

USO DI BIOTENSIOATTIVI IN TRATTAMENTI DI DECONTAMINAZIONE ELETTROKINETICA DI MATRICI A BASSA PERMEABILITÀ CONTAMINATE DA MERCURIO

Danilo Malarbi, Pietro Paolo Falciglia, Paolo Roccaro, Federico Vagliasindi*

Università degli studi di Catania, Dipartimento di Ingegneria Civile e Architettura

Sommario. L'obiettivo principale del presente lavoro è stato quello di valutare l'efficienza di rimozione di mercurio (Hg) utilizzando nuovi biotensioattivi al fine di potere selezionare i più idonei da impiegare in trattamenti di decontaminazione elettrocinetica di sedimenti marini. In questa prima parte del lavoro (1/2) sono state effettuate delle prove comparative in batch e dei test di decontaminazione al fine di ottimizzare il funzionamento di un setup sperimentale appositamente realizzato a scala di laboratorio per simulare trattamenti di decontaminazione elettrocinetica assistita di matrici contaminate a bassa permeabilità.

Le prove in batch sono state condotte utilizzando come biotensioattivi due esteri di glucosio singolarmente e non in combinazione, sale di EDTA ed acqua deionizzata, a diverse concentrazioni. Contestualmente, è stato verificato il funzionamento di un setup sperimentale appositamente progettato e realizzato mediante la conduzione di un test preliminare che ha previsto l'applicazione di una tensione di 30 V per un tempo di trattamento pari a 30 ore.

I principali risultati hanno evidenziato che la massima rimozione di mercurio è stata ottenuta con l'utilizzo della soluzione *Olimpicon GC*. In questo caso, l'estrazione di contaminante è stata dello 0,18% (3,6 volte superiore a quella ottenuta con la soluzione 0,2 M di EDTA pari allo 0,05%). Questo ne suggerisce l'applicazione in trattamenti di decontaminazione elettrocinetica finalizzati alla bonifica di sedimenti contaminati. La riduzione d'intensità di corrente e di flusso elettrosmotico osservata nel tempo durante la prova di decontaminazione elettrocinetica preliminare, evidenziano la necessità di usare idonei agenti condizionanti. Complessivamente, i dati ottenuti dimostrano il corretto funzionamento dell'apparato sperimentale testato.

Parole chiave: *Elettrocinesi, biotensioattivi, decontaminazione, sedimenti marini, mercurio, reattore sperimentale.*

BIO-SURFACTANT ENHANCED ELECTROKINETIC DECONTAMINATION OF LOW PERMEABILITY MATRICES CONTAMINATED WITH MERCURY

Abstract. The main objective of the present work was to evaluate the efficiency of removal of mercury (Hg) using a novel biosurfactants in order to select the most effective extracting solution for using in electrokinetic

(EK) decontamination treatments of polluted marine sediments. In particular, comparative batch tests were performed jointly with technical test in order to optimize the operating conditions of a bench-scale setup designed and carried out for simulating the full-scale decontamination processes. Batch tests were conducted using two esters of glucose as biosurfactants, salt of EDTA and deionized water, at different concentrations. At the same time, it was verified the operation of the setup by conducting a preliminary test EK applying a voltage of 30 V for a treatment time of 30 h.

The main results showed that the maximum Hg removal was achieved with the use of the *Olimpicon GC* solution. In this case, the Hg extraction was 0.18% (3.6 times higher than that obtained with the 0.2 M EDTA extracting solution of 0.05%). This suggests its application in decontamination treatments aimed at the electrokinetic remediation of Hg-contaminated sediments. The reduction of intensity of current and electroosmotic flow observed with time during the preliminary test EK, highlights the need of using specific conditioning agents. Overall, the data demonstrate the correct working of the experimental apparatus.

Keywords: *Electrokinesis, biosurfactants, decontamination, marine sediments, mercury, extraction*

Ricevuto il 13-3-2015. Modifiche sostanziali richieste il 30-4-2015. Correzioni richieste il 17-6-2015. Accettazione il 10-7-2015.

1 INTRODUZIONE

1.1 Sedimenti contaminati e rischi derivati

Quello della contaminazione di sedimenti marini è oggi un problema ambientale largamente diffuso su scala mondiale. Le zone costiere caratterizzate da ridotti livelli batimetrici devono essere periodicamente dragate al fine di mantenere le idonee profondità di navigazione e ciò implica che ingenti volumi di sedimenti vengono dragati ogni anno (100-200 milioni di metri cubi in Europa) (Caraghini et al., 2010). Essi spesso contengono inquinanti tossici tali da renderli rifiuti pericolosi che necessitano di un'adeguata gestione (Akcil et al. 2015; Pazos et al. 2013). In Italia, 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 inter-

* per contatti: Via A. Doria n. 6, 95125 Catania, fvaglias@dica.unict.it

esse regionale. Indipendentemente dalla classificazione, 29 di questi richiedono trattamenti di bonifica e/o di contenimento sui sedimenti. Considerando l'intero territorio nazionale, del volume dragato complessivamente su base annua (6 milioni di metri cubi) circa il 10-20% è infatti contaminato (Careghini et al. 2010).

Dalla metà degli anni '50, la rada di Augusta (SIN di Priolo Gargallo, Siracusa) è stata sede di numerose attività industriali che hanno visto la presenza di importanti impianti chimici e petrolchimici di raffinazione e di un porto commerciale. A causa degli elevati livelli di contaminazione, la zona costiera di Augusta è stata inclusa dal governo italiano nel piano nazionale di bonifica e valutata dall'Organizzazione Mondiale della Sanità come fonte di elevato rischio ambientale. Nei sedimenti, sono state infatti rilevate alte concentrazioni di policlorobifenili (PCB), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi a catena lineare (C_{12} - C_{40}) e metalli pesanti tra cui il mercurio (Di Leonardo et al. 2014). Il mercurio (Hg) è considerato una delle "sostanze pericolose prioritarie" da parte dell'Agenzia americana per le sostanze tossiche e registro delle malattie (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) a causa della sua tossicità, mobilità e persistenza nell'ambiente. La letteratura scientifica mostra chiaramente che la contaminazione dei sedimenti da mercurio comporta un elevato accumulo nei pesci con trasformazioni in forme più tossiche e, mediante i processi della catena alimentare, rappresenta di conseguenza una minaccia diretta per la salute umana (Bonsignore et al. 2015). In tale contesto la Rada di Augusta è un esempio eclatante, basti pensare che è stata oggetto di intense attività industriali sin dal 1950 e, fino al 1978, oggetto degli scarichi incontrollati di quello che era il più grande impianto petrolchimico europeo (Bonsignore et al. 2013).

1.2 Gestione e trattamento dei sedimenti marini

Le strategie di gestione dei sedimenti contaminati più utilizzate a livello mondiale prevedono lo smaltimento in discarica o il confinamento nonostante esse offrano diversi vantaggi tra cui la necessità di elevati spazi, costi elevati e scarsa compatibilità ambientale (Colacicco et al. 2010). In tal senso, lo sviluppo di nuove tecnologie per il trattamento di sedimenti ha destato recentemente particolare interesse della comunità scientifica. La decontaminazione dei sedimenti è però una problematica tecnica complessa, che richiede lo studio di diverse alternative di trattamento ed in certi casi l'applicazione in sequenza di diverse soluzioni (trattamenti a stadi multipli). Le caratteristiche dei sedimenti: bassa permeabilità, alto contenuto salino, così come la presenza di una miscela di diversi inquinanti organici e inorganici, rendono infatti generalmente poco efficaci le tecnologie di bonifica convenzionali quali quelle chimico-fisiche o biologiche. Le prime sono gen-

eralmente considerate più efficienti ma anche più costose, mentre le seconde, sono basate su processi ecocompatibili ed economici ma sono caratterizzate da tempi di trattamento elevati ed efficienze di rimozioni incerte (Akcil et al. 2015). Risulta quindi fondamentale l'identificazione di idonee tecniche di trattamento in grado di coniugare interventi economicamente realizzabili ed elevate efficienze di rimozione dei contaminanti (De Gioannis et al. 2008). Tra esse i trattamenti di decontaminazione elettrocinetica (ElectroKinetic decontamination, EK), riconosciuti come altamente promettenti, potrebbero rappresentare una scelta ottimale per il trattamento di sedimenti contaminati. I trattamenti elettrocinetici sono promettenti anche perché sono di fatto l'unico sistema che consente la rimozione di contaminanti da mezzi porosi a bassa permeabilità, possono agire pressoché contemporaneamente sia su composti organici che inorganici, aiutano la rimozione di acqua e quindi il consolidamento dei sedimenti, accelerando le possibilità di riutilizzo, ad esempio delle casse di colmata. La decontaminazione elettrocinetica utilizza una tensione elettrica applicata attraverso elettrodi posti nella matrice inquinata, per indurre il trasporto di contaminanti e acqua attraverso mezzo poroso. Al fine di controllare la chimica del sistema e promuovere la solubilizzazione e il trasporto dei contaminanti, vengono aggiunti opportuni agenti chimici al fluido di processo. Negli ultimi 20 anni sono stati effettuati diversi studi su tale tecnologia applicata alla bonifica di suoli contaminati da metalli e composti organici (Pazos et al. 2013). Ancor più di recente, si è assistito ad un'attenzione sempre crescente connessa alla sua potenziale applicazione su sedimenti contaminati. De Gioannis 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 un condizionamento aggressivo mediante acido nitrico è stato in grado di rimuovere quantità significative di Pb (fino al 40,5%). Risultati analoghi sono stati ottenuti da altri autori. Kim et al. (2011), utilizzando agenti quali EDTA (0,1 M), acido citrico, HNO_3 e HCl, hanno evidenziato le migliori efficienze di rimozioni per l'acido cloridrico, con efficienze di estrazione di Ni, Cu, Zn, Pb rispettivamente del 71,5, 68,6, 62,4 e 65,3%. L'applicazione di acido citrico ha determinato invece rimozioni più basse: 56,3, 71,3, 60,3 e 54%, per il Ni, Cu, Zn e Pb rispettivamente. Rozas et al. (2012), effettuando uno studio di EK utilizzando acido citrico, acido acetico, acido umico e EDTA, hanno ottenuto valori di rimozione dei metalli fino al 85%. Colacicco et al. (2010) hanno indagato la possibilità di trattare sedimenti contaminati da metalli pesanti e IPA mediante EK con EDTA (0,2 M) o tensioattivo *Tween 80*. I risultati hanno mostrato un'efficienza di rimozione dei metalli compresa nell'intervallo 28-44%. Tali valori sono risul-

tati significativamente maggiori (fino all'84%) nel caso di utilizzo di EDTA come soluzione condizionante. Più recentemente, Pazos et al. (2013) hanno condotto un lavoro sperimentale finalizzato allo studio di un trattamento EK su sedimenti marini contenenti mercurio (livello di contaminazione = 1,17 mg/kg) e idrocarburi del petrolio. Come fluidi di processo sono state utilizzate soluzioni di EDTA e *Tween 80* per migliorare la solubilità dei metalli e degli idrocarburi, rispettivamente. Inoltre, è stata utilizzata una combinazione di reagenti di Fenton e EDTA per favorire la degradazione dei contaminanti organici e per solubilizzare i metalli. Dopo 30 giorni di trattamento, i risultati migliori sono stati ottenuti con un processo EK-Fenton-EDTA. In particolare è stata ottenuta una rimozione di circa il 90% di idrocarburi, del 57,3% di Zn, 59,8% di Pb, 59,4% di Cu e 54,5% di Hg.

Le attività di ricerca sopra menzionate mostrano chiaramente che l'utilizzo di agenti condizionanti è fondamentale per assistere i trattamenti di decontaminazione elettrocinetica al fine di rimuovere i metalli, e che una rimozione di Hg di circa il 50% è stata possibile utilizzando un processo combinato di EK-Fenton-EDTA o *Tween 80*, nel caso di sedimenti caratterizzati da bassi livelli di Hg. Sono infatti note le difficoltà connesse alla rimozione di mercurio quando presente ad alte concentrazioni a causa della bassa solubilità di molti dei suoi composti (Wang et al. 2012). Inoltre, poiché i sedimenti hanno di solito un contenuto di TOC elevato, rispetto ai terreni (8% contro 4%, in media), questo interferisce con la rimozione del mercurio che presenta un'alta affinità con la sostanza organica, pertanto, la co-presenza di altri inquinanti quali idrocarburi a catena lineare o IPA può diminuire significativamente la sua efficienza di rimozione. Ciò è confermato da diversi autori che hanno condotto studi sperimentali di decontaminazione elettrocinetica di suoli contaminati da Hg. Subirés-Munoz et al. (2011) hanno studiato l'efficacia di alcuni agenti chelanti (tiosolfato, EDTA, ioduro e HNO₃) per il trattamento di un suolo altamente contaminato da mercurio, evidenziando una rimozione di circa il 30%. Hansen et al. (1999) in uno studio di decontaminazione elettrodialitica per la bonifica di un suolo sabbioso contaminato da Hg a 685 mg/kg hanno mostrato una rimozione di Hg di solo del 23%. Anche Thöming et al. (2000) hanno dimostrato l'inefficacia di tale sistema in presenza di alte percentuali di mercurio elementare. È stato inoltre dimostrato che è possibile aumentare la solubilità del mercurio, e quindi la sua rimozione, mediante aggiunta di agenti chimici come ioduro di potassio (KI) (Reddy et al. 2003) o lo iodio/ioduro (I₂/I) (García-Rubio et al. 2011). È stato infine più volte osservato che l'efficacia di un processo di bonifica elettrocinetica dipende fortemente dalle proprietà della matrice. La tecnica di decontaminazione elettrocinetica può quindi rappresentare una soluzione "one stage", per disidratare e contemporaneamente rimuovere sia i contaminanti che il contenuto salino da

sedimenti marini contaminati. Nel caso di sedimenti contaminati da elevati livelli di Hg, i valori di rimozione potrebbero però non essere compatibili con quelli che sono gli obiettivi dell'intervento di bonifica. Inoltre, l'elevata quantità di agenti chimici condizionanti, impattanti per l'ambiente e tossici per l'uomo, evidenziano la necessità di ricercare soluzioni di condizionamento efficaci, ma al contempo biodegradabili e a basso costo.

L'utilizzo di tensioattivi per migliorare la solubilizzazione e l'estrazione di inquinanti idrofobici è stato oggetto di numerosi studi. Tuttavia, tenendo conto del loro effetto sull'ambiente, si sta recentemente promuovendo l'uso di tensioattivi biodegradabili: i biotensioattivi (Mulligan et al. 2003, Neta et al. 2012, Szulc et al. 2014, Wang et al. 2004). I biotensioattivi come i rhamnolipidi o esteri di zucchero prodotti da lievito o da batteri di substrati come zuccheri e oli, sono costituiti da molecole attive microbiche e derivate, prodotte da una varietà di microrganismi, che aderiscono alla superficie della cellula o vengono escreti 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. I biotensioattivi possono essere utili per migliorare i meccanismi della biodisponibilità degli inquinanti idrofobi e per promuovere 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 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, rappresentando una potenziale soluzione ottimale per i trattamenti di decontaminazione. L'impiego di tali composti al fine di assistere i trattamenti di decontaminazione elettrocinetica di sedimenti contaminati da elevate concentrazioni di mercurio potrebbe rappresentare una soluzione ottimale al fine di coniugare la rimozione di contaminanti agli aspetti più prettamente ecologici.

L'obiettivo principale del presente lavoro è stato quello di valutare l'efficienza di rimozione sul mercurio di alcuni nuovi biotensioattivi al fine di potere selezionare i più idonei da potere successivamente impiegare come agente condizionante per trattamenti di decontaminazione elettrocinetica di sedimenti marini dragati nella rada di Augusta. In particolare, in questo studio preliminare, sono state effettuate delle prove comparative in batch e dei test tecnici al fine di ottimizzare il funzionamento di un setup sperimentale *bench-scale* appositamente realizzato attraverso cui simulare trattamenti di decontaminazione elettrocinetica a scala reale.

2 Materiali e metodi

I campioni di sedimento contaminati utilizzati per le prove sperimentali sono stati prelevati dalla rada di Augusta (S.I.N. n° 4. Priolo) ad una profondità di 20 m (E: - N: 37°10'55") (Figura 1) (periodo giugno-settembre 2013). Dopo le operazioni di dragaggio, i campioni prelevati sono stati omogeneizzati, asciugati per 72 ore, setacciati al fine di rimuovere la frazione superiore a 4 mm, quindi conservati in condizioni controllate prima di procedere alla caratterizzazione chimico-fisica ed alla determinazione degli inquinanti presenti.

Il contenuto di metalli è stato determinato utilizzando i metodi US-EPA 3051A e 6020A, mentre, il contenuto di IPA utilizzando i metodi US-EPA 3580A, 3640A e 8270D. Tutte le procedure di analisi sono state applicate

in triplicato da cui sono stati ottenuti i valori medi rappresentativi. I risultati della caratterizzazione sono riportati in Tabella 1.

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione, mostrano una frazione limosa (0-50 µm) di quasi il 90% ed un'umidità di circa il 40%, e suggeriscono quindi come idonea la tecnica di decontaminazione elettrocinetica per il trattamento dei sedimenti. È stata inoltre rilevata una concentrazione media di Hg pari a 28,20 mg/kg, significativamente superiore ai valori limite. In ambito nazionale, il destino dei sedimenti dragati contaminati sulla base delle indicazioni fornite dal D. M. del 7.11.2008 "Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale", 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

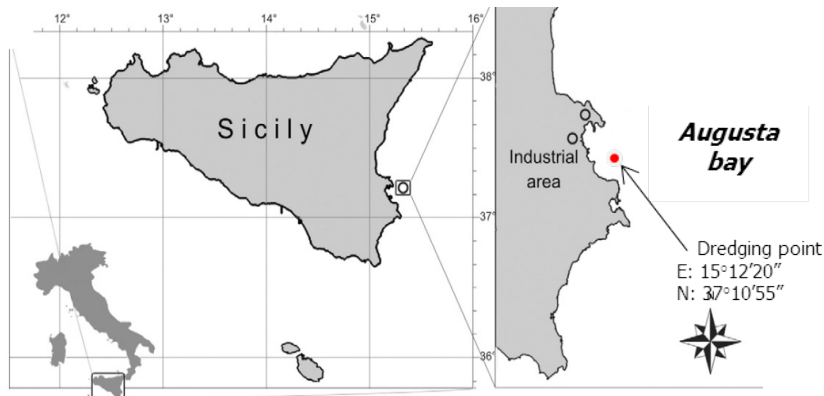


Figura 1- Localizzazione del punto di campionamento dei sedimenti (rada di Augusta, Italia) (modificata da Di Leonardo et al., 2014)

Tabella 1 - Caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti

GRANULOMETRIA		IPA	
DIAMETRO [mm]	DISTRIBUZIONE [%]	SINGOLI IPA	C [mg·kg ⁻¹]
0-0,062 (Argilla)	3,5	Naphthalene	<0,010
0,062-0,5 (Limo)	87,9	Acenaphtylene	<0,010
0,5-2,0 (Sabbia)	8,3	Acenafthene	<0,010
>2,0 (Ghiaia)	0,3	Fenanthrene	<0,010
pH	8,0	Anthracene	<0,010
Umidità [%]	40,17	Fluoranthene	<0,010
METALLI	C [mg·kg ⁻¹]	Pyrene	<0,010
As	8,33	Benzo(a)anthracene	<0,010
Cd	0,46	Chrisene	<0,010
Cr tot	47,93	Benzo(b)fluoranthene	<0,010
Hg	28,20	Benzo(k)fluoranthene	<0,010
Ni	29,90	Benzo(a)pyrene	<0,010
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

cui riferirsi.

I sedimenti dragati contaminati 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 finalizzato al confinamento in vasche di colmata. I valori limite per contaminante coincidono con i valori concentrazione soglia di contaminazione (CSC) per i suoli contaminati di cui alla colonna B della Tabella 1 dell'Allegato 5 del D. Lgs. 152/2006. Con specifico riferimento ai sedimenti contaminati da mercurio tale valore soglia è di 5 mg/kg. In particolare se la caratterizzazione dei sedimenti definisce valori di contaminante/i inferiori alle CSC è consentito il confinamento degli stessi in vasche di colmata impermeabilizzate opportunamente realizzate, diversamente, per concentrazioni superiori i sedimenti possono essere trattati per abbattere le concentrazioni di inquinanti al fine di poterli gestire come nel caso precedente, oppure, in assenza di trattamento, essere conferiti in discarica come rifiuto pericoloso.

Con riferimento allo studio sperimentale, pertanto, l'obiettivo fondamentale del trattamento EK è quello di ridurre la concentrazione di Hg al di sotto di 5 mg/kg. Più precisamente, partendo da una concentrazione di Hg di 28,20 mg/kg, un'efficienza di rimozione del 85%, definirebbe una concentrazione residua di Hg pari a 4,23 mg/kg, inferiore al limite di 5 mg/kg. Ciò consentirebbe di gestire i sedimenti come rifiuto non pericoloso da conferire in casse di colmata.

Si precisa che la tecnica di trattamento dovrà essere calibrata per l'ottenimento di una concentrazione della contaminazione al di sotto dei limiti di normativa sopra specificati. L'obiettivo finale è quello di ottenere dei sedimenti riutilizzabili come materiale inerte, fermo restando la possibilità di smaltimento come rifiuti non contaminati. Secondo le indicazioni dell'art. 109 del D.Lgs. 152/2006,

il materiale dragato può essere immerso in mare o riallocato sulle spiagge se è compatibile dal punto di vista ambientale, mentre deve essere ricollocato in condizioni protette, ovvero opportunamente trattato, se tali condizioni non sono verificate.

Le prove in batch sono state condotte utilizzando due esteri di glucosio singoli come biosurfattanti (trattamenti, T 1-2), EDTA (T 3) ed acqua deionizzata (T 4) a diverse concentrazioni (C). Il relattivoschema riassuntivo delle prove effettuate è riportato in Tabella 2.

Le diverse soluzioni (L) sono state messe in contatto con i campioni di sedimento (S) (rapporto S:L=1:4) all'interno di vial di vetro da 60 ml mantenute in agitazione per 24 h utilizzando uno shaker orbitale ad una velocità di 160 rpm. Le diverse miscele sono state quindi centrifugate a 500 rpm per 10 min, prima di determinarne il valore del pH e procedere quindi alla procedura di estrazione per la determinazione del mercurio. Il contenuto di Hg presente nel surmatante è stato determinato, previa estrazione liquido-liquido, mediante ICP-MS (metodo US-EPA 200.8). Tutti i test sono stati effettuati in triplicato di cui sono stati determinati i valori medi.

Contestualmente, è stato progettato e realizzato un setup sperimentale a scala di laboratorio per la simulazione di trattamenti di decontaminazione elettrocinetica. L'apparato sperimentale 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 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 sfiate nelle estremità superiori per l'allontanamento dei gas (Figura 2).

Il funzionamento elettrico ed idraulico del setup è stato opportunamente verificato mediante la conduzione di un

Tabella 2 - Schema riassuntivo delle prove comparative effettuate

T	AGENTE	TIPO	DENOMINAZIONE	C [%]
	CONDIZIONANTE		CHIMICA	
1	<i>Olimpicon GC</i>	biotensioattivo non ionico (estere di glucosio)	GlycerilCocoato 70E	5 e 15%
2	<i>Olimpicon SG/W</i>	biotensioattivo non ionico (estere di glucosio)	AlchilGlucoside	5 e 15%
3	<i>EDTA</i>	Agentechelante	Ethylenediaminetetraacetic acid $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	0,1 e 0,2 M
4	<i>Acqua deionizzata</i>	-	H_2O	-

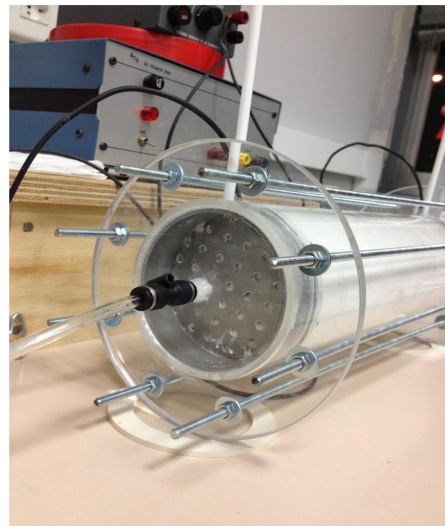
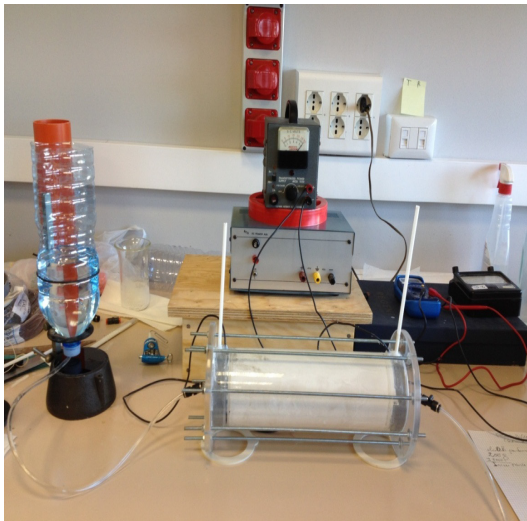
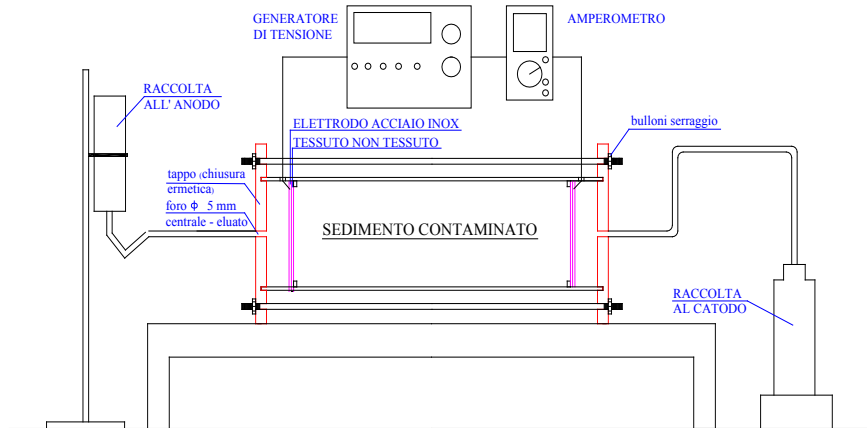


Figura 2- Apparato sperimentale: (a) rappresentazione schematica e (b) immagini

Tabella 3 - Caratteristiche chimico-fisiche dei sedimenti utilizzati

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

test EK preliminare condotto utilizzando 2 kg di matrice sintetica a granulometria selezionata rispondente a quella limosa dei sedimenti (Tabella 3).

La durata di 30 ore è stata scelta perché compatibile con la riduzione di corrente osservata e, si è ritenuto opportuno non continuare la prova per valori di corrente inferiori a

1 mA.

La tensione applicata è stata di 30 V ($1,2 \text{ V m}^{-1}$) per un tempo di trattamento pari a 30 ore; come soluzione flussante è stata utilizzata acqua deionizzata. L'esperimento è stato condotto in un ambiente controllato ($18-24 \text{ }^\circ\text{C}$) monitorando i valori di corrente elettrica e flusso elettros-

motico.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati ottenuti dalla conduzione delle prove in batch (Tabella 4) hanno evidenziato che la variazione di concentrazione della soluzione adottata non ha determinato una significativa variazione di pH. Inoltre, non è stata osservata nessuna correlazione tra il valore di pH delle soluzioni estraenti e le relative efficienze di rimozione. È stato inoltre osservato un incremento di l'efficienza di estrazione all'aumentare della concentrazione della soluzione impiegata.

La massima efficienza di rimozione di Hg osservata è stata del 0,18% per il trattamento 1 quando la concentrazione di *Olimpicon GC* è stata del 15%. In questo caso, il valore di mercurio estratto è stato di circa 3,6 volte superiore a quello ottenuto con il trattamento 3 con soluzione 0,2 M EDTA, concentrazione ampiamente utilizzata in letteratura. Nel trattamento 2 con *Olimpicon SG/W*, le efficienze di rimozione ottenute sono simili al precedente per concentrazioni al 15%, mentre per concentrazioni al 5% si è ottenuta un'efficienza decisamente migliore di circa 4 volte superiore. Tali risultati hanno evidenziato che le soluzioni di biotensioattivi impiegate, presentano 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

dei biotensioattivi *Olimpicon* (trattamenti 1 e 2). Tuttavia, studi precedenti condotti impiegando biotensioattivi riportano che la individuazione della corretta quantità di prodotto da utilizzare risulta essere fondamentale per il buon funzionamento tecnico dell'impianto, oltre che per ragioni di carattere ambientale. È stato infatti dimostrato che, in funzione dei valori di biodegradabilità e la viscosità di tali agenti condizionanti, un loro eccessivo dosaggio può inibire i processi di degradazione e flussaggio (Gottfried et al. 2010). È stato dimostrato che la formazione di emulsioni durante il processo di rimozione aumenta la viscosità, e questo ha un effetto notevole sul processo di mobilizzazione, a causa dell'intasamento dei pori e della riduzione del flusso, che inibisce la rimozione dei contaminanti (Crawford et al. 1997). Sulla base di tali considerazioni si intuisce la necessità di determinare la concentrazione ottimale dei biotensioattivi, attraverso la conduzione di ulteriori prove a scala di laboratorio finalizzate alla valutazione dell'effetto della concentrazione della miscela sulla biodegradabilità e sul flusso elettromotico, e quindi sull'efficienza di rimozione dei contaminanti.

I risultati ottenuti dal monitoraggio del test EK preliminare (Figure 3 e 4), 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. 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

Tabella 4 – Test di estrazione - Valori di pH ed efficienza di rimozione del mercurio dai sedimenti

T	AGENTE CONDIZIONANTE	CONCENTRAZIONE SOLUZIONI	pH	Hg ESTRATTO [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Hg EFFICIENZA RIMOZIONE [%]
1	<i>Olimpicon GC</i>	5%	6,51	1,18	0,02
		15%	6,68	12,88	0,18
2	<i>Olimpicon SG/W</i>	5%	10,22	5,33	0,08
		15%	10,36	11,15	0,16
3	EDTA	0,1 M	5,2	0,55	0,01
		0,2 M	4,98	3,68	0,05
4	Acqua Deionizzata	-	5,80	0,14	0,002

Hg, ha evidenziato che, il fattore chiave è rappresentato dalla capacità solubilizzante che i prodotti selezionati possiedono.

Confrontando i dati ottenuti con le percentuali di rimozione riportate in altri studi inerenti i trattamenti EK di sedimenti contaminati (De Giannis et al. 2008, Kim et al. 2011, Rozas et al. 2012,), si intuiscono le potenzialità

elettrico, in grado di ridurre la conducibilità elettrica e idraulica del mezzo, ovvero un aumento di resistenza e quindi una diminuzione dell'intensità di corrente elettrica che attraversa la sezione del reattore e mette in evidenza la necessità di usare agenti condizionanti per evitare questo fenomeno.

La riduzione dell'intensità di corrente registrata ha contes-

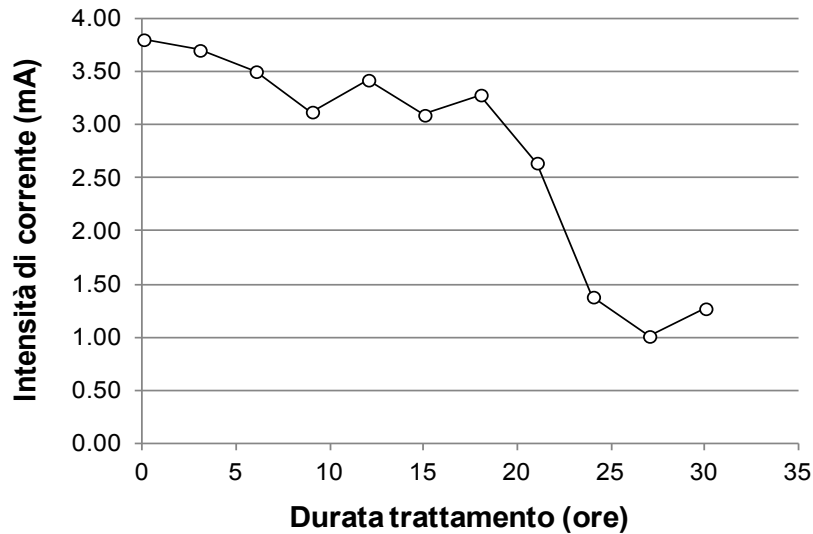


Figura 3 - Variazione dell'intensità di corrente in funzione della durata del trattamento.

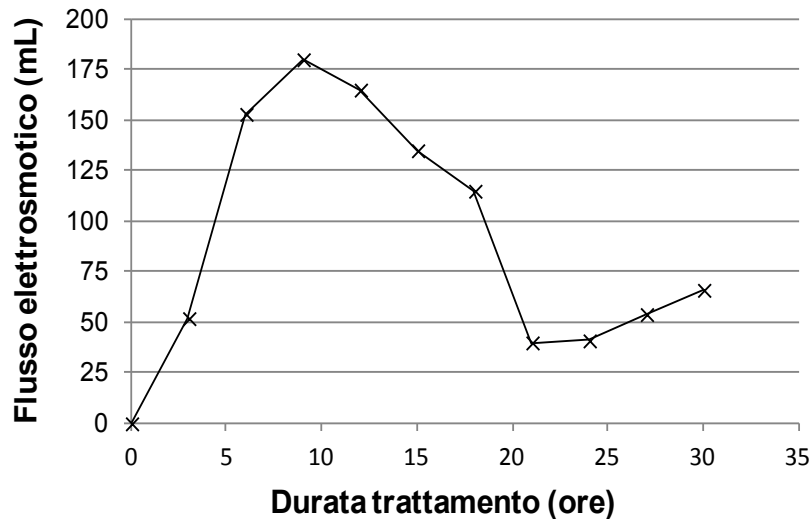


Figura 4 - Variazione (a) e variazione cumulata (b) del flusso elettrosmotico in funzione del tempo di trattamento

tualmente determinato la riduzione di flusso elettrosmotico osservato durante il test da 17,5 a 2,5 mL/h (Figura 4a e 4b). Pertanto, durante le prove EK su sedimenti contaminati da Hg sarà necessario utilizzare opportune soluzioni acide (HCl, EDTA) da dosare nel comparto catodico del reattore in grado di contrastare il pH dei sedimenti in prossimità del catodo ed evitare la formazione di idrossidi in grado di ridurre il flusso elettrosmotico. I valori di corrente e flusso osservati sono nell'ordine di grandezza di quelli osservati in altre sperimentazioni (De Gioannis et al., 2008; Colacicco et al. 2010) e dimostrano le buone caratteristiche di funzionamento dell'apparato sperimentale.

4 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti, si è pervenuti alle seguenti conclusioni:

1. La natura e la quantità dei prodotti utilizzati hanno influenzato significativamente l'estrazione di Hg dai sedimenti. La massima efficienza di estrazione è stata osservata con l'utilizzo della soluzione *Olimpicon GC* al 15%. In questo caso, l'estrazione di Hg è stata 3,6 volte superiore a quella ottenuta con la soluzione 0,2 M di EDTA, convenzionalmente utilizzato in altre sperimentazioni. Questo suggerisce che la sua applicazione ha grandi potenzialità in trattamenti di decontaminazione elettrocinetica finalizzati alla rimozione di Hg da sedimenti contaminati quali quelli dragati dalla rada di Augusta.
2. La riduzione di intensità di corrente e di flusso

elettrosmotico osservata nel tempo durante la prova preliminare EK, evidenziano la necessità di usare idonei agenti condizionanti nel trattamento EK. I dati elettrici e idraulici hanno dimostrato il corretto funzionamento dell'apparato sperimentale.

3. I risultati preliminari mostrano che il trattamento EK congiuntamente ai biotensioattivi come gli esteri di zucchero può essere una scelta ottimale per la bonifica dei sedimenti inquinati da mercurio. I dati ottenuti sono di interesse scientifico e pratico, tuttavia, la dose ottimale di biotensioattivo deve essere individuata mediante ulteriori esperimenti a scala di laboratorio volti a valutare l'effetto della concentrazione della miscela sulla biodegradabilità, sul flusso elettrosmotico e sulla rimozione dei contaminanti. In funzione dei risultati ottenibili dalle prove EK su sedimenti contaminati e ai fini dell'applicazione di tale tecnica a scala reale sarà inoltre possibile effettuare il calcolo del fabbisogno energetico per metro cubo di sedimento trattato E_u (Wh/m³) mediante l'eq. 4.1.

$$E_u = \frac{P}{V_s} = \frac{1}{V_s} \int VI dt \quad (4.1)$$

dove: V_s = volume sedimenti (m³); V = tensione applicata (V); I = intensità di corrente (A); t = tempo di trattamento (h).

In linea generale si può affermare che, il fabbisogno energetico è inversamente proporzionale alla conducibilità elettrosmotica 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 inoltre direttamente proporzionale alla concentrazione del contaminante. I costi complessivi saranno inoltre anche funzione del costo degli elettrodi (acciaio-inox, grafite, titanio, platino, leghe speciali) e dalla configurazione adottata, nonché dalle soluzioni di processo, dal trattamento delle acque contaminate prodotte e dalla dei gas di sfogo quali Cl₂.

5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Akcil A., Erust C., Ozdemiroglu S., Fonti V., Beolchini F.A. (2015) Review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production*, 86: 24-36.

Bonsignore M., Salvagio Manta D., Oliveri E., Sprovieri M., Basilone G., Bonanno A., Falco F., Traina A., Mazzola S. (2013) Mercury in fishes from Augusta Bay

(southern Italy): Risk assessment and health implication. *Food and Chemical Toxicology*, 56: 184-194.

Bonsignore M., Tamburrino S., Oliveri E., Marchetti A., Durante C., Berni A., Quinci E., Sprovieri M. (2015) Tracing mercury pathways in Augusta Bay (southern Italy) by total concentration and isotope determination. *Environmental Pollution*, 205: 178-185.

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. *J Soils Sediment*, 10: 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.

Colacicco A., De Giovanni 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.

Crawford S.C., Bruell C.J., Ryan D.K., Duggan J.W. (1997) Effects of emulsion viscosity during surfactant-enhanced soil flushing in porous media. *J Soil Contam.*, 6-4:355-370.

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. *J Sea Res*, 85: 428-442.

De Giovanni 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.

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. *Electrochim Acta*, 56: 9303-9310.

Gottfried A., Singhal N., Elliot R., Swift S. (2010) The role of salicylate and biosurfactant in inducing phenanthrene degradation in batch soil slurries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 86: 1563-1571.

Hansen H.K., Ottosen L.M., Hansen L., Kliem B.K., Vil-lumsen A., Bech-Nielsen G. (1999) Electrodialytic remediation of soil polluted with heavy metals: key parameters for optimization of the process. *Chem Eng Res Des.*, 77: 218-222.

Kim K.J., Kim D.H., Yoo J.C., Baek K. (2003) Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Sep Purif Technol*, 79: 164-169.

Mulligan C.N., Eftekhari F. (2003) Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Eng Geol.*, 70: 269-279.

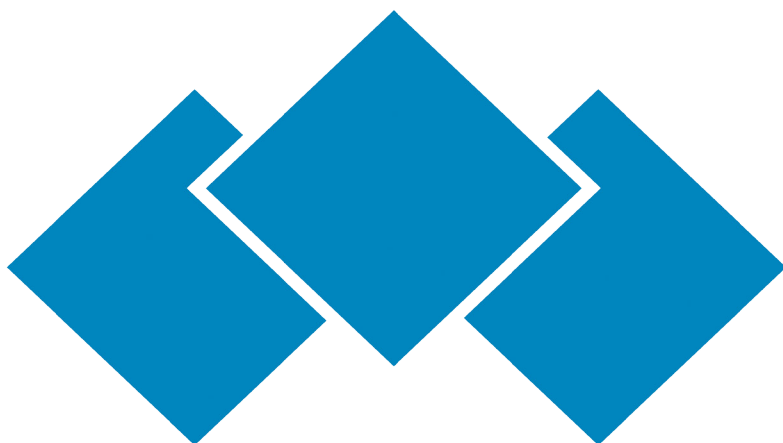
Neta N.S., Dos Santos C.S.J., Sancho S.O., Rodrigues S., Barros Gonçalves L.R., Rodrigues L.R., Teixeira J.A. (2012) Enzymatic synthesis of sugar esters and their potential as surface-active stabilizers of coconut milk

- emulsions. *Food Hydrocolloid*, 27: 324-331.
- 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.
- Rozas F, Castellote M. (2012) Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes. *Electrochimica Acta*. 86: 102-109.
- Subires-Munoz J.D., Garcia-Rubio A., Vereda-Alonso C., Gomez-Lahoz C., Rodriguez-Maroto J.M., Garcia-Herzuzo 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". *Sep Purif Technol*, 79: 151-156.
- 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. *J. Environ Manage*, 132: 121-128.
- Thöming J., Kliem B.K., Ottosen L.M. (2000) Electrochemically enhanced oxidation reactions in sandy soil polluted with mercury. *Sci Total Environ*, 261: 137-147.
- 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. *J Hazard Mater*, 221-222: 1-18.

Ingenieria dell' Ambiente per il 2015 è sostenuta da:



Veolia Water Technologies Italia S.p.A.



UNICALCE

Innoviamo la tradizione



comieco

Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo
degli Imballaggi a base Cellulosica