



**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

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, Alcàntara 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 biotensioattivi 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; \varnothing = 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 - Dobyln 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.

