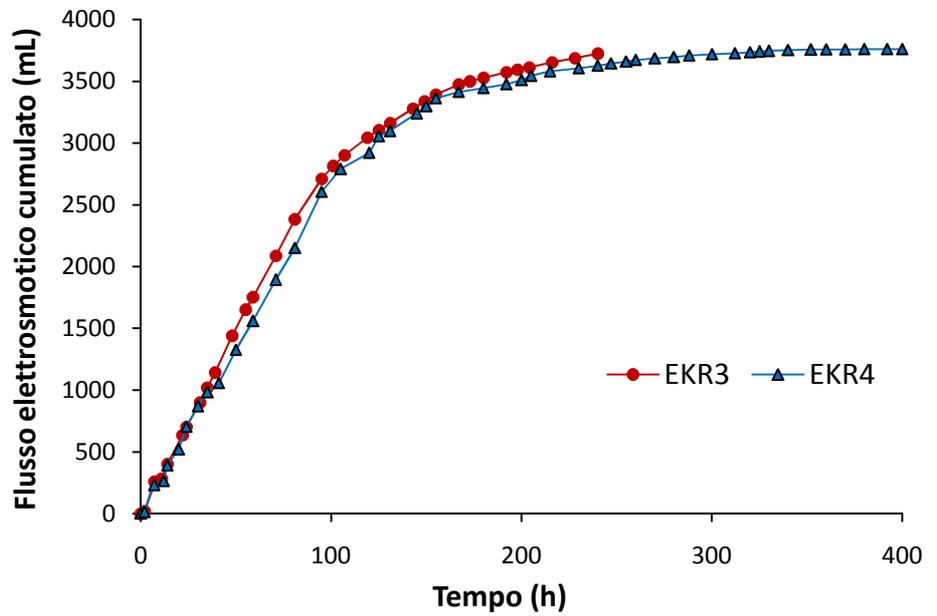


Figura 4.30 Flusso elettrosmotico cumulato nel tempo – EKR3 e EKR4

La prova EKR4 è stata condotta fino all'interruzione del flusso elettrosmotico, causata dalla progressiva diminuzione della corrente e dal contestuale intasamento prodotto dalla viscosità della soluzione flussante con biotensioattivo Mixture 5% (Figura 4.31).



Figura 4.31 Evoluzione del progressivo intasamento del reattore durante i trattamenti

Come diverse volte sottolineato l'applicazione di un gradiente elettrico nei sedimenti, innesca in prossimità degli elettrodi dei processi che modificano il pH e favoriscono la migrazione dei contaminanti dalla matrice. Al fine di valutare questo fenomeno, è stato svolto un monitoraggio sull'eluato durante entrambi i trattamenti che, ha mostrato un progressivo abbassamento del valore di pH, dai valori iniziali di 8,18 –

8,27 ai valori finali 7,06 – 7,02 (per EKR3 ed EKR4 rispettivamente). La non eccessiva diminuzione del pH con valori rimasti entro il range basico, nonostante l'utilizzo di EDTA, è stata dovuta alla compensazione attuata dal biotensioattivo Doblyn ANX che essendo un biotensioattivo triacetico, in soluzione acquosa produce ioni provocando la formazione di idrossidi NaOH al catodo, che hanno permesso il condizionamento del pH (Figura 4.32).

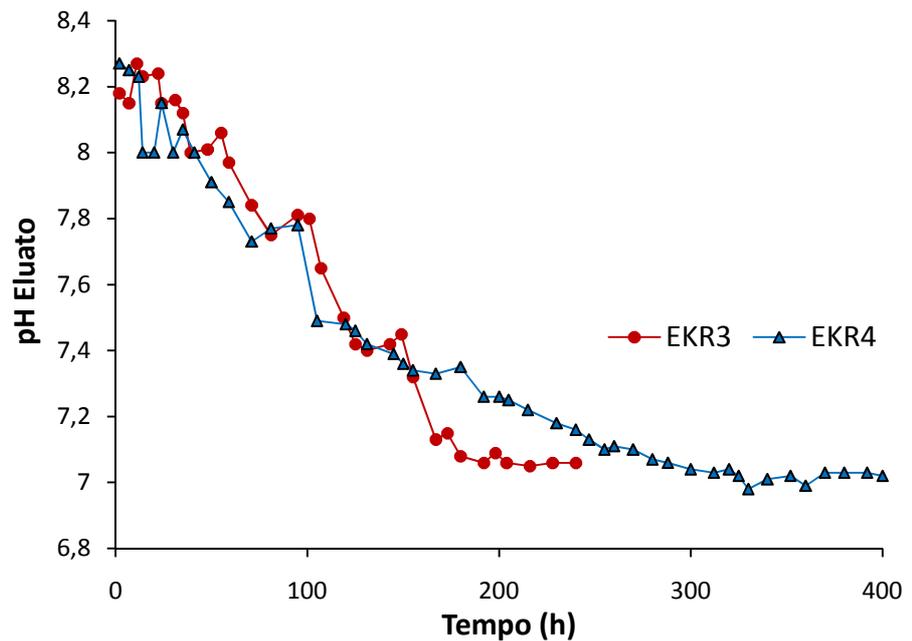


Figura 4.32 Andamento pH eluato durante il trattamento – EKR3 e EKR4

La matrice trattata presentava un'elevata contaminazione di Hg e si è ottenuta una buona efficienza di rimozione del mercurio, con percentuali massime tra il 70-80% per i sedimenti nella zona centrale del reattore, anche se a fine trattamento il contenuto di mercurio è risultato ancora superiore ai limiti di normativa (>1 mg/Kg), (Figura 4.33).

Si può certamente attribuire tale risultato ai principali meccanismi di trasporto nel caso di Hg nei sedimenti, ovvero l'elettromigrazione e l'elettroosmosi (Thöming et al., 2000).

Si è osservato inoltre che i differenti tempi di trattamento applicati, anche se nella prova più lunga EKR4 si è ottenuta un'efficienza di

trattamento massima pari a 79,57% maggiore di quella ottenuta nella prova EKR3 pari a 76,06% , in pratica non ha influito in modo significativo sulle efficienze di rimozione di Hg, pertanto si ritiene più conveniente il trattamento EKR3 per economicità e tempi più ridotti.

I risultati delle prove eseguite, in accordo con la letteratura esistente (De Gioannis et al., 2007, 2008, 2009, Colacicco et al., 2010, Rozas et al. 2012, Pazos et al., 2013), hanno mostrato che il trattamento EK in collaborazione con idonei biotensioattivi innovativi come gli esteri di zucchero, rappresentano una scelta ottimale per la bonifica dei sedimenti inquinati da mercurio.

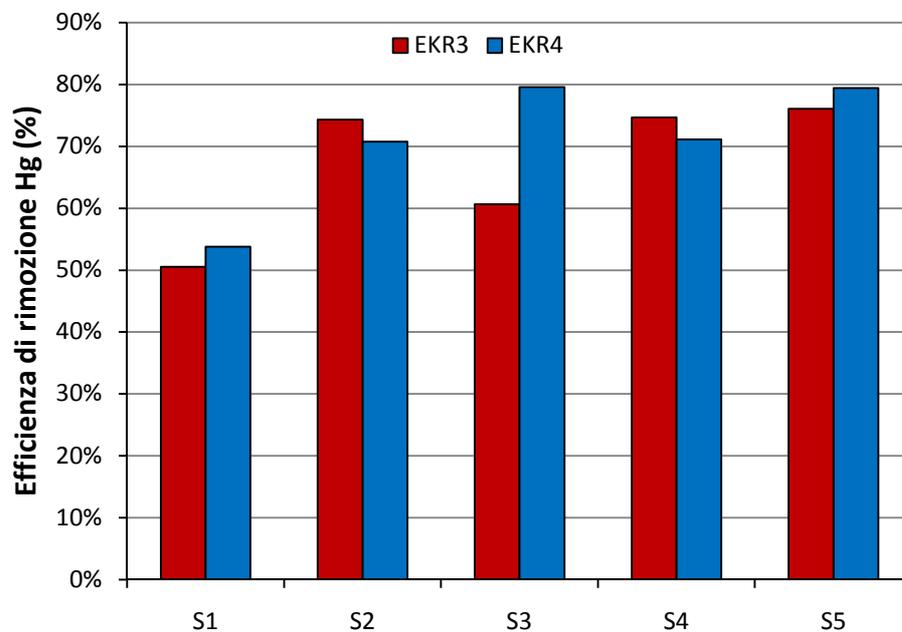


Figura 4.33 Efficienza di rimozione Hg nei due trattamenti effettuati

4.4.4 Trattamento EKR5 - Matrice 2 – Rimozione in unico stadio Metalli pesanti ed IPA

Nel trattamento di decontaminazione elettrocinetica effettuato sulla matrice reale contaminata artificialmente da IPA, sono rimaste invariate le condizioni operative utilizzate nelle precedenti prove ($\underline{V} = 30V$; soluzione anodica: biotensioattivo Mixture 5% , soluzione catodica: 0,1M EDTA) ed il tempo di trattamento è stato di 240 ore.

I valori iniziali di corrente pari a (9,15 – 10,35 mA) sono risultati maggiori rispetto ai tests su matrice sintetica (3,80 – 9,00 mA) a causa dell' assenza di metalli di quest'ultima e leggermente inferiori rispetto ai precedenti tests su matrice reale (EKR3 ed EKR4) a causa della presenza di IPA che essendo fortemente idrofobi hanno leggermente ridotto la percentuale idrata dei sedimenti e, questo ha inizialmente diminuito la conducibilità elettrica del sistema.

Durante il trattamento si è osservato lo stesso andamento di corrente e flusso elettrosmotico che hanno iniziato a diminuire sensibilmente dopo circa 180 ore di trattamento (Figure 4.34, 4.35 e 4.36).

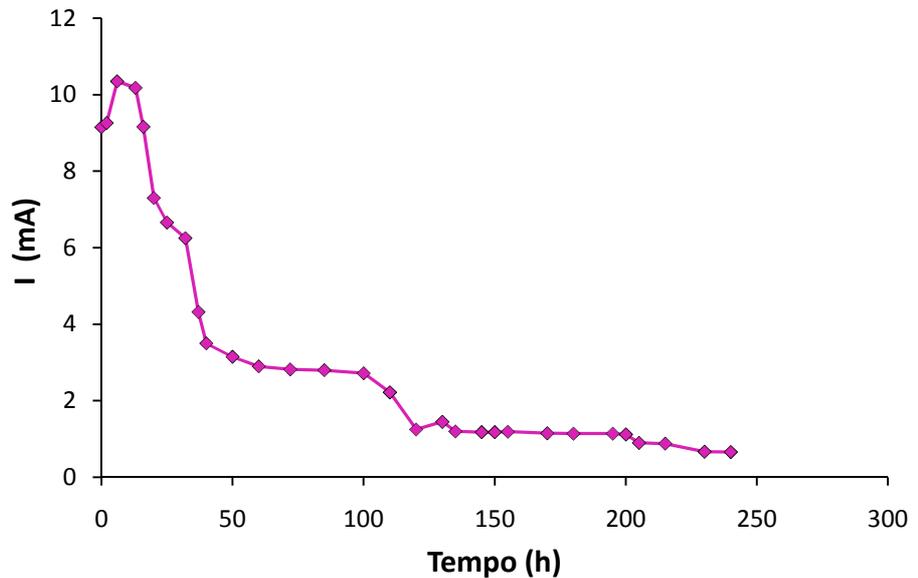


Figura 4.34 Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento – EKR5

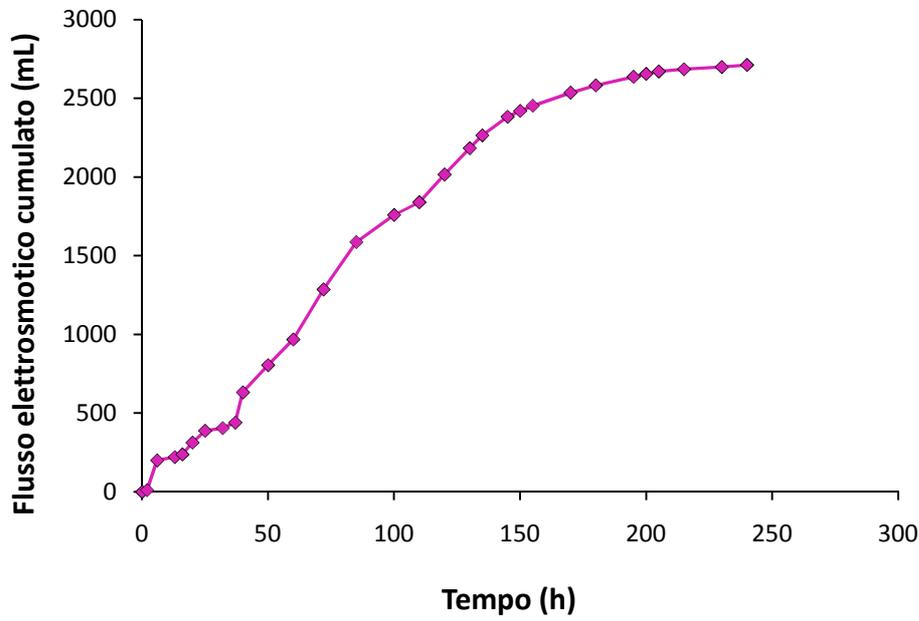


Figura 4.35 Flusso elettrosmotico cumulato nel tempo – EKR5

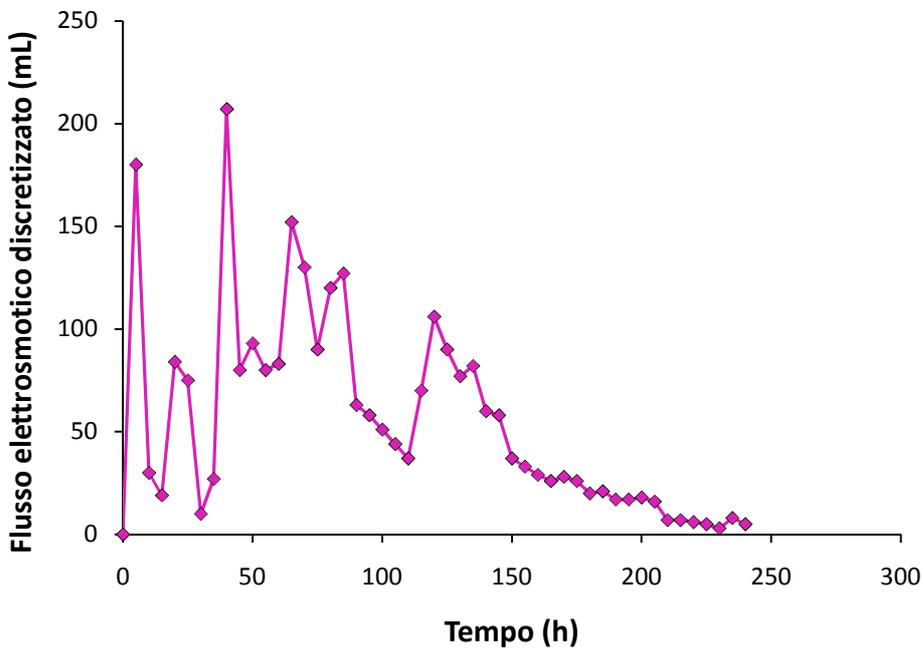


Figura 4.36 Variazione flusso elettrosmotico nel tempo – EKR5

Dal monitoraggio del pH sull'eluato, si è osservato un progressivo abbassamento del valore di pH dal valore iniziale di 8,19 al valore finale di 7,24. La diminuzione è avvenuta con velocità inferiore rispetto le precedenti prove. Infatti, il peggior livello di idratazione dovuto alla presenza di sostanza organica ha causato un minore flusso elettrosmotico durante la prova e, questo ha rallentato l'azione del fronte acido dall'anodo verso il catodo, favorendo la formazione di idrossidi al catodo. La diminuzione del pH è stata blanda, con valori rimasti entro il range basico. Anche in questo caso, l'effetto acido dovuto all'utilizzo di EDTA è stato compensato dal biotensioattivo Doblyn ANX che, in soluzione acquosa produce ioni provocando la formazione di NaOH al catodo (Figura 4.37).

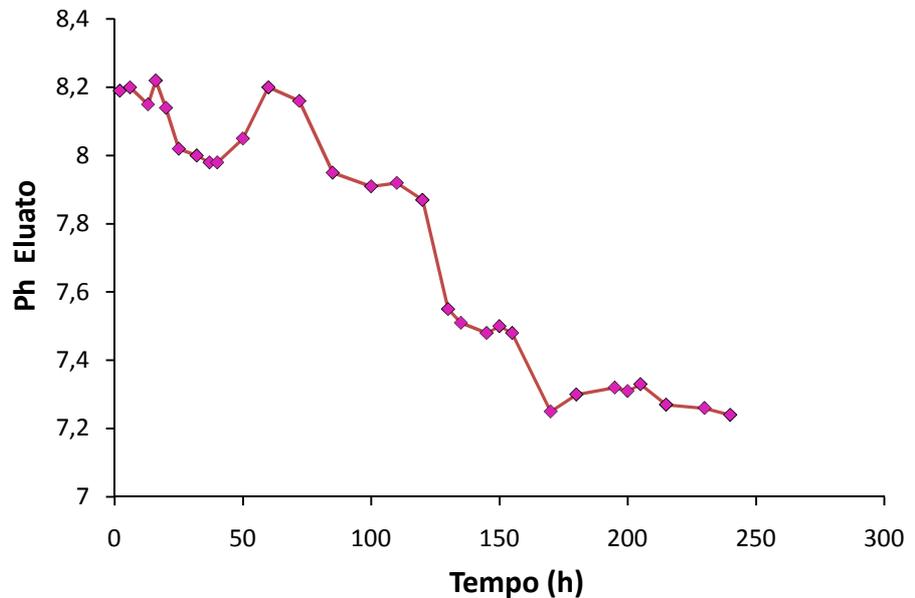


Figura 4.37 Andamento pH eluato durante il trattamento – EKR5

Per quanto riguarda l'efficienza di rimozione degli IPA, utilizzando gli stessi parametri operativi e le medesime soluzioni agli elettrodi, con un test della durata di 240 h si sono ottenute efficienze di rimozione fino al 70% circa, con contemporanea rimozione dei metalli pesanti quali Hg (72%), Zn (66%), As (37%) (Tabelle 4.10 e 4.11). Anche in questo caso i risultati e il monitoraggio dei parametri di processo, hanno confermato la riproducibilità della tecnica di trattamento adottata (Figura 4.38 e 4.39).

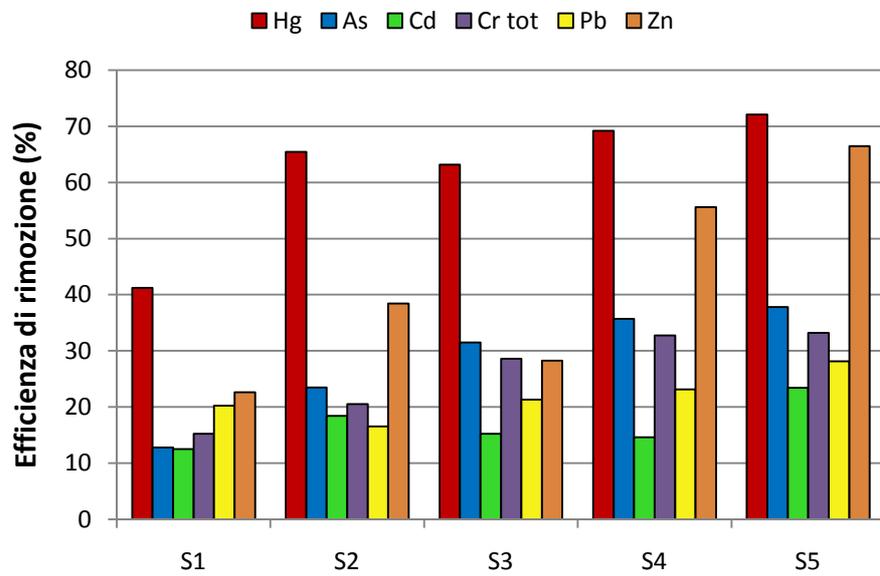


Figura 4.38 Efficienze di rimozione metalli pesanti – prova EKR5

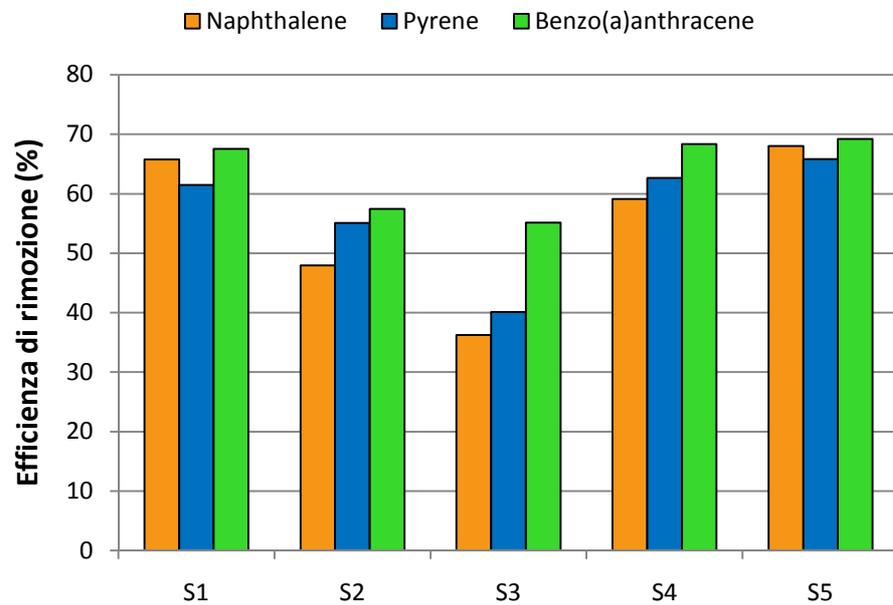


Figura 4.39 Efficienze di rimozione IPA – prova EKR5

Tabella 4.10 Concentrazioni metalli prima e dopo il trattamento

Metalli	Sezione reattore	Concentrazione iniziale (mg/Kg)	EKR5 - 240 h		limiti D.lgs 152/2006 (mg/Kg)	
			C. post-trattamento (mg/Kg)	Efficienza rimozione (%)		
Hg	S1	28,20	16,58	41,22	1	5
	S2	28,20	9,74	65,45		
	S3	28,20	10,39	63,15		
	S4	28,20	8,69	69,18		
	S5	28,20	7,86	72,12		
As	S1	8,33	6,43	12,80	20	50
	S2	8,33	6,37	23,50		
	S3	8,33	5,71	31,48		
	S4	8,33	5,36	35,68		
	S5	8,33	5,18	37,80		
Cd	S1	0,46	0,40	12,50	2	15
	S2	0,46	0,38	18,44		
	S3	0,46	0,39	15,24		
	S4	0,46	0,39	14,59		
	S5	0,46	0,35	23,45		
Cr tot	S1	47,93	40,64	15,22	150	800
	S2	47,93	38,09	20,52		
	S3	47,93	34,22	28,60		
	S4	47,93	32,23	32,76		
	S5	47,93	32,03	33,18		
Pb	S1	29,77	23,75	20,22	100	1000
	S2	29,77	24,85	16,52		
	S3	29,77	23,42	21,33		
	S4	29,77	22,88	23,15		
	S5	29,77	21,40	28,12		
Zn	S1	91,17	70,54	22,63	150	1500
	S2	91,17	56,13	38,43		
	S3	91,17	65,42	28,24		
	S4	91,17	40,49	55,59		
	S5	91,17	30,58	66,46		

Tabella 4.11 Concentrazioni IPA prima e dopo il trattamento

IPA	Sezione reattore	Concentrazione iniziale (mg/Kg)	EKR5 - 240 h		limiti D.lgs 152/2006 (mg/Kg)	
			C. post-trattamento (mg/Kg)	Efficienza rimozione (%)		
Naphthalene	S1	2,85	0,98	65,77	5	50
	S2	2,85	1,48	47,92		
	S3	2,85	1,82	36,24		
	S4	2,85	1,16	59,13		
	S5	2,85	0,91	68,05		
Pyrene	S1	17,00	6,55	61,48	5	50
	S2	17,00	7,64	55,08		
	S3	17,00	10,18	40,10		
	S4	17,00	6,35	62,66		
	S5	17,00	5,81	65,83		
Benzo(a)anthracene	S1	35,05	11,38	67,52	0,5	10
	S2	35,05	14,91	57,46		
	S3	35,05	15,73	55,12		
	S4	35,05	11,09	68,35		
	S5	35,05	10,80	69,20		
Sommatomia policiclici aromatici	S1	54,90	18,91	65,56	10	100
	S2	54,90	24,03	56,23		
	S3	54,90	27,73	49,49		
	S4	54,90	18,61	66,11		
	S5	54,90	17,51	68,10		

La distribuzione finale dei contaminanti organici ed inorganici è funzione delle forze in gioco durante i fenomeni di flusso elettrosmotico e di elettromigrazione. Durante il trattamento elettrocinetico infatti, vi è una fase iniziale dove il flusso elettrosmotico è sicuramente più forte delle forze di elettromigrazione con particolare riferimento a quelle in contrasto con il flusso stesso, mentre, quando il flusso scende sotto una

certa soglia, la elettromigrazione delle molecole in contrasto (anioniche) prevale sul flusso elettrosmotico (Colacicco et al. 2010, Sawada et al. 2003). Questo comporta, nelle ore finali della prova, quando i valori di corrente e flusso sono molto bassi, che l'elettromigrazione prevale, determinando maggiori concentrazioni di molecole anioniche nella sezione adiacente alla camera anodica.

Le efficienze di rimozione dei metalli nelle sezioni del reattore, hanno indicato un modesto livello di rimozione per alcuni metalli (12,50-23,45% per Cd, 16,52-28,12% per Pb, 15,22-33,18% per Cr e 12,80-37,80 per As), dovuto sia alle basse concentrazioni iniziali di tali metalli che alle basse intensità di corrente e agli alti valori di pH rilevati durante l'esperimento. Buone efficienze di rimozione si sono ottenute per Zn e Hg, i quali formando prevalentemente complessi cationici, sono stati trasportati dalla sezione adiacente all'anodo verso la camera catodica ove si è avuta la maggiore efficienza di rimozione anche grazie ai valori di pH mantenuti in campo basico (66,46% Zn e 72,12% Hg). Si sono ottenute medie efficienze di rimozione di As solo nella zona catodica, questo perché a differenza dei metalli cationici, As ha una tendenza a migrare verso l'anodo, a causa della natura ossioanionica dei suoi complessi acquosi (H_2AsO_3^- e $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$), mentre il Cr presumibilmente ha migrato sia come specie anionica nel suo stato esavalente (più vicino all'anodo) sia come complesso cationico nella sua forma trivalente (più vicino al catodo), producendo una distribuzione alternata lungo il reattore.

L'effetto del processo elettrocinetico sulla rimozione degli IPA è stato soddisfacente. Si sono ottenute buone efficienze di rimozione degli IPA, fino al 68,50% per Naphthalene, fino a 65,83% per Pyrene e fino 69,29% per Benzo(a)antracene. Le probabili ragioni sono attribuibili all'utilizzo di un biotensiativo innovativo, per solubilizzare gli IPA, ottenuto miscelando in egual misura Sinerex SMO 20 e Doblyn ANX (Mixture 50:50). L'alta viscosità del Sinerex (che è un prodotto simile al Tween 80) è stata compensata dall'azione chelante del Doblyn (che è un triacetico), questo, da un lato ha favorito la formazione delle micelle e l'estrazione degli IPA tramite il flusso elettrosmotico (stimolato anche dall'EDTA), dall'altro ha condizionato i valori di pH (infatti, il Doblyn in soluzione acquosa produce ioni provocando la formazione di idrossidi NaOH al catodo).

Inoltre, nel caso studiato, la contemporanea presenza di Hg e IPA, fa sì che parte del mercurio sia stato probabilmente intrappolato dalla materia organica e questo, ha giocato un ruolo importante nella sua distribuzione

e trasporto, alcune specie di mercurio sono altamente idrofobe e, la contemporanea estrazione con gli IPA può in alcuni casi inibire le efficienze di rimozione, alcuni precipitati/composti di Hg^{II} reagiscono con la sostanza organica con formazione di sali di alchilmercurio, questo ne può facilitare la rimozione. In ogni caso, una quantificazione esatta del contributo relativo alle diverse reazioni ed ai diversi meccanismi in gioco risulta molto complessa, poiché ad influenzare il processo sono diversi fattori quali: condizioni di pH, potenziale redox, chimica e mineralogia dei sedimenti (compresa la presenza di materia organica) e livelli di contaminazione, così come evidenziato in diversi studi precedenti (Reddy et al., 1997, 2001).

I positivi risultati ottenuti, convalidano il buon funzionamento della tecnica di trattamento adottata con il setup sperimentale realizzato per la rimozione di metalli pesanti ed IPA in unico stadio.

4.4.5 Confronto risultati Matrice 1 e Matrice 2

Il confronto dei parametri monitorati e dei risultati ottenuti va fatto tenendo presente che la matrice 1 è costituita dai sedimenti reali contaminati da soli metalli pesanti, mentre la matrice 2 è ottenuta da questi sedimenti reali ai quali è stata aggiunta una contaminazione artificiale da IPA.

I valori iniziali di corrente sulle matrici 1 e 2 (da 9 ai 13 mA) sono risultati sempre maggiori rispetto ai test condotti su matrice sintetica (3,80 – 9,00 mA), questo a causa della presenza dei metalli pesanti nella matrice reale che ha favorito la conducibilità elettrica del sistema.

Durante tutti i trattamenti si è osservato lo stesso andamento di corrente e flusso elettrosmotico che hanno iniziato a diminuire sensibilmente con valori prossimi ad 1 mA dopo le 200 ore di trattamento (Figura 4.40, 4.41 e 4.42), in accordo con quanto rilevato in altri studi sul trattamento elettrocinetico di sedimenti (De Gioannis et al. 2008; Colacicco et al. 2010; Rozas et al. 2012, Pazos et al. 2013).

La diminuzione di corrente e flusso è causata dalla riduzione dei soluti, dalla precipitazione di solidi non conduttori e dalla polarizzazione degli elettrodi (Kornilovich et al., 2005).

Si è osservato un flusso elettrosmotico verso il catodo che ha generato un volume cumulativo finale di 3.723, 3.761 e 2.712 mL, per le prove EKR3, EKR4 e EKR5 rispettivamente (Figura 4.41).

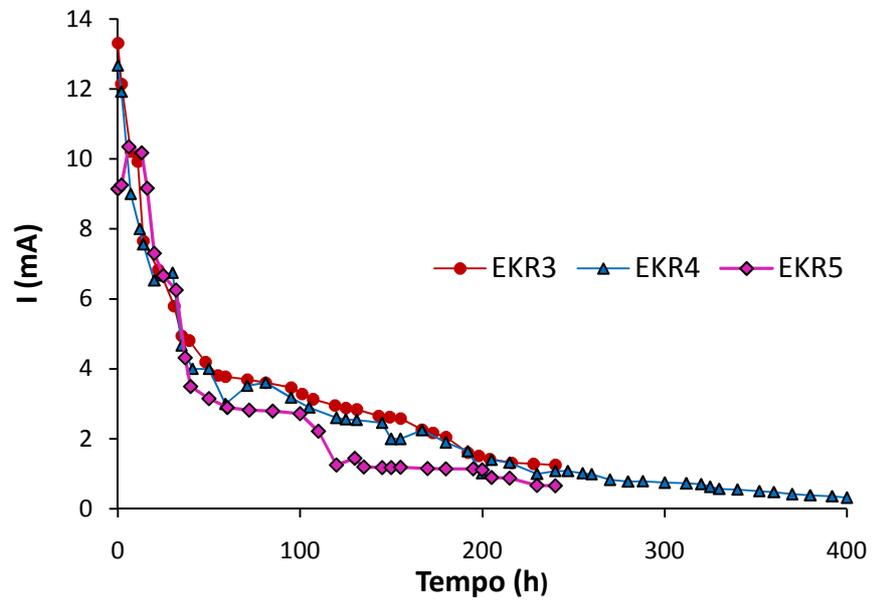


Figura 4.40 Variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo di trattamento – EKR3, EKR4, EKR5

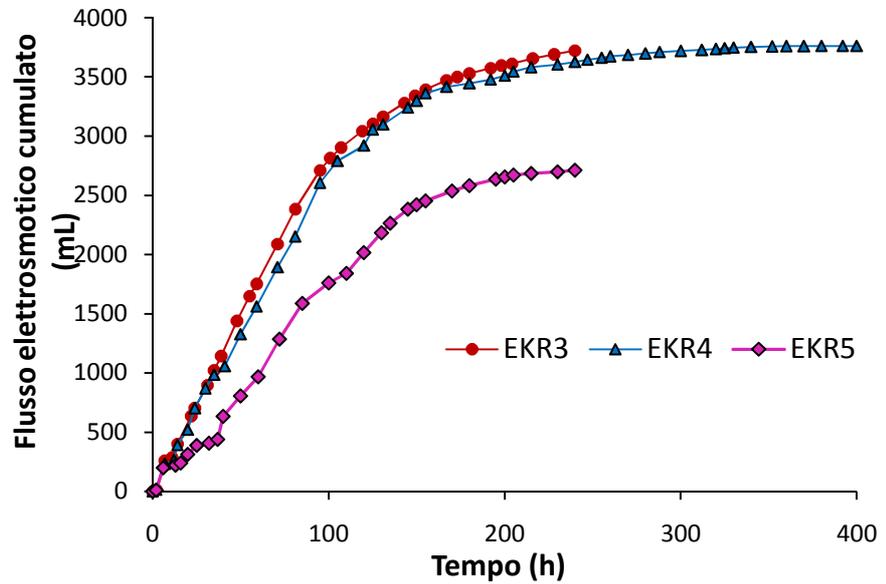


Figura 4.41 Flussi elettrosmotici cumulati nel tempo – EKR3, EKR4, EKR5

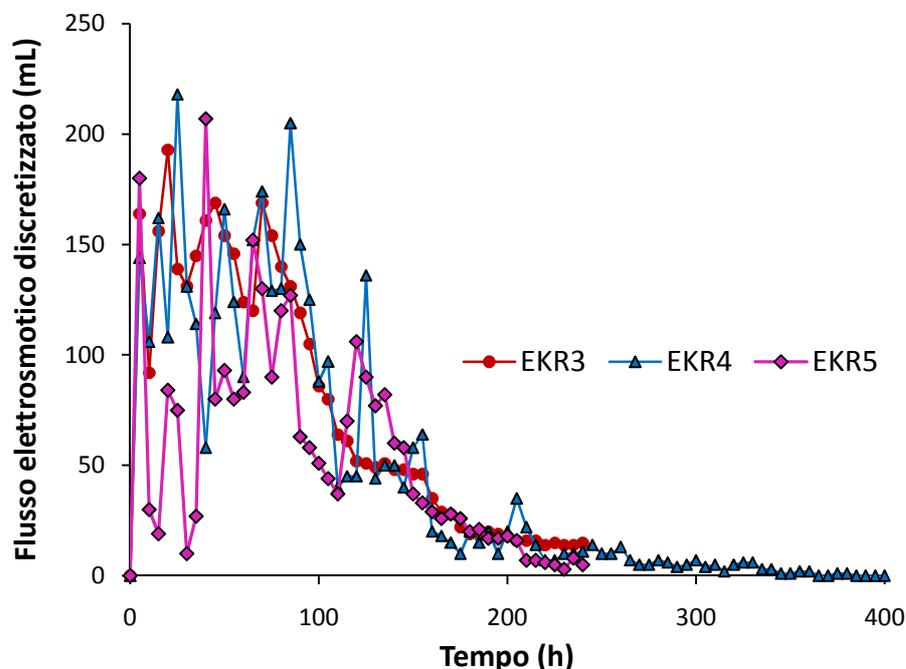


Figura 4.42 Variazione flussi elettrosmotici nel tempo – EKR3, EKR4, EKR5

Il notevole effetto schiumoso osservato in tutti gli esperimenti è da attribuirsi alla soluzione flussante contenente i biotensioattivi Dobllyn e Sinerex. E' stato riscontrato maggiormente nella prova EKR5 (probabilmente accentuato dalla mobilitazione della materia organica) ed ha sicuramente influito sui valori di corrente, sul flusso elettrosmotico e sulle efficienze di rimozione.

L'utilizzo di EDTA al catodo ha favorito l'aumento dei valori di corrente elettrica e di flusso, grazie all'attribuzione di una maggiore forza ionica della soluzione circolante, favorendo quindi il trasporto delle particelle cariche.

Per quanto riguarda l'evoluzione finale del pH nell'eluato, in tutte le prove è stata osservata una lieve riduzione del pH che si è mantenuto in ambiente alcalino con valori compresi tra 8,27 e 7,02, a causa della grande capacità tampone della matrice e grazie all'idonea scelta di opportuni agenti condizionanti quali EDTA e biotensioattivi (Figura 4.43). In questo modo si è favorito un buon andamento dei flussi e delle correnti in tutte le prove fino alle 200 ore di trattamento. Nelle prove

EK effettuate, dal confronto tra i valori di pH e flussi elettrosmotici si evince che, quando il flusso elettrosmotico è più basso già dall'inizio della prova (EKR5) il pH diminuisce più lentamente.

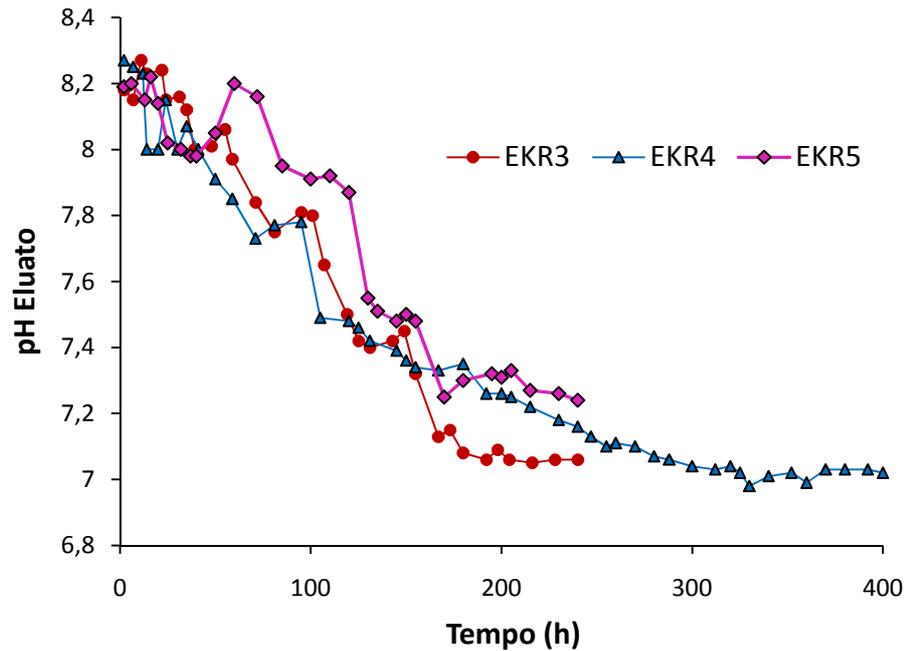


Figura 4.43 Andamenti pH eluato durante il trattamento – EKR3, EKR4, EKR5

L'andamento effettivamente ottenuto, così come le diverse efficienze di rimozione di Hg nelle varie prove EK a parità di punto di campionamento nel reattore, rientra pienamente nel range della variabilità dell'errore sperimentale (tabella 4.12 e Figura 4.44).

Tabella 4.12 Confronto concentrazioni Hg nelle varie prove

Sezione reattore	Concentrazione iniziale Hg (mg/Kg)	EKR3 - 240 h		EKR4 - 400 h		EKR5 - 240 h (con IPA)	
		C. post-trattamento (mg/Kg)	Efficienza rimozione (%)	C. post-trattamento (mg/Kg)	Efficienza rimozione (%)	C. post-trattamento (mg/Kg)	Efficienza rimozione (%)
S1	28,20	13,95	50,53	13,03	53,79	16,58	41,22
S2	28,20	7,25	74,29	8,25	70,74	9,74	65,45
S3	28,20	11,10	60,64	5,76	79,57	10,39	63,15
S4	28,20	7,15	74,65	8,15	71,10	8,74	69,00
S5	28,20	6,75	76,06	5,80	79,43	7,86	72,12

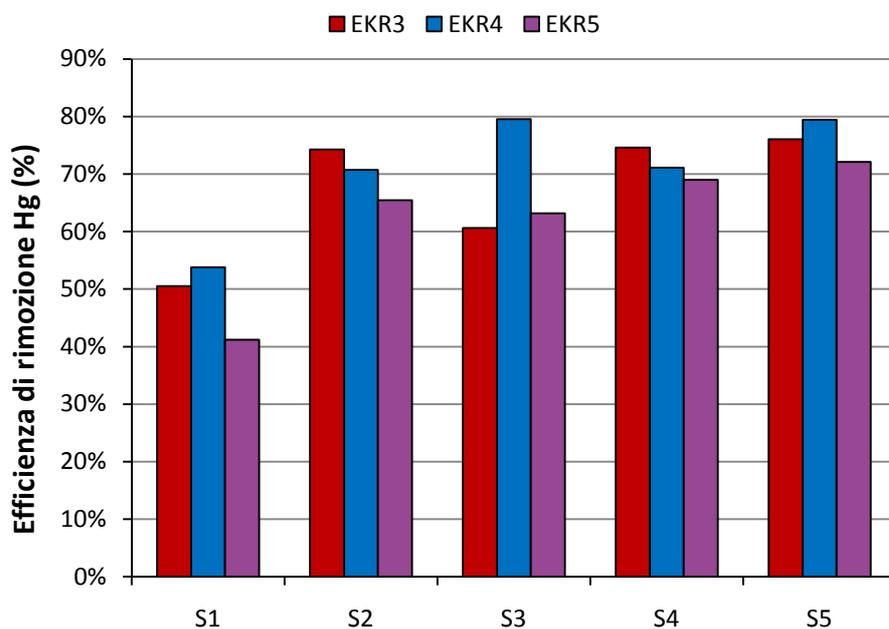


Figura 4.44 Confronto efficienze di rimozione Hg - EKR3, EKR4, EKR5

Nel reattore sperimentale, durante i trattamenti EK, al catodo si formano sali di calcio che, con molta probabilità rappresentano la maggior parte dei cationi presenti. Questo per il calcio contenuto nella soluzione flussante e nei sedimenti ed a causa della stimolazione dovuta alla differenza di potenziale applicata. In particolare, il Doblyn (che è un tricarbossilato di sodio), genera: un precipitato che è un sale, perché il tricarbossilato di sodio, in presenza di calcio si trasforma in tricarbossilato calcico. Il Doblyn genera anche la formazione di idrossido di sodio NaOH al catodo. Pertanto, l'utilizzo di EDTA nella camera catodica è molto utile per rimuovere questi Sali di calcio che ostruiscono il flusso elettromotico, in quanto l'EDTA è un agente chelante che crea complessi solubili ed agisce anche sulle forme di mercurio bivalente (Hg^{II}). L'idrossido di sodio NaOH è inoltre utile per compensare l'effetto acido dell'EDTA sul pH, mantenendolo valori entro il range basico, favorendo così l'elettromigrazione dei metalli disciolti.

Teoricamente, dalle prove svolte, per il mercurio, che crea complessi cationici si sarebbero dovute ottenere massime efficienze di rimozione all'anodo, con andamento decrescente verso il catodo.

In realtà, la distribuzione alternata del mercurio dopo le prove EK, è dovuta al fatto che, tra i vari processi avvenuti durante i trattamenti EK, ognuno con la sua cinetica, quello che comanda in termini di tempo è il desorbimento del contaminante dai sedimenti, perchè più lento e poi, successivamente elettrosmosi ed elettromigrazione. Quindi, il contaminante desorbito all'anodo ha molta più strada da compiere rispetto a quello desorbito al catodo, ed è per questo motivo che i sedimenti in prossimità del catodo sono più "puliti."

L'andamento effettivamente ottenuto, così come le diverse efficienza di rimozione tra i vari test EK a parità di punto di campionamento nel reattore, rientra pienamente nel range della variabilità dell'errore sperimentale. I trend delle curve ottenute dal monitoraggio di correnti e flussi sono sicuramente simili in tutti i trattamenti, si riscontrano variazioni dei valori massimi e minimi di tutti i parametri monitorati al cambiare delle forme di contaminazione presenti nella matrice e comunque entro range che, sempre al netto dell'errore sperimentale confermano la riproducibilità del trattamento per la matrice utilizzata.

Anche nella prova EKR5, i positivi risultati ottenuti, convalidano il buon funzionamento della tecnica di trattamento adottata con il setup

sperimentale realizzato per la rimozione in unico stadio di metalli pesanti ed IPA.

5 ANALISI DEI COSTI

5.1 PREMESSE

Dopo avere investigato i principali parametri di processo nell'ambito dei trattamenti di decontaminazione elettrocinetica utilizzando idonei agenti solubilizzanti ed estrattivi, finalizzati alla rimozione di metalli pesanti ed IPA dai sedimenti, per avere un quadro completo sulla loro reale potenzialità ed applicabilità, è necessario effettuare un'analisi economica degli interventi. Evidenziati i vantaggi legati all'utilizzo di biotensioattivi quali gli esteri di glucosio, utilizzati nei trattamenti effettuati, risulta fondamentale una valutazione economica della tecnica, per valutarne o meno la reale applicabilità a scala reale.

E' stata quindi sviluppata un'analisi economica di dettaglio sulla base delle informazioni tecniche e di processo ricavate dall'effettuazione dei trattamenti di decontaminazione elettrocinetica con il setup a scala di laboratorio, dal monitoraggio dei parametri e dai risultati ottenuti.

L'analisi dei costi è stata condotta ipotizzando uno scenario di contaminazione da metalli pesanti ed IPA nei sedimenti marini e una soluzione tecnico-impiantistica, per l'applicazione della tecnica di decontaminazione elettrocinetica come intervento ex-situ, in particolare si è considerato il caso off-site.

Sono stati quindi valutati i costi specifici attualizzati (€ m^{-3}) al variare dei metri cubi di sedimento da trattare e delle dimensioni del reattore.

5.2 CALCOLO DEI COSTI SPECIFICI PER L'APPLICAZIONE A SCALA REALE DEL SISTEMA DI DECONTAMINAZIONE ELETTROKINETICA REALIZZATO

Lo scenario di contaminazione che viene considerato è quello dei sedimenti trattati con EKR5 (vedasi cap. 4), contaminati da IPA e metalli pesanti, tra cui il mercurio in elevate quantità. Per l'applicazione del trattamento si è ipotizzato l'utilizzo di biotensioattivi (Sinerex-Doblyn 50:50) ed agenti chelanti quali EDTA, elettrodi in acciaio inossidabile,

nonché un sistema di monitoraggio dei parametri dei sedimenti, della temperatura, della tensione, della corrente, del pH nelle camere anodica e catodica e delle condizioni ambientali. I calcoli sono stati effettuati considerando quantità differenti di sedimento da trattare in unico stadio (10, 20, 30, 40, 50, 100 m³) ed un tempo di trattamento di 3000 ore (125 giorni) stimato sulla base dei dati acquisiti con le prove svolte utilizzando il setup sperimentale a scala di laboratorio.

Per il calcolo dei costi di mantenimento e gestione, è stato utilizzato un costo base dell'energia elettrica (C_E) di 0,08 €/kWh e un costo dell'acqua di processo deionizzata di 2,00 € per ogni metro cubo di sedimento trattato per 3000 ore. I costi degli agenti condizionanti sono stati riferiti alle corrispondenti dosi di tensioattivi ed EDTA al variare dei metri cubi da trattare. È stata computata l'installazione di 2 elettrodi in acciaio inox con spessore minimo di 5 mm da sostituire per ogni nuovo trattamento e la prestazione di due operai specializzati il cui lavoro di controllo e gestione garantisca il corretto funzionamento dell'impianto.

Il calcolo di fabbisogno energetico per metro cubo di sedimento trattato E_u (Wh/m³) è stato effettuato utilizzando la seguente formula:

$$E_u = \frac{P}{V_s} = \frac{1}{V_s} \int VI dt \quad (5.1)$$

dove: E_u = energia dissipata (Wh/m³); V_s = volume sedimenti (m³); V = tensione applicata (V); I = intensità di corrente (I); t = tempo di trattamento (h).

Il costo totale di energia elettrica a metro cubo (C_{Etot}) è stato quindi calcolato con la seguente relazione:

$$C_{Etot} = E_u \times C_E \quad (5.2)$$

Le categorie dei costi presi in considerazione ed il relativo calcolo degli stessi sono riportati in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Calcolo costi per l'analisi economica di trattamento EK a scala reale

Categorie costi - t = 3000 h	Costi unitari base		Costi in funzione del volume da trattare (mc)					
	cad	€/mc	10	20	30	40	50	100
REALIZZAZIONE Off-Site								
Costi di progetto								
Oneri progettazione (*)	12.000		12.000	12.000	12.000	12.000	16.800	16.800
Oneri direzione lavori (*)	8.000		8.000	8.000	8.000	8.000	11.200	11.200
Trasporto e stoccaggio								
Trasporto sedimenti all'impianto (distanza 10 Km)		5,80	58	116	174	232	290	580
Stoccaggio in deposito controllato sedimenti dragati contaminati		0,90	9	18	27	36	45	90
Pretrattamento sedimenti		2,50	25	50	75	100	125	250
Infrastrutture/opere								
Ufficio (compresi impianti e servizi)	13.000		13.000	13.000	13.000	13.000	13.000	13.000
Impianto EK								
Reattore, serbatoi, vasca eluato (*)	40.000		40.000	40.000	40.000	40.000	56.000	56.000
Generatori di tensione (N. 2 di cui 1 di emergenza)	14.000		14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000
Gruppo integrato quadro comando-controllore di potenza – telegestione	5.000		5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Strumenti multiparametrici	6.000		6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Cablaggio	1.200		1.200	1.200	1.200	1.200	1.200	1.200
Mantenimento/Gestione								
C_{Etot}		12,00	120	240	360	480	600	1.200
Acqua di processo (deionizzata)		2,00	20	40	60	80	100	200
Agenti solubilizz. (tensioattivi) (**)		4,20	42	84	126	168	189	378
Agenti chelanti (**)		15,00	150	300	450	600	300	900
Elettrodi (in acciaio) (*)	4.000		4.000	4.000	4.000	4.000	5.200	5.600
Operai specializzati x 2 (*)	3.000		3.000	3.000	3.000	3.000	3.900	4.200
TOTALI (€)			106.624	107.048	107.472	107.896	133.949	136.598
TOTALI (€/mc)			10.662	5.352	3.582	2.697	2.679	1.366
TOTALE manut/gest			7.332	7.664	7.996	8.328	10.289	12.478
TOTALE manut/gest (€/mc)			733	383	267	208	206	125

(*) sovrapprezzo 40% per impianti ≥ 50 mc

(**) diminuzione costi unitari base all'aumentare dei consumi

5.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati ottenuti dalla stima dei costi effettuata sono stati sintetizzati nel grafico riportato in Figura 5.1.

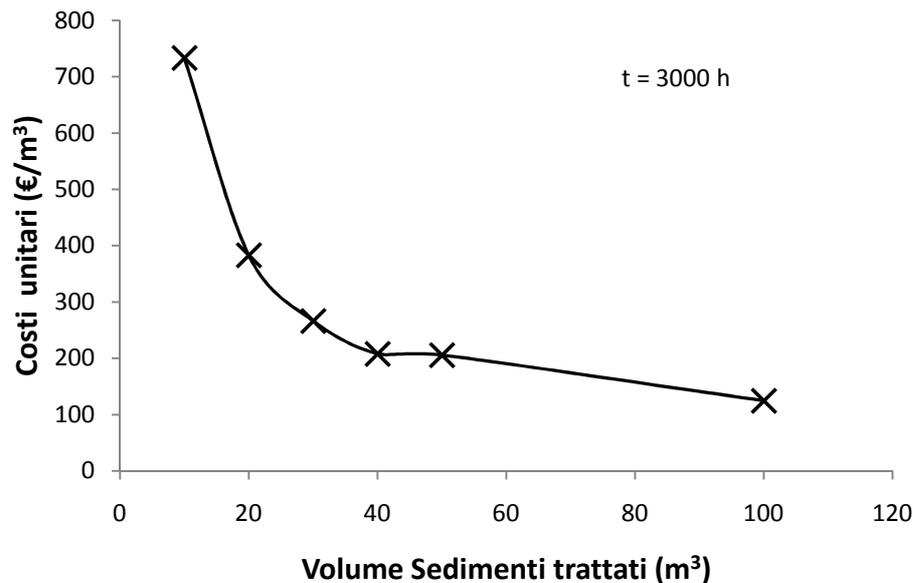


Figura 5.1 Costi di mantenimento e gestione per trattamento EK – t = 3000 h

Risulta evidente che, all'aumentare dei metri cubi da trattare in unico stadio i costi unitari diminuiscono e il trattamento risulta più vantaggioso economicamente. La variazione dei costi è più consistente dai 10 ai 40 m³ e, con particolare riferimento ai costi di funzionamento, si ha diminuzione dei costi unitari da da 733 €/m³ a 125 €/m³ rispettivamente, poi la pendenza della curva diminuisce con andamento più regolare, pertanto la realizzazione di un impianto a scala reale risulta economicamente conveniente quando il reattore può trattare in unico stadio un quantitativo di sedimenti di almeno 50 m³.

I costi variano con la dimensione dell'impianto seguendo un andamento in accordo con i dati presenti in letteratura per trattamenti simili ma per lo più applicati sui suoli. Il confronto dei costi specifici ottenuti con dati di letteratura non è semplice, sia a causa della loro scarsità sia a causa del fatto che le stime effettuate sono state generalmente basate su reali

trattamenti effettuati in genere sui suoli. Per questi motivi e, a causa della forte dipendenza dei fenomeni di processo dalla natura e dal tipo di matrice trattata, rende difficile e poco attendibile sia la trasferibilità dei dati che il loro confronto. Tra le analisi economiche più attendibili vi sono quelle proposte dall'USEPA (2000-2001) nei diversi report sulle tecnologie applicabili e i più recenti studi condotti da Weng et al. 2009 e Han et al. 2010. Essi riportano i costi specifici, per trattamenti su matrici contaminate da metalli a diverse concentrazioni. I costi dipendono fortemente del costo dell'energia elettrica e di conseguenza del paese dove viene realizzato l'intervento.

In tutti i casi, a parità di parametri di processo, i costi decrescono al crescere dei volumi da bonificare e, tendono a stabilizzarsi oltre un certo quantitativo (variabile da caso a caso). Nella maggior parte dei casi, l'efficienza di trattamento dei sistemi di decontaminazione elettrocinetica risulta generalmente essere alta (superiore al 90%) ed i consumi specifici di energia elettrica significativamente variabili (30-1000 kWh/m³) in funzione della tipologia di matrice da trattare, della conducibilità idraulica e del tipo di contaminante presente. Da stime effettuate per interventi realizzati sul territorio statunitense, considerando quindi costi dell'energia elettrica nel range 0,04-0,07 \$/kWh, i costi di intervento complessivi variano da 80 a 450 \$/m³.

A seguito dell'analisi condotta e dai dati di letteratura, in linea generale si può affermare che, il fabbisogno energetico è inversamente proporzionale alla conducibilità elettroosmotica del mezzo poroso ed alla mobilità ionica del contaminante; per questo il consumo di energia per trattare i sedimenti è inferiore a quello richiesto per i suoli, i sedimenti infatti, hanno un alto contenuto di umidità (mediamente 40%) e quindi una buona conducibilità elettrica. L'energia necessaria è direttamente proporzionale alla concentrazione del contaminante. Il fattore che influenza maggiormente il costo complessivo dell'intervento è il fabbisogno energetico.

I costi complessivi sono quindi funzione del costo dell'energia elettrica e degli elettrodi, questi ultimi influiscono come acquisto ed installazione e, dipendono dalla tipologia di materiale adottato (acciaio-inox, grafite, titanio, platino, leghe speciali), dalla configurazione adottata e di conseguenza dal loro numero complessivo.

Nell'ultimo decennio molti ricercatori hanno confermato che la tecnologia di trattamento elettrocinetico (EK) potrebbe essere economicamente efficace nel trattamento di matrici a bassa permeabilità

contenenti contaminati sia organici che inorganici (Gent et al. 2004, Gregory et al. 2005, Weng et al. 2009, Wieczorek et al. 2005).

La potenza totale consumata è direttamente proporzionale al tempo necessario al processo per raggiungere il livello di decontaminazione desiderato. Il tasso di consumo di energia può essere significativamente ridotto se si utilizzano tecniche di polarizzazione catodica, in modo da non avere nessuna zona a bassa conducibilità intorno il compartimento catodico (Acar et al. 1993, Han et al. 2010).

L'analisi effettuata, con costi unitari di mantenimento e gestione di circa 200 €/m³ per interventi su almento 40 m³ di matrice e, inferiori a 130 €/m³ per interventi su almento 100 m³ di matrice ed il confronto con i dati di letteratura in diverse condizioni operative, delineano un effettivo vantaggio nell' applicabilità della tecnica di decontaminazione elettrocinetica effettuata con il setup sperimentale realizzato a scala di laboratorio anche nella previsione della realizzazione in primis di un impianto a scala pilota e successivamente di un impianto per interventi a scala reale per la bonifica di sedimenti contaminati da metalli pesanti ed IPA.

6 CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi svolto è stato finalizzato allo studio dei sistemi di decontaminazione elettrocinetica applicati alla bonifica di sedimenti marini contaminati da metalli pesanti ed IPA, mediante l'utilizzo di un setup "bench scale" appositamente realizzato, con il quale sono stati simulati in prima fase i trattamenti su sedimenti sintetici realizzati in laboratorio, ed in seconda fase su sedimenti marini reali ai quali, per una parte dello studio è stata anche aggiunta una contaminazione artificiale da IPA. All'attività di laboratorio è stata affiancata un'adeguata analisi dei costi effettuata per definirne i potenziali vantaggi economici di applicazione.

Le prove condotte su matrice sintetica hanno evidenziato la necessità di usare agenti condizionanti durante il trattamento e, i dati ottenuti in termini elettrici e idraulici hanno avvalorato le buone caratteristiche di funzionamento dell'apparato sperimentale. Le prove in batch effettuate hanno dimostrato che il trattamento EK assistito con agenti innovativi quali i biotensioattivi come esteri di zuccheri (non tossici, biodegradabili ed economici), può essere una scelta ottimale per la bonifica dei sedimenti inquinati da metalli pesanti ed IPA. Senza l'applicazione di opportuni agenti condizionanti infatti, la mobilità dei contaminanti nei sedimenti risulta insufficiente per potere essere rimossi mediante tecniche di decontaminazione elettrocinetica convenzionali.

I trattamenti elettrocinetici sui sedimenti reali, sono stati condotti in 3 diverse condizioni operative, in particolare hanno previsto l'applicazione di una ΔU costante di 30V, con all'anodo una miscela di biotensioattivi al 5% di Sinerex SMO 20 - Doblyn ANX ed al catodo una soluzione 0,1 M di EDTA, sono stati variati i tempi di trattamento e le forme di contaminazione. Infatti, nei primi due trattamenti ci si è concentrati sulla rimozione di Hg, mentre, nell'ultimo trattamento, è stata preventivamente effettuata una contaminazione artificiale con IPA, utilizzando una miscela di naphthalene, pyrene e benzo(a)antracene, ottenendo nei sedimenti un quantitativo di IPA pari a 54,90 mg/Kg. I principali risultati hanno mostrato delle efficienze di rimozione molto positive sul mercurio con decontaminazione fino all'80%, con il test durato 400 ore (EKR4), e valori molto simili quando il test è durato 240

ore (EKR3 e EKR5). Per quanto riguarda l'efficienza di rimozione degli IPA (prova EKR5), con un test della durata di 240 ore si sono ottenute efficienze di rimozione fino al 70% circa, con contemporanea rimozione dei metalli pesanti quali Hg (72%), Zn (66%), As (37%).

Durante tutti i trattamenti sono stati monitorati Ph, corrente e flusso elettrosmotico. La riduzione di intensità di corrente e flusso elettrosmotico osservata nel tempo, durante tutte le prove effettuate è risultata paragonabile a quelle già riscontrate in esperienze precedenti.

L'alta viscosità del Sinerex (chè è un prodotto simile al Tween 80) è stata compensata dall'azione chelante del Doblyn (che è un triacetico), questo, da un lato ha favorito la formazione delle micelle (per l'estrazione degli IPA e dei Sali di Hg) tramite il flusso elettrosmotico (stimolato anche dall' EDTA), dall'altro ha condizionato i valori di pH rimasti in campo alcalino (infatti, il Doblyn in soluzione acquosa produce ioni provocando la formazione di idrossidi NaOH al catodo).

I risultati delle prove di decontaminazione elettrocinetica eseguite, sono in accordo con la letteratura esistente ed hanno mostrato che il trattamento EK in collaborazione con idonei biotensioattivi innovativi come gli esteri di zucchero, rappresenta una scelta ottimale per la bonifica dei sedimenti inquinati da mercurio.

Si è osservato inoltre che la differenza tra i tempi di trattamento applicati, anche se nella prova EKR4 si è ottenuta un'efficienza di trattamento massima pari a 79,57% maggiore di quelle ottenute nella prova EKR3 pari a 76,06% ed EKR5 pari a 72,12%, in pratica non ha influito in modo significativo sulle efficienze di rimozione di Hg, pertanto si ritengono più convenienti i trattamenti durati 240 ore (EKR3 e EKR5) per economicità e tempi più ridotti. I dati sulle efficienze di rimozione in unico stadio di metalli ed IPA a seguito della prova EKR5, confermano la validità della tecnica di trattamento.

I vantaggi nell'utilizzo delle tecnica EK sui sedimenti marini in termini di efficienza di trattamento, sono stati inoltre confermati dall'analisi economica effettuata per valutare i costi di trattamento. Il fattore chiave è stato rappresentato dalla quantità di sedimenti da bonificare in unico stadio. I costi complessivi di mantenimento e gestione sono funzione del costo dell'energia elettrica, degli agenti condizionanti e degli elettrodi, questi ultimi influiscono come acquisto ed installazione e, dipendono dalla tipologia di materiale adottato (acciaio-inox, grafite, titanio, platino, leghe speciali), dalla configurazione adottata e di conseguenza dal loro

numero complessivo; per quanto riguarda i biotensioattivi, sono stati utilizzati quelli tra i più economici in commercio (esteri di glucosio).

I costi unitari risultano pari a circa 200 €/m³ per interventi su almento 40 m³ di sedimenti e, inferiori a 130 €/m³ per interventi su almento 100 m³ di sedimenti. Il confronto con i dati di letteratura in diverse condizioni operative, delinea un effettivo vantaggio nell'applicabilità della tecnica di decontaminazione elettrocinetica effettuata con il setup sperimentale realizzato a scala di laboratorio anche nella previsione della realizzazione prima di un impianto a scala pilota e successivamente di un impianto per interventi a scala reale per la bonifica di sedimenti contaminati da metalli pesanti ed IPA.

Si evidenzia comunque la necessità di integrare i risultati ottenuti con quelli ottenibili da ulteriori sviluppi della sperimentazione. In particolare risulta utile la verifica di nuove prove sperimentali che prevedano differenti condizioni operative (quali: dosaggio di biotensioattivi ed EDTA e differenza di potenziale applicata) per il confronto con i dati già acquisiti. Dovrebbero essere approfondite anche le implicazioni pratiche di questo studio in termini sia di aspetti ambientali che tecnici. A questo riguardo, è necessario un controllo appropriato degli effetti collaterali, inclusi precipitazione anodica, ossidazione EDTA ed evoluzione dei gas tossici (es. Cl₂) per garantire un'efficiente e adeguata decontaminazione.

In conclusione, i risultati ottenuti con il presente lavoro di studio e di ricerca permetteranno di ottimizzare le tecniche di decontaminazione elettrocinetica applicate a sedimenti co-contaminati da metalli pesanti ed IPA massimizzando le efficienze di rimozione dei contaminanti in unico stadio, rappresentando un valido strumento sia scientifico che pratico per lo studio, lo *scaling-up* e la progettazione di interventi di bonifica a scala reale.

Le informazioni ottenute inoltre, permetteranno di verificare e mettere a punto degli interventi ad hoc per la bonifica dei sedimenti attualmente presenti nella Rada di Augusta (utilizzati nel presente lavoro) nel rispetto degli stringenti vincoli ambientali, economici e tecnici attualmente presenti.

BIBLIOGRAFIA

- Acar Y., Alshawabkeh A.N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*, 27(13): 2638
- Alcántara M.T., Pazos M., Gouveia S., Cameselle C., Sanromán M.A., (2008). Remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite by electroremediation – fentontechnology. *Journal of Environmental Science and Health part A*, 43: 901–906.
- Alcántara M.T., Gomez J., Pazos M., Sanromán M.A. (2009). PAHs soil decontamination in two steps: desorption and electrochemical treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 166: 462–468.
- Alcántara M.T., Gomez J., Pazos M., Sanroman M.A. (2010). Electrokinetic remediation of PAH mixtures from kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 1156-1160.
- Alshawabkeh A.N. (2001). Basic and applications of electrokinetic remediation. *Report*.
- Al-Tabbaa A., Boes N. (2002). Pilot in situ auger mixing treatment of contaminated sites. Part 4. Performance at five years. *Proc. of the institution of civil engineers. Geotechnical Engineering*, 155: 187-202.
- Bonomo L. (2005). *Bonifica di siti contaminati. Caratterizzazione e tecnologie di risanamento*. Milano: McGraw-Hill.
- Careghini A., Dastoli S., Ferrari G., Saponaro S., Bonomo L., De Propris L., Gabellini M. (2010). Sequential Solidification/Stabilization and thermal process Under vacuum for the treatment of mercury in sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 10 (8): 1646-1656.
- Chandankere R., Yao J., Cai M., Masakorala K., Jain A.K., Choi M.M.F. (2014). Properties and characterization of biosurfactant in crude oil biodegradation by bacterium *Bacillus methylotrophicus* USTBa. *Fuel*, 122: 140-148.
- Cheng K.Y., Bishop P.L. (1994). Sorption, important in stabilized/solidified wast forms. *Hazardous waste and hazardous materials*, 9: 289-299.
- Chen Y., Xiangdong I., Shen Z. (2004). Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. *Chemosphere*, 57: 187-196.
- Chitambira B., Al-Tabbaa A., Perera A.S.R., Yu X.D. (2007). The activation energy of stabilised/solidified contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 422-429.

- Choy W.K., Chu W. (2001). The modelling of trichloroethene photodegradation in Brij 35 surfactant by two-stage reaction. *Chemosphere*, 44: 211–215.
- Chung H.I., Kang B.H. (1999). Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Engineering Geology*, 53: 139-150.
- Colacicco A., De Gioannis G., Muntoni A., Pettinao E., Poletti A., Pomi R. (2010). Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. *Chemosphere*, 81: 46-56.
- Collivignarelli C., Vaccari M. (2010). Tecnologie per il trattamento di suoli contaminati: introduzione al tema. *Workshop SiCon 2010, Siti contaminati: esperienze negli interventi di risanamento*, Roma.
- Czaplicka M., Chmielarz A. (2009). Application of biosurfactants and non-ionic surfactants for removal of organic matter from metallurgical lead-bearing slime, *Journal of Hazardous Materials*, 163: 645–649.
- De Gioannis G. e Muntoni A. (2007). Bonifica di mezzi porosi contaminati da metalli pesanti mediante elettrocinesi. Applicazione al trattamento di sedimenti marini. *Proc. Giornate Studio Siti contaminati, suolo, sottosuolo e sedimenti*: 277-290. Roma.
- De Gioannis G., Muntoni A., Poletti A., Pomi R. (2008). Enhanced electrokinetic treatment of different marine sediments contaminated by heavy metals. *J. Environmental Science and Health, part A*, 43: 852-865.
- De Gioannis G., Muntoni A., Poletti A., Pomi R. (2009). Electrokinetic treatment of contaminated marine sediments. In: Cameselle C., Reddy K.R., *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. John Wiley, 149-177. New York.
- Di Leonardo R., Adelfio G., Bellanca A., Chiodi M., Mazzola S. (2014). Analysis and assessment of trace element contamination in offshore sediments of the Augusta Bay (SE Sicily): A multivariate statistical approach based on canonical correlation analysis and mixture density estimation approach. *Journal of Sea Research*, 85: 428-442.
- Falciglia P.P., Vagliasindi F.G.A. (2013-a). Enhanced phytoextraction of lead by Indian Mustard using electric field. *Chemical Engineering Transaction*, 32.
- García-Rubio A., Rodríguez-Maroto J.M., Gómez-Lahoz C., García-Herruzo F., Vereda-Alonso C. (2011). Electrokinetic remediation: the use of mercury speciation for feasibility studies applied to a contaminated soil from Almadén. *Electrochimica Acta*, 56: 9303-9310.
- Gent D.B., Bricka R.M., Alshawabkeh A.N., Larson S.L., Fabian G., Granade S.S. (2004). Bench and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 110: 53-62.
- Giannis A., Tay E., Kao J., Wang J.Y. (2012). Impact of vertical electrokinetic-flushing technology to remove heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Electrochimica Acta*, 86: 72-79.

- Gottfried A., Singhal N., Elliot R., Swift S. (2010). The role of salicylate and biosurfactant in inducing phenanthrene degradation in batch soil slurries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86: 1563-1571.
- Gregory K.B. and Lovley D.R. (2005). Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes. *Environmental Science and Technology*, 39: 8943-8947.
- Guo C., Ke L., Dang Z., Tam N.F. (2011). Temporal changes in *Sphingomonas* and *Mycobacterium* populations in mangrove sediments contaminated with different concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Marine Pollution Bulletin*, 62: 133-139.
- Han J.G., Hong K.K., Kim Y.W., Lee J.Y. (2010). Enhanced electrokinetic (E/K) remediation on copper contaminated soil by CFW (carbonized foods waste). *Journal of Hazardous Materials*, 177: 530-538.
- Hansen H.K., Ottosen L.M., Hansen L., Kliem B.K., Villumsen A., Bech-Nielsen G. (1999). Electrodialytic remediation of soil polluted with heavy metals: key parameters for optimization of the process. *Chemical Engineering Research and Design*, 77: 218-222.
- He Z., Siripornadulsil S., Sayre R.T., Traina S.J., Weavers L.K. (2011). Removal of mercury from sediment by ultrasound combined with biomass (transgenic *Chlamydomonas reinhardtii*). *Chemosphere*, 83(9): 1249-1254.
- Hogberg H.T., Kinsner-Ovaskainen A., Coecke S., Hartung T., Bal-Price A.K. (2010). mRNA expression is a relevant tool to identify developmental neurotoxicants using an in vitro approach. *Toxicological Sciences*, 113: 95-115.
- Jin D., Jiang X., Jing X., Ou Z. (2007). Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 215-221.
- Ju L., Elektorowicz M. (2000). In-situ phenanthrene removal provoked by electrokinetic transport of on-site produced biosurfactants. *Proc. Annual Conference Abstracts-Canadian Society for Civil Engineering*, 135. London.
- Kabata-Pendias A. (1993). Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, 8 (2): 3-9.
- Kim K.J., Kim D.H., Yoo J.C., Baek K. (2003). Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Separation and Purification Technology*, 79: 164-169.
- La Grega M., Buckingham P., Evans J. (2001). *Environmental resources management*. New York: McGraw-Hill.
- Lan J., Zhang S., Lin H., Li T., Xu X., Li Y., Jia J., Gong G. (2013). Efficiency of biodegradable EDDS, NTA and APAM on enhancing the phytoextraction of cadmium by *Siegesbeckia orientalis* L. grown in Cd-contaminated soils. *Chemosphere*, 91: 1362-1367.
- Longo G., Santamaria A., Zito D., Vagliasindi F.G.A. (2007). La bonifica di siti contaminati: evoluzione del quadro normativo, alternative di intervento ed

- esperienze in un “Sito di interesse nazionale”. *Ingegneria Sanitaria Ambientale*, 0: 11-19.
- Luis A. Cruz-Rodriguez, Fu-Lin E.C. (2002). Heat-shock protein (HSP70) response in the eastern oyster, *Crassostrea virginica*, exposed to PAHs sorbed to suspended artificial clay particles and to suspended field contaminated sediments. *Aquatic Toxicology*, 60: 157–168.
- Luthy R.G., Aiken G.R., Brusseau M.L., Cunningham S.D., Gschwend P.M., Pignatello P.M., Reinhard M., Traina S.J., Weber W.J., Westall J.C. (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*, 31: 3341–3347.
- Margesin R., Plaza G.A., Kasenbacher S. (2011). Characterization of bacterial communities at heavy-metal-contaminated sites. *Chemosphere*, 82 (11): 1583-1588.
- Mariotti C., Stacul E., Liberatore M., Morra L. (2009). Sistemi di contenimento e trattamento di sedimenti contaminati: profili normativi e tecnici”. *REMTECH 2009*, Ferrara.
- Maturi K., Reddy K.R. (2006). Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 63 (6): 1022-1031.
- Meharg A.A. (2003). Variation in arsenic accumulation - hyperaccumulation in ferns and their allies. *New Phytologist*, 157: 25–31.
- Mulligan C.N., Eftekhari F. (2003). Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Engineering Geology*, 70: 269-279.
- Neta N.S., Dos Santos C.S.J., Sancho S.O., Rodrigues S., Barros Gonçalves L.R., Rodrigues L.R., Teixeira J.A. (2012). Enzymatic synthesis of sugar esters and their potential as surface-active stabilizers of coconut milk emulsions. *Food Hydrocolloid*, 27: 324-331.
- Nzihou A., Stanmore B. (2013). The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—A brief review. *Journal of Hazardous Materials*, 256–257: 56-66.
- Pazos M., Rosales E., Alcántara T., Gomez J., Sanroman M.A. (2010). Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177: 1-11.
- Pazos M., Iglesias O., Gómez J., Rosales E., M.A. Sanromán (2013). Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic – Fenton technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, Issue 3: 932-937.
- Probst R.F. e Hick R.E. (1993). Removal of contaminants from soils by electric fields. *Science*, 260: 498-503.
- Reddy K.R., Parupudi U.S., Devulapalli S.N., Xu C.Y. (1997). Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 55: 135-158.

- Reddy K.R., Chinthamreddy S. (1999). Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments. *Waste Management*, 19: 269-282.
- Reddy K.R., Charlie Y.X., Chinthamreddy S. (2001). Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials*, B 84: 279-296.
- Reddy K.R., ASCE M., Saichek (2003). Effect of soil type on electrokinetic removal of phenenthenene using surfactants and cosolvents. *Journal of Environmental Engineering*, 129:336-346.
- Reddy K.R., Ala P.R., Sharma S., Kumar S.N. (2006). Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. *Engineering Geology*, 85: 132-146.
- Rozas F., Castellote M. (2012). Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes. *Electrochimica Acta*, Vol. 86: 102-109.
- Saito H.H. (1998). Effects of temperature and heating rate on off-gas composition and pyrene removal from an artificially-contaminated soil. *Department of Chemical Engineering, MIT, Cambridge*.
- Sawada A., Tanaka S., Fukushima M., Tatsumi K. (2003). Electrokinetic remediation of clayey soils containing copper(II)-oxinate using humic acid as a surfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 96: 145–154.
- Subires-Munoz J.D., Garcia-Rubio A., Vereda-Alonso C., Gomez-Lahoz C., Rodriguez-Maroto J.M., Garcia-Herruzo F., Paz-Garcia J.M. 2011. Feasibility study of the use of different extractant agents in the remediation of a mercury contaminated soil from Almaden. *Separation and Purification Technology*, 79: 151-156.
- Srivastava V.C., Mandal R.K., Ojha S.N., Venkateswarlu K. (2007). Microstructural modifications induced during spray deposition of Al–Si–Fe alloys and their mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 471 (1–2): 38-49.
- Szulc A., Ambrozewicz D., Sydowa M., Lawniczak L., Piotrowska-Cyplik A., Marecik R., Chrzanowski L. (2014). The influence of bioaugmentation and biosurfactant addition on bioremediation efficiency of diesel-oil contaminated soil: Feasibility during field studies. *Journal of Environmental Management*, 132: 121-128.
- Thöming J., Kliem B.K., Ottosen L.M. (2000). Electrochemically enhanced oxidation reactions in sandy soil polluted with mercury. *Science of the Total Environment*, 261: 137-147.
- USEPA (1998). *In situ electrokinetic extraction system*.
- USEPA (2001). *Remediation Technology Cost Compendium*
- USEPA (2008). *Office of Solid Waste*.

- Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P. (2002). Electrokinetic soil remediation – critical overview. *The Science of the Total Environment*, 289: 97-121.
- Wang S., Mulligan C.N. (2004). An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil. *Chemosphere*, 57: 1079-1089.
- Wang J., Feng X., Anderson C.W.N., Xing Y., Shang L. (2012). Remediation of mercury contaminated sites – A review. *Journal Hazard Material*, 221-222: 1-18.
- Wang W., Wu F., Zheng J., Wong M.H. (2013). Risk assessments of PAHs and Hg exposure via settled house dust and street dust, linking with their correlations in human hair. *Journal of Hazardous Materials*, 263 (2): 627–637.
- Weng C.H., Tsai H.W. (2009). A pilot-scale test of electrokinetic remediation of Cr(VI) contaminated kaolinite incorporated with zero-valent iron. *Environmental Engineering and Management Journal*, 19: 379-387.
- Wieczorek S., Weigand H., Schmid M., Marb C. (2005). Electrokinetic remediation of an electroplating site: Design and scale-up for an insitu application in the unsaturated zone. *Engineering Geology*, 77: 203-215.
- Xiong Z., Feng H., Zhao D., Barnett M.O. (2009). Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles. *Water Research*, 43(20): 5171-5179.
- Yang J.W., Lee Y.J. (2009). Electrokinetic removal of PAHs. In: Cameselle C., Reddy K.R. (Eds), *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. John Wiley, 197-217. New York.