



Componente T3 - Sviluppo di strategie di gestione e trattamento dei sedimenti di dragaggio contaminati

**Prodotto T3.2.2 –
Report sui risultati preliminari di laboratorio**

Acronimo del Progetto	GRRinPORT
Titolo del Progetto	Gestione sostenibile dei rifiuti e dei reflui nei porti
N. Convenzione	UniCa – Prot. N. 0082843 del 09/05/2018 – [Classif. III/19]
CUP	
Programma	INTERREG ITALIA-FRANCIA MARITTIMO 2014-2020
Asse prioritario	2
Obiettivo Specifico	6C2
Data avvio Progetto	01.04.2018
Durata	36 mesi
Prodotto No.	T3.2.2
Nome del Documento	Report sui risultati preliminari di laboratorio
Revisione/Approvazione del (data)	
Componente	
Data prodotto approvato	sottomissione da Progetto T3 - SVILUPPO DI STRATEGIE DI GESTIONE E TRATTAMENTO DEI SEDIMENTI DI DRAGAGGIO CONTAMINATI
Data sottomissione effettiva	
Autore Principale	
Istituzione	
E-mail	
Abstract	Università di Pisa
Keywords	

Autori

Nome	Istituzione	Contatto
Isabella Pecorini	UNIPi	isabella.pecorini@unipi.it
Renato Iannelli	UNIPi	renato.iannelli@unipi.it
Alessio Ceccarini	UNIPi	alessio.ceccarini@unipi.it
Simona Di Gregorio	UNIPi	simona.digregorio@unipi.it
Fabiano Pilato	ISPRA	fabiano.pilato@isprambiente.it
Andrea La Camera	ISPRA	andrea.lacamera@isprambiente.it
Simona Macchia	ISPRA	simona.macchia@isprambiente.it

Revisore

Nome	Istituzione	Contatto

Indice

Autori	2
Revisore	2
Indice	3
1 Premessa	5
2 Area attrezzata per il trattamento di sedimenti di dragaggio contaminati	6
3 Descrizione delle prove di Soil washing e principali risultanze	6
3.1 L'impianto pilota.....	6
4 Descrizione delle prove di soil washing e principali risultanze.....	11
4.1 Materiali e metodi	11
4.2 Discussione dei risultati ottenuti.....	15
4.3 Conclusioni e prospettive.....	21
5 Descrizione delle prove di Elettrocinesi e principali risultanze.....	23
5.1 Campionamento	23
5.2 Metodi analitici.....	26
5.3 Caratterizzazione SIN di Piombino	28
5.4 Setup esperimento	34
5.5 Caratterizzazione chimica.....	39
5.6 Risultati e discussioni	40
5.6.1 Caratterizzazione chimica campione P84	40
5.6.2 Confronto con le Concentrazioni Soglia di Contaminazione	42
5.7 Test di laboratorio EKR.....	44
5.7.1 Rimozioni contaminanti.....	48
5.7.2 Contaminanti inorganici	60
5.7.3 Contaminanti organici	65
5.7.4 Componenti organici.....	70
5.8 Metalli pesanti: un confronto con la letteratura.....	70
5.8.1 Rimozione dei metalli pesanti	72
5.9 Analisi dell'elettrolita: bilancio di massa	77
6 Descrizione delle prove di Landfarming e principali risultanze	80

6.1	Materiali e metodi	80
6.2	Risultati	83
6.2.1	Poiclorobifenili (PCB)	85
6.2.2	Pirene	87
6.3	Analisi della composizione della comunità microbica mediante NGS.....	88
6.3.1	Alpha diversity	88
6.3.2	Beta diversity	90
6.4	Analisi della composizione della comunità microbica.....	92
6.4.1	Analisi Dettagliata della comunità microbica	93
6.5	Comunità fungina	103
6.6	Conclusioni.....	107
7	Biobliografia.....	108
7.1	Normativa.....	110
8	Appendice – Altri test preliminari di Elettrocinesi.....	111
8.1	Risultati dei test di laboratorio di EK	111
8.2	Analisi chimiche post-EK per la determinazione del contenuto di inquinanti	122

1 Premessa

Il presente report contiene la descrizione dei setup sperimentali, delle condizioni operative adottate e la discussione critica dei risultati delle prove di laboratorio grazie alle quali saranno valutate le implicazioni per il trattamento su piena scala e/o scala pilota.

2 Area attrezzata per il trattamento di sedimenti di dragaggio contaminati

L'area attrezzata è stata sviluppata per applicare uno schema di trattamento basato su un processo preliminare di lavaggio e separazione granulometrica seguito dall'applicazione di elettrocinesi e landfarming su frazioni granulometriche specifiche originate dalla prima fase di trattamento. L'area costituirà uno strumento/risorsa di grande utilità per lo studio di schemi di trattamento da applicare, anche secondo combinazioni diverse, a sedimenti prodotti da future attività di dragaggio.

Le aree attrezzate sono fisicamente collocate in due siti distinti:

- l'impianto pilota di *Soil washing* di Livorno, gestito da ISPRA
- gli impianti pilota di *Elettrocinesi e Landfarming* di Pisa, gestiti da UNIFI.

3 Descrizione delle prove di Soil washing e principali risultanze

3.1 L'impianto pilota

L'impianto di lavaggio e separazione granulometrica a carattere sperimentale di proprietà di ISPRA è sito all'interno dell'area portuale di Livorno. L'impianto è stato autorizzato ai sensi dell'art.211 del D.lgs. 152/2006 dalla Regione Toscana con Decreto Dirigenziale N.8493 del 30/05/2018.

Il primo nucleo di tale impianto, utilizzato per il progetto LIFE *Coast-Best* ("*Sediment treatment and beneficial reuse in small harbours networks*") è stato installato all'interno del Porto di Livorno tra dicembre 2012 e gennaio 2013; recentemente (ottobre - novembre 2018) all'impianto è stata aggiunta un'ulteriore sezione di vagliatura, costituita da un Rotovaglio, e sono state revisionate le altre sezioni già presenti per adattarlo alle esigenze del progetto.

Le caratteristiche granulometriche dei sedimenti selezionati (frazione sabbiosa preponderante rispetto alle altre componenti granulometriche) sono tali da renderli idonei al trattamento di lavaggio e separazione granulometrica effettuato con l'impianto pilota, trattamento volto al recupero delle varie frazioni sabbiose/pelliche presenti nei sedimenti oggetto degli interventi di dragaggio.



Figure 1 impianto di lavaggio e separazione granulometrica



Figure 2 Localizzazione impianto di lavaggio e separazione granulometrica

L'obiettivo principale del processo operato dall'impianto è quello di separare quantitativi sperimentali di sedimento marino nelle diverse frazioni granulometriche che lo costituiscono, in modo da recuperare sia la componente sabbiosa, cioè la parte di sedimento considerata meno contaminata e più riutilizzabile, sia la parte fine (frazioni pelitica), considerata più contaminata e di più difficile riutilizzo.

La separazione della sabbia avviene tramite una classificazione per via umida del sedimento, basata sulla velocità limite di spostamento dei grani in un campo di forze gravitazionali (*classificatori a sedimentazione*) e/o in un campo di forze centrifughe (*idrocicloni*). La frazione fine del sedimento viene da ultimo avviata alla fase di *dewatering*, mentre le acque di processo sono raccolte in appositi contenitori ed idoneamente smaltite.

L'impianto sperimentale è costituito dalle seguenti sezioni/moduli:

- a) **tramoggia di carico** da 1 mc, per l'alimentazione del sedimento tal quale (2,40x1,30 m). La tramoggia di carico serve ad alimentare il letto vagliante permettendo la regolarizzazione della portata del materiale in ingresso all'impianto;

- b) **modulo by-passabile per la rimozione della posidonia/frazioni di plastica** disperse nel sedimento da trattare. Qualora il sedimento in ingresso presenti elevate percentuali di materiali vegetali quali fibre e/o frammenti di alghe e piante acquatiche, quali ad esempio *Posidonia oceanica*, e di frammenti di plastica, sarà sottoposto ad una specifica fase di vagliatura, mediante un rotovaglio, finalizzata alla rimozione degli stessi. Tale modulo è posto tra le sezioni di omogeneizzazione (cassone scarrabile) ed il vibrovaglio. Il modulo è costituito da un tamburo ruotante perforato con fori di diametro differenziato che permette il lavaggio e la separazione dal sedimento dei materiali più grossolani;



Figure 3 Rotovaglio

- c) **Vibrovaglio** con tela vagliante di diametro 2 mm (dimensioni: 2,40x1,60 m). Il vibrovaglio separa il materiale grossolano da quello più fine. La separazione avviene attraverso il passaggio del materiale più fine su una griglia vibrante. Il moto di vibrazione della griglia è assicurato da due motori, fissati alla struttura del vaglio, ai quali sono collegate masse eccentriche in rotazione. Il sedimento viene contemporaneamente irrorato con 4 getti d'acqua ad alta pressione per facilitare la separazione tessiturale e consentire la movimentazione di quest'ultimo attraverso le successive sezioni dell'impianto;



Figure 4 Vibrovaglio e pompa di omogeneizzazione

- d) n. 2 **celle di attrizione**, (dimensioni: 1,20x0,70 m - vol. 0,125 mc cad.). La torbida (acqua più sedimento) in uscita dal classificatore a spirale, viene convogliata, in condizioni di elevata turbolenza, all'interno di due celle di attrizione del volume di 125 litri che determinano la disgregazione di eventuali agglomerati fangosi ancora presenti;



Figure 5 Celle di attrizione

- e) **unità di idrociclonatura** (dimensioni: 3,50x1,3 m). E' costituita da 2 distinti idrocicloni (di cui uno by-passabile). L'idrociclone opera la separazione tra sabbia fine e frazione limoso-argillosa attraverso l'azione della forza centrifuga. È costituito da un cilindro a fondo conico, dotato di un augello laterale per l'alimentazione della miscela sedimento/acqua, di una sezione di uscita delle particelle fini trascinate dal fluido, nonché di una sezione di uscita dei materiali a granulometria maggiore posta nel vertice del cono;

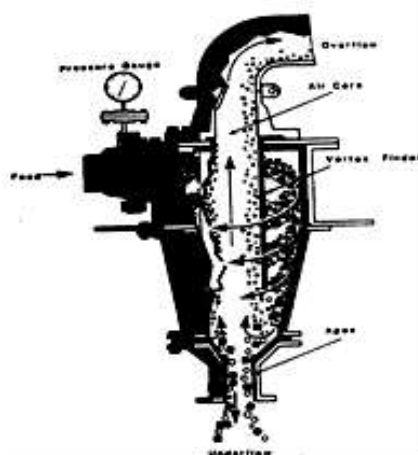


Figure 6 idrociclone

- f) **classificatore a spirale** (dimensioni: 2,90x1,00 m - diam. 300 mm). Il classificatore a spirale è impiegato come unità di classificazione. Il principio di funzionamento dipende dalla differente velocità di deposito delle particelle solide per differenza di densità.

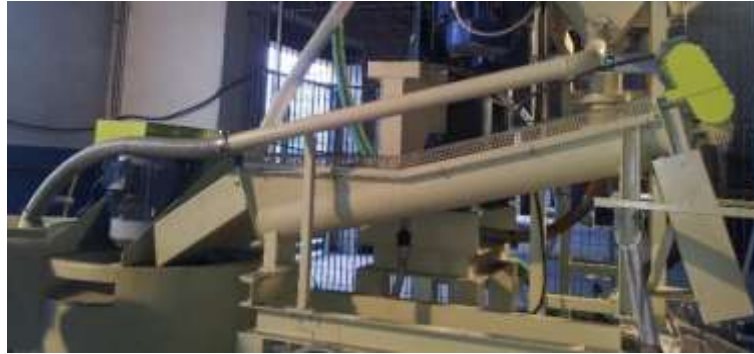


Figure 7 Classificatore a spirale

4 Descrizione delle prove di soil washing e principali risultanze

4.1 Materiali e metodi

Si riporta di seguito uno schema semplificato delle sezioni dell'impianto (Figura 8) e la documentazione fotografica (Figure 9 e 10) relativa ad alcune attività condotte con l'impianto pilota di lavaggio e separazione granulometrica.

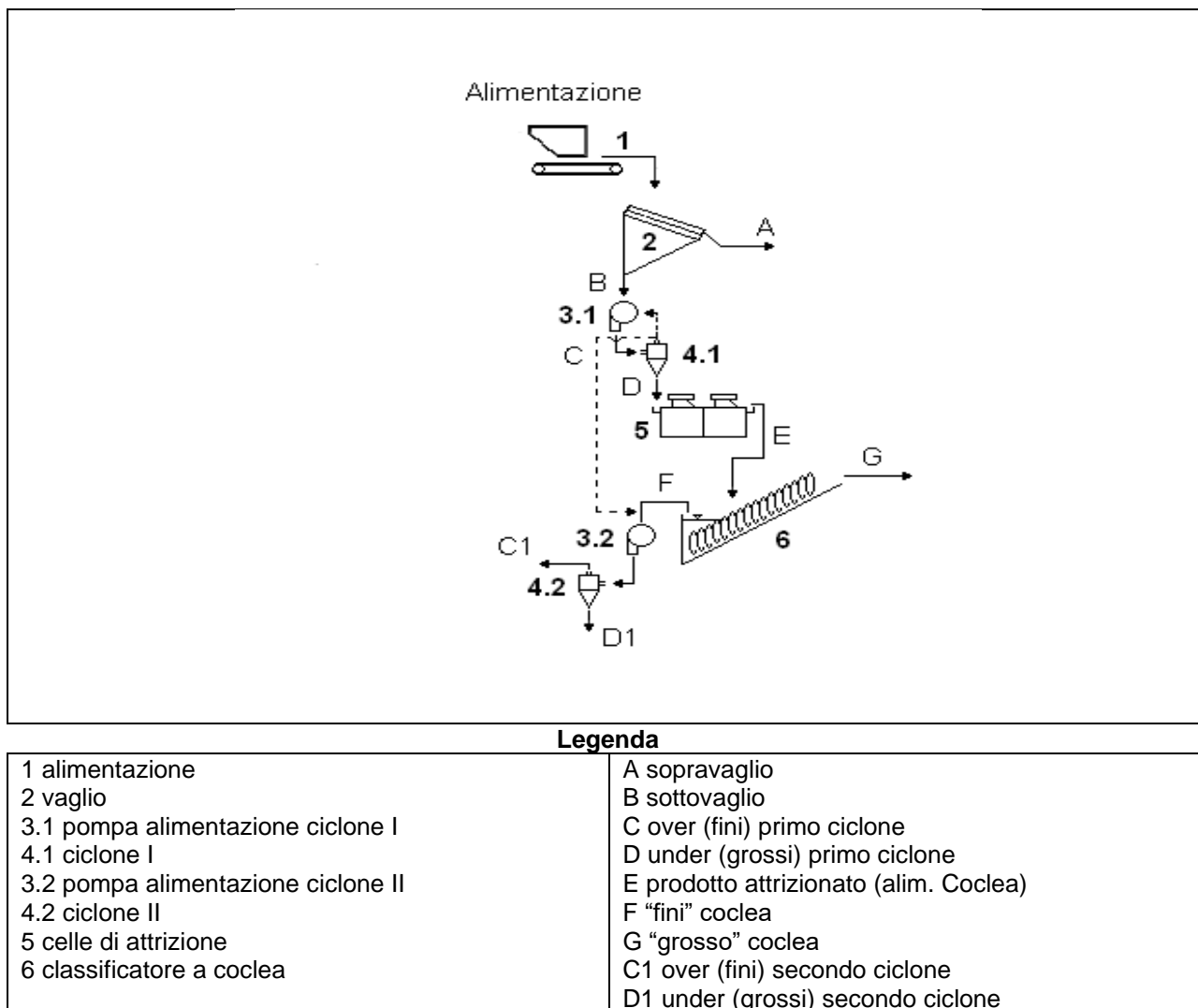


Figure 8 Layout semplificato dell'impianto di separazione granulometrica

Il processo di *soil washing* può essere così descritto e schematizzato:

- Il sedimento dragato *in situ* con moto pala, conferito all'impianto tramite cassone scarrabile, è stato sottoposto a un trattamento preliminare di omogeneizzazione all'interno del medesimo cassone, mediante minipala, effettuando contestualmente una macrovaghiatura avente la finalità di rimuovere i trovanti e le frazioni lapidee più grossolane;
- il sedimento proveniente dal cassone di omogeneizzazione, denominato SEDIMENTO TAL QUALE (TQ), viene caricato nella tramoggia di carico per l'alimentazione dell'impianto (1);

- c) le frazioni grossolane (A) (sopravaglio), generalmente costituite da conchiglie e da residui di origine organica e antropica, vengono separate dalla frazione solida sabbiosa, comprendente ancora anche la frazione argillosa e pelitica;
- d) il sottovaglio (B) mediante pompa ad asse verticale con cassa integrata (3.1) costituisce l'alimentazione del ciclone I (4.1), che ha il compito di classificare il materiale inviando all'overflow le frazioni più fini (C) e nel contempo di addensare all'underflow la torbida contenente il materiale più grossolano (D), che costituisce l'alimentazione alle celle di attrizione (5). Modificando i flussi di torbida e la sequenza di alcune componenti è possibile adeguare l'impianto alle caratteristiche dei materiali da trattare e agli obiettivi da raggiungere;
- e) il materiale (D) alimenta il classificatore a coclea (6) che separa e disidrata il materiale con pezzatura 200µm - 2 mm (G), denominato in seguito "SABBIE GROSSOLANE" (SG), dalla torbida contenente ancora solidi con pezzatura < 200 µm (F);
- f) la cella di attrizione ha la funzione di disgregare il materiale e di separare il materiale fine e il contaminante adeso alla sabbia; questa operazione risulta più efficiente se viene effettuata su una torbida viscosa con alta concentrazione di solidi, pertanto è determinante l'operazione di addensamento svolta dal ciclone;
- g) all'uscita dell'overflow del Ciclone I si trova una valvola che consente di inviare il flusso alla cassa della pompa (3.2) che alimenta il ciclone II (4.2) e/o di riciclarlo parzialmente alla pompa (3.1) in funzione delle necessità della prova;
- h) il materiale (F) viene inviato alla pompa ad asse verticale con cassa integrata (3.2) e, assieme all'overflow proveniente dal ciclone (4.1), costituisce l'alimentazione del ciclone (4.2) che ha il compito di recuperare in uscita dall'underflow (D1) la frazione sabbiosa residuale fine (materiale con pezzatura >63 µm) denominato in seguito "SABBIE FINI" (SF) e di eliminare attraverso l'overflow le argille e i limi (C1), cioè materiale con pezzatura inferiore a 63 µm, denominato in seguito "PELITI" (PE);
- i) la frazione solida trattata viene quindi totalmente separata dall'acqua di processo mediante filtri a sacchetto ed avviata ad un serbatoio di accumulo;
- j) le frazioni uscenti dall'impianto (solide e liquide) vengono campionate miscelando più aliquote raccolte durante il funzionamento dell'impianto ed avviate ad attività analitica, attribuendo ai campioni le seguenti sigle:

TQ = SEDIMENTO TAL QUALE

SG = SABBIE GROSSOLANE

SF = SABBIE FINI

PE = PELITI

Tutti i materiali residui, solidi e liquidi, vengono infine avviati ad opportuno smaltimento secondo la normativa vigente in materia.

Nonostante la potenzialità massima della sola unità di idrociclonatura sia superiore ai quantitativi necessari alla sperimentazione proposta, l'allestimento contestuale alle altre unità dell'apparato impiantistico, ha ridotto la potenzialità complessiva di trattamento a quantitativi di sedimento dell'ordine di poche unità di metri cubi (2 - 3 mc) per un'ora di funzionamento.

Oltre ai limiti tecnico-impiantistici, dovuti, della tramoggia di carico e dell'unità di disidratazione, l'attività sperimentale è stata finalizzata all'ottimizzazione della gestione del sedimento trattato e pertanto prevede, comunque, l'utilizzo di piccoli quantitativi di sedimento da cadenzare in un tempo di lavorazione piuttosto lungo (indicativamente 60 - 90 minuti per ciascuna prova sperimentale).



Figure 9 Fasi di lavorazione sedimenti con impianto di lavaggio e separazione granulometrica.



Figure 10 Campioni delle Fasi di lavorazione sedimenti con impianto di lavaggio

Successivamente al trattamento di lavaggio e separazione granulometrica (LSG) i campioni provenienti dalla Vasca di Colmata del Porto di Livorno sono stati trasportati dal personale ISPRA fino al laboratorio del DESTEC UNIPI, dove sono stati ulteriormente omogeneizzati, campionati ed inviati ad un laboratorio esterno (Geochim di Rosi e C. s.a.s. – Gualdo Tadino (PG)) per essere caratterizzati dal punto di vista chimico.

I campioni giunti al Laboratorio per il trattamento sperimentale dei sedimenti di ISPRA risultano così composti:

- **tal quale:** risultato dell'omogeneizzazione dei vari campioni provenienti dai 3 punti di prelievo e non trattato fisicamente tramite LSG;
- **sabbioso post-trattamento:** fine e grossolano;
- **pelitico post-trattamento:** in fase acquosa per evitare l'essiccamento.

Di seguito si riportano l'immagine (figura 11) relative alle diverse tipologie di campioni sopraelencati e i risultati delle analisi chimiche dei campioni, confrontate con i valori limite espressi nel D.lgs. 152/2006 relativamente al riutilizzo per "A-Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale" e per "B-Siti ad uso commerciale e industriale".



Figure 11 Campione tal quale – sabbia grossa – sabbia fine – pelite in fase acquosa

4.2 Discussione dei risultati ottenuti

Nel presente capitolo si riportano alcune elaborazioni e considerazioni relative agli elementi chimico-fisici che sono risultati maggiormente “difformi” dagli intervalli di concentrazione propri dei sedimenti marini appartenenti ad analoghe aree marino-costiere con scarso/assente impatto antropico (*Quaderno ISPRA: Aspetti tecnico-scientifici per la salvaguardia ambientale nelle attività di movimentazione dei fondali marini: dragaggi portuali*; Pellegrini et al 2002). La valutazione dei risultati ottenuti ha tenuto inoltre conto dei valori “L1” e “L2” così come definiti nel D.M. 173/2016, relativi alla gestione dei sedimenti in ambito marino-costiero.

Il sedimento tal quale su cui è stata eseguita la prova di *soil washing* è quello prelevato dal sito di deposizione portuale del porto di Livorno.

La composizione granulometrica del sedimento trattato mostra un prevalente contenuto di sabbie grossolane, con una frazione pelitica inferiore al 20% del totale, come si evidenzia nel grafico di seguito riportato (Fig. 12)

Nel processo di separazione meccanica del sedimento tal quale (TQ) tramite impianto pilota, si nota che una residua frazione di sabbie fini (SF) si ritrova comunque all'interno della frazione di sabbie grossolane (SG). Ciò è dovuto al differente taglio granulometrico applicato al sedimento tal quale (TQ) nel processo di trattamento su scala pilota (idrociclonatura con taglio pari 200 µm tra sabbie grossolane e sabbie fini) rispetto a quello previsto dalla metodica utilizzata nell'esecuzione delle analisi granulometriche in laboratorio con setacciatura e conseguente separazione a 250 µm. Di conseguenza, la frazione di sabbie fini comprese tra 200 e 250 µm viene conteggiata come sabbia grossolana. Dalle risultanze del laboratorio è evidente, invece, che la frazione pelitica risulta separata in modo ottimale, infatti nelle frazioni sabbiose ne ritroviamo delle percentuali bassissime.

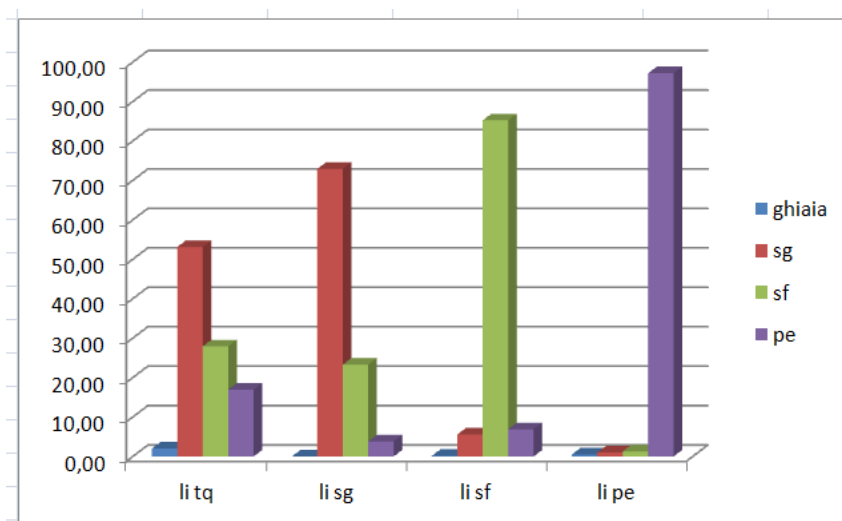


Figure 12 Composizione granulometrica percentuale del sedimento di Livorno tal quale e delle frazioni ottenute dal trattamento di separazione.

Rispetto ai valori chimici di aree limitrofe con bassa contaminazione, assimilabili ad ambiti marino costieri incontaminati che ben esprimono i valori di fondo ambientali, e con frazione pelitica paragonabile, lo zinco nel sedimento tal quale (TQ) è l'unico elemento che evidenzia una concentrazione media calcolata su 3 differenti campioni (linea celeste in Fig. 13) con valori relativamente alti, ma comunque inferiore al valore "L1" (linea rossa in Fig. 13) così come definito nel D.M.173/2016.

Lo zinco contenuto in TQ lo ritroviamo, dopo il processo di separazione, maggiormente presente nella frazione pelitica (PE), dove supera ampiamente il valore "L2" (linea verde in Fig 13) del D.M.173/2016.

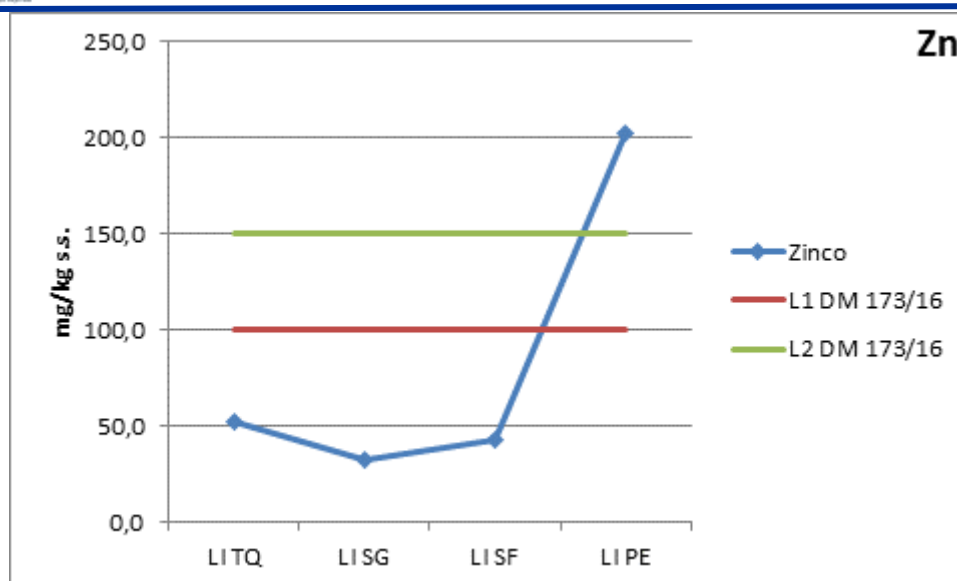


Figure 13 Andamento della concentrazione dello zinco (sedimenti Livorno).

Le concentrazioni di zinco anomale non si riscontrano tuttavia nelle acque di processo, evidenziando una scarsa solubilità del metallo che, quindi, risulta prevalentemente associato alla frazione solida.

Oltre allo zinco, nonostante i valori riscontrati non rilevanti nei sedimenti di partenza (TQ), sono da valutare con attenzione le concentrazioni di rame e nichel: in particolare, nella frazione PE si evidenziano concentrazioni superiori al valore “L2” definito nel D.M.173/2016 (Figg. 14; 15).

Inoltre, per entrambi i metalli, si nota un arricchimento delle concentrazioni nelle acque di processo in uscita dall’impianto, rispetto a quelle registrate in entrata (Fig. 16).

Riguardo la presenza di metalli in traccia nei sedimenti di Livorno, possiamo concludere che, seppure non siano state rilevate evidenti contaminazioni nel sedimento trattato, il processo di separazione meccanico (e di ri-mobilizzazione dei vari metalli) determina la mobilizzazione, ovvero un processo meccanico di spostamento dei sedimenti a cui sono legati certi metalli, e quindi un aumento della concentrazione di alcuni di essi da tenere sotto attenzione a seconda della successiva gestione dei sedimenti da individuare. E’ da tenere comunque presente anche la variazione di alcalinità, salinità, conducibilità e introduzione di acqua che determina variazioni a livello atomico comportanti diversi numeri di valenza delle specie metalliche.

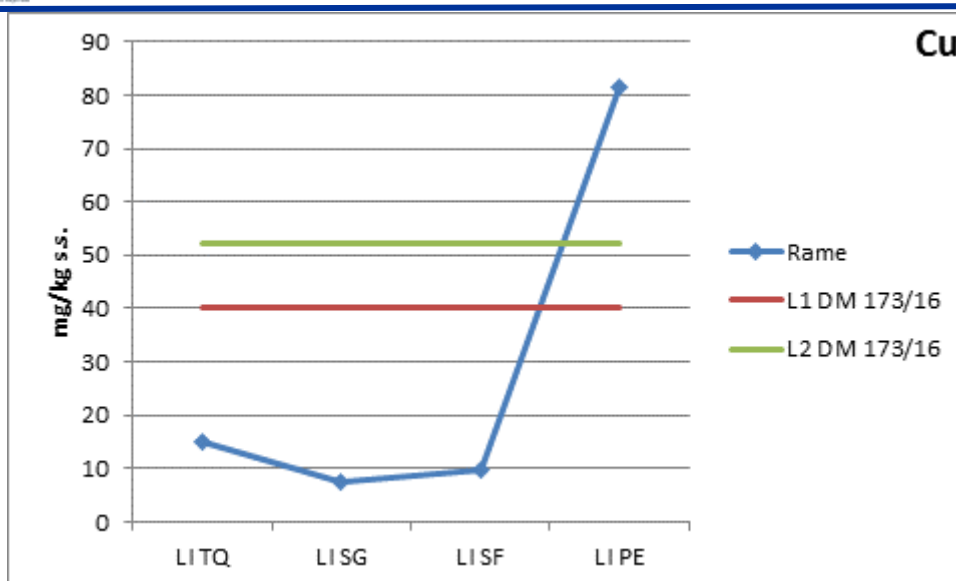


Figure 14 Andamento della concentrazione del rame (sedimenti Livorno).

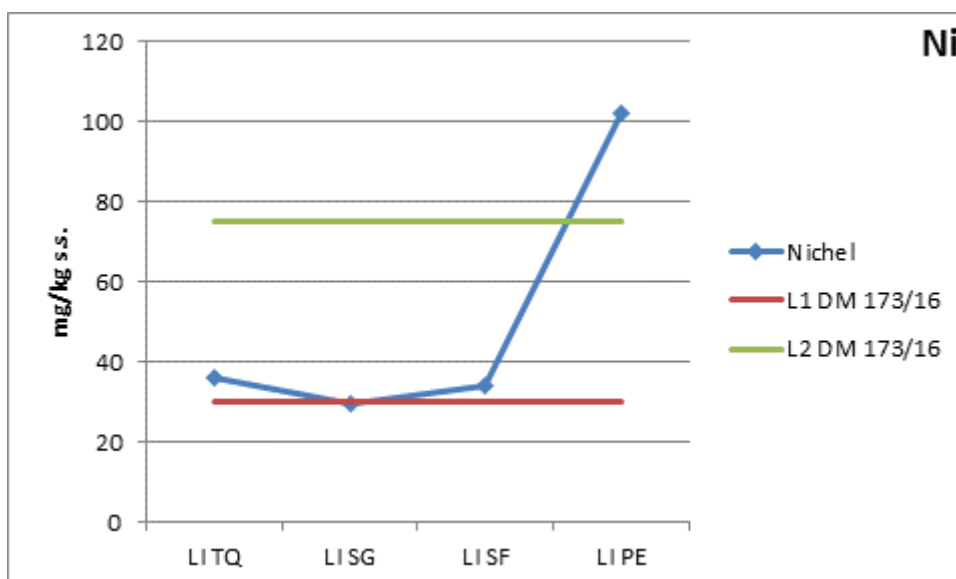


Figure 15 Andamento della concentrazione del nichel (sedimenti Livorno).

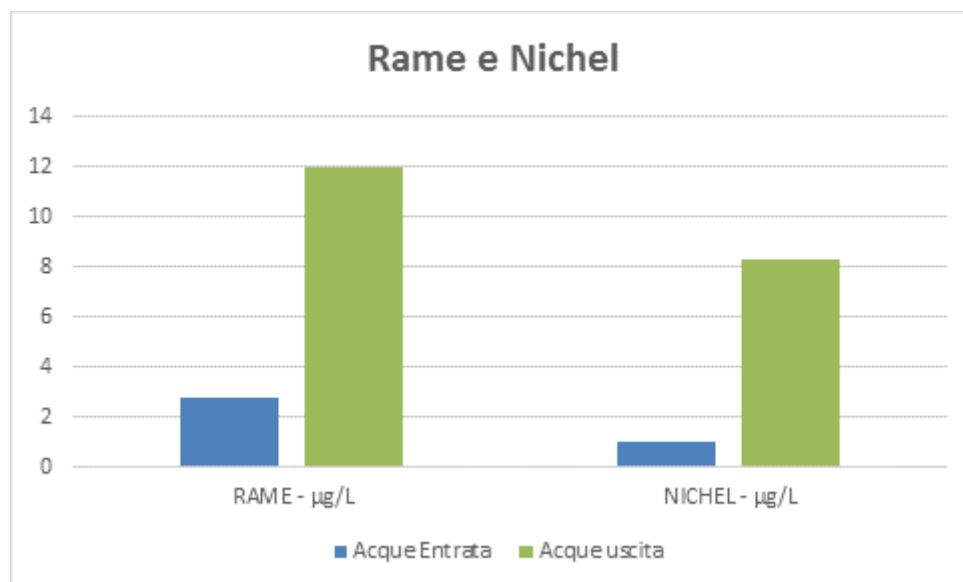


Figure 16 Concentrazione di rame e nichel nelle acque di processo (sedimenti Livorno).

Per ciò che concerne la contaminazione da inquinanti organici, le concentrazioni dei **composti organostannici (TBT)** nel sedimento TQ, risultano superiori ai valori di “L1” definito nel D.M.173/2016 anche se tuttavia si evidenzia che la sommatoria degli MBT, DBT E TBT non oltrepassa il valore “L2” (Figg. 17; 18). La preponderanza del MBT rispetto al DBT e, a loro volta del DBT rispetto al TBT, indicherebbe una contaminazione non attribuibile a fenomeni recenti.

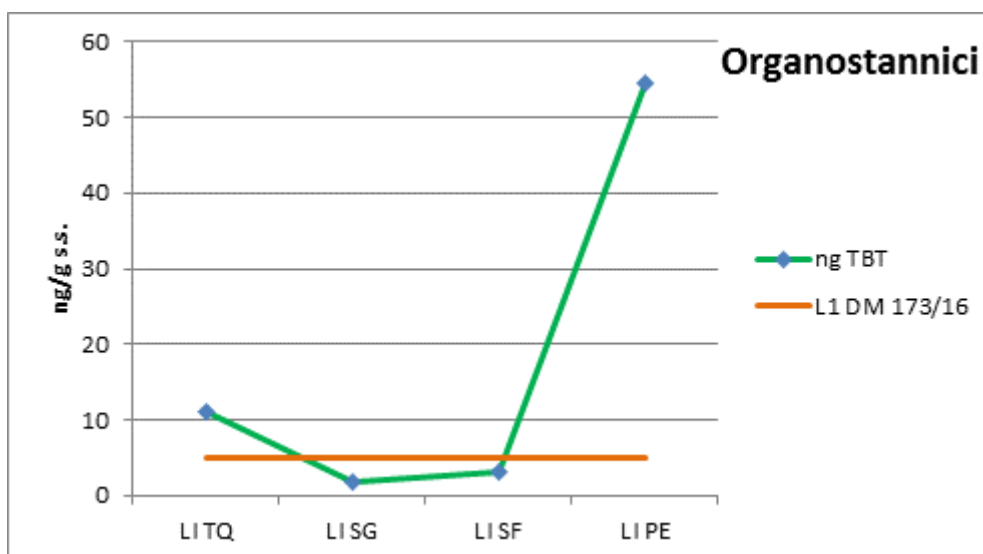


Figure 17 Andamento della concentrazione del TBT (sedimenti Livorno).

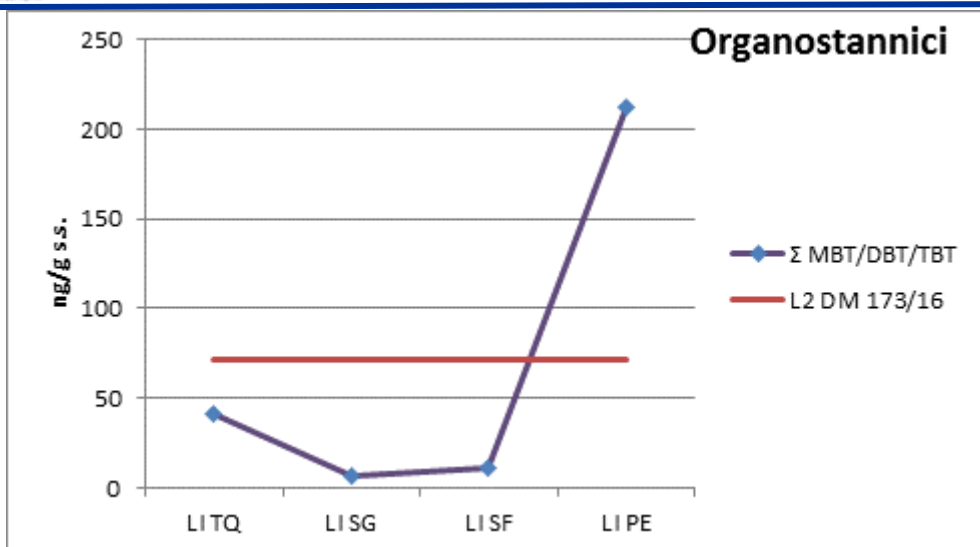


Figure 18 Andamento della concentrazione della Σ MBT/DBT/TBT (sedimenti Livorno).

Le concentrazioni degli **idrocarburi pesanti** ($C>12$) risultano superiori al limite “L2” definito nel D.M.173/2016 in tutte le frazioni ad esclusione delle SG, con un valore massimo registrato nella frazione PE (Fig. 19). Tale contaminazione non è stata riscontrata nelle acque in uscita al processo, a testimonianza del fatto che con questo procedimento gli idrocarburi presenti non possono essere separati facilmente dalla matrice in cui si trovano. La natura della matrice ambientale trattata era tale da non presentare particolari concentrazioni di IPA degne di nota.

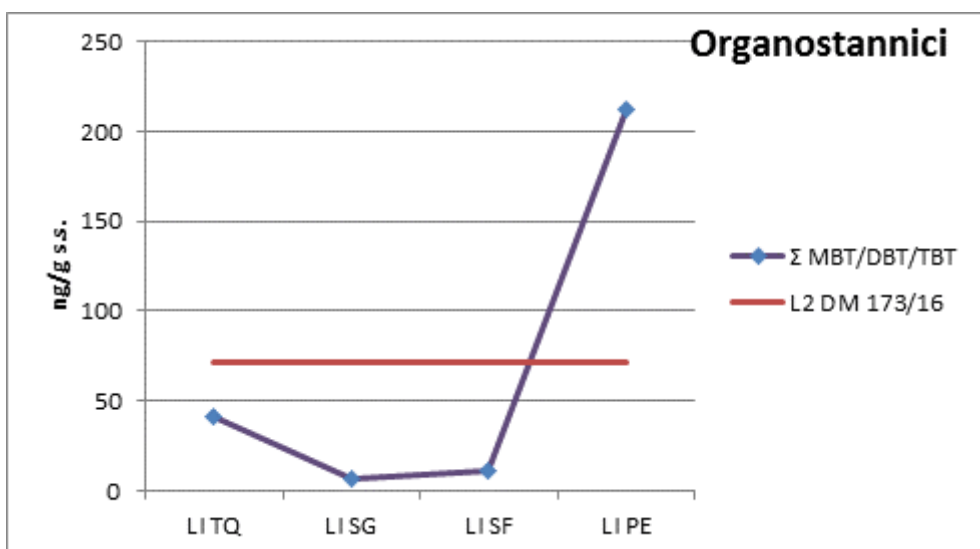


Figure 19 Andamento della concentrazione degli idrocarburi $C>12$ (sedimenti Livorno).

Per ciò che concerne le contaminazioni da PCB (Fig. 20), si ha una concentrazione compresa tra L1 e L2 soltanto per la componente PE capace, come noto, di attrarre questo tipo di inquinanti in considerazione della maggior superficie di scambio a disposizione per unità di volume.

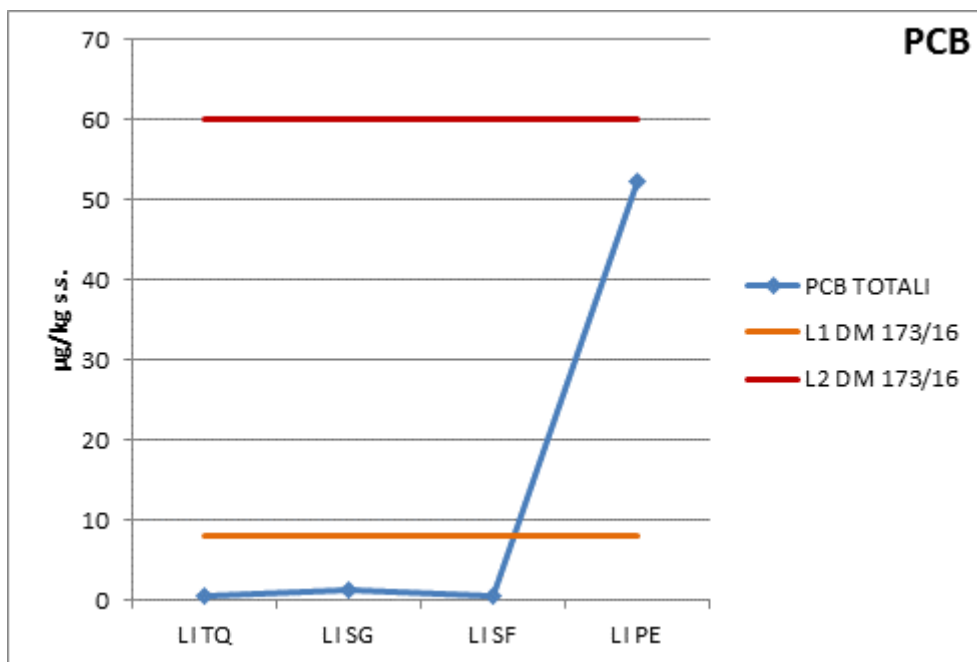


Figure 20 Andamento della concentrazione dei PCB (sedimenti Livorno).

4.3 Conclusioni e prospettive

L'impianto pilota ha svolto in maniera soddisfacente ed efficiente la propria funzione di separazione meccanica dei sedimenti nelle diverse classi granulometriche di cui si compongono.

I risultati ottenuti indicano che i sedimenti portuali trattati attraverso l'impianto pilota possono fornire materiali idonei e di buona qualità chimico-fisica, permettendo quindi possibili interventi di riutilizzo delle frazioni sabbiose SG recuperate.

In presenza di un materiale di partenza TQ di buona qualità ambientale, si può supporre che anche la frazione sabbiosa fine SF potrebbe essere riutilizzata, con evidenti benefici economici e ambientali, e la residua frazione pelitica rappresenterebbe sicuramente un esiguo volume di sedimento da smaltire rispetto alla totalità del sedimento tal quale.

Terminate le prove sperimentali di *soil washing*, le principali considerazioni che derivano dalle procedure sia tecniche che amministrative che hanno portato all'esecuzione delle prove di trattamento dei sedimenti contaminati possono essere sintetizzate come di seguito:

- il *soil washing* sfrutta la tendenza delle sostanze inquinanti a concentrarsi maggiormente nella frazione fine, a causa della sua maggiore superficie specifica, quindi maggiormente interessata ai fenomeni di adsorbimento riguardanti sia la sostanza organica, sia i contaminanti stessi.

- Rispetto alla matrice sabbiosa, costituita principalmente da silice e carbonati, la frazione limo-argillosa è caratterizzata tendenzialmente da minerali argillosi, ossidi e idrossidi di ferro e alluminio e materiale organico, tutte specie chimiche molto attive nei processi di scambio ionico e complessazione.
- Dal processo di separazione meccanica e *soil washing* si sono ottenute una frazione fine, minoritaria, quale principale sede di destinazione nella migrazione dei contaminanti e una sabbia caratterizzata da una buona qualità ambientale, idonea per molte attività di riutilizzo e **beneficial use**, quali ad esempio la realizzazione di piazzali e sottofondi stradali, ripascimenti di arenili, utilizzo come materiali edili, riempimenti di banchine e infrastrutture portuali, opere di ingegneria ambientale, etc;
- l'esecuzione di **test di cessione** condotti sulle acque di processo e sull'eluato dei sedimenti è stata ritenuta utile per analizzare la mobilità degli inquinanti in matrici complesse come i sedimenti marini, al fine di capire come possa variare il rilascio di questi elementi nell'ambiente marino-costiero o in ambito terrestre. Questo test in particolare ha anche la duplice valenza di essere un primo indicatore in tema di caratterizzazione dei rifiuti ai fini dell'eventuale attribuzione di pericolosità. Ciò che ne deriva è senz'altro l'indicazione a poter procedere, quando le norme lo consentiranno, ad un sapiente riutilizzo delle frazioni risultate idonee in base alle considerazioni di cui sopra. Oltre che per la valutazione qualitativa dei sedimenti, infine tali test sono stati utili anche per valutare la capacità di **trasferimento dei contaminanti** dal sedimento alle acque di processo, simulando i potenziali impatti che le differenti opzioni di gestione e riutilizzo potrebbero avere sull'ambiente;
- oltre alla concentrazione di partenza degli elementi chimici indagati nei sedimenti e alla grande variabilità ambientale del sito di prelievo dei sedimenti trattati, alcuni fattori chimico-fisici (quali pH, potenziale Redox, solubilità, temperatura, concentrazioni di Ossigeno e Carbonio organico) interagendo tra loro potrebbero influire sui processi di mobilità degli inquinanti creando alcune difficoltà nella valutazione qualitativa dei diversi parametri indagati e quindi nel processo di trattamento utilizzato. Il ruolo di tali fattori interferenti dovrebbe essere oggetto di ulteriori approfondimenti in successive sperimentazioni.

In conclusione, si rendono necessarie ed auspicabili ulteriori esperienze analoghe a quelle condotte, al fine di ridurre gli impatti ambientali insiti nei sedimenti contaminati al fine di implementare e favorire le attività di recupero e d'impiego dei materiali trattati in opere di *beneficial re-use*.

E' auspicabile continuare ad approfondire le sperimentazioni condotte, compresi lo sviluppo e l'applicazione di ulteriori tecniche integrate ed innovative, applicate a sedimenti marini con livelli di contaminazione di partenza più elevati rispetto a quelli testati all'interno di questo progetto.

5 Descrizione delle prove di Elettrocinesi e principali risultanze

La parte sperimentale di laboratorio è stata svolta presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Energia, dei Sistemi, del Territorio e delle Costruzioni, inserendosi all'interno delle attività previste dei test di laboratorio sui desimenti, fra i quali sono stati svolti dei test elettrocinetici in scala di laboratorio della durata di 6 mesi. Le analisi chimiche volte alla determinazione dell'efficacia del trattamento sono state svolte presso il laboratorio esterno "Geochim di Rosi e C. s.a.s. – Gualdo Tadino (PG)".

5.1 Campionamento

Come già descritto nel precedente capitolo, i campionamenti di sedimenti marini in territorio italiano hanno come punto di riferimento le linee guida redatte da ISPRA e APAT "Manuale per la movimentazione di sedimenti marini". All'interno del Manuale sono descritti i criteri di campionamento da adottare, variabili in funzione di condizioni e parametri tra cui la variabilità qualitativa dei sedimenti, l'eterogeneità batimetrica dei fondali e l'articolazione strutturale interna dei porti. Il Manuale individua tre tipologie di aree portuali diverse in caso di campionamento di sedimenti, sfruttando una strategia di campionamento per la quale il materiale da sottoporre a movimento risulti adeguatamente caratterizzato in termini di superficie e volume.

All'interno delle aree portuali vengono identificate tre tipologie di aree diverse (APAT, 2007):

- a) Tipologia 1 (Porti), rappresenta l'area adiacente alla perimetrazione interna caratterizzata dalla presenza di manufatti, la quale deve essere suddivisa attraverso una maglia a griglia quadrata di 50 m x 50 m. Le eventuali aree residue sono tralasciabili solo nel caso in cui presentino una superficie inferiore a 1.500 m² (Figg. 21, 22).
- b) Tipologia 2 (Porti), rappresenta l'area interna alle strutture portuali, con distanza dai manufatti superiore a 50 m, da suddividere attraverso una maglia a griglia quadrata di 100 m x 100 m; essa deve essere in contiguità con le aree di tipo 1 e tipo 3. Le eventuali aree residue sono tralasciabili solo nel caso in cui presentino una superficie inferiore a 5.000 m² (Figg. 21 e 22).
- c) Tipologia 3 (Porti e aree adiacenti), rappresenta l'area "nell'ambito delle imboccature portuali, delle zone esterne al porto ad esso adiacenti, lungo le dighe di protezione esterna e le barriere frangiflutto, nonché di altre aree adiacenti alla linea di costa", la quale deve essere suddivisa con una griglia a maglia quadrata 200 m x 200 m; anch'essa deve risultare in contiguità con le altre due tipologie di aree. Le eventuali aree residue sono tralasciabili solo nel caso in cui presentino una superficie inferiore a 10.000 m² (Fig. 22).

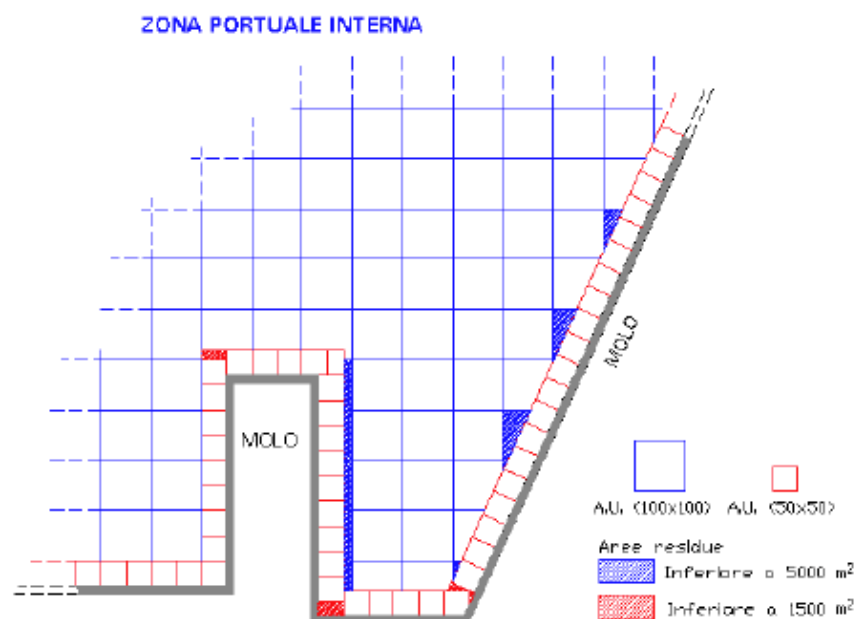


Figure 21 Esempio di posizionamento delle aree unitarie di tipologia 1 e 2

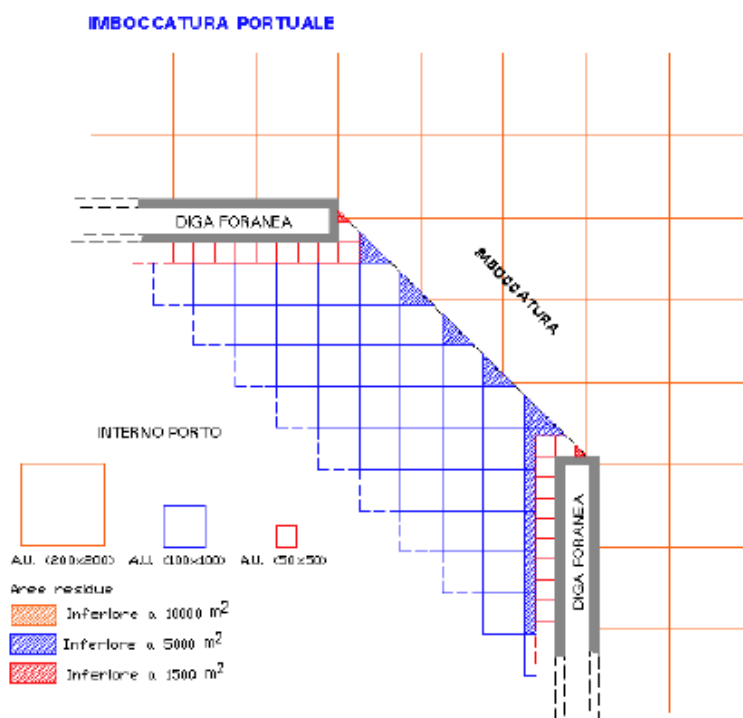


Figure 22 Esempio di posizionamento delle aree unitarie di tipologia 1, 2 e 3

I campioni necessari al test sono stati prelevati in data 22 marzo 2019, nel Bacino Pescherecci del Porto di Piombino, come riportato in Figura 23. Nei precedenti esperimenti svolti nell’ambito del progetto sono stati campionati i sedimenti dei bacini “Vasca Piccola” e “Darsena Lucchini”, entrambi del Porto di Piombino. La scelta è ricaduta su Piombino in quanto esso è caratterizzato, come descritto successivamente, da una matrice con granulometria molto fine, particolarmente adatta alla valutazione dell’efficienza del trattamento elettrocinetico.

Il campionamento è stato effettuato dai sommozzatori della ditta portuale STMP di Piombino, attraverso campionatori a carota manuali, con i quali è stato estratto materiale per circa 50 cm di profondità, rappresentante lo strato più contaminato del bacino. Per campionamenti con tale profondità, il prelievo del sedimento *“può essere condotto mediante una benna, box corer o mediante operatori subacquei muniti di liner con caratteristiche idonee a prelevare l’intero spessore di materiale e ciascun campione deve essere poi omogeneizzato e successivamente conservato in appositi contenitori, etichettati e datati”* (APAT, 2007). I punti di campionamento sono stati individuati come previsto dal Manuale, suddividendo il bacino in una griglia a maglia quadrata (Fig. 23), prelevando 15 campioni in punti diversi per ogni quadrato, all’interno dei quadrati P84, P87 e P91. Di seguito è riportata la planimetria dei report di campionamento e alcune documentazioni fotografiche relative ai prelievi effettuati.

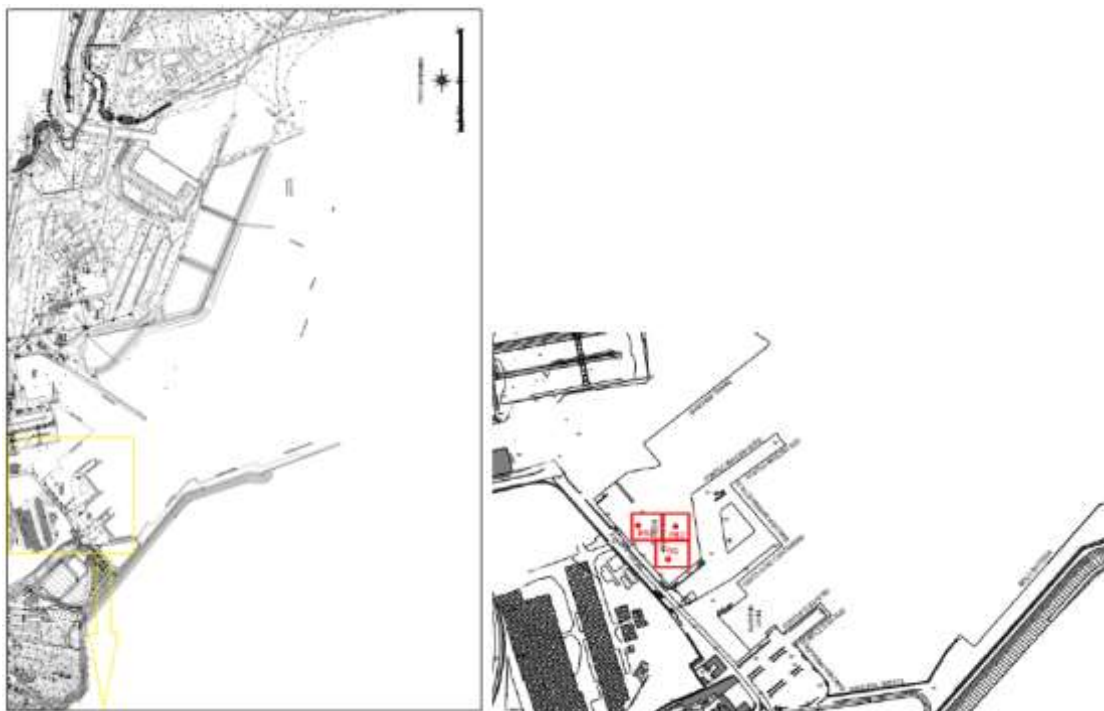


Figure 23 Planimetria dei report di campionamento



Figure 24 Raccolta dei campioni presso il porto di Piombino

Il materiale raccolto è stato trasportato presso il laboratorio del Dipartimento, dove parte è stato inserito in un apposito congelatore in modo da preservarlo per test di *landfarming* effettuati successivamente presso il Dipartimento di Biologia. Il restante materiale è stato omogeneizzato, suddiviso in contenitori ermetici e conservato ad una temperatura di 4-5°C. Parte di questo materiale è stato inserito all'interno di contenitori di 0,5 litri, in modo da poterlo inviare alla società di analisi chimiche ed ottenere le concentrazioni dei contaminanti pretrattamento.

5.2 Metodi analitici

Una volta prelevati, i campioni devono essere analizzati e caratterizzati, seguendo le linee guida del Manuale. All'interno di quest'ultimo sono previsti parametri da analizzare, divisi in base alla loro natura come *fisici*, *chimici* e *microbiologici*, prevedendo inoltre che parallelamente vengano effettuate le analisi ecotossicologiche.

Tabella 1 Parametri analitici per sedimenti di aree portuali fisici, chimici e microbiologici

	Parametro	Specifiche
Analisi Fisiche	Descrizione macroscopica	Colore, odore, presenza di concrezioni, residui di origine naturale o antropica
	Granulometria	Frazioni granulometriche al $1/2\Phi$ dove $\Phi = \log 2$ (diametro in mm/diametro unitario in mm)
	Mineralogia ⁽²⁾	Principali caratteristiche mineralogiche
	Composti organostannici ⁽¹⁾	Sommatoria: Monobutil, Dibutil e Tributilstagno
	Metalli	Al, As, Cd, Cr totale, Pb, Hg, Ni, Cu, V, Zn
	Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	IPA totali: [Fluorantene, Naftalene, Antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(g,h,i)perilene, Indopirene, Acenafene, Fluorene, Fenantrene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3,c-d)pirene]
	Idrocarburi Totali	Possibilmente distinti in C<12 e C>12
	Pesticidi Organoclorurati	Aldrin, Dieldrin, α -esaclorocicloesano, β -esaclorocicloesano, γ -esaclorocicloesano (Lindano, DDD, DDT, DDE (per ogni sostanza: somma degli isomeri 2,4 e 4,4), HCB, eptacloro, eptacloro epossido, ossiclordano, cis-clordano, trans-clordano, trans-nonacoloro, cis-nonacoloro, eldrin, mirex, metossicloro
	Policlorobifenili	Congeneri: PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180 e loro sommatoria)
	Clorobenzeni	Esaclorobenzene
Analisi chimiche	Carbonio organico totale o sostanza organica totale	
	Azoto totale	
	Fosforo totale	
	Coliformi	<i>Escherichia coli</i>
Analisi microbiologiche	Enterococchi	Fecali
	Salmonelle	
	Clostridi	Spore di clostridi solfito-riduttori
	Stafilococchi	
	Miceti ⁽²⁾	

1) Parametro da ricercare su 1/3 dei campioni, scelti in modo tale da avere una distribuzione omogenea rispetto al volume di materiale da caratterizzare.

2) Parametro da ricercare su almeno 3 campioni, scelti in modo tale da avere una distribuzione omogenea rispetto al volume di materiale da caratterizzare, nel caso di sedimenti di cui si chiede l'utilizzo per ripascimenti. Il numero dei campioni da considerare deve essere superiore in casi di elevata eterogeneità geochimica dei materiali.

5.3 Caratterizzazione SIN di Piombino

Nell'ambito del Progetto GRRinPORT è stata effettuata a cura di ISPRA la caratterizzazione delle aree “Darsena Lucchini” e “Darsena dei Pescherecci”, attraverso il prelievo mirato di piccoli quantitativi di sedimento dallo strato superficiale marino (livello 0-50 cm) nell'ordine di 2 o 3 kg in 10 punti differenti. Le operazioni sono state effettuate attraverso mezzo nautico e operatore subacqueo, in data 22 marzo 2019, seguendo lo schema a maglia quadrata indicato in fig. 25.

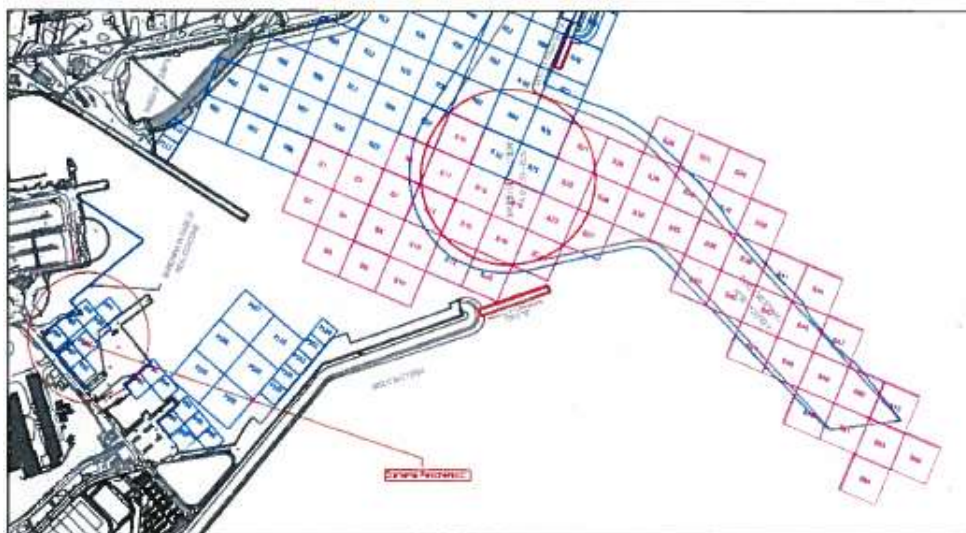


Figure 25 Schema adottato per il campionamento nel porto di Piombino

La caratterizzazione della Darsena Pescherecci è stata effettuata, come previsto, secondo le linee guida del Manuale.

Di seguito sono riportate la caratterizzazione granulometrica della Darsena e la caratterizzazione dei metalli pesanti, target dell'esperimento effettuato e descritto in questa tesi.

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

Tabella 2 Caratterizzazione granulometrica campione superficiale.

Campioni 0-10	Ghiaia (> 2 mm) (%)	Sabbia (2 > x > 0,063 mm) (%)	Silt (0,063 > x > 0,004) (%)	Argilla (< 0,004) (%)
P84	0,0	29,3	60,5	10,2
P85	0,0	55,5	41,6	2,9
P86	0,0	44,6	51,4	4,0
P87	0,0	37,4	55,5	7,1
P88	0,0	23,4	66,8	9,8
P89	0,0	32,3	59,6	8,1
P90	0,0	46,4	52,1	1,5
P91	0,0	23,9	75,2	0,9
P92	0,0	89,0	7,4	3,6
P93	0,0	80,6	13,6	5,8
P94	55,2	41,0	2,5	1,3
P95	0,0	92,6	5,3	2,1
P96	79,1	19,4	1,0	0,5
P97	0,0	81,8	14,4	3,8
P98	0,0	79,6	15,0	5,4
P99	0,0	54,2	38,5	7,3
P100	0,0	73,4	20,8	5,8
P101	0,0	15,0	60,7	24,3
P102	6,7	14,6	57,9	20,5
P103	0,0	16,6	71,6	11,8
P104	21,0	49,5	22,4	7,2
P105	0,0	98,3	0,6	1,1
P106	0,0	62,4	31,2	6,4
P107	0,0	9,6	72,1	18,3
P108	9,7	74,8	12,1	3,2
P109	0,0	4,6	78,7	16,7
P110	0,0	71,3	22,9	5,8
P111	0,0	48,0	45,3	6,7
P112	0,0	96,2	0,1	3,7

Tabella 3 Caratterizzazione granulometrica campione profondo

Campioni 30-50	Ghiaia (> 2 mm) (%)	Sabbia (2 > x > 0,063 mm) (%)	Silt (0,063 > x > 0,004) (%)	Argilla (< 0,004) (%)
P84	0,0	24,9	64,5	10,6
P85	0,0	62,1	35,1	2,8
P86	0,0	49,8	46,0	4,2
P87	0,0	59,8	36,0	4,2
P88	0,0	30,4	60,9	8,7
P89	0,0	37,0	56,0	7,0
P90	0,0	48,9	40,6	10,5
P91	33	40,3	24,1	2,7
P92	0,8	91,9	4,7	1,7
P93	0,0	79,9	15,0	5,1
P94	52,8	43,5	1,9	1,6
P95	0,0	68,7	22,4	8,9
P96	38,6	51,9	5,6	3,4
P97	21,9	47,3	13,9	2,9
P98	0,0	70,0	23,9	6,1
P99	0,0	46,1	46,9	7,0
P100	0,0	86,6	11,2	2,2
P101	0,0	1,3	60,7	38,0
P102	0,0	0,8	77,8	21,4
P103	0,0	28,3	57,8	13,9
P104	51,1	28,5	14,9	5,6
P105	7,9	83,2	7,0	1,9
P106	0,0	65,7	27,2	7,1
P107	0,0	3,2	68,0	28,8
P108	0,0	70,8	24,7	4,5
P109	0,0	76,3	19,9	3,8
P110	0,0	68,9	22,7	8,4
P111	0,0	41,9	47,0	11,1
P112	5,8	90,1	0,0	4,1

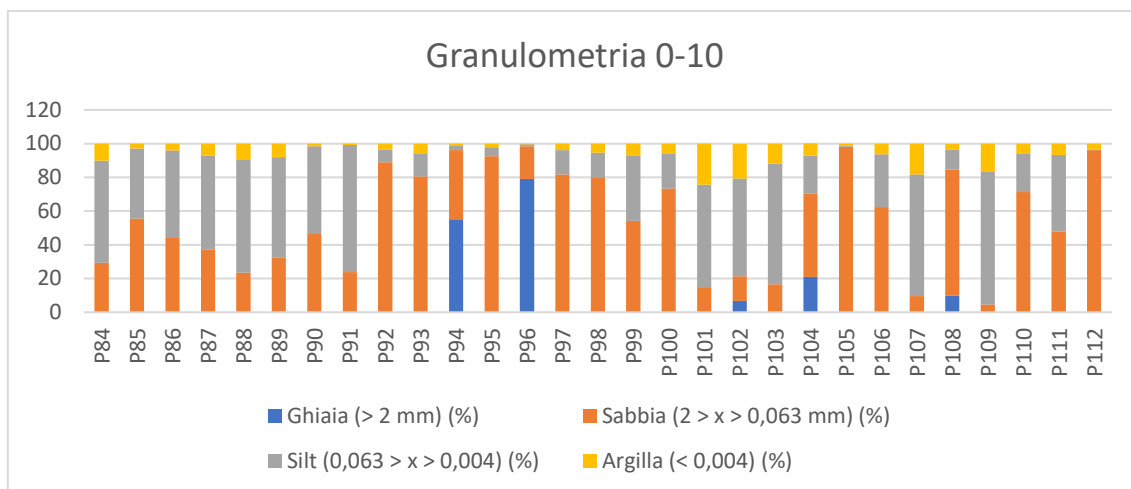


Figure 26 Granulometria superficiale

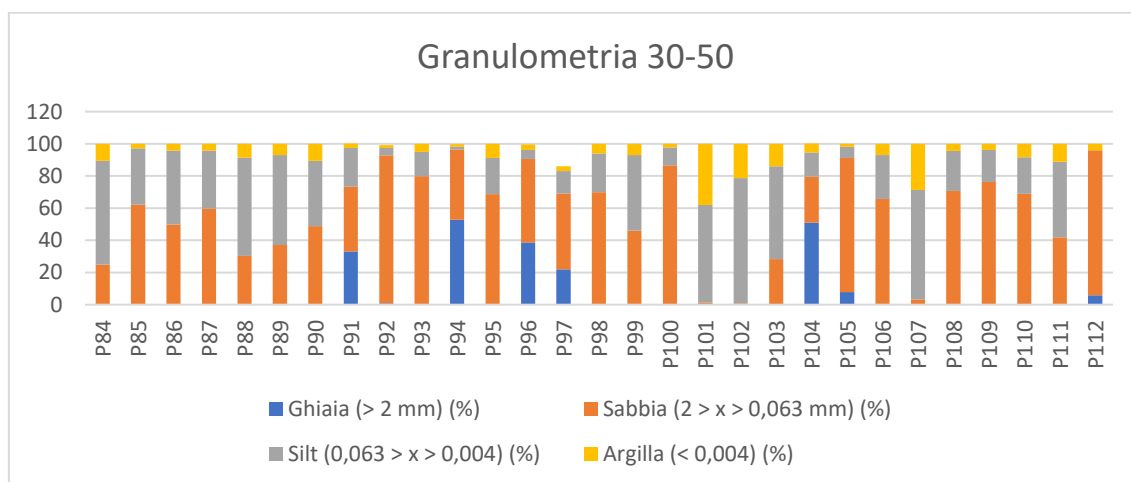


Figure 27 Granulometria profonda

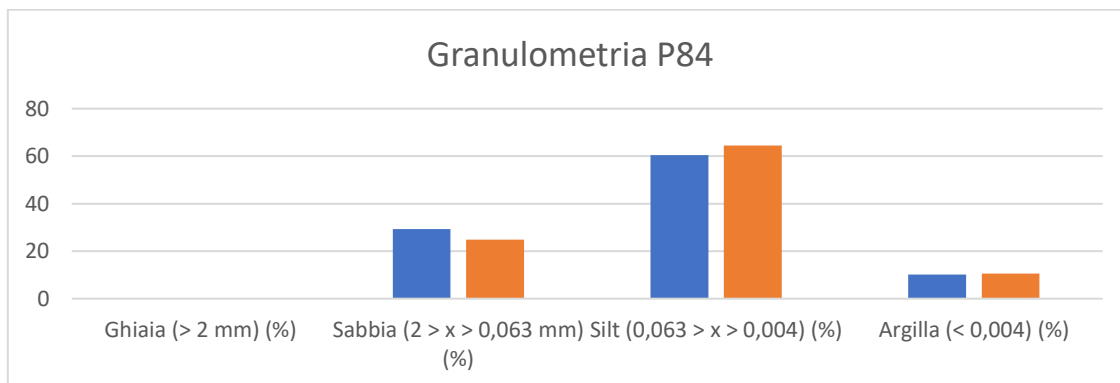


Figure 28 Granulometria campione P84

Tabella 4 Caratterizzazione chimica campione superficiale

Campioni 10-20	Arsenico (As) (mg/Kg s.s.)	Cadmio (Cd) (mg/Kg s.s.)	Cromo (Cr) (mg/Kg s.s.)	Nichel (Ni) (mg/Kg s.s.)	Rame (Cu) (mg/Kg s.s.)	Piombo (Pb) (mg/Kg s.s.)	Stagno (Sn) (mg/Kg s.s.)	Zinco (Zn) (mg/Kg s.s.)	Vanadio (V) (mg/Kg s.s.)
P84	16,9	0,05	32,4	24,4	1,0	4,6	0,5	45,7	43,4
P85	29,5	0,05	38,3	36,1	23,5	27,5	0,5	107,2	49,5
P86	35,3	0,05	46,5	34,6	37,6	45,5	26,7	163,7	50,7
P87	41,5	2,64	80,1	23,3	30,6	1062,0	102,4	2064,0	75,6
P88	181,9	0,05	39,4	31,6	47,0	241,8	30,6	433,2	26,8
P89	39,3	0,05	45,6	30,7	3,3	7,5	1,1	62,0	45,1
P90	37,2	0,05	35,1	29,3	5,4	7,0	0,6	58,1	43,4
P91	32,0	0,06	31,4	42,6	22,5	27,1	0,8	85,7	28,8
P92	50,5	0,44	35,5	23,2	22,2	174	13,2	549,3	43,2
P93	25,1	0,05	42,5	38,3	20,4	28,1	0,6	87,9	54,8
P94	19,1	0,05	32,8	26,0	3,6	6,7	27,7	60,3	41,2
P95	44,3	0,05	54,7	42,8	44,3	115,9	27,3	457,1	37,1
P96	19,5	0,05	20,8	20,8	1,0	7,3	4,5	33,9	11,1
P97	75,1	2,96	101,3	57,2	89,6	639,3	746	2305	59,4
P98	97,0	10,15	169,5	16,6	91,3	1351	3958	5397	34,9
P99	76,3	10,64	115,4	21,6	78,1	1283	3463	4806	38,5
P100	73,2	4,43	148,4	48,1	148,4	1054	854,8	3954	53,9
P101	64,5	2,22	91,3	47,3	94	478,7	335,2	21172,2	52,7
P102	50,5	3,15	132,4	50,1	84,4	641,5	493,3	3973,8	53,5
P103	72,7	14,06	114,5	25,9	70,9	1238	3346	4680	34,9
P104	62,0	2,65	106,7	59,3	118,3	527,2	403,1	2430	55,8
P105	38,1	0,05	55,6	32,4	17,7	58,3	7,1	162	50,5
P106	38,0	0,05	55,4	34,1	4,7	6,5	1,5	71,8	52,8
P107	54,6	0,05	59,3	48,3	6,9	42,6	4,6	151	50,4

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

P108	38,0	0,09	46,7	28,1	25,9	63,7	9,3	170,8	44,5
P109	46,8	0,05	43,4	31,6	149,9	38,6	9,5	149,6	50,8
P110	37,0	0,42	49,4	26,6	27,7	135,9	19,6	605,4	46,2
P111	26,0	0,05	48,5	31,5	5,4	11,3	6,9	104,5	55,2
P112	44,5	3,18	129,2	15,6	126,6	1766	164,8	4191	88,1

Tabella 5 Caratterizzazione chimica campioni profondi

Campioni 30-50	Arsenico (As) (mg/Kg s.s.)	Cadmio (Cd) (mg/Kg s.s.)	Cromo (Cr) (mg/Kg s.s.)	Nichel (Ni) (mg/Kg s.s.)	Rame (Cu) (mg/Kg s.s.)	Piombo (Pb) (mg/Kg s.s.)	Stagno (Sn) (mg/Kg s.s.)	Zinco (Zn) (mg/Kg s.s.)	Vanadio (V) (mg/Kg s.s.)
P84	16,3	0,05	35,1	24,3	1,0	3,2	0,5	51,7	42,2
P85	32,5	0,05	83,9	84,9	23,8	27	1,96	107,6	54,9
P86	20,1	0,05	39,2	36,8	18,8	26,7	16,87	81,7	43,9
P87	30,7	0,27	47	35,6	25,1	151,8	36,2	426,7	59,6
P88	194,4	0,63	45,4	37	53,8	268,8	41,32	651,5	33,8
P89	37,6	0,05	47,7	33,8	1,1	4,6	0,5	37,5	47,1
P90	40,3	0,05	68	47,2	5,9	7,8	1,79	60,8	58,8
P91	34,9	0,08	33,7	49,3	29,4	31,3	0,81	101,3	33,3
P92	23,6	0,05	40,8	29,7	4,9	28,5	1,77	154,4	48,6
P93	20,1	0,05	32,2	27,7	5,4	9,5	57,45	61,7	37
P94	19,3	0,05	32,5	26,3	3,8	6,2	15,02	59,7	40,1
P95	70	0,05	61,8	43,6	46,6	147	33,68	465,8	40,2
P96	21,1	0,08	26,3	23,5	3,5	10,2	0,5	55	11,9
P97	74,4	3,35	103,7	56,6	85,9	582,6	237	2317	52,8
P98	70,8	9,23	133,5	13,5	69,9	1243	3878	4737	29,3
P99	46,4	0,16	44,8	49,9	25,1	19,6	4,69	81,2	69,6
P100	142,4	7,16	167,2	24,7	151,3	2735,6	1394	2225	38
P101	85	3,64	118,9	56,2	104,4	734,1	481,1	29686,4	58,3

P102	57,1	4,67	201	51,2	100,8	1067	568,7	5229,5	54,9
P103	43,9	0,1	45,7	45,8	20,9	16,6	4,27	78,1	67
P104	87	10,23	548,5	42,4	144,3	2500	1630	3758	50,4
P105	37	0,05	59,5	33,8	7,4	51,2	4,78	113,6	43,6
P106	33,5	0,05	38,7	28,1	3	4,8	1,06	45,1	47,1
P107	54	0,05	96,9	109,3	1	6,3	0,74	40,9	43,5
P108	30,7	0,29	48,4	31,7	11,9	197,3	15,04	472	55,4
P109	28,7	0,05	116,1	155	1	7,5	0,56	60,9	52
P110	44,6	0,87	41,5	22,5	45,6	434,1	27,88	869	57,1
P111	47,2	0,06	69,3	42,5	13,9	54,9	8,7	155,1	64,9
P112	43,1	2,44	98,5	15,1	86,2	1906	115,4	4478	95

5.4 Setup esperimento

Il test elettrocinetico in laboratorio è stato svolto in una cella rettangolare in plexiglass con dimensioni 50 cm x 7 cm x 9 cm, capace di contenere circa 3,5 kg di matrice. La cella è suddivisa in tre sezioni: la camera centrale, lunga 30 cm, e due camere laterali, lunghe 10 cm (Fig. 29).

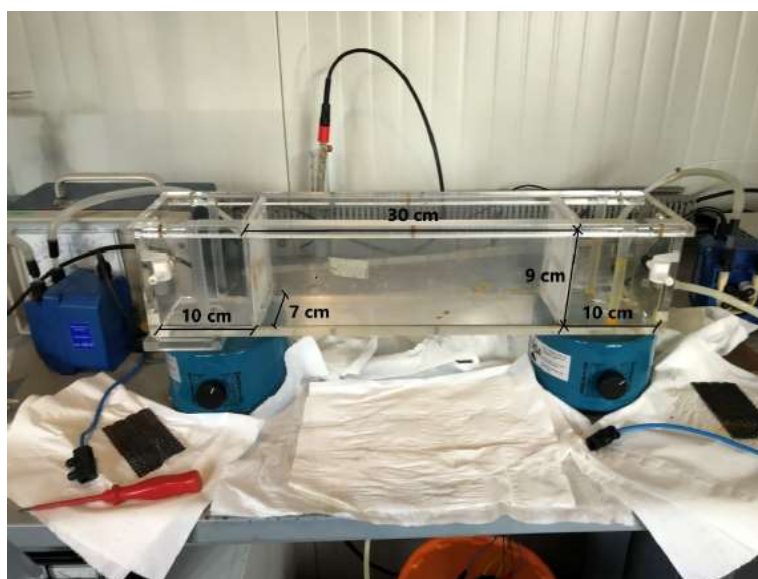


Figure 29 Dimensioni cella elettrocinetica in scala di laboratorio

All'interno della camera centrale è posta la matrice da trattare (Fig. 30), mentre all'interno delle due camere laterali sono posti gli elettrodi in titanio nobilitato (Fig. 31) e le soluzioni elettrolitiche. Le camere esterne sono separate dalla camera centrale mediante setti porosi.



Figure 30 Composizione cella elettrocinetica



Figure 31 Elettrodo in titanio

Per creare un campo elettrico tale da permettere la separazione elettrocinetica, agli elettrodi è stata applicata un'intensità di corrente costante di 0,5 A, con una tensione variabile nel tempo e quindi una densità di corrente pari a 80 A/m^2 (per i dettagli, si rimanda al capitolo “*Decontaminazione elettrocinetica*”). È stata applicata una densità di corrente costante in quanto un impianto a scala reale sfrutta una densità di corrente specifica $\approx 5 \text{ A/m}^2$, non superiore per motivi economici e di sicurezza (Iannelli et al., 2015).

Le celle elettrolitiche vengono inizialmente riempite con acqua deionizzata, con portata costante (4 litri/ora) al fine di compensare le perdite dovute ad elettrolisi ed evaporazione, la quale, a seguito del processo elettrolitico, si arricchirà naturalmente di ioni H_3O^+ . Come detto nel capitolo precedente, per garantire un pH stabile della soluzione catodica è necessario aggiungere in continuo una soluzione di acido nitrico 3,7 M in modo da controllare il pH ad un valore di 3 ($\pm 0,1$). La scelta di HNO_3 come agente condizionante è dovuta al fatto che è l'agente permettente una migliore riduzione del pH (3,5 vicino all'anodo, 6-6,5 nelle sezioni centrali), dimostrando così che, per il sedimento in questione, la riduzione del pH era il parametro chiave per la rimozione di tutti i metalli eccetto il Cr (Iannelli et al., 2015). Kim et al. (2011) hanno anche raggiunto il più alto effetto di riduzione del pH con HNO_3 ma, a differenza dei risultati ottenuti da Masi et al. (2015), hanno ottenuto una migliore rimozione con HCl nonostante il più alto pH raggiunto. I risultati di questo studio mostrano che, nonostante l'alto pH iniziale (8,05) e l'ANC, la migliore strategia di rimozione è stata l'uso di acidi forti, e nello specifico HNO_3 , possibilmente in relazione al basso contenuto organico. Il dosaggio del pH è automatizzato, in quanto in assenza di interventi esterni al catolita si avrebbero condizioni di netta alcalinità.

Un elettrodo a vetro permette la misura in continuo del pH nella cella catodica, registrata tramite software apposito all'interno del computer (Fig. 33), il quale in seguito a variazioni oltre il range prestabilito regola una pompa peristaltica collegata alla bottiglia di acido che permette un rapido e preciso controllo del pH nel tempo. Per ottenere una corretta omogeneità della soluzione elettrolitica, sono applicati due agitatori magnetici sul fondo delle celle.

Tabella 6 Strumentazione utilizzata durante l'esperimento

Strumento		Marca	Modello	Caratteristiche		
Pompa peristaltica		General Valve Corporation	Part. n° 18-75-901 VAC-20PSI0 N° di serie 1701	Tensione di lavoro:	12VDC	
pH-metro		Delta Acque	Università di Pisa n° 662			
Alimentatore stabilizzato			EA-PS 2084-03 B, Università di Pisa, DESTEC N° inv. 6369-0			
Computer			Unipi, DESTEC, N° inv. 301-2			
Digital Converter (DAC)	Analog	Digital Instruments	IN-USB-6008	8 inputs 12 bit, 10 KS/s Multifunction I/O		

Di seguito è riportato lo schema di setup di laboratorio per i test elettrocinetici.

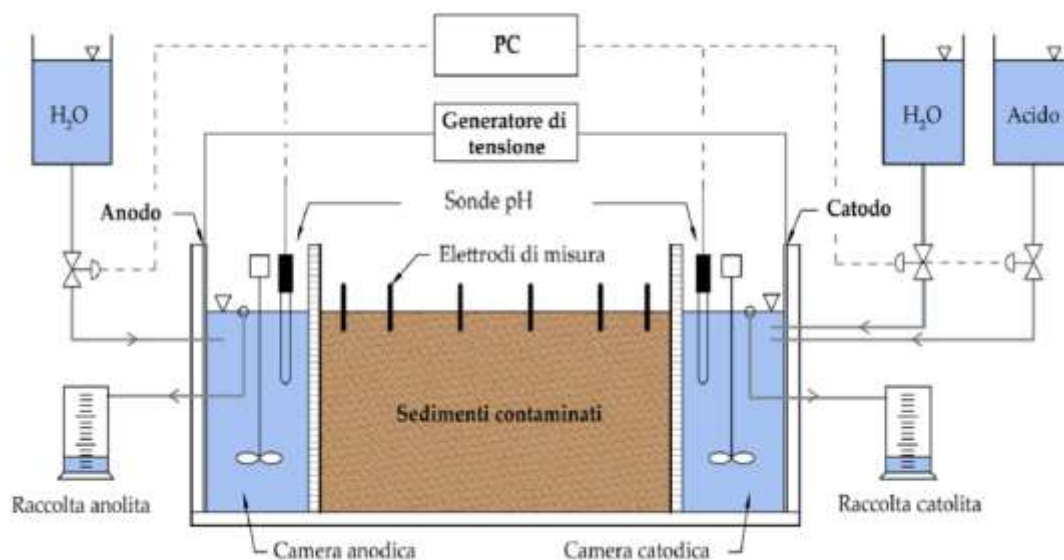


Figure 32 Diagramma schematico del setup di laboratorio per test di decontaminazione elettrocinetica



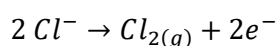
Figure 33 Interfaccia del software dedicato al controllo del pH

Per il corretto svolgimento del test elettrocinetico è necessaria l'omogeneizzazione della matrice prelevata, per poi posarla all'interno della cella centrale. Affinché vengano eliminati i vuoti all'interno della matrice, questa è stata sottoposta ad una pressione di circa 40 g/cm^3 per almeno 3 giorni (Fig. 34).



Figure 34 Peso applicato al sedimento

Ad inizio esperimento vengono riempite le celle laterali con acqua deionizzata, successivamente viene effettuato un controllo del pH in modo da poter tarare il pH-metro presente all'interno della cella catodica. Una volta tarato, tramite un alimentatore stabilizzato, agli elettrodi è applicata un'intensità di corrente di 0,5 A, ottenendo una differenza di potenziale iniziale di 22,90 V. La concentrazione di cloruri presenti all'interno della matrice è molto elevata, a causa del contenuto di sale presente nell'acqua marina; l'applicazione del campo elettrico al sedimento porta gli ioni cloruro (Cl^-) presenti all'interno del sedimento a trasformarsi in gas, secondo la seguente reazione:



Motivo per cui il laboratorio è sempre rimasto ben aerato tramite un sistema di ricircolo dell'aria.

L'apparecchiatura descritta è stata utilizzata per tre esperimenti:

- Esperimento n°1 – riguardante i sedimenti provenienti dall'Area Darsena Lucchini del Porto di Piombino, iniziato in data 11 febbraio 2019 e con durata di 30 giorni (RIPORTATI IN APPENDICE);
- Esperimento n° 2 – riguardante i sedimenti provenienti dall'Area Vasca Piccola del Porto di Piombino, iniziato in data 19 marzo 2019 e con durata di 30 giorni (RIPORTATI IN APPENDICE);
- Esperimento n°3 (i cui risultati sono descritti e discussi nell'ambito di questa tesi) – riguardante i sedimenti provenienti dall'Area Darsena Pescherecci del Porto di Piombino, iniziato in data 14 maggio 2019 e con durata di 53 giorni (DESCRITTO DI SEGUITO).

Durante lo sviluppo del test, oltre al pH, sono stati misurati altri parametri, ovvero: tensione applicata agli elettrodi, volume di liquido attraversante le due celle (EOF – ElectrOsmotic Flow) e volume di acido consumato per mantenere il pH della cella catodica al valore prestabilito.

Tabella 7 Parametri adottati per l'esperimento

Provenienza Matrice	Data inizio	Durata	Peso iniziale matrice	Corrente applicata	Densità corrente	di	Anolita	Catolita	Volume HNO ₃
Darsena Pescherecci	14/05/2019	53 giorni	3,5 kg	0,5 A	80 A/m ²		H ₂ O	H ₂ O HNO ₃	+ ≈ 5,5 L

5.5 Caratterizzazione chimica

I campioni a fine trattamento sono stati spediti a laboratorio esterno, al fine di eseguire la caratterizzazione chimica della matrice. Per i metalli pesanti (mercurio escluso), target di questo esperimento, è stato utilizzato il metodo di analisi "EPA 3050B 1996 + EPA 6010D 2014", di seguito è riportata la descrizione dei due metodi fornita dall'EPA.

Il primo è un metodo di digestione acida di sedimenti, fanghi e suoli, scritto in modo da fornire due procedure di digestione separate, una per la preparazione di sedimenti, fanghi e campioni di terreno per l'analisi mediante spettrometria ad assorbimento atomico a fiamma (FLAA) o spettrometria ad emissione atomica a plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES) e una per la preparazione di sedimenti, fanghi e campioni di terreno per l'analisi di campioni mediante spettrometria ad assorbimento atomico a fornetto di grafite (GFAA) o spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS). Gli estratti di queste due procedure non sono intercambiabili e devono essere utilizzati solo con le determinazioni analitiche descritte in questa sezione. I campioni preparati con questo metodo possono essere analizzati con ICP-AES o GFAA per tutti i metalli elencati, purché i limiti di rilevazione siano adeguati all'uso finale richiesto dei dati. Questo metodo non è una tecnica di digestione totale per la maggior parte dei campioni. Si tratta di una digestione acida molto forte che porta alla dissoluzione di quasi tutti gli elementi che potrebbero diventare "disponibili per l'ambiente". A causa della loro struttura, gli elementi legati in strutture di silicato non sono normalmente dissolti da questa procedura, in quanto non sono solitamente mobili nell'ambiente. Per la digestione dei campioni, un campione rappresentativo di 1-2 grammi (peso umido) o 1 grammo (peso secco) viene digerito con ripetute aggiunte di acido nitrico (HNO₃) e perossido di idrogeno (H₂O₂). Per l'analisi GFAA o ICP-MS, il digestato risultante viene ridotto in volume durante il riscaldamento e poi diluito fino ad un volume finale di 100 mL.

Per le analisi ICP-AES o FLAA, l'acido cloridrico (HCl) viene aggiunto al digestato iniziale e il campione viene reflussato. In una fase opzionale per aumentare la solubilità di alcuni metalli, questo digestato viene filtrato e la carta da filtro e i residui vengono risciacquati, prima con HCl caldo e poi con acqua calda reagente. La carta da filtro ed i residui vengono reimmessi nel pallone di digestione, con HCl supplementare, e poi nuovamente filtrati. Il digestato viene poi diluito fino ad un volume finale di 100 mL. Se necessario, viene essiccata un'aliquota di campione separata per la determinazione della percentuale di solidi totali.

Il secondo è una tecnica analitica chiamata spettrometria ad emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES), una tecnica spettrometrica utilizzata per determinare gli oligoelementi in soluzioni acquose. In ICP-AES, una soluzione campione viene aspirata (cioè nebulizzata)

continuamente in una scarica di plasma ad argon accoppiato induttivamente, dove gli analiti di interesse sono convertiti in atomi o ioni di stato eccitato, in fase gassosa. Quando gli atomi o ioni allo stato eccitato ritornano allo stato di terra, emettono energia sotto forma di luce a lunghezze d'onda caratteristiche di ogni specifico elemento. L'intensità dell'energia emessa alla lunghezza d'onda scelta è proporzionale alla quantità (concentrazione) di quell'elemento nel campione analizzato. Pertanto, determinando quali lunghezze d'onda vengono emesse da un campione e le rispettive intensità, è possibile quantificare la composizione elementare del campione dato rispetto ad uno standard di riferimento. Per risultati accurati, l'analisi diretta ICP-AES dovrebbe essere condotta solo su matrici acquose relativamente pulite (ad esempio, campioni di acqua freatica pre-filtrata). Altri campioni acquosi e/o solidi più complessi necessitano di una digestione acida prima dell'analisi; l'analista deve assicurarsi che sia scelto un metodo di digestione del campione appropriato per ciascun analita e per l'uso previsto dei dati.

5.6 Risultati e discussioni

5.6.1 Caratterizzazione chimica campione P84

Dal campione omogeneizzato sono state prelevate alcune aliquote, inviate all'azienda "Geochim s.a.s." al fine di effettuare la caratterizzazione chimica (Tab. 9) del campione utilizzato per il test.

Tabella 8 Caratterizzazione chimica P84 – input

Parametro	Metodo di analisi			Unità di misura	Misura	Incertezza (±)	LDQ
Umidità	UNI 9903/7 1992			% m/m	43,1	2,6	0,01
Antimonio	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	7,5	0,7	1
Arsenico	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	68,6	6,9	1
Berillio	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	0,74	0,09	0,5
Cadmio	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	4,4	0,7	0,5
Cobalto	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	N.R.	-	1
Cromo totale	EPA 3050B EPA 6010D 2019	1996	+	mg/kg s.s.	169	36	0,2
Mercurio	EPA 245-1 1994			mg/kg s.s.	N.R.	-	0,1
Nichel	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	91,7	10,8	1

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

Piombo	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	478	60	2
Rame	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	180	23	2
Selenio	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	N.R.	-	1
Stagno	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	230	23	1
Tallio	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	N.R.	-	2
Vanadio	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	50,7	6,2	2
Zinco	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.	2006	244	1
Benzo (a) antracene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	7,1	1,1	0,01
Benzo (a) pirene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	6	1,0	0,01
Benzo (b) fluorantene -s	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	9,1	1,5	0,01
Benzo (k) fluorantene -s	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	2,7	0,4	0,01
Benzo (g,h,i) perilene -s	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	3,4	0,5	0,01
Crisene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	0,05	0,01	0,01
Dibenzo (a,e) pirene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	0,02	0,00	0,01
Dibenzo (a,l) pirene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01
Dibenzo (a,i) pirene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	0,04	0,1	0,01
Dibenzo (a,h) pirene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01
Dibenzo (a,h) antracene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	0,9	0,1	0,01
Indeno(1,2,3)pirene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	1,4	0,2	0,01
Pirene	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.	11,8	1,9	0,01

PCB totali	EPA 3550C EPA 8100 1996	1996	+	mg/kg s.s.	0,84	0,15	0,001
Idrocarburi C < 12	ST manuale EPA 8260 C 2006		+	mg/kg s.s.	< 0,5	-	0,5
Idrocarburi C ≥ 12	ISO 16703 2004			mg/kg s.s.	3882	621	3
Sostanza organica totale (C x 1,724)	D.M. 185 13/09/1999			% m/m s.s.	8,6	1,4	0,15
Azoto disponibile	D.M. 185 13/09/1999 met XV			% m/m	0,012	0,001	0,0005
Fosforo disponibile	D.M. 185 13/09/1999 met VII			% m/m	0,0007	0,0001	0,0005
Carbonio organico	D.M. 185 13/09/1999 met XIV			% m/m	2,8	0,5	0,05
Acidi umici	IPLA-TO Met. A28 1984 Fertilizzanti/Compost/ Fanghi impianti depurazione/			% m/m	1,1	0,20	0,05
Acidi fulvici	IPLA-TO Met. A28 1984 Fertilizzanti/Compost/ Fanghi impianti depurazione/			% m/m	0,15	0,03	0,05

Questi dati sono poi stati confrontati con i dati ottenuti dalle analisi effettuate sul campione post trattamento, al fine di valutare la rimozione dei contaminanti presenti.

5.6.2 Confronto con le Concentrazioni Soglia di Contaminazione

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimica del sedimento sono stati prima di tutto confrontati con i limiti “Concentrazione Soglia di Contaminazione” presenti nelle Tabelle A e B, Allegato 5 parte V del d.lgs. 152/2006.

Tabella 9 Concentrazione dei contaminanti nella matrice pretrattamento, confrontata con le CSC

Parametro	Unità di misura	Misura	Incertezza ¹	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Antimonio	mg/kg s.s.	7,5	0,7	1	10	30
Arsenico	mg/kg s.s.	68,6	6,9	1	20	50
Berillio	mg/kg s.s.	0,74	0,09	0,5	2	10
Cadmio	mg/kg s.s.	4,4	0,7	0,5	2	15

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

Cobalto	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	20	250
Cromo totale	mg/kg s.s.	169	36	0,2	150	800
Mercurio	mg/kg s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nichel	mg/kg s.s.	91,7	10,8	1	120	500
Piombo	mg/kg s.s.	478	60	2	100	1000
Rame	mg/kg s.s.	180	23	2	120	600
Selenio	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	3	15
Stagno	mg/kg s.s.	230	23	1	1	350
Tallio	mg/kg s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadio	mg/kg s.s.	50,7	56,2	2	90	250
Zinco	mg/kg s.s.	2006	244	1	150	1500
Benzo (a) antracene	mg/kg s.s.	7,1	1,1	0,01	0,5	10
Benzo (a) pirene	mg/kg s.s.	6	1,0	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluorantene -s	mg/kg s.s.	9,1	1,5	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluorantene -s	mg/kg s.s.	2,7	0,4	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) perilene -s	mg/kg s.s.	3,4	0,5	0,01	0,1	10
Crisene	mg/kg s.s.	0,05	0,01	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg s.s.	0,02	0,00	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg s.s.	0,04	0,1	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg s.s.	0,9	0,1	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pirene	mg/kg s.s.	1,4	0,2	0,01	0,1	5
Pirene	mg/kg s.s.	11,8	1,9	0,01	5	50
PCB totali	mg/kg s.s.	0,84	0,15	0,001	0,06	5
Idrocarburi C < 12	mg/kg s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Idrocarburi C ≥ 12	mg/kg s.s.	3882	621	3	50	750
Sostanza organica totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	8,6	1,4	0,15	-	-

1) Se espressa, l'incertezza estesa è calcolata moltiplicando l'incertezza composta per il fattore di copertura $k = 2$ che per una distribuzione normale corrisponde ad un livello di fiducia del 95%, la stessa è utilizzata per individuare i limiti di confidenza inferiore e superiore.

2) D.lgs. 152/2006: concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare. Evidenziato in giallo se la concentrazione di contaminanti misurata è maggiore della soglia prevista dal decreto.

Un elevato numero di contaminanti impedisce, a causa della concentrazione oltre i limiti, l'utilizzo della matrice per "Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale", mentre per "Siti ad uso Commerciale e Industriale" i soli arsenico, zinco e idrocarburi C>12 ne impediscono l'utilizzo.

5.7 Test di laboratorio EKR

Durante l'avanzamento del test sono osservabili a occhio nudo i possibili fenomeni chimici che si instaurano in seguito delle condizioni create per ottenere la decontaminazione. Come possiamo vedere in fig. 35, si ha fin da subito un netto cambiamento di colore del sedimento, dovuto all'avanzamento del fronte acido all'interno del comparto centrale, il quale, assieme al campo elettrico indotto, provoca nette condizioni ossidanti per la materia organica (colore nero), che tende immediatamente a degradarsi con un conseguente colore più chiaro della matrice. Con l'avanzare del fronte acido si individua una grande zona rossa/arancione, segno di una grande quantità di ossidi di ferro (Fe^{3+}) presenti all'interno della matrice; man mano che l'esperimento prosegue il fronte acido avanzerà portando in soluzione gli ossidi, che verranno trasportati grazie all'elettromigrazione verso la cella catodica, andando ad accumularsi all'interno del contenitore del catolita. Verso metà esperimento la zona rossastra è completamente assente, questo dovuto al fatto che tutti gli ossidi di ferro sono stati eliminati; sono però individuabili zone più scure, dovute dalla presenza di idrossidi di ferro originati dai precedenti ossidi.

L'evoluzione della colorazione descritta è visibile nella figura sottostante, composizione di una serie di fotografie scattate durante lo svolgimento dell'esperimento.



Figure 35 Time lapse test di decontaminazione

In fig. 36 sono riportati invece gli andamenti della resistività della matrice e della tensione applicata durante lo svolgimento del trattamento elettrocinetico.

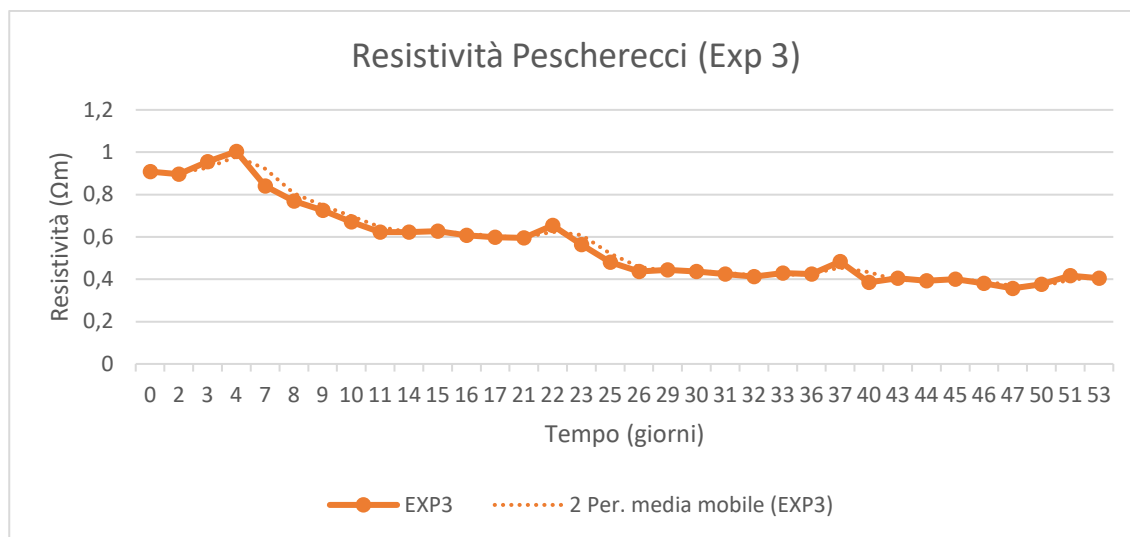


Figure 36 Andamento nel tempo della resistività della matrice

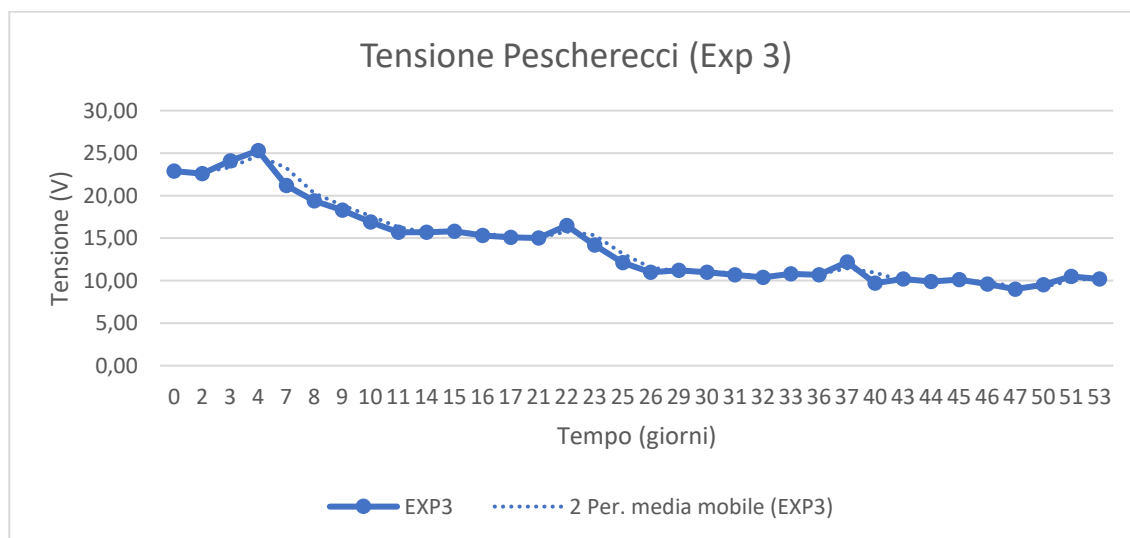


Figure 37 Andamento nel tempo della tensione applicata alla matrice

L'iniziale aumento della resistività e il conseguenziale aumento della tensione possono esser dovuti alla graduale rimozione dei cloruri presenti all'interno della matrice marina; confermato dall'elevato sviluppo di cloro gassoso nella cella anodica nel primo periodo di funzionamento dell'impianto, sostanzialmente concluso dopo circa 6-7 giorni. L'andamento della resistività è successivamente discendente, fino ad un valore pari a 0,4 Ωm al quale poi si assesta per gli ultimi 20-25 giorni, valore confermato anche negli esperimenti effettuati precedentemente. Tale variazione è imputabile principalmente a due fenomeni: compattazione e acidificazione della matrice. La prima riduce la superficie utile al passaggio degli ioni portatori di carica, facendo sì che la tensione aumenti e quindi

anche la resistività; la seconda invece incide direttamente sulla resistività, incrementando la concentrazione di ioni H_3O^+ all'anodo, i quali sono portatori di carica più efficienti.

Durante lo svolgimento del test è stato anche misurato il volume di soluzione elettrolitica immagazzinato all'interno dei due contenitori (Fig. 38), il quale ha permesso di stabilire l'andamento del flusso elettrosmotico (EOF) con costruzione della relativa curva (Fig. 39).

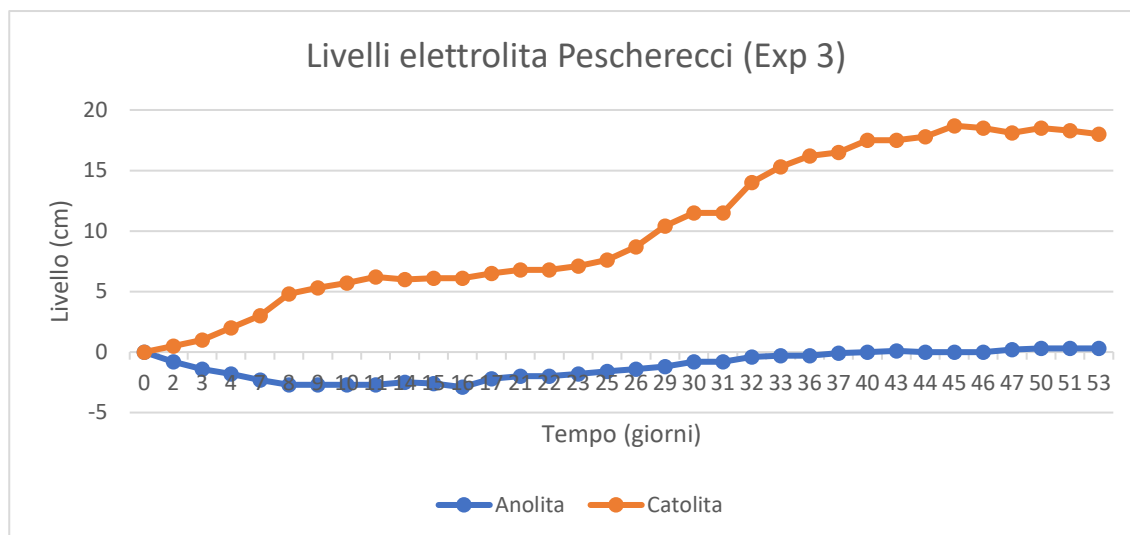


Figure 38 Variazione nel tempo dei livelli di catolita e anolita accumulato

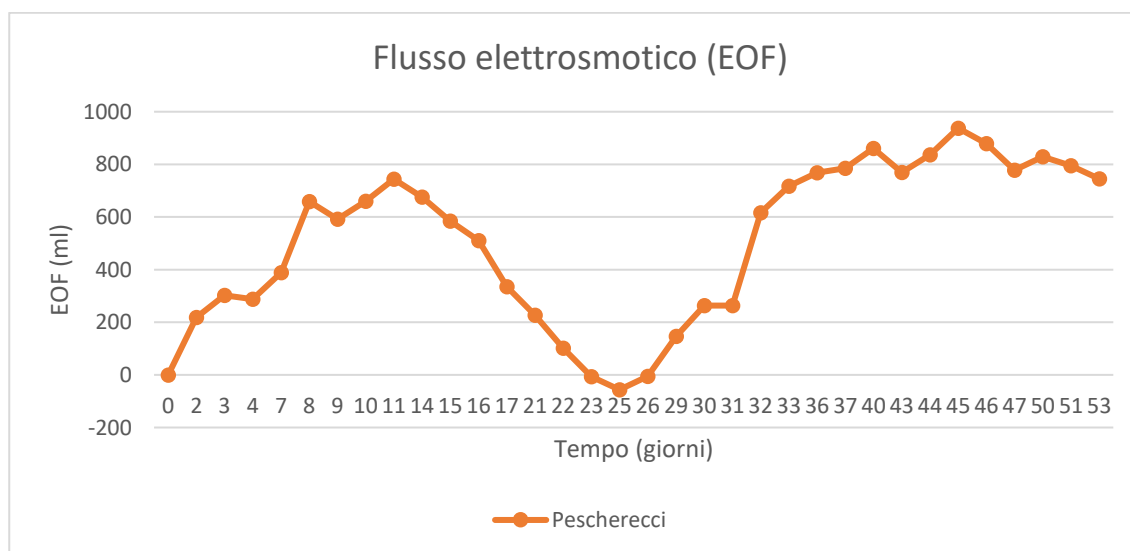


Figure 39 Andamento nel tempo del flusso elettrosmotico

Dal grafico dell'EOF si evidenzia un flusso altamente variabile. Nei primi giorni si assiste ad un incremento del flusso elettrosmotico, in accordo con l'aumento di resistività precedentemente constatato, il quale comporta un aumento della tensione applicata all'esperimento e, data la corrente costante, il flusso dipenderà esclusivamente da ΔV ; dopo circa 10 giorni si assiste ad un'inversione

di flusso osmotico a cui segue un'ulteriore inversione dopo circa 25 giorni, dove quest'ultima prosegue fino ad un punto di assestamento raggiunto verso il 35esimo giorno, rimasto pressoché costante fino alla fine del test.

Nella seguente figura è riportato il consumo di acido nel tempo.

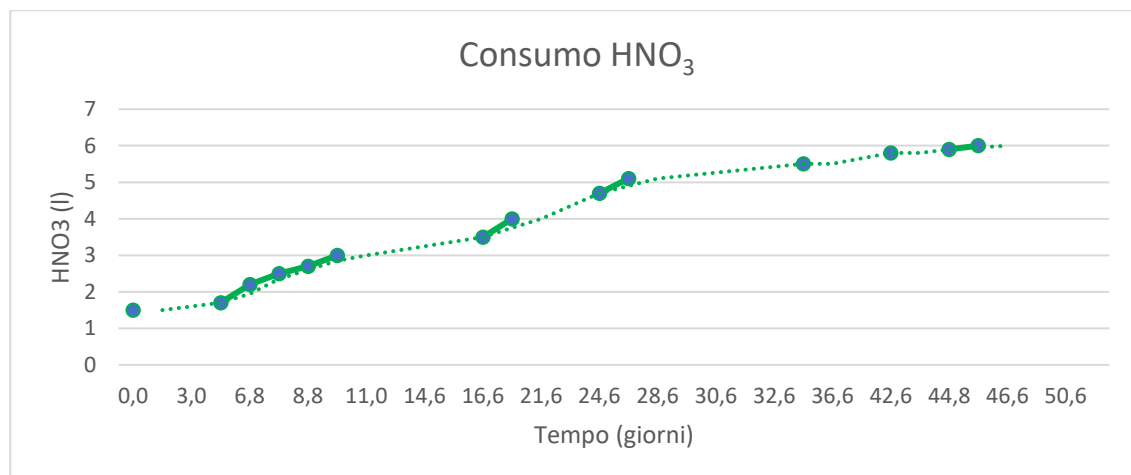


Figure 40 Consumo di acido nitrico durante lo svolgimento dell'esperimento

5.7.1 Rimozioni contaminanti

Al termine del trattamento elettrocinetico il sedimento è stato sezionato nella sua lunghezza in 5 parti quanto più possibili uguali in volume. Esse sono state inserite all'interno di vasetti per campionamento, i quali sono stati poi sigillati ed inviati al laboratorio esterno per effettuare la caratterizzazione chimica. La prima operazione effettuata dal laboratorio è la determinazione del contenuto d'acqua per la perdita di peso ottenuto a seguito del riscaldamento in forno a 105°C per 8 ore, i cui risultati sono riportati di seguito (Fig. 41).

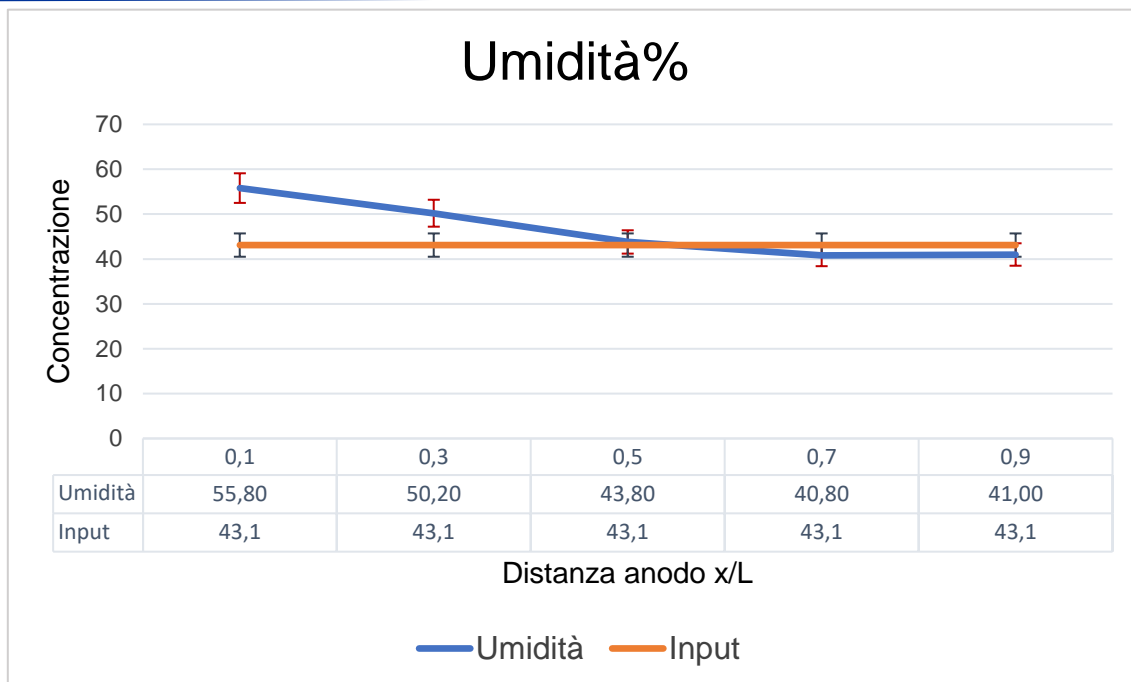


Figure 41 Contenuto d'acqua presente nelle 5 sezioni analizzate, confrontato con l'umidità presente nella matrice prima del trattamento

I risultati delle analisi effettuate dal laboratorio sono stati confrontati con i valori delle CSC previsti dalla normativa e riportati nelle tabelle di seguito (con i limiti superati in giallo).

Tabella 10 Concentrazione dei contaminanti nella sezione 1 confrontata con le CSC

Parametro	Unità di misura	Misura	Incertezza	LDQ	CSC Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Umidità	% m/m	55,8	3,3	0,01	-	-
Antimonio	mg/kg s.s.	3,4	0,3	1	10	30
Arsenico	mg/kg s.s.	53,8	5,4	1	20	50
Berillio	mg/kg s.s.	0,35	0,04	0,5	2	10
Cadmio	mg/kg s.s.	1,4	0,2	0,5	2	15
Cobalto	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	20	250
Cromo totale	mg/kg s.s.	66	8	0,2	150	800
Mercurio	mg/kg s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nichel	mg/kg s.s.	19,9	2,3	1	120	500
Piombo	mg/kg s.s.	177	22	2	100	1000
Rame	mg/kg s.s.	44,4	5,8	2	120	600
Selenio	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	3	15
Stagno	mg/kg s.s.	282	28	1	1	350
Tallio	mg/kg s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadio	mg/kg s.s.	31,3	3,8	2	90	250
Zinco	mg/kg s.s.	393	48	1	150	1500
Benzo (a) antracene	mg/kg s.s.	1,42	0,23	0,01	0,5	10
Benzo (a) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluorantene -s	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluorantene -s	mg/kg s.s.	2,9	0,5	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) perilene -s	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisene	mg/kg s.s.	1,42	0,23	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pirene	mg/kg s.s.	0,029	0,005	0,01	5	50
PCB totali	mg/kg s.s.	0,21	0,03	0,001	0,06	5
Idrocarburi C < 12	mg/kg s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Idrocarburi C ≥ 12	mg/kg s.s.	633	101	3	50	750
Sostanza organica totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	3,8	0,6	0,15	-	-
Acidi umici	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acidi fulvici	% m/m	0,44	0,08	0,05	-	-

Tabella 11 Concentrazione dei contaminanti nella sezione 2 confrontata con le CSC

Parametro	Unità di misura	Misura	Incertezza	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Umidità	% m/m	50,2	3,0	0,01	-	-
Antimonio	mg/kg s.s.	3,4	0,3	1	10	30
Arsenico	mg/kg s.s.	63,5	6,4	1	20	50
Berillio	mg/kg s.s.	0,47	0,06	0,5	2	10
Cadmio	mg/kg s.s.	1,8	0,3	0,5	2	15
Cobalto	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	20	250
Cromo totale	mg/kg s.s.	88	10	0,2	150	800
Mercurio	mg/kg s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nichel	mg/kg s.s.	29,4	3,5	1	120	500
Piombo	mg/kg s.s.	210	27	2	100	1000
Rame	mg/kg s.s.	65	8,5	2	120	600
Selenio	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	3	15
Stagno	mg/kg s.s.	324	32	1	1	350
Tallio	mg/kg s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadio	mg/kg s.s.	44,7	5,4	2	90	250
Zinco	mg/kg s.s.	696	85	1	150	1500
Benzo (a) antracene	mg/kg s.s.	0,56	0,09	0,01	0,5	10
Benzo (a) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluorantene -s	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluorantene -s	mg/kg s.s.	1,2	0,2	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) perilene -s	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisene	mg/kg s.s.	0,56	0,09	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	5	50
PCB totali	mg/kg s.s.	< 0,001	-	0,001	0,06	5
Idrocarburi C < 12	mg/kg s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Idrocarburi C ≥ 12	mg/kg s.s.	552	88	3	50	750
Sostanza organica totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	4,3	0,7	0,15	-	-
Acidi umici	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acidi fulvici	% m/m	0,36	0,06	0,05	-	-

Tabella 12 Concentrazione dei contaminanti nella sezione 3 confrontata con le CSC

Parametro	Unità di misura	Misura	Incertezza	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Umidità	% m/m	43,8	2,6	0,01	-	-
Antimonio	mg/kg s.s.	6,8	0,7	1	10	30
Arsenico	mg/kg s.s.	75,6	7,6	1	20	50
Berillio	mg/kg s.s.	0,73	0,09	0,5	2	10
Cadmio	mg/kg s.s.	2,9	0,4	0,5	2	15
Cobalto	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	20	250
Cromo totale	mg/kg s.s.	155	18	0,2	150	800
Mercurio	mg/kg s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nichel	mg/kg s.s.	53	6,2	1	120	500
Piombo	mg/kg s.s.	346	44	2	100	1000
Rame	mg/kg s.s.	103,7	13,5	2	120	600
Selenio	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	3	15
Stagno	mg/kg s.s.	298	30	1	1	350
Tallio	mg/kg s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadio	mg/kg s.s.	65,4	7,9	2	90	250
Zinco	mg/kg s.s.	1813	221	1	150	1500
Benzo (a) antracene	mg/kg s.s.	0,06	0,01	0,01	0,5	10
Benzo (a) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluorantene -s	mg/kg s.s.	0,79	0,13	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluorantene -s	mg/kg s.s.	1,9	0,3	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) perilene-s	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisene	mg/kg s.s.	0,06	0,01	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pirene	mg/kg s.s.	0,08	0,01	0,01	5	50
PCB totali	mg/kg s.s.	< 0,001	0,03	0,001	0,06	5
Idrocarburi C < 12	mg/kg s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Idrocarburi C ≥ 12	mg/kg s.s.	296	47	3	50	750
Sostanza organica totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	4,2	0,7	0,15	-	-
Acidi umici	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acidi fulvici	% m/m	0,27	0,05	0,05	-	-

Tabella 13 Concentrazione dei contaminanti nella sezione 4 confrontata con le CSC

Parametro	Unità di misura	Misura	Incertezza	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC Tab. B) ²
Umidità	% m/m	40,8	2,4	0,01	-	-
Antimonio	mg/kg s.s.	7,7	0,8	1	10	30
Arsenico	mg/kg s.s.	72,7	7,3	1	20	50
Berillio	mg/kg s.s.	0,93	0,11	0,5	2	10
Cadmio	mg/kg s.s.	3,9	0,6	0,5	2	15
Cobalto	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	20	250
Cromo totale	mg/kg s.s.	205	24	0,2	150	800
Mercurio	mg/kg s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nichel	mg/kg s.s.	59,5	7,0	1	120	500
Piombo	mg/kg s.s.	496	51	2	100	1000
Rame	mg/kg s.s.	151	10	2	120	600
Selenio	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	3	15
Stagno	mg/kg s.s.	237	24	1	1	350
Tallio	mg/kg s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadio	mg/kg s.s.	62,2	7,5	2	90	250
Zinco	mg/kg s.s.	2357	267	1	150	1500
Benzo (a) antracene	mg/kg s.s.	2	0,3	0,01	0,5	10
Benzo (a) pirene	mg/kg s.s.	0,025	0,004	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluorantene - s	mg/kg s.s.	1,1	0,2	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluorantene -s	mg/kg s.s.	2,9	0,5	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) perilene -s	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisene	mg/kg s.s.	2,1	0,3	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg s.s.	0,025	0,004	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg s.s.	0,032	0,005	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pirene	mg/kg s.s.	2,9	0,5	0,01	5	50
PCB totali	mg/kg s.s.	0,032	0,005	0,001	0,06	5
Idrocarburi C < 12	mg/kg s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Idrocarburi C ≥ 12	mg/kg s.s.	2090	334	3	50	750
Sostanza organica totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	5	0,8	0,15	-	-
Acidi umici	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acidi fulvici	% m/m	0,3	0,05	0,05	-	-

Tabella 14 Concentrazione dei contaminanti nella sezione 5 confrontata con le CSC

Parametro	Unità di misura	Misura	Incertezza	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Umidità	% m/m	41	2,5	0,01	-	-
Antimonio	mg/kg s.s.	7,2	0,7	1	10	30
Arsenico	mg/kg s.s.	67,9	6,8	1	20	50
Berillio	mg/kg s.s.	0,96	0,11	0,5	2	10
Cadmio	mg/kg s.s.	4	0,6	0,5	2	15
Cobalto	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	20	250
Cromo totale	mg/kg s.s.	158	19	0,2	150	800
Mercurio	mg/kg s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nichel	mg/kg s.s.	62,1	7,3	1	120	500
Piombo	mg/kg s.s.	444	56	2	100	1000
Rame	mg/kg s.s.	141	18	2	120	600
Selenio	mg/kg s.s.	N.R.	-	1	3	15
Stagno	mg/kg s.s.	232	23	1	1	350
Tallio	mg/kg s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadio	mg/kg s.s.	57,5	7,0	2	90	250
Zinco	mg/kg s.s.	2676	326	1	150	1500
Benzo (a) antracene	mg/kg s.s.	14,9	2,4	0,01	0,5	10
Benzo (a) pirene	mg/kg s.s.	0,33	0,05	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluorantene -s	mg/kg s.s.	5	0,8	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluorantene -s	mg/kg s.s.	22,3	3,6	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) perilene -s	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisene	mg/kg s.s.	15,1	2,4	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg s.s.	0,061	0,010	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg s.s.	0,041	0,007	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg s.s.	0,12	0,02	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pirene	mg/kg s.s.	24	3,8	0,01	5	50
PCB totali	mg/kg s.s.	0,065	0,010	0,001	0,06	5
Idrocarburi C < 12	mg/kg s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Idrocarburi C ≥ 12	mg/kg s.s.	2564	410	3	50	750
Sostanza organica totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	4,9	0,8	0,15	-	-
Acidi umici	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acidi fulvici	% m/m	0,33	0,06	0,05	-	-

I risultati della caratterizzazione chimica dei campioni mostrano una riduzione dei contaminanti in seguito al trattamento, i quali però risultano ancora inadatti agli utilizzi per cui è necessario rispettare le CSC, soprattutto i sedimenti all'interno delle sezioni 4 e 5. Per la sezione 1, un solo parametro (As) risulta oltre i valori previsti dalla Tabella B, il cui scarto è però tale da rientrare all'interno dell'incertezza. È ipotizzabile che un trattamento con durata maggiore o intensità maggiore permetta un'efficienza di rimozione migliore o pari a quella ottenuta nella prima sezione anche per sezioni successive, rendendo il sedimento utilizzabile per siti ad uso commerciale e industriale. I risultati sono stati poi analizzati ed elaborati, al fine di ottenere i valori di rimozione percentuale per i vari contaminanti $\left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\right)$ e il rapporto C/C_0 per ogni sezione, dove: C rappresenta la concentrazione di output della sezione analizzata e C_0 è la concentrazione di input del campione pretrattamento.

Di seguito sono riportati i grafici relativi alle rimozioni percentuali degli inquinanti principali, sia inorganici che organici. Preliminarmente, è da notare l'alta deviazione standard di numerose misure effettuate, questo è dovuto a vari fattori entranti in gioco nel processo di bonifica, oltre a quelli normalmente presenti nel processo di analisi chimica.

5.7.2 Contaminanti inorganici

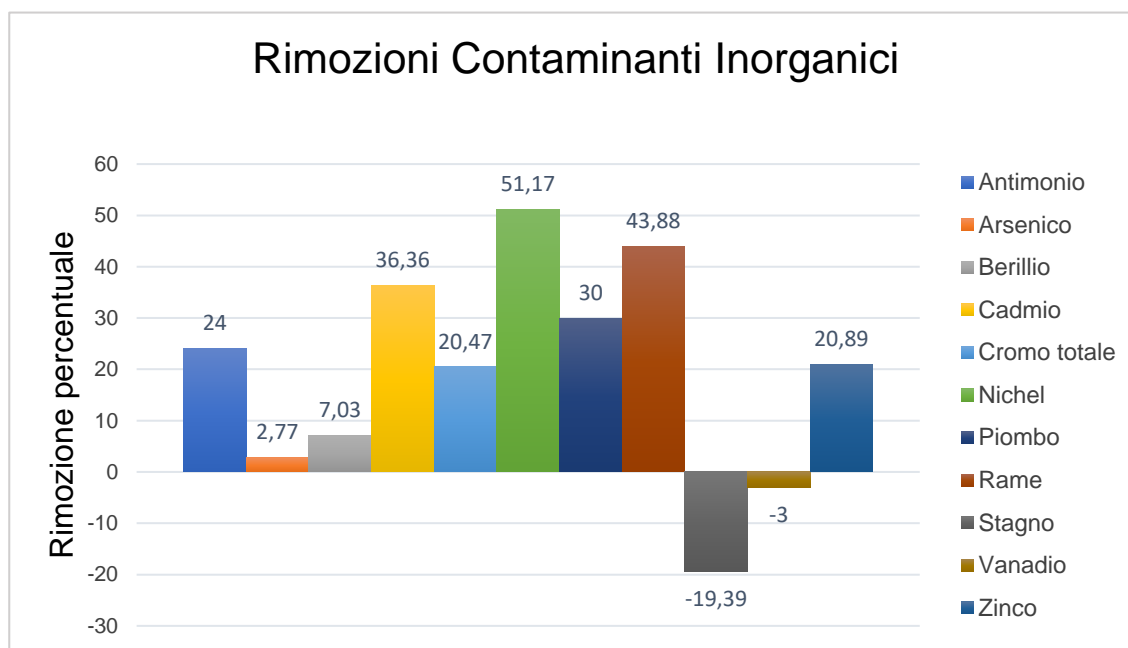


Figure 42 Rimozioni percentuali dei contaminanti inorganici

Premettendo che i valori iniziali sono incerti, a causa dell'elevata disomogeneità del sedimento, è osservabile dai risultati delle analisi che le concentrazioni di metalli pesanti presenti all'interno del sedimento risultano ridotte, tranne che per alcuni elementi come As, Sn e V; Cd, Ni e Cu presentano invece riduzioni percentuali molto elevate, segno di come il trattamento elettrocinetico abbia avuto effetto su determinati contaminanti.

Per comprendere al meglio l'andamento della rimozione dei contaminanti nella matrice lungo l'asse X, sono riportati i grafici del rapporto C/C_0 in funzione della distanza dall'anodo x/L . Di seguito è riportato il grafico riassuntivo per tutti i metalli pesanti (Fig. 43), i grafici C/C_0 e della concentrazione in funzione della distanza dall'anodo x/L di alcuni metalli pesanti a titolo di esempio (Figg. 44, 45, 46).

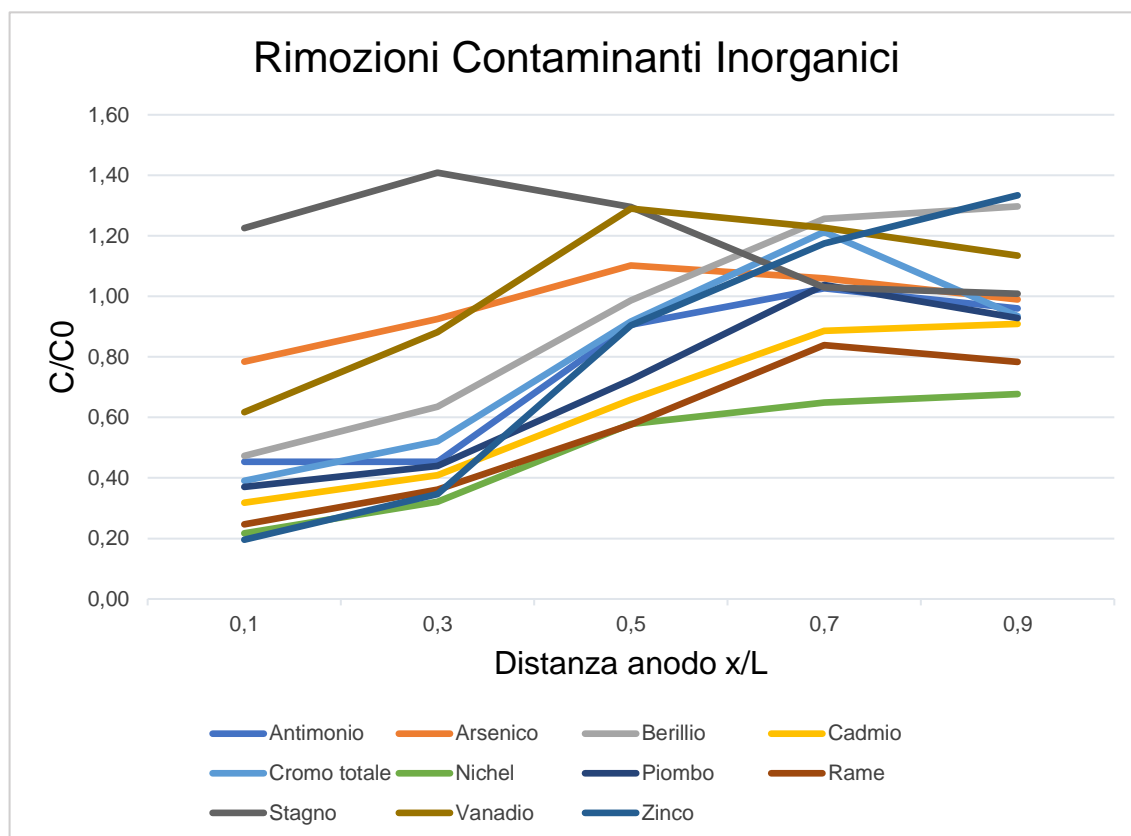


Figure 43 Efficienza di rimozione nelle cinque sezioni dei contaminanti inorganici

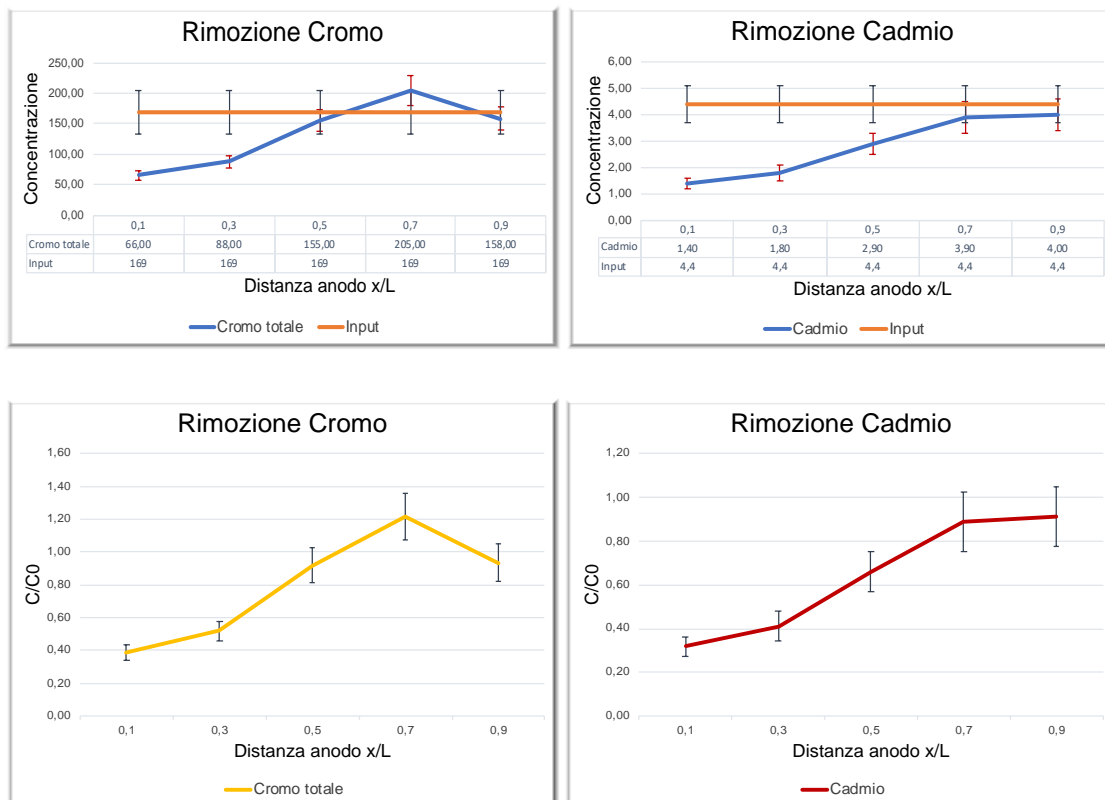


Figure 44 A) Rimozione del cromo nelle cinque sezioni, B) Rimozione del cadmio nelle cinque sezioni, C) Efficienza di rimozione del cromo nelle cinque sezioni, D) Efficienza di rimozione del cadmio nelle cinque sezioni

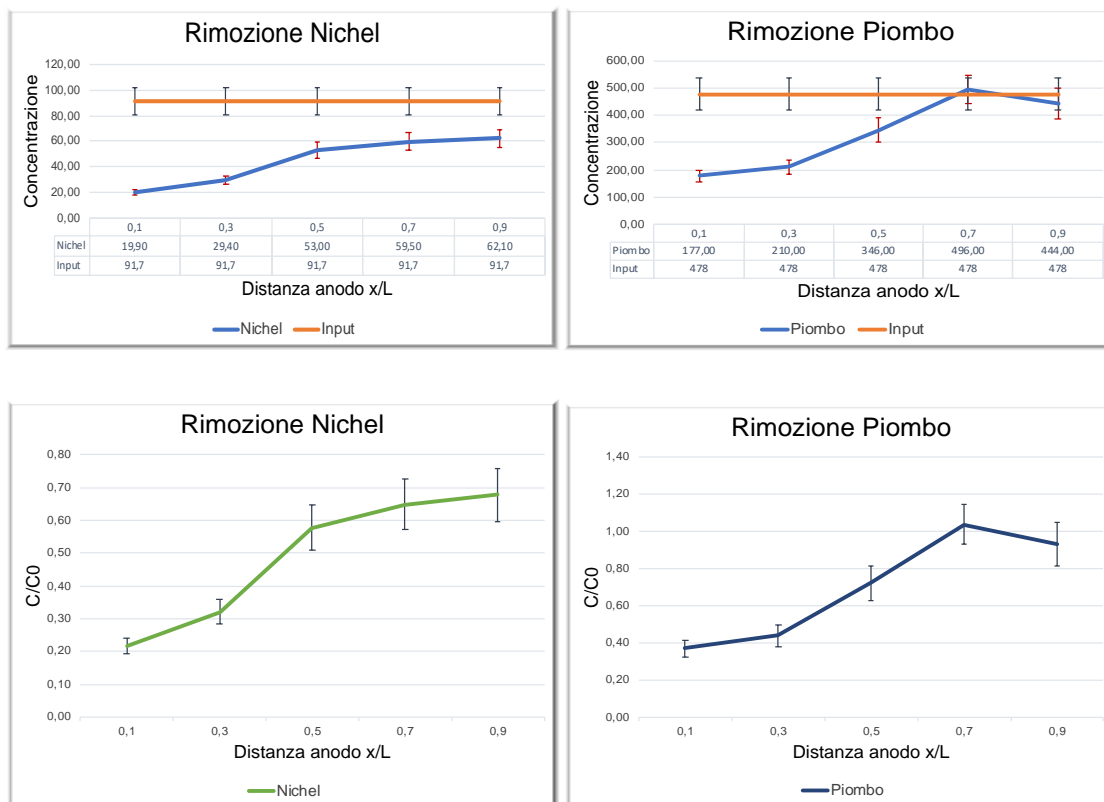


Figure 45 A) Rimozione del nichel nelle cinque sezioni, B) Rimozione del piombo nelle cinque sezioni, C) Efficienza di rimozione del nichel nelle cinque sezioni, D) Efficienza di rimozione del piombo nelle cinque sezioni

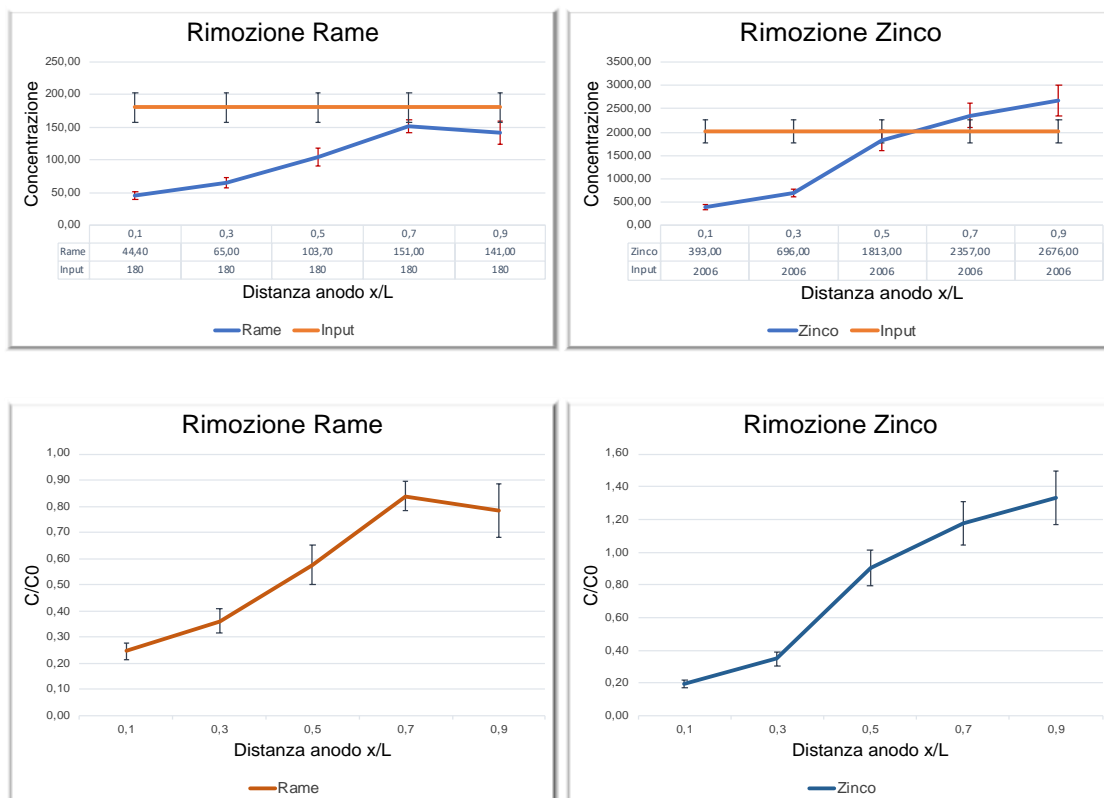


Figure 46 A) Rimozione del cromo nelle cinque sezioni, B) Rimozione del cadmio nelle cinque sezioni, C) Efficienza di rimozione del rame nelle cinque sezioni, D) Efficienza di rimozione dello zinco nelle cinque sezioni

Dai grafici soprastanti è evidenziabile un trend piuttosto omogeneo per la rimozione dei contaminanti inorganici, difatti la rimozione risulta particolarmente efficiente nel primo tratto del comparto centrale, con una sua progressiva riduzione all'aumentare della distanza dall'anodo. Per alcuni contaminanti, come Cr, Pb e, soprattutto, Zn si ha un accumulo nel sedimento in prossimità del catodo, che porta ad una rimozione percentuale particolarmente inferiore rispetto a quella individuabile nelle prime sezioni. Questo comportamento è probabilmente dovuto ad un effetto combinato di cambiamento del pH, flusso ionico migrazionale e trasporto elettrosmotico: il fronte acido ossidante agisce in primo luogo sui sedimenti vicini all'anodo lisciviandoli e trasportando i metalli, grazie al processo elettrocinetico, verso il catodo, permettendo la progressiva rimozione dei metalli vicino all'anodo e il conseguente accumulo vicino al catodo. Con il passare del tempo il fronte acido-ossidante tende ad avvicinarsi al catodo, comportando la rimozione dei metalli pesanti più vicini ad esso ottenendo i risultati indicati in figura. L'accumulo di determinati metalli in concentrazioni superiori a quella di input in vicinanza del catodo è imputabile alle diverse proprietà degli elementi, che portano alla formazione di possibili complessi metallici con proprie condizioni necessarie per la loro precipitazione.

Negli studi di Masi et al. è stata effettuata, attraverso Visual MINTEQ, una speciazione in funzione del pH della soluzione. Cu, Ni, Pb e Zn sono stati analizzati partendo dal presupposto che tutti i

metalli erano presenti nel sedimento in forma solubile con saturazione di CO_2 e temperatura di 25°C . I calcoli del modello hanno mostrato come, con densità di corrente pari a 40 A/m^2 , Cu e Pb risultavano solubili per $\text{pH} < 7$, mentre Cu e Pb necessitavano di un pH inferiore a 5 per risultare solubili, in quanto tra 5 e 7 precipitavano come CuO e $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ o $\text{PbCl}(\text{OH})$ (il primo per $[\text{NaCl}] = 3,5\%$, il secondo per bassa concentrazione) (Iannelli et al., 2015). Questo modello spiega come Pb e Cu tendano ad accumularsi al catodo, valorizzando le ipotesi proposte precedentemente.

Il modello sviluppato da Masi et al. indica un'ottima solubilizzazione dello zinco con acido nitrico, sia come Zn^{2+} che come forme complesse ZnCl^+ e ZnNO_3^+ , ipotesi avvalorata dall'elevata concentrazione individuata all'interno dell'elettrolita. Infine, il Ni nel modello ha formato complessi carichi positivamente (NiNO_3^+), con una migrazione però verso l'anodo, il che suggerisce una predominanza del flusso elettrosmotico invertito rispetto all'elettromigrazione.

Dalla figura 43 si nota come alcuni contaminanti (As, Sn e V) presentino una riduzione percentuale atipica rispetto gli altri, dovuto probabilmente sia alla natura dei contaminanti che al metodo di analisi applicato.

Il vanadio presenta una rimozione percentuale prossima allo 0, la rimozione percentuale del -3% è probabilmente dovuta all'elevata incertezza relativa alla misura.

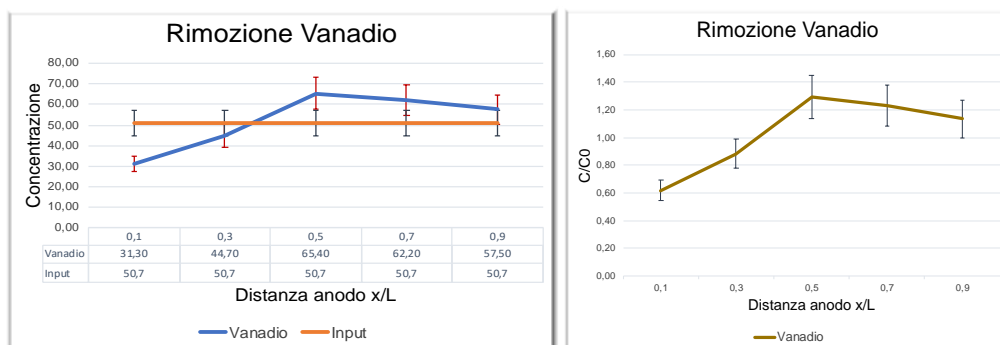


Figure 47 A) Rimozione del vanadio nelle cinque sezioni, B) Efficienza di rimozione del vanadio nelle cinque sezioni

Dalla figura 47, si nota come la rimozione del vanadio risulti positiva nel primo tratto e negativa nel secondo tratto, seguendo il trend di molti altri contaminanti, ma l'incertezza associata alle misure delle sezioni 3, 4 e 5 è talmente elevata da ipotizzare una rimozione molto bassa nelle ultime tre sezioni. La concentrazione di vanadio presente all'interno del catolita è risultata molto bassa ($1,1 \text{ mg/kg} \pm 0,1$), a conferma di come la rimozione percentuale possa essere identificata come nulla.

Infine, lo stagno risulta invece con una rimozione percentuale fortemente negativa (-19,39%), attribuibile alla non perfetta omogeneità del campione trattato, che ha inficiato il risultato della misura post trattamento.

5.7.3 Contaminanti organici

Il trattamento elettrocinetico ha portato a risultati apprezzabili anche per quanto riguarda i contaminanti organici, di seguito riportati in grafici riassuntivi la riduzione percentuale di concentrazione di alcuni di questi in seguito a decontaminazione.

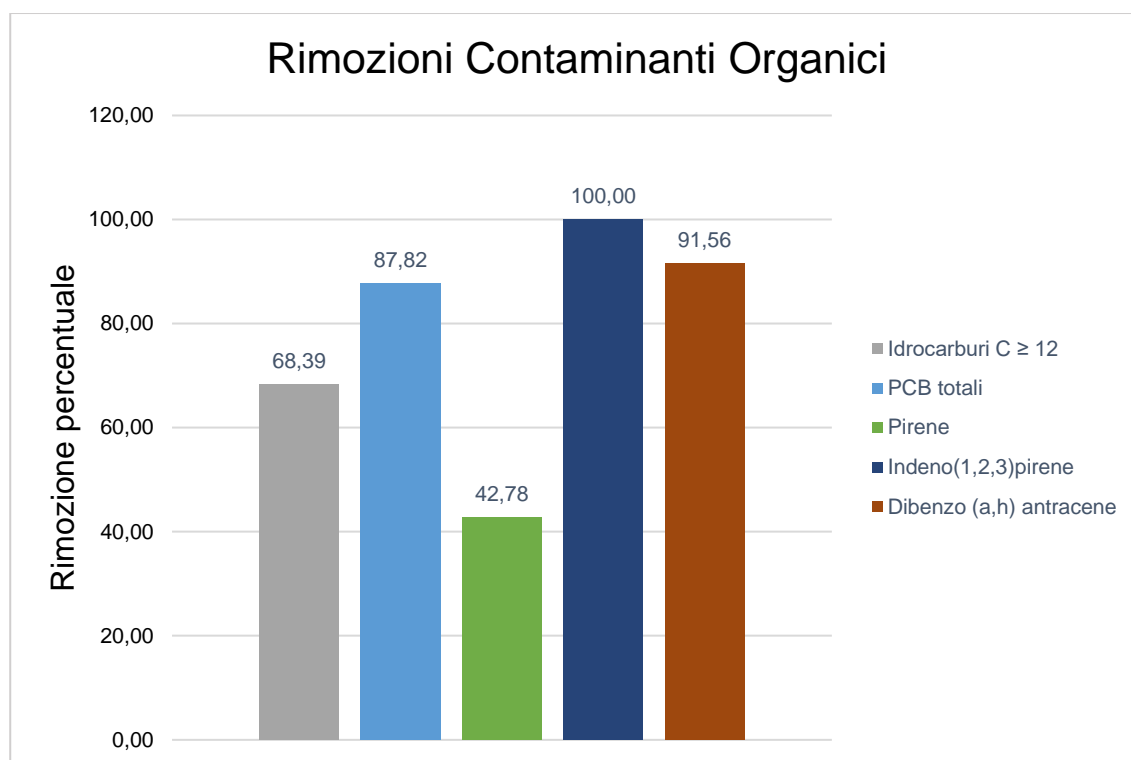


Figure 48 Rimozione percentuale contaminanti organici

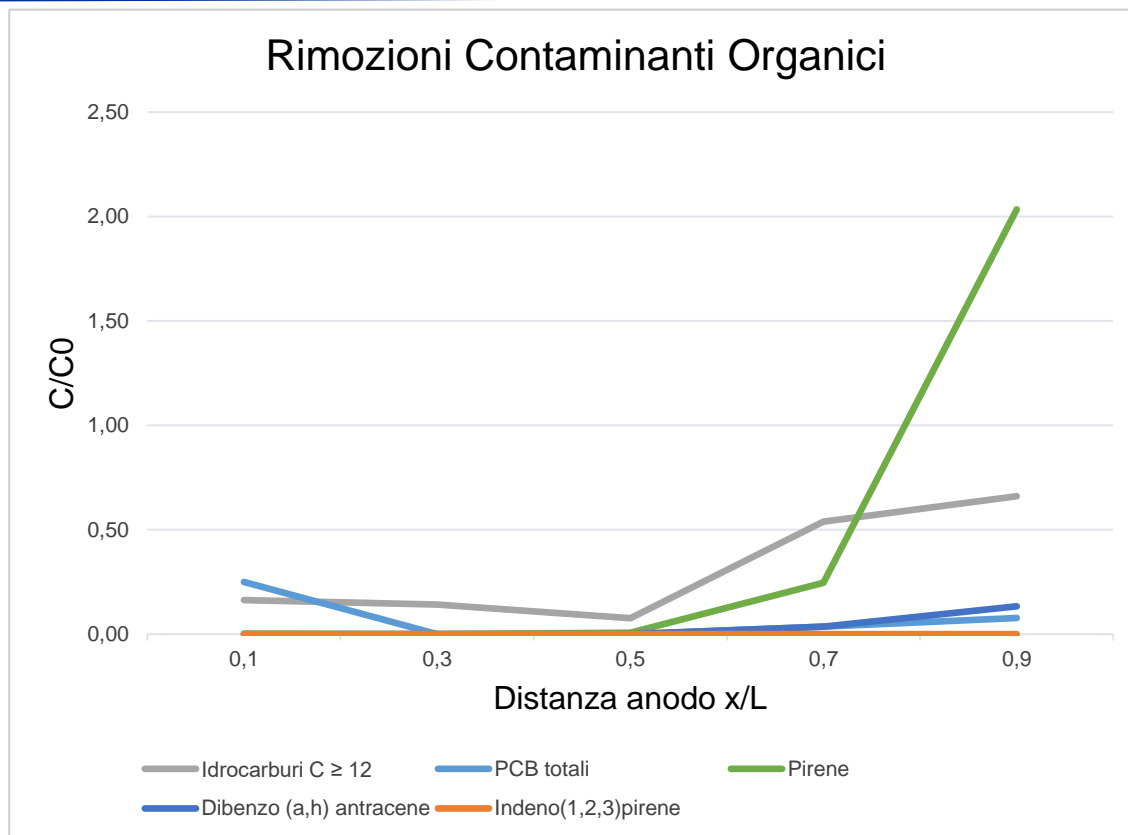


Figure 49 Efficienza di rimozione nelle cinque sezioni dei contaminanti inorganici

Tutti i contaminanti organici hanno subito una riduzione percentuale della loro concentrazione all'interno della matrice in seguito al trattamento elettrocinetico (Fig. 49). La riduzione è attribuibile essenzialmente, come riportato precedentemente, all'ossidazione della materia organica in seguito al campo elettrico applicato e alle condizioni acide ($\text{pH} = 3$) imposte all'interno del comparto centrale.

Dal grafico riportato in fig. 50 si individua come anche i contaminanti organici seguano un andamento lungo l'asse x simile a quello dei contaminanti inorganici, anche se molto più lieve. Spicca tra questi l'andamento del pirene, un idrocarburo policiclico aromatico semplice (IPA) prodotto di degradazione di IPA più complessi come il benzo(A)pirene; la maggior parte di questi ultimi difatti presentano una netta riduzione della loro concentrazione, attestabile intorno allo zero, il che permette di ipotizzare come la loro ossidazione generi pirene che viene poi eliminato dalla matrice con l'avanzamento del fronte acido.

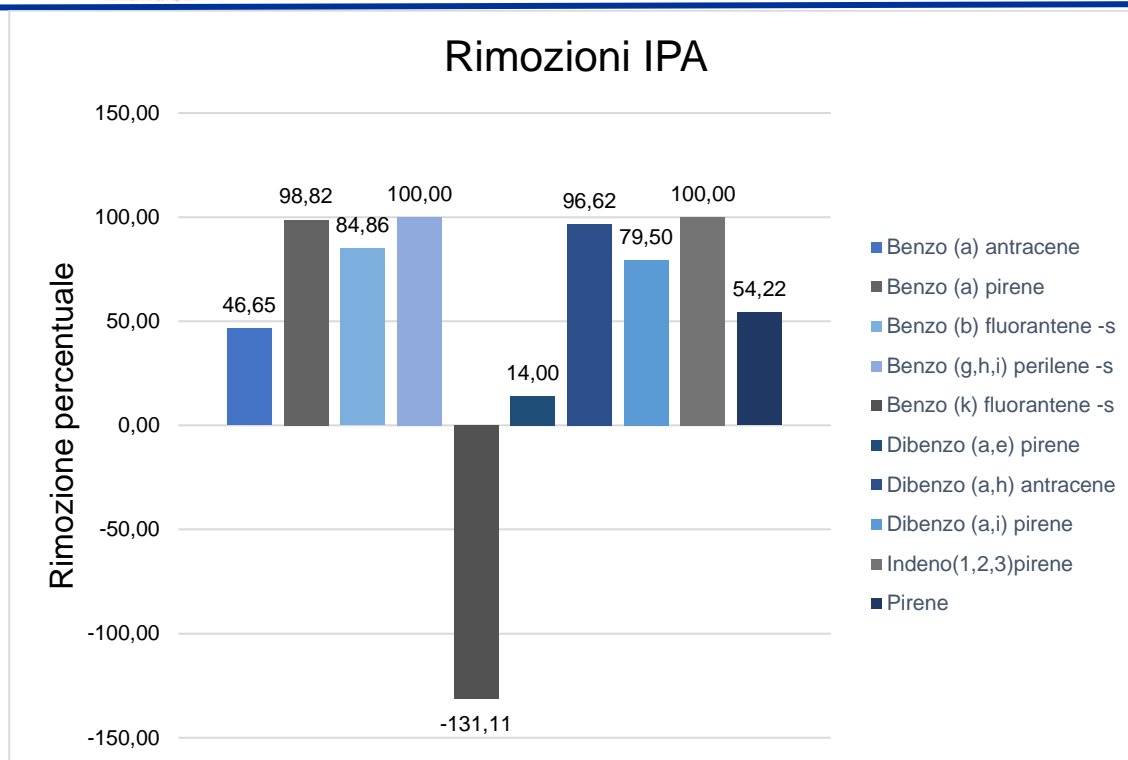


Figure 50 Rimozione percentuale idrocarburi policiclici aromatici (crisene escluso)

Dal grafico si evince come la rimozione sia particolarmente variabile, è doveroso premettere come le incertezze delle misure siano anche in questo caso molto elevate. Un largo numero di IPA presenta un'elevata rimozione percentuale, segno di come la decontaminazione elettrocinetica abbia avuto un effetto positivo su tali contaminanti. Di contro, alcuni contaminanti presentano un notevole incremento di concentrazione all'interno della matrice trattata. All'interno del grafico non è stato inserito il crisene, il quale presenta una riduzione percentuale di concentrazione pari al - 7596,00%, con una concentrazione pretrattamento di 0,05 mg/kg s.s.

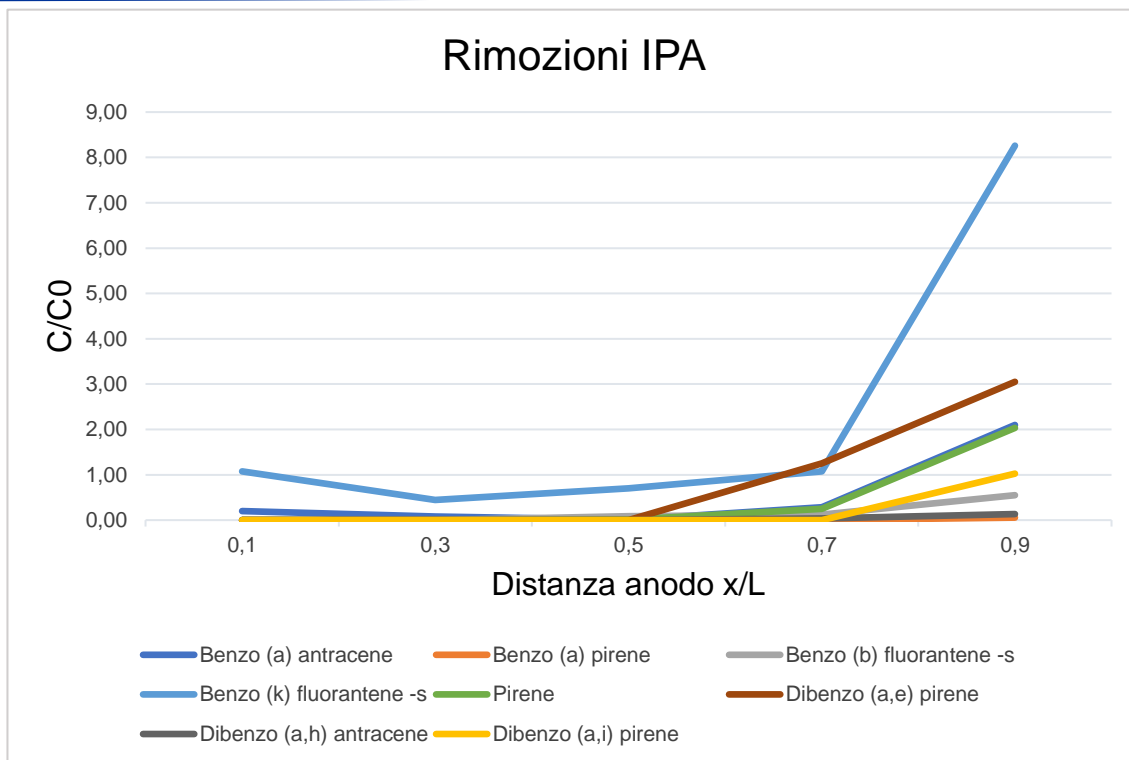


Figure 51 Efficienza di rimozione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle cinque sezioni

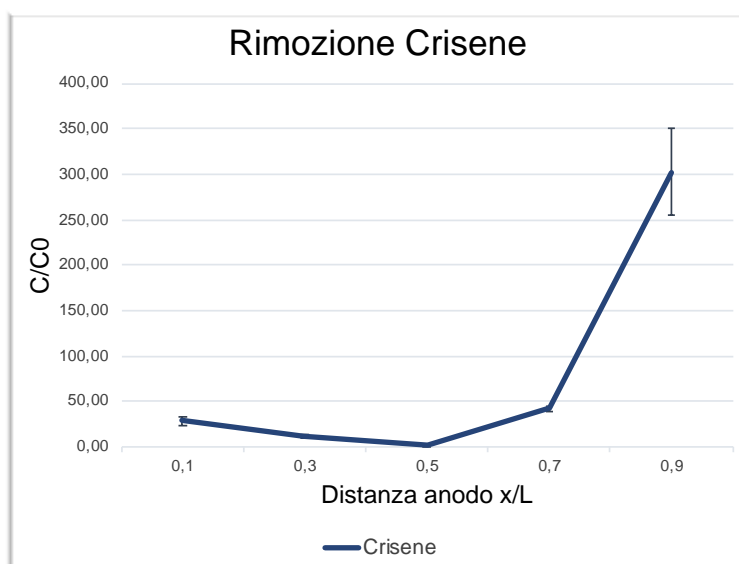


Figure 52 Efficienza di rimozione del crisene nelle 5 sezioni

L'andamento dell'efficienza di rimozione degli IPA rispecchia il trend dei metalli pesanti, con un'efficiente rimozione nelle prime sezioni e un accumulo nel tratto vicino al catodo. Stesso trend è evidenziabile per il crisene, il quale però presenta un'efficienza di rimozione negativa. È ipotizzabile come per gli IPA si abbia una riduzione attraverso lo sviluppo di reazioni indotte dalle condizioni

apportate dal trattamento, che portano ad un forte incremento per molecole più semplici come crisene e pirene.

5.7.4 Componenti organici

Nel seguente grafico è riportata la rimozione percentuale di componenti organici della matrice, con valori elevati per acidi umici e sostanza organica totale.

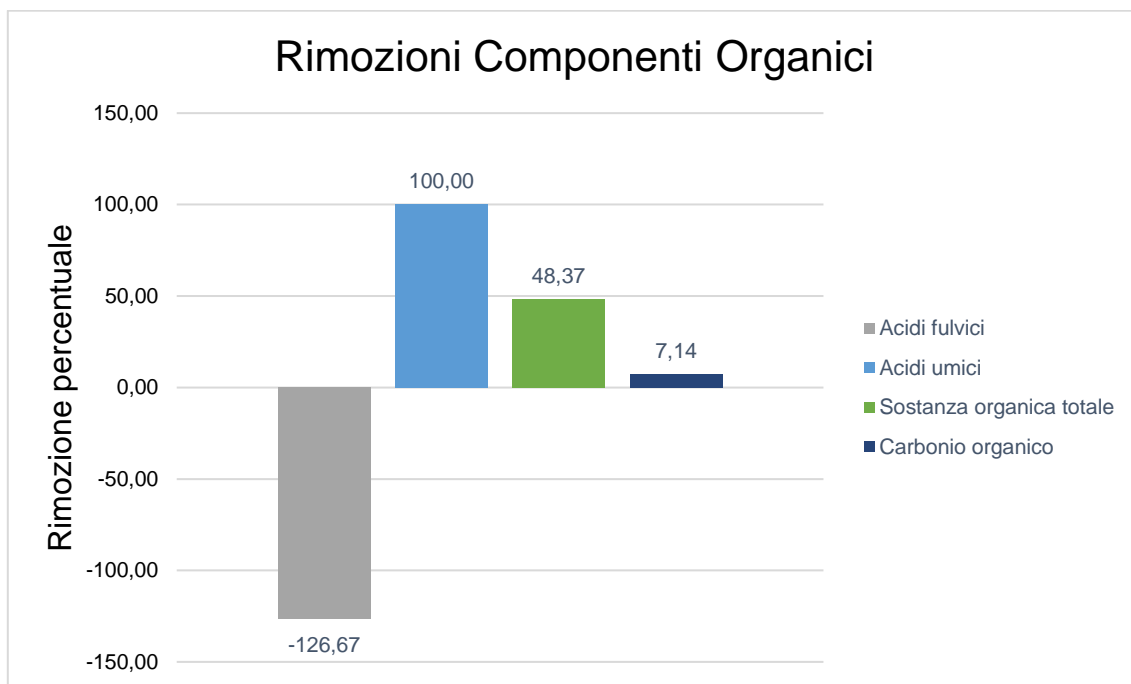


Figure 53 Rimozioni percentuale componenti organici

Gli acidi fulvici, a differenza degli altri componenti, presentano un forte incremento di concentrazione all'interno del sedimento; una possibile spiegazione del fenomeno potrebbe essere la degradazione della materia organica più complessa (acidi umici, carbonio organico e sostanza organica totale).

5.8 Metalli pesanti: un confronto con la letteratura

I trattamenti effettuati nell'ambito del progetto GRRinPORT, all'interno del quale si inserisce questa tesi, sono stati calibrati in seguito alle esperienze e ai risultati ottenuti da Masi et al. nell'ambito del progetto *Life+ SEKRET*. Sono stati confrontati gli esperimenti con il medesimo agente condizionante, ricordando che all'interno dei precedenti è stato usato come agente HNO_3 2,5 M, a differenza di HNO_3 3,7 M da me utilizzato, e la densità di corrente applicata nei precedenti esperimenti è stata di 40 A/m² rispetto agli 80 A/m².

Di seguito è riportata una tabella riassuntiva delle condizioni applicate negli esperimenti del progetto SEKRET e del progetto GRRinPORT.

Tabella 15 Condizioni dei test elettrocinetici confrontati

Progetto	Test	Durata (giorni)	Densità di corrente	Anolita	Catolita
Life+ SEKRET	EXP5	32	40	Acqua deionizzata	HNO ₃ (pH3)
	EXP6	63	40	Acqua deionizzata	HNO ₃ (pH3)
	EXP7	120	40	Acqua deionizzata	HNO ₃ (pH3)
GRRinPORT	Pescherecci	53	80	Acqua deionizzata	HNO ₃ (pH3)

Il sedimento utilizzato per gli esperimenti nell'ambito del progetto SEKRET è relativo alla Vasca di Colmata del Porto di Livorno, il quale presenta la seguente caratterizzazione:.

Tabella 16 Caratterizzazione fisico-chimica della matrice proveniente dalla vasca di colmata

Caratterizzazione del sedimento		Valore
Granulometria:	Sabbia grossolana (d = 500–2000 µm)	18.1%
	Sabbia fine (d = 63–500 µm)	35.2%
	Argilla + Silt (d < 63 µm)	46.7%
Conducibilità idraulica		$7.85 \cdot 10^{-10} \pm 4.15 \cdot 10^{-10}$ m/s
Umidità		$34.7 \pm 0.3\%$
pH		8.05 ± 0.25
Conducibilità elettrica (EC)		15.54 ± 0.3 mS/cm
Capacità di neutralizzazione degli acidi (ANC)		
ANC to pH 5.0		1.2 meq/g
ANC to pH 3.0		3.0 meq/g
Capacità di scambio cationica (CEC)		11.2 ± 0.9 meq/100 g
Carbonio Organico Totale		< 0.5%
Resistività elettrica		0.55 ± 0.05 Ω × m

Anche durante gli esperimenti di Masi et al. sono stati misurati in continuo alcuni parametri, tra cui il flusso elettrosmotico (EOF); di seguito è riportato il confronto tra l'esperimento oggetto di questa tesi e l'EXP6.

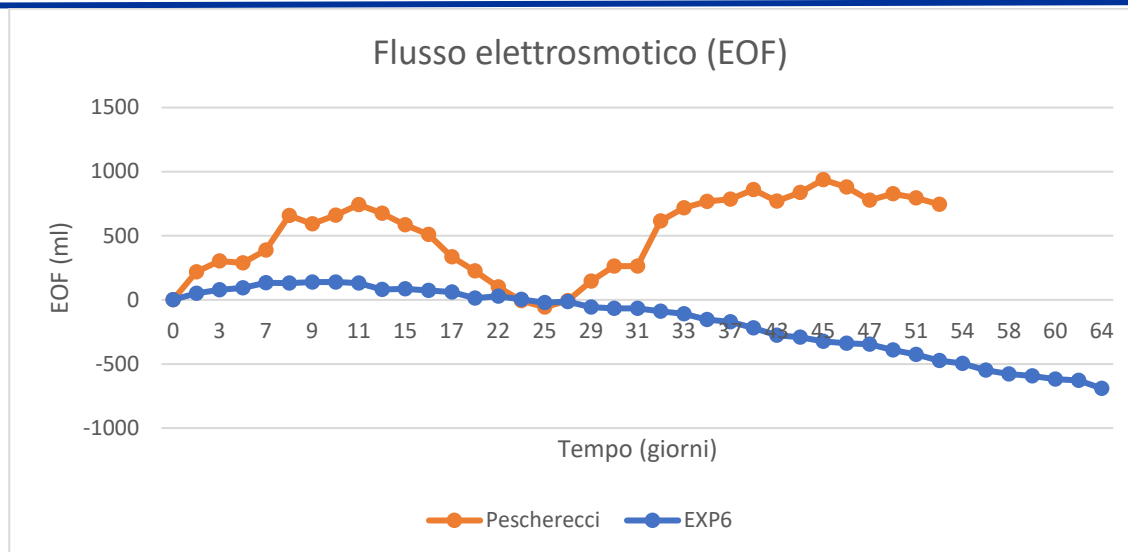


Figure 54 Confronto dei due flussi elettrosmotici misurati

Gli andamenti dei due flussi sono particolarmente diversi, il flusso ottenuto da Masi et al. è un flusso con un andamento regolare nel tempo e il cui accumulo tende all'interno della vasca dell'anolita. Durante il test EXP6, la direzione dell'EOF si è invertita verso l'anodo dopo circa 10 giorni di trattamento, rimanendo moderatamente negativa per il resto del test. Con un campo elettrico maggiore è stata ottenuta la medesima inversione dopo circa 10 giorni, susseguita nuovamente da un'inversione dopo un tempo simile. Nell'esperimento Pescherecci è ipotizzabile un'ulteriore inversione di flusso dovuta ad un innalzamento del pH indesiderato, a causa di un malfunzionamento dell'impianto, il quale ha causato l'inversione di carica delle particelle e una veloce alcalinizzazione del sistema, il quale, per mancanza di tempo, non è riuscito a tornare nuovamente a regime seguendo il trend dell'EXP6. È ipotizzabile che tale malfunzionamento abbia inoltre inficiato sull'estrazione dei contaminanti inorganici, in quanto, nei sedimenti, l'estrazione di metalli pesanti era fortemente dipendente dal pH costante e dall'uso di agenti desorbenti.

5.8.1 Rimozione dei metalli pesanti

I contaminanti target degli esperimenti di Masi et al. sono Cr, Ni, Pb, Cu e Zn, le cui rimozioni ottenute in seguito a trattamento sono di seguito riportate (Iannelli et al. 2015):

Tabella 17 Rimozioni percentuali ottenute nei tre esperimenti

	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
EXP5 (Nit. 32 d)	8,5	2,4	0,7	14,6	14,8
EXP6 (Nit. 63 d)	20,7	16	22,3	17,5	9,5
EXP7 (Nit. 120 d)	30	41,9	47,8	40,7	28

I risultati ottenuti in condizioni di medesimo agente condizionante (EXP5, EXP6, EXP7) sono stati confrontati e riportati di seguito.

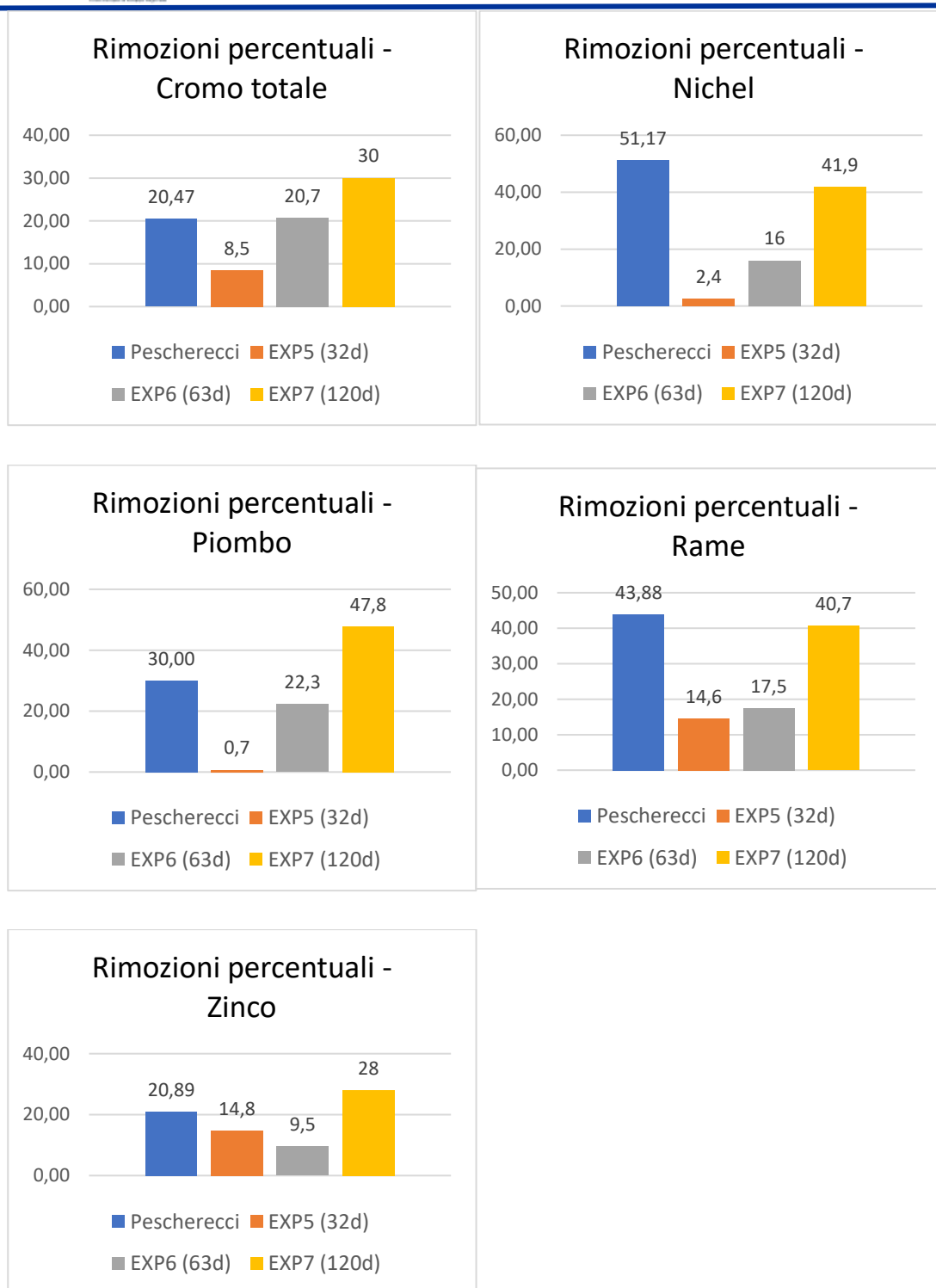


Figure 55 Confronto delle rimozioni percentuali ottenute per cromo totale (A), nichel (B), piombo (C), rame (D), zinco (E)

Premettendo nuovamente che il valore iniziale è incerto, a causa dell'elevata disomogeneità del sedimento, i risultati ottenuti in Masi et al. mettono in mostra come generalmente trattamenti più lunghi permettano una migliore rimozione di tutti i metalli considerati.

Paragonando i risultati ottenuti in un arco di tempo simile (53 gg – 63 gg) si nota come un campo elettrico raddoppiato (80 A/m^2) permetta rimozioni percentuali particolarmente più elevate per ogni contaminante presente all'interno della matrice. Il che indica come un maggior campo elettrico porti, generalmente, a rimozioni più efficaci con un conseguente risparmio di tempo. Le rimozioni ottenute con 120 giorni da Masi et al. risultano paragonabili con le rimozioni ottenute dai test nell'ambito di questa tesi, in alcuni casi (Cu, Ni) risultano oltretutto inferiori, espressione di come su alcuni contaminanti un campo elettrico maggiore abbia permesso un effetto ancor più significativo. Va considerata inoltre la maggiore molarità dell'agente condizionante utilizzato, che permette una velocizzazione del processo di acidificazione del sedimento, riducendo i tempi di trattamento. Tutto questo deve però essere considerato al netto della differenza di matrice utilizzata per i test, sia in considerazione della caratterizzazione granulometrica che della caratterizzazione chimica. Risulta intuibile difatti come una scarsa concentrazione di un contaminante possa comportare una rimozione percentuale minore, e quindi un'apparente inefficienza del trattamento.

È stato inoltre effettuato il confronto tra l'efficienza di rimozione ottenuta nelle cinque sezioni del test oggetto di questa tesi e del test a 63 giorni di Masi et al. (2015), i cui risultati sono illustrati con le seguenti figure.

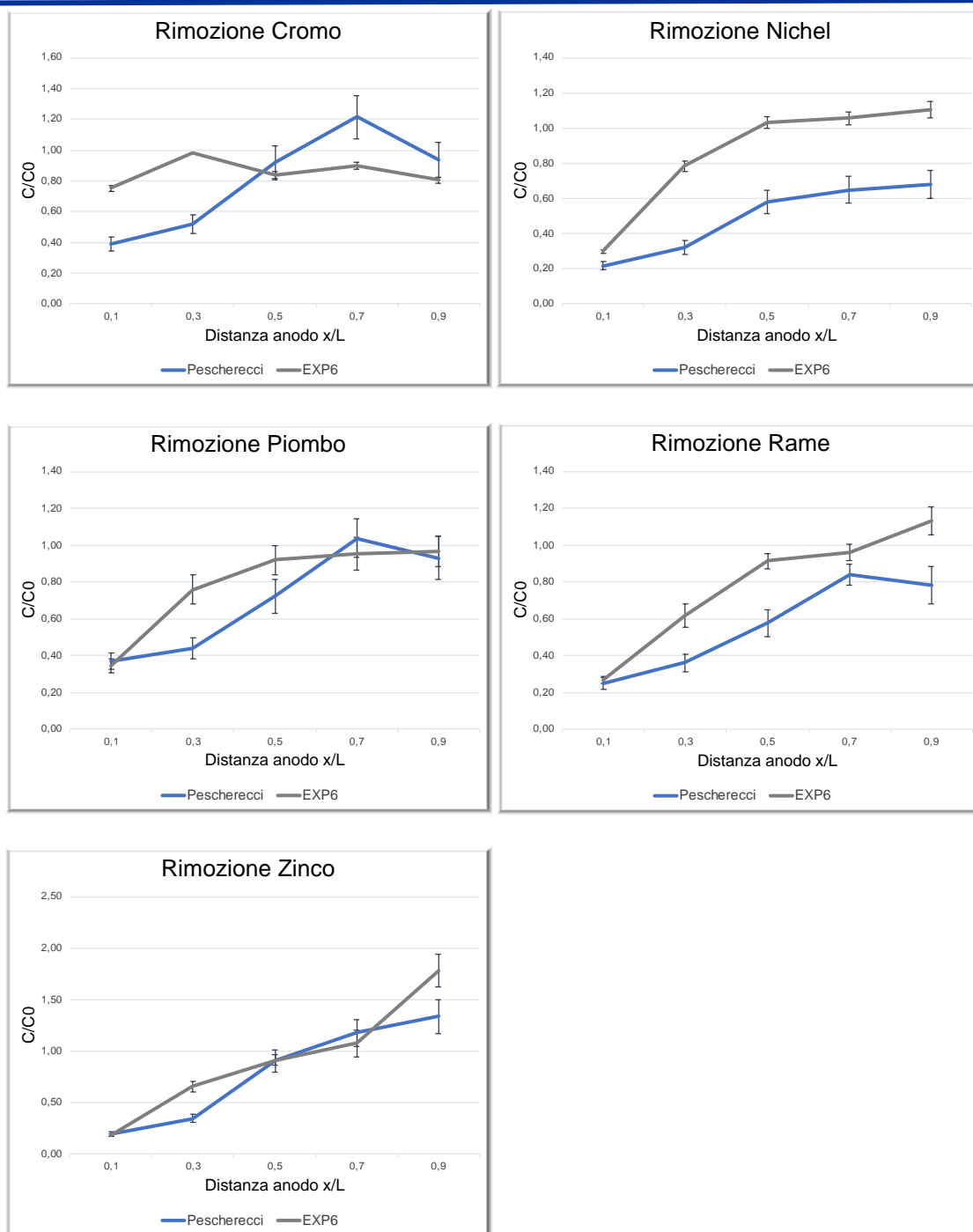


Figure 56 Confronto tra le efficienze di rimozione ottenute per cromo totale, nichel, piombo, rame e zinco

Anche nel test di Masi et al. le efficienze di rimozione risultano essere minori all'aumentare della distanza del catodo, dovuto all'accumulo dei metalli nella parte finale della matrice trattata; l'eccezione è rappresentata dal cromo, che a differenza degli altri contaminanti presenta un andamento nettamente diverso. In generale sono osservabili efficienze minori, ben visibili nei grafici di nichel e rame, segno di come una densità di corrente maggiore permetta di ottenere risultati

migliori, soprattutto in considerazione del maggior tempo di trattamento adottato nell'EXP6 (63 giorni).

In luce di tale confronto è quindi ipotizzabile come il fronte di accumulo dei contaminanti, con l'applicazione di una densità di corrente maggiore tenda più velocemente a migrare all'interno dell'elettrolita, permettendo la riduzione dei tempi di trattamento necessari per ottenere la decontaminazione del sedimento.

Per un confronto più completo sono di seguito indicati i risultati delle rimozioni ottenute da Kim et al (2011) nell'ambito dell'esperimento da loro eseguito, descritto nel capitolo 6:

Tabella 18 Rimozioni percentuali ottenute da Kim et al. (2011)

Trattamento	Ni	Pb	Cu	Zn
HNO ₃ (15 giorni)	42,0	7,9	11,1	6,6

Con una matrice caratterizzata come segue:

Tabella 19 Caratterizzazione fisico-chimica del sedimento trattato da Kim et al. (2011)

Caratterizzazione	Valori
pH	7.7
EC (µS/cm)	842
Contenuto organico (pt%) (ASTM D2974)	13.3
Contenuto di carbonati (pt%)	18
Granulometria (pt%) (ASTM D421)	
Sabbia	80.2
Silt	0
Argilla	19.8
Concentrazione iniziale (mg/kg, ± 0.5)	
Ni	18
Cu	183
Zn	270
Pb	85

L'esperimento è stato fatto tramite una densità di corrente variabile, diversamente dagli esempi sopracitati e da quanto effettuato nell'esperimento descritto da questa tesi; inoltre, l'agente

condizionante utilizzato presenta una molarità pari a 0,1 M, molto inferiore rispetto a quella da me utilizzata (3,7 M). È evidente come l'efficacia di rimozione sia particolarmente variabile, dovuta essenzialmente da una moltitudine di fattori tra cui, molto importante, la granulometria del sedimento, difatti il campione sopradescritto è costituito essenzialmente da sabbia, a differenza di quelli relativi a Piombino la cui composizione è prevalentemente argillosa.

5.9 Analisi dell'elettrolita: bilancio di massa

L'elettrolita è stato anch'esso analizzato da parte del medesimo laboratorio esterno, per un volume totale di 7 l.

Tabella 20 Caratterizzazione chimica elettrolita

Parametro	Unità misura	di	Concentrazione	Incertezza (±)
Acidi fulvici	% m/m	N.A.	-	-
Acidi umici	% m/m	N.A.	-	-
Acqua (perdita 105°C)	% m/m	95,60	5,70	
Antimonio	mg/kg s.t.q.	0,16	0,02	
Arsenico	mg/kg s.t.q.	0,58	0,08	
Azoto disponibile	% m/m	1,60	0,20	
Benzo (a) antracene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	
Benzo (a) pirene	mg/kg s.s.	< 0,02	-	
Benzo (b) fluorantene -s	mg/kg s.s.	< 0,03	-	
Benzo (g,h,i) perilene -s	mg/kg s.s.	< 0,05	-	
Benzo (k) fluorantene -s	mg/kg s.s.	< 0,04	-	
Berillio	mg/kg s.t.q.	0,38	0,05	
Cadmio	mg/kg s.t.q.	0,11	0,02	
Carbonio organico	% m/m	0,00	0,00	
Cobalto	mg/kg s.t.q.	N.R.	-	
Crisene	mg/kg s.s.	< 0,06	-	
Cromo totale	mg/kg s.t.q.	3,60	0,50	
Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg s.s.	< 0,07	-	
Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg s.s.	< 0,11	-	
Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg s.s.	< 0,01	-	
Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg s.s.	< 0,09	-	

Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg s.s.	< 0,08	-
Fosforo disponibile	% m/m	0,00	0,00
Idrocarburi C < 12	mg/kg s.s.	< 0,5	-
Idrocarburi C ≥ 12	mg/kg s.s.	11,20	1,80
Indeno(1,2,3)pirene	mg/kg s.s.	< 0,12	-
Mercurio	mg/kg s.t.q.	N.R.	-
Nichel	mg/kg s.t.q.	1,10	0,20
PCB totali	mg/kg s.s.	< 0,14	-
Piombo	mg/kg s.t.q.	16,20	1,90
Pirene	mg/kg s.s.	< 0,13	-
Rame	mg/kg s.t.q.	2,70	0,30
Selenio	mg/kg s.t.q.	N.R.	-
Sostanza totale (C x 1,724)	organica % m/m s.s.	0,01	0,00
Stagno	mg/kg s.t.q.	0,89	0,09
Tallio	mg/kg s.t.q.	N.R.	-
Vanadio	mg/kg s.t.q.	1,10	0,10
Zinco	mg/kg s.t.q.	46,10	5,40

Non sono presenti concentrazioni superiori al Limite di Quantificazione di IPA, a sostegno della tesi di come la loro rimozione dalla matrice sia dovuta a reazioni di idrolisi in prodotti di degradazione più semplici come crisene e pirene. I valori di concentrazione di Sn e V presenti all'interno della soluzione elettrolitica sono positivi, come da aspettativa, segno di come il trattamento elettrocinetico abbia avuto effetto anche su di essi.

Grazie ai risultati ottenuti dalle analisi dei contaminanti presenti all'interno della soluzione elettrolitica, è stato effettuato un bilancio di massa in modo da valutare la reale rimozione dei contaminanti presenti originariamente; di seguito è riportata una tabella in cui sono riassunti i risultati ottenuti:

Tabella 21 Bilancio di massa

Parametro	Input	Incert. (±)	Output	Incert. (±)	Rimozione	Incert. (±)	Elett.	Incert. (±)
Antimonio	14,40	1,34	10,94	1,08	3,46	2,42	3,64	0,45
Arsenico	131,71	13,25	128,06	12,86	3,65	26,11	13,18	1,82
Berillio	1,42	0,17	1,32	0,16	0,10	0,33	8,64	1,14
Cadmio	8,45	1,34	5,38	0,81	3,07	2,15	2,50	0,45
Cromo totale	324,48	69,12	285,05	30,34	66,43	99,46	81,82	11,36
Nichel	176,06	20,74	85,98	10,10	90,09	30,84	25,00	4,55
Piombo	917,76	115,20	642,43	76,80	275,33	192,00	368,18	43,18
Rame	345,60	44,16	193,96	21,43	151,64	65,59	61,36	6,82
Stagno	441,60	44,16	527,23	52,61	- 85,63	96,77	20,23	2,05
Vanadio	97,34	11,90	100,26	12,13	- 2,92	24,04	25,00	2,27
Zinco	3851,52	468,48	3047,04	363,65	804,48	832,13	1047,73	122,73
Azoto disp.	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	36,36	4,55

In generale si osserva il rispetto delle quantità attese, tranne che per alcuni elementi: è visibile un'elevata quantità di azoto, dovuta alla presenza dei nitrati derivanti dalla dissociazione dell'acido nitrico; sono inoltre presenti quantità di As e Be maggiori rispetto a quanto aspettato, segno che il fenomeno elettrocinetico abbia agito anche su di essi.

6 Descrizione delle prove di Landfarming e principali risultanze

Come precedentemente descritto il landfarming consiste nel favorire i processi biodegradativi a carico dell'ecologia microbica del sedimento stesso, con particolare interesse ai processi ossidativi.

Un impianto di landfarming deve quindi assicurare il corretto bilanciamento dei nutrienti di sistema ed il trasferimento di ossigeno alle popolazioni microbiche. Questo avviene in genere mediante rimescolamento del materiale e aggiunta di macro-elementi come azoto e fosforo e di agenti adatti (bulking agents) a facilitare lo scambio gas all'interno di una matrice fine e refrattaria agli scambi gassosi, siano essi ossigeno o i prodotti volatili eventualmente prodotti dalla degradazione dei contaminanti primari. Deve inoltre essere mantenuto un idoneo tenore di umidità e un pH della matrice in trattamento, di fatto condizione imprescindibile per l'attività metabolica microbica. I tempi di residenza in impianto sono variabili, in funzione della natura e concentrazione dell'inquinante e delle condizioni ambientali.

L'enhanced landfarming consiste nell'inoculare la matrice con isolati microbici, siano essi batteri o funghi, autocotoni od alloctoni alla matrice in trattamento, i quali presentino delle attività metaboliche di interesse, quali la capacità di degradare i contaminanti primari dei sedimenti in trattamento.

Nel caso specifico del progetto i sedimenti sono stati inizialmente inoculati con il ceppo fungino *Sclerotinia* sp. MUT 5852, che si è già dimostrato in grado di abbattere significativamente il contenuto in TPH in sperimentazioni in mesocosmo dedicate alla modellizzazione di impianti da landfarming per il trattamento sia di suoli che di sedimenti di dragaggio fluviali, entrambi contaminati da idrocarburi pesanti (Siracusa *et al.*, 2017, Becarelli *et al.*, 2019). La sperimentazione prevede l'inoculo della biomassa fungina ad una percentuale in peso fresco del 10% in mesocosmi sperimentali.

6.1 Materiali e metodi

La sperimentazione in microcosmo su p81 ha visto l'allestimento di 3 microcosmi per tempo di analisi in due treni di trattamento: uno inoculato con il candidato fungino: enhanced landfarming ed uno non inoculato: landfarming, contenenti sedimento corretto nel rapporto tra macronutrienti al rapporto specifico di 100:10:1 rispettivamente di C:N:P ed ammendato con il 10% in peso di materiale lignocellulosico (cippato di legno). Si ottiene quindi un totale di 18 mesocosmi mantenuti in assenza di luce diretta a temperatura ambiente ed omogenati una volta alla settimana, con correzione del contenuto idrico, inizialmente corretto all'80% della capacità di ritenzioni idrica massima, mediante pesata su bilancia di precisione. Il peso iniziale di ogni singolo microcosmo è stato corretto a 460 gr, la sperimentazione ha avuto una durata di 40 giorni.

Al tempo T0, T20 e T40 giorni, 3 mesocosmi per ciascuna tesi sperimentale sono stati sacrificati per l'analisi in laboratorio esterno dei parametri umidità, metalli pesanti, IPA, PCB, acidi umici e fulvici, carbonio totale, azoto e fosforo. Per ciascun microcosmo due replicati 1 g di terreno sono stati estratti mediante lisi meccanica e purificati utilizzando FastDNA® SPIN Kit for SOIL ed il bead beater FastPrep® 24 (FastPrep® FP 24 Instrument). Il DNA ottenuto è stato inviato al servizio di

sequenziamento della Novogene (Hong Kong) e le sequenze grezze sono state processate e analizzate presso il nostro laboratorio.

Le Paired-end reads ottenute dal sequenziamento sono state assemblate utilizzando il software FLASH (V1.2.7, <http://ccb.jhu.edu/software/FLASH/>). La qualità delle *raw tags* è stata eseguita al fine di ottenere *clean tag* di alta qualità, utilizzando il tool Qiime (V 2.7, http://qiime.org/scripts/split_libraries_fastq.html). Le *clean tag* sono state confrontate con il database di riferimento (database Gold, http://drive5.com/uchime/uchime_download.html) utilizzando l'algoritmo UCHIME (UCHIME Algorithm, http://www.drive5.com/usearch/manual/uchime_algo.html) per rilevare e rimuovere eventuali sequenze chimera (<https://drive5.com/usearch/manual/chimeras.html>). L'analisi delle sequenze è stata eseguita con il software Uparse (Uparse v7.0.1001 <http://drive5.com/uparse/>). Le sequenze con un'omologia $\geq 97\%$ sono state assegnate alle stesse OTU (Operational Taxonomic Unit). Il database SILVA (<http://www.arb-silva.de/>) per le SSUrRNA del 16S rDNA è stato consultato attraverso il software Mothur, al fine di annotare le specie batteriche (regno, phylum, classe, ordine, famiglia, genere, specie), e le sequenze ITS1 del database UNITE (<https://unite.ut.ee/>) sono state consultate per l'identificazione delle OTU fungine. Le abbondanze relative sulle OTU ottenute sono state effettuate al fine di ottenere informazioni sulla biodiversità del campione in esame.

In parallelo alla sperimentazione in microcosmo sono stati approntati nuovi isolamenti di ceppi fungini autoctoni alla matrice in analisi. I nuovi ceppi fungini autoctoni dei sedimenti, in grado di utilizzare gasolio come principale fonte di carbonio sono stati isolati da 1 g di sedimento incubato in 100 ml di Basal Salt Medium (Na_2HPO_4 2,2 g/L KH_2PO_4 0,8 g/L, NH_4NO_3 3 g/L) addizionato di gasolio all'1% v/v. L'incubazione è stata mantenuta al buio per 15 giorni su un agitatore rotante (250 rpm) a $24^\circ\text{C} \pm 1$. Al termine dei 15 giorni, un'aliquota di 1 ml è stata trasferita in Basal Salt Medium fresco preparato come sopra. Tale procedimento è stato ripetuto per 5 cicli al termine dei quali diluizioni seriali di aliquote della coltura microbica di arricchimento sono state piastrate su terreno in MEA (Estratto di malto 20 g/L estratto di lievito 5 g/L, agar 2%) per isolare in coltura axenica i ceppi fungini cresciuti in Basal Salt Medium in presenza di gasolio come unica fonte di carbonio addizionata. Le piastre di MEA sono state incubate per 72 ore in camera umida alla temperatura di 25°C e le colonie formatesi sono state distinte in base al loro morfotipo.

Il DNA di ciascun morfotipo è stato estratto tramite lisi meccanica e purificato utilizzando FastDNA® SPIN Kit for SOIL ed il bead beater FastPrep® 24 (FastPrep® FP 24 Instrument). Il DNA estratto è stato amplificato mediante PCR con primers selettivi per la regione codificante per la subunità ribosomiale 18S. I prodotti di PCR sono stati purificati e sequenziati secondo metodo Sanger, effettuato avvalendosi del servizio LIGHTrun, presso il centro GACT BIOTECH (Colonia, Germania). Dall'identificazione delle sequenze mediante confronto sul database nr di BLAST (Altschul *et al.*, 1990), è stato individuato il candidato fungino più interessante come *Fusarium oxysporum*, il quale è riportato in letteratura per avere caratteristiche e capacità idonee per l'utilizzo nella micorimediazione per contaminanti derivanti da idrocarburi pasanti (Romauld *et al.*, 2019).

La seconda sperimentazione in mesocosmo è stata effettuata sui sedimenti P87 e P91 per un peso finale del singolo mesocosmo di 1200 g. I sedimenti sono stati lasciati drenare dall'acqua a temperatura ambiente per 2 giorni su carta da filtro, depositata su un letto di leca assorbente. Il

sedimento drenato aveva caratteristiche molto più plastiche di quelle del p81, ed è stato ammendato con sabbia (10% p/p) oltre al cippato (10% p/p). Azoto e fosforo sono stati ammendati mediante aggiunta di opportune aliquote di una soluzione contenente NH_4NO_3 100.78 g/L e $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 23.18 g/L (pH 7,56), in modo da ristabilire il rapporto $\text{C}_{\text{organico}}:\text{N}:\text{P}$ 100:10:1. Il volume necessario da additivare è stato calcolato in funzione dei dati di caratterizzazione dei sedimenti. I sedimenti così preparati sono stati aliquotati in barattoli dal peso di circa 500 g, analogamente al precedente esperimento di landfarming. Il fungo autoctono *Fusarium oxysporum* è stato cresciuto in beute da 500 ml contenenti 200 ml di mezzo ME (estratto di malto 20 g/L, estratto di lievito 5 g/L) a 25°C e 250 RPM per 4 giorni, ed inoculato nei barattoli indicati con “inoculato” in concentrazione pari a 5.5% in peso fresco.

6.2 Risultati

Questa sezione si focalizza sull'andamento della concentrazione degli idrocarburi pesanti

La determinazione di tale parametro è stata effettuata da un laboratorio esterno (Geochim s.a.s di Rosi Stefano, Gualdo Tadino (PG)), secondo la metodica analitica ufficiale ISO 16703, la quale consente la quantificazione di idrocarburi alifatici lineari e ramificati totali, senza provvederne una speciazione.

Di seguito la concentrazione di idrocarburi pesanti durante il follow-up del test di durata complessiva di 40 giorni.

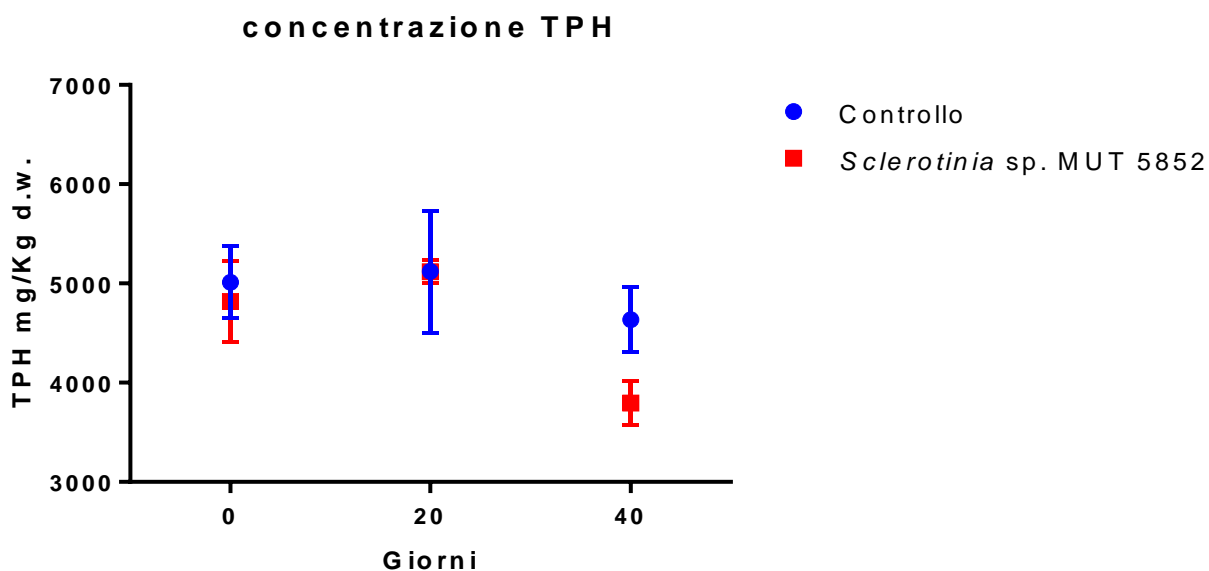


Figure 57 grafico della concentrazione di idrocarburi pesanti in funzione del tempo di trattamento. Le barre di errore rappresentano l'errore standard della media per 3 replicati.

Poiché per nostra esperienza, ad una prima fase di riduzione della concentrazione iniziale di idrocarburi pesanti, associata al rapido adsorbimento da parte della matrice lignocellulosica che funge da agente di bulking, si ha un successivo re-incremento, il dato di concentrazione degli idrocarburi pesanti corrispondente a 20 giorni di trattamento è successivamente stato escluso dall'interpolazione effettuata in figura 58.

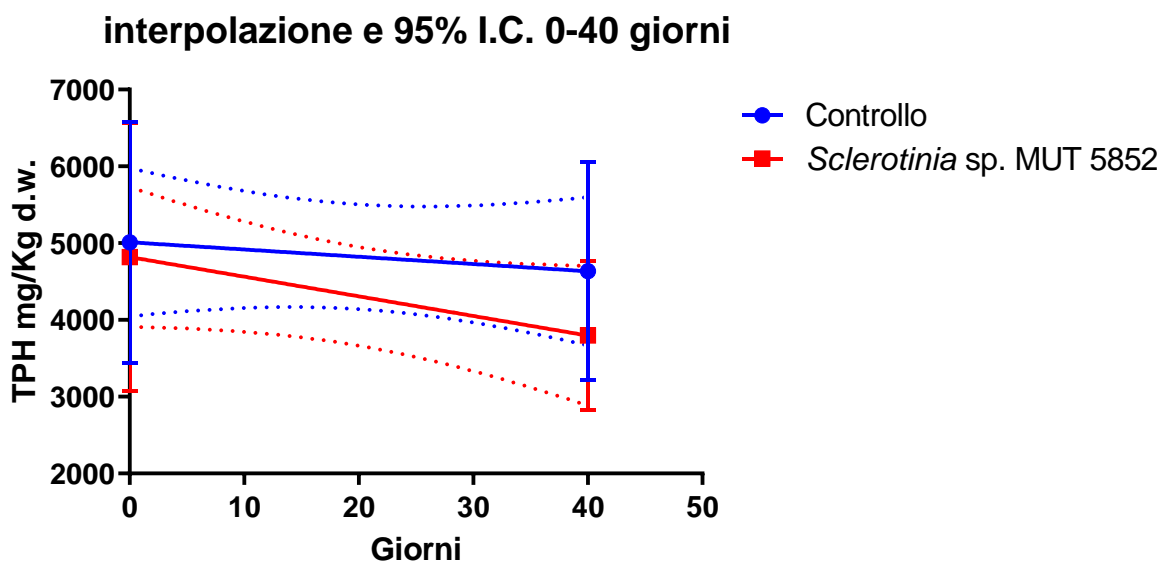


Figure 58 interpolazione della concentrazione di idrocarburi pesanti, con esclusione del punto a 20 giorni. La linea tratteggiata rappresenta l'intervallo di confidenza al 95%

Si può notare come dopo 40 giorni di trattamento non vi sia significativa differenza tra le variazioni di concentrazione degli idrocarburi pesanti presenti, ovvero le linee tratteggiate degli intervalli di confidenza risultano sovrapposte.

Nella Tabella 22 si riporta l'analisi statistica della significatività della pendenza di ciascuna retta: se la pendenza estrapolata risulta significativamente diversa da zero, significa che vi è una variazione della concentrazione di idrocarburi pesanti che non è imputabile ad un effetto randomico.

Tabella 22 analisi statistica della pendenza delle rette interpolate nella figura 57

Tesi: la pendenza della concentrazione di idrocarburi in funzione del tempo è significativamente diversa da zero					
	F	P	significatività	Equazione	Deviazione standard cumulata
controllo	0,5922	0,4845	nulla	$[TPH] = -9,450 \cdot \text{giorni} + 5012$	601,6
fungo	4,878	0,0918	nulla	$[TPH] = -25,58 \cdot \text{giorni} + 4819$	567,5

Come riportato in tabella, seppure si discosti poco dal valore di soglia di 0.05 per l'accettabilità con un 95% di confidenza, il p-value associato all'interpolazione delle concentrazioni di idrocarburi pesanti nel tempo per la tesi inoculata col fungo, risulta non significativo. Dall'equazione calcolata per ciascuna interpolazione è possibile stimare la concentrazione degli idrocarburi pesanti in un ipotetico prolungamento della prova di degradazione in scala microcosmo, in modo da impostare un nuovo esperimento dalla durata idonea, che evidenzi una variazione significativa della concentrazione di idrocarburi pesanti.

Tabella 23 estrapolazione di concentrazioni di idrocarburi pesanti dalle rette interpolate. La deviazione standard riportata è stata considerata quella cumulata, calcolata per i punti considerati nell' interpolazione

punti simulati			
	giorni	TPH media calcolata (mg/Kg p.s.)	Deviazione standard
controllo	60	4445	601.6
	80	4256	601.6
fungo	60	3284.2	567.5
	80	2772.6	567.5

Con i punti simulati è stata effettuata un'analisi della significatività statistica mediante ANOVA a due vie dei dati analizzati in ciascuna delle due tesi: controllo e trattamento fungino.

Intervallo di confidenza 95% (Dunnett)

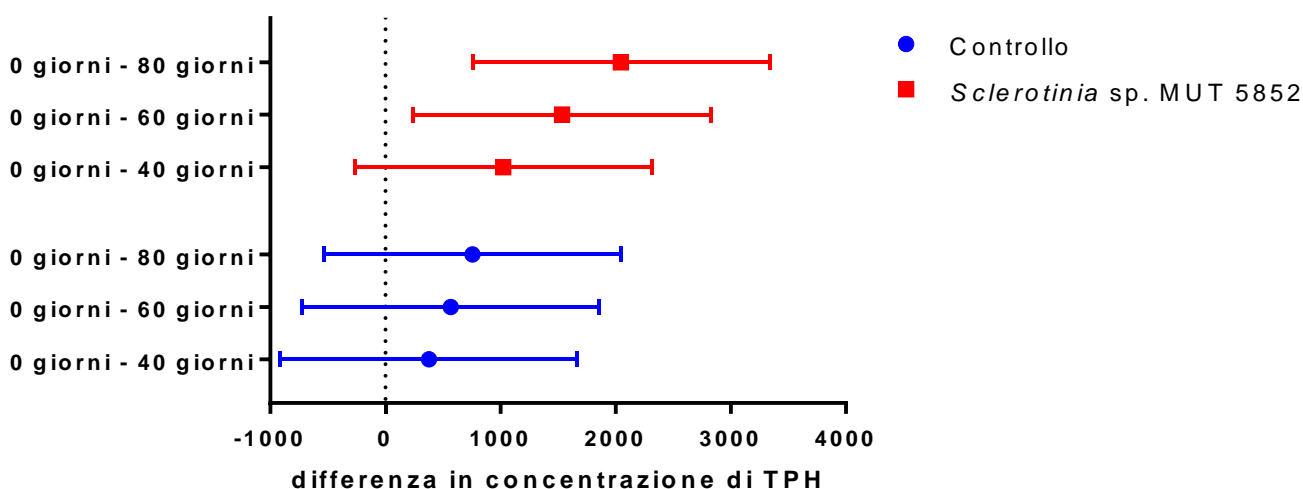


Figure 59 intervallo di confidenza e confronti multipli con la concentrazione iniziale di idrocarburi totali (test di Dunnett) per ciascuna tesi. I tempi a 60 e 80 giorni sono simulati come precedentemente descritto.

Si deduce che il prolungamento a 60 giorni dei test in scala microcosmo possa indurre un risultato statisticamente significativo, stimabile in **31.8% di abbattimento**: tale effetto non è ugualmente ottenuto per il test di semplice Bio-stimolazione, il quale è stimato come non significativo anche per 80 giorni di trattamento.

Il contenuto totale dei PCB è stato quantificato da laboratorio esterno (Geochim s.a.s di Rosi Stefano, Gualdo Tadino (PG)) impiegando il protocollo di estrazione EPA 3550C 1996 “estrazione della sostanza organica semivolatile mediante sonicazione” e la tecnica di determinazione gas-cromatografica EPA 8100 1996, “determinazione del contenuto di idrocarburi policiclici aromatici mediante gas cromatografia accoppiata a detector a ionizzazione di fiamma (FID)”. modificata per sostituzione del detector FID col detector a cattura di elettroni (ECD), specifico per composti clorurati. Il profilo delle concentrazioni determinate rivela lo stesso effetto di adsorbimento da parte della matrice lignocellulosica con successivo rilascio nel corso della degradazione del suddetto substrato, come descritto nella precedente sezione: come si può notare dalla figura 4 e relativa tabella 3, la concentrazione di PCB aumenta ai 20 giorni di trattamento per poi stabilizzarsi, indicando che tali composti sono recalcitranti alle condizioni di trattamento testate.

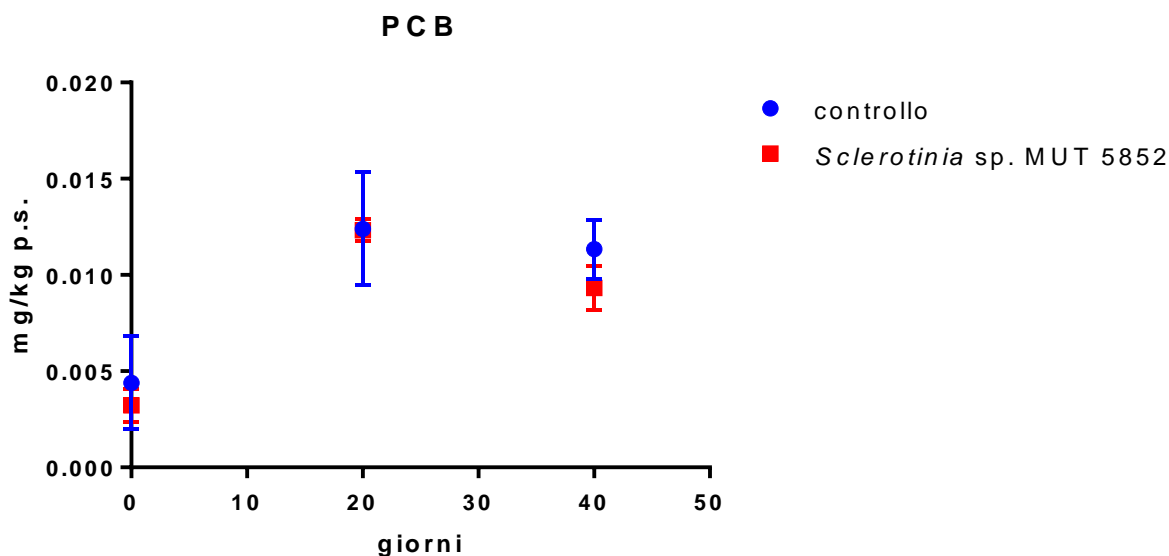


Figure 60 andamento della concentrazione di PCB durante le prove di biorimediazione. Le barre di errore rappresentano l'errore standard della media (SEM)

Tabella 24 valutazione della significatività statistica mediante confronto multiplo (test di Tuckey) della concentrazione di PCB a differenti tempi di campionamento.

Test di confronto multiplo di Tukey per PCB	significatività
controllo	
0 giorni vs. 20 giorni	**
0 giorni vs. 40 giorni	**
20 giorni vs. 40 giorni	ns
inoculato	
0 giorni vs. 20 giorni	**
0 giorni vs. 40 giorni	*
20 giorni vs. 40 giorni	ns

6.2.2 Pirene

Il contenuto del Pirene è stato determinato da laboratorio esterno impiegando il protocollo di estrazione EPA 3550C 1996 “estrazione della sostanza organica semivolatile mediante sonicazione” e la tecnica di determinazione gas-cromatografica EPA 8100 1996 “determinazione del contenuto di idrocarburi policiclici aromatici mediante gas cromatografia accoppiata a detector a ionizzazione di fiamma (FID)”.

Mentre nel controllo la concentrazione di pirene ha un andamento simile ai PCB, per il trattato si ha una distribuzione discendente, dissimile da quella riscontrata per il controllo. La pendenza della retta interpolata tra i punti risulta comunque non significativamente diversa da zero, ovvero non c'è stata una sensibile diminuzione della concentrazione di pirene nel corso dei 40 giorni prova di bio-rimediazione assistita dal fungo.

Un approccio che impiega i punti simulati al tempo 60 e 80 giorni di trattamento, del tutto analogo a quello utilizzato per stimare la diminuzione di idrocarburi pesanti a tempi di trattamento prolungati (60 e 80 giorni), non evidenzia riduzioni significative della concentrazione di pirene (dato non mostrato)

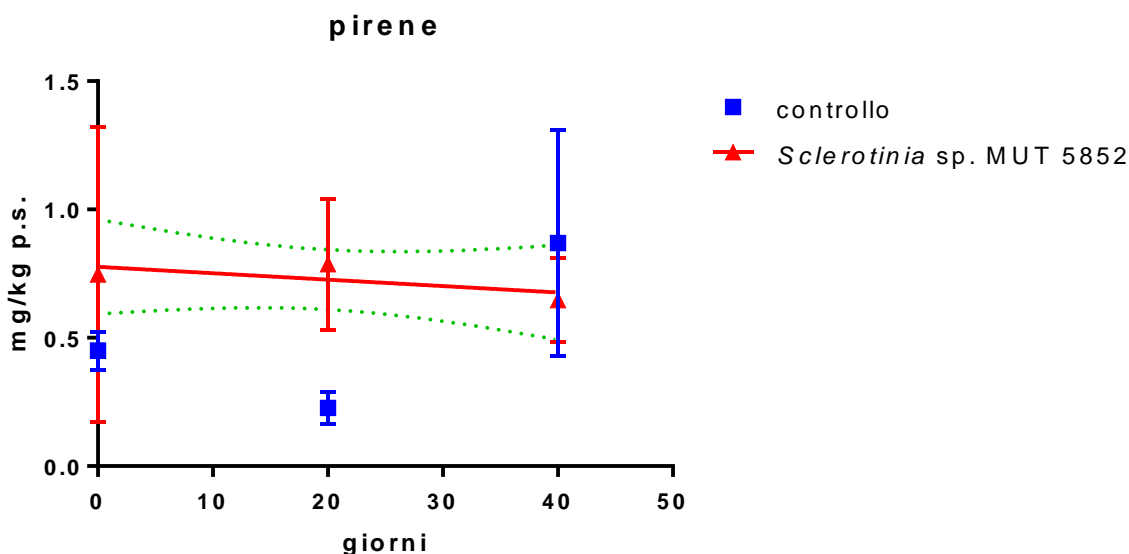


Figure 61 concentrazione del pirene durante i test scala banco di bio-rimediazione. Le linee tratteggiate rappresentano l'intervallo di confidenza al 95%, le barre di errore rappresentano l'errore standard della media (SEM)

6.3 Analisi della composizione della comunità microbica mediante NGS

6.3.1 Alpha diversity

L'analisi della composizione numerica della comunità microbica, permette di avanzare considerazioni sull'evoluzione della comunità microbica nel tempo, e sulla sua differenziazione nelle diverse tipologie di trattamento. In questo primo step di analisi dei dati organizzati in unità tassonomiche, lo scopo è confrontare a livello numerico la diversità e l'equi-distribuzione dei microorganismi identificati tra le diverse unità tassonomiche, senza, al momento, tenere in considerazione l'identità dei suddetti. Queste due informazioni permettono di comprendere se si sta ottenendo:

- 1) riduzione del numero totale di unità tassonomiche stimate (selezione, indice di Chao)
- 2) aumento in numero dei singoli componenti di una ristretta popolazione (arricchimento, indice di Shannon)

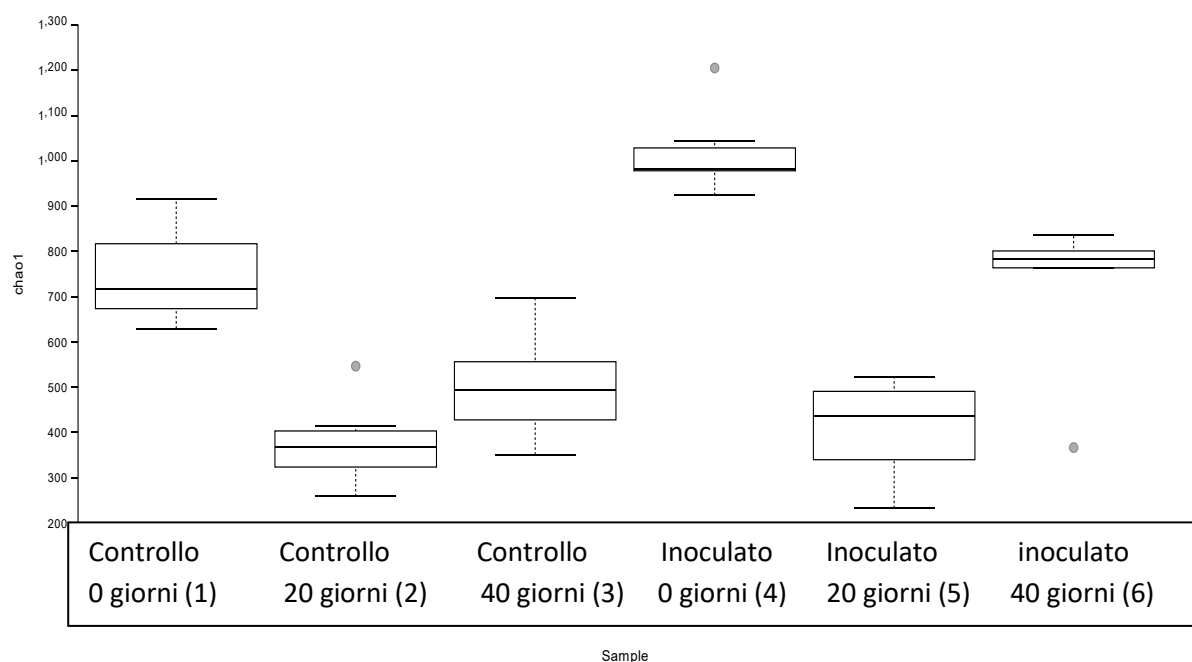


Figure 62 Indice di Chao1 calcolato dopo una rarefazione a 34500 unità tassonomiche campionate per ciascun campione: la rappresentazione barre & baffi (bars & whiskers) riporta la linea mediana, la scatola rappresenta 1° e 3° quartile, I baffi rappresentano +/- 1.5 range inter-quartile, i punti grigi rappresentano outliers. I numeri rappresentano la significatività statistica al 95% (Kruskal-Wallis test + correzione di Benjamini-Hochberg FDR per confronti multipli) in confronto a ciascun gruppo

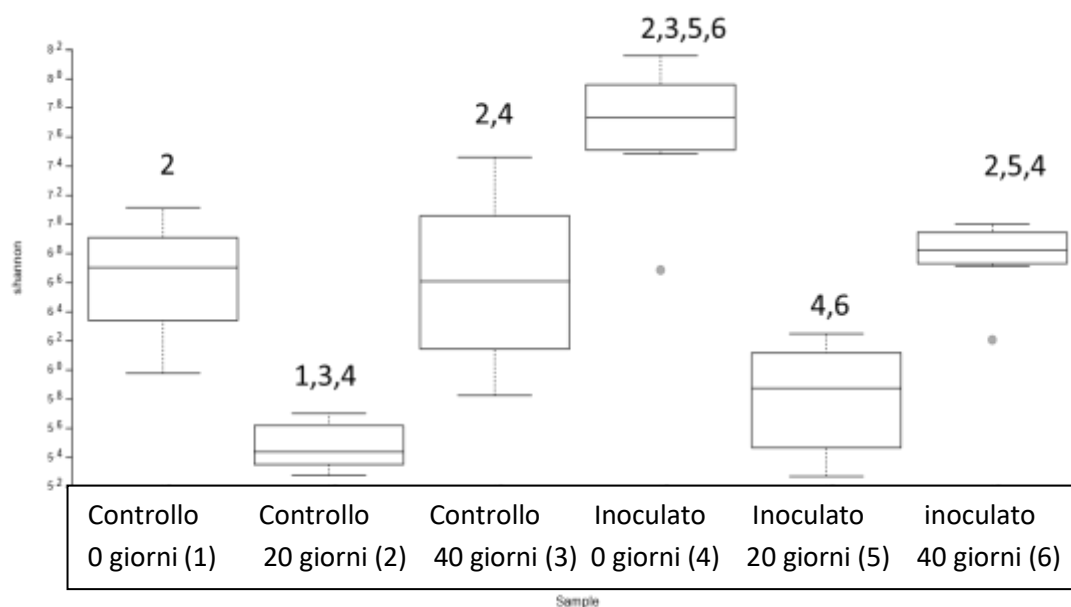


Figure 63 indice di Shannon calcolato dopo una rarefazione a 34500 unità tassonomiche campionate per ciascun campione: la rappresentazione barre & baffi (bars & whiskers) riporta la linea mediana, la scatola rappresenta 1° e 3° quartile, I baffi rappresentano +/- 1.5 range inter-quartile, i punti grigi rappresentano outliers. I numeri rappresentano la significatività statistica al 95% (Kruskal-Wallis test + correzione di Benjamini-Hochberg FDR per confronti multipli) in confronto a ciascun gruppo

L'indice di Chao1 (figura 62) evidenzia che si ha una condizione di partenza in cui l'inoculo fungino contribuisce con un maggior numero di specie batteriche eventualmente ad esso associato. Sia nel sedimento non inoculato che inoculato a 20 giorni si osserva una riduzione delle unità tassonomiche osservati, quindi un successivo incremento che risulta uguale nelle due tesi, facendo ipotizzare un possibile assestamento di taxa batterici più vicini alle condizioni di crescita imposte (una variazione da un ambiente ad alternanza ossica/anossica del sedimento a quello aerobico del microcosmo).

L'indice di Shannon (figura 63) rispecchia quanto visto per l'indice di Chao1, evidenziando che il trattamento inizialmente induce un arricchimento di un ristretto numero di ceppi batterici (effetto analogo in entrambe le tesi sperimentali) ed un successivo riequilibrio della distribuzione numerica tra i diversi microorganismi batterici presenti.

Sia nel caso dell'indice di Chao e di Shannon la selezione di una popolazione dominante eventualmente con funzioni di interesse corrisponde ad una diminuzione monotonica degli stessi.

6.3.2 Beta diversity

L'analisi più dettagliata della composizione della comunità microbica tiene di conto anche della distanza filogenetica tra i microorganismi batterici

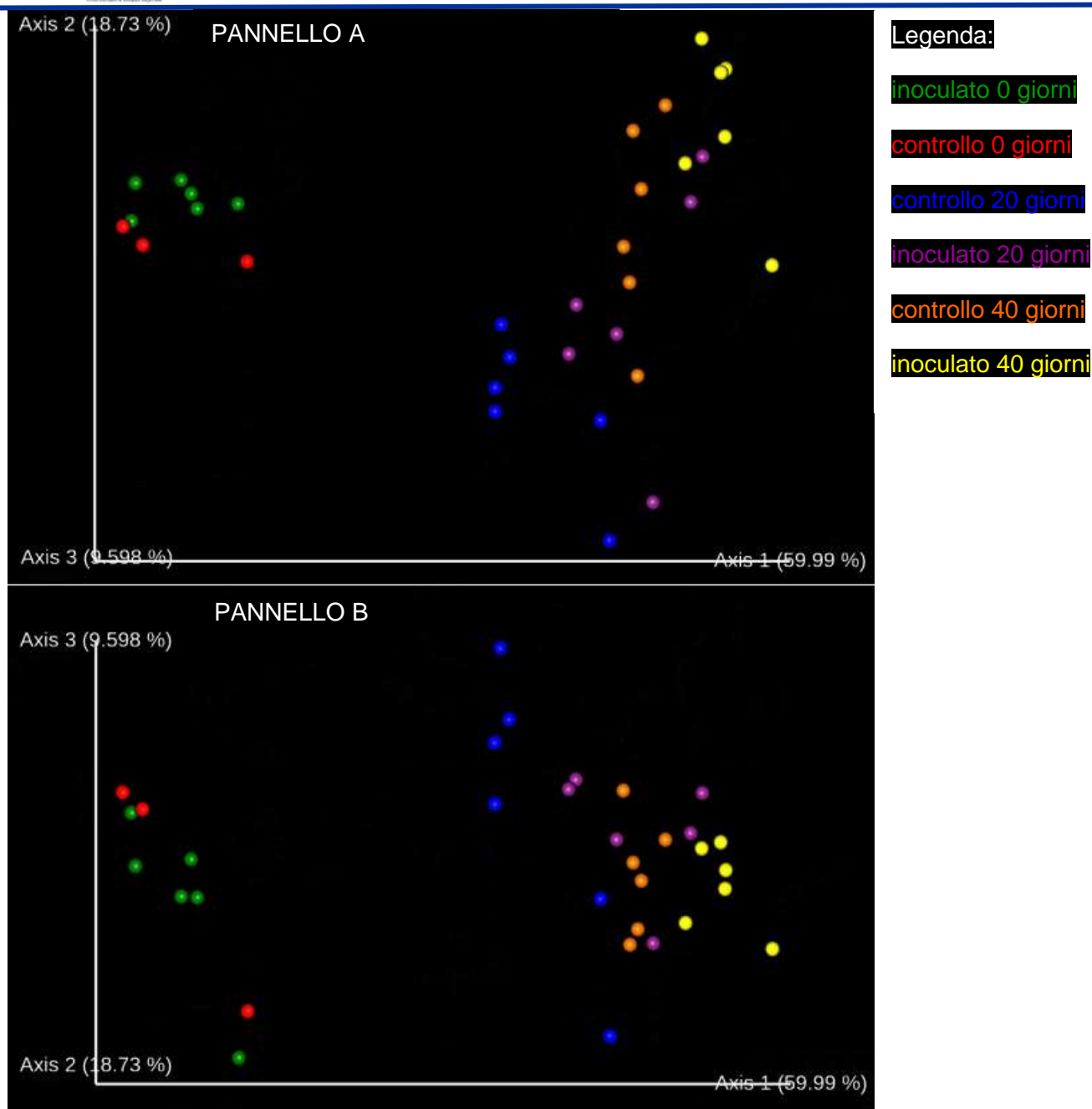


Figure 64 distanza tassonomica e composizionale dei campioni basata sull'algoritmo UniFrac pesato, rappresentata mediante Principal Coordinate Analysis (PCoA, varianza totale rappresentata 88,318%) . Nel pannello A vista del piano delineato dalle assi 1 e 2 (varianza totale rappresentata 78,72%) Nel pannello B vista del piano delineato dalle assi 1 e 3 (varianza totale rappresentata 69,588%) In figura è riportato il centroide di ciascun replicato. Il gruppo controllo 0 giorni contiene 3 replicati, gli altri 6.

L'algoritmo UniFrac pesato (Lozupone *et al.*, 2011) per il calcolo della distanza (si intenda come stima della diversità di due o più comunità microbiche), tiene in considerazione l'informazione tassonomica derivante da un albero filogenetico costruito con le unità tassonomiche appartenenti a ciascun campione, ed il numero di unità tassonomiche di ciascun campione: questa informazione

permette di stimare le differenze generali tra due o più comunità microbiche, considerando il contributo composizionale e qualitativo di tutte le unità tassonomiche.

*Tabella 25 analisi della significatività statistica delle distanze UniFrac pesate per ciascun gruppo di replicati. Il test applicato è la PERMANOVA con 999 permutazioni. * = significatività al 95% di confidenza, ** = significatività al 99% di confidenza, n.s. = non significativo*

gruppo 1	gruppo 2	Dimensione del campione	q-value	significatività
Controllo 0 giorni	Controllo 20 giorni	9	0.01875	*
Controllo 0 giorni	Controllo 40 giorni	9	0.01875	*
Controllo 0 giorni	Inoculato 0 giorni	9	0.118	n.s
Controllo 0 giorni	Inoculato 20 giorni	9	0.01875	*
Controllo 0 giorni	Inoculato 40 giorni	9	0.01875	*
Controllo 20 giorni	Controllo 40 giorni	12	0.0075	**
Controllo 20 giorni	Inoculato 0 giorni	12	0.0075	**
Controllo 20 giorni	Inoculato 20 giorni	12	0.113571	n.s
Controllo 20 giorni	Inoculato 40 giorni	12	0.005	**
Controllo 40 giorni	Inoculato 0 giorni	12	0.005	**
Controllo 40 giorni	Inoculato 20 giorni	12	0.107308	n.s
Controllo 40 giorni	Inoculato 40 giorni	12	0.01875	*
Inoculato 0 giorni	Inoculato 20 giorni	12	0.005	**
Inoculato 0 giorni	Inoculato 40 giorni	12	0.0075	**
Inoculato 20 giorni	Inoculato 40 giorni	12	0.01875	*

Dalla tabella 4 si deduce che un processo di riarrangiamento della comunità batterica sta avendo atto sia negli esperimenti di bio-stimolazione, non inoculati (controlli) che di bioaugmentation (inoculo fungino): a livello generale dall'identica condizione iniziale (non significativa differenza tra controllo e trattamento a 0 giorni) ed analoga evoluzione a 20 giorni, si nota che la comunità microbica del controllo, seppure continui ad evolversi (controllo 40 giorni significativamente diverso da controllo a 20 giorni), cambia più lentamente di quella dell'inoculato fungino (controllo a 40 giorni non significativamente diverso da inoculato a 20 giorni).

6.4 Analisi della composizione della comunità microbica

L'analisi della comunità microbica, esposta nei precedenti paragrafi, permette di avere un'idea generale sull'effetto globale indotto dalla bio-stimolazione (landfarming) e dall'inoculo fungino (enhanced landfarming).

È possibile osservare in dettaglio quali siano le più significative unità tassonomiche, focalizzando l'attenzione sulla variazione del loro contributo; più specificamente si intende evidenziare quali unità tassonomiche diventano più incisive nel tempo, e tra queste, quali aumentano più marcatamente nel

trattamento con inoculo fungino, il quale ha mostrato nella sezione precedente, maggiori possibilità di ottenere abbattimenti significativi di idrocarburi pesanti.

Con il criterio di selezione appena esposto, la figura 9 evidenzia le famiglie di interesse che verranno discusse in dettaglio nei paragrafi successivi

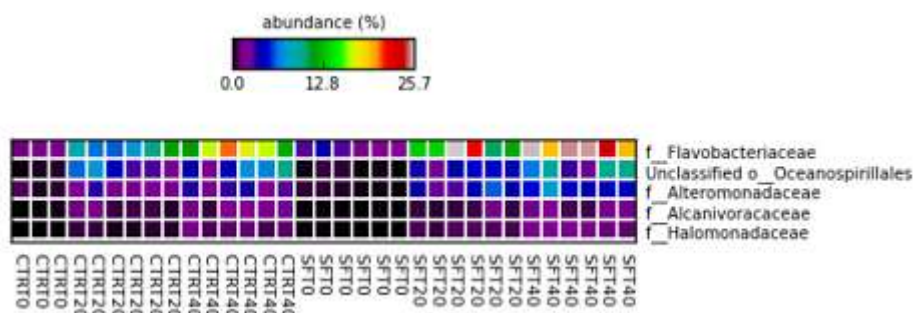


Figure 65 heatmap rappresentante l'abbondanza percentuale delle unità tassonomiche maggiormente rappresentate a livello di filum. L'abbondanza delle unità tassonomiche è rappresentata singolarmente per ciascun campione.

Nella sezione successiva, per ciascuna unità tassonomica di interesse, si riportano una coppia di grafici così strutturati: il primo è un grafico box & whiskers, e rappresenta la percentuale dell'unità tassonomica ricavata raggruppando i campioni singolarmente rappresentati nella figura 9, e loro eventuali sottogruppi. Il significato dei simboli riportati in questo tipo di grafico è il seguente: la linea al centro della scatola riporta la mediana, la scatola rappresenta 1° e 3° quartile, i baffi rappresentano +/- 1.5 volte il range inter-quartile, le croci rappresentano outliers e le stelle rappresentano il valor medio di ciascun gruppo di replicati.

A seguito del boxplot si riporta un grafico che rappresenta i confronti multipli statisticamente significativi: è stata effettuata una ANOVA seguita da un *post-hoc* test di Games-Howell con correzione per i confronti multipli col metodo Benjamini-Hochberg, che mantiene il False Discovery Rate (FDR) al di sotto dell'1%

6.4.1 Analisi Dettagliata della comunità microbica

Alcuni tipi di *Flavobacteriaceae* come il *Flavobacteriou naphthae* (Chaudhary and Kim, 2018) o il *Flavobacteriou petolei* (Chaudhary *et al.*, 2019) sono stati isolati da ambienti caratterizzati da una forte contaminazione petrolifera, ed hanno la capacità di degradare idrocarburi (degradazione fino al 60% di diesel per *F. petolei*)

Per quanto riguarda la famiglia delle *Flavobacteriaceae* si ha un'abbondanza significativamente maggiore (7% circa) nel microcosmo inoculato con fungo a 40 giorni rispetto al non inoculato allo stesso tempo

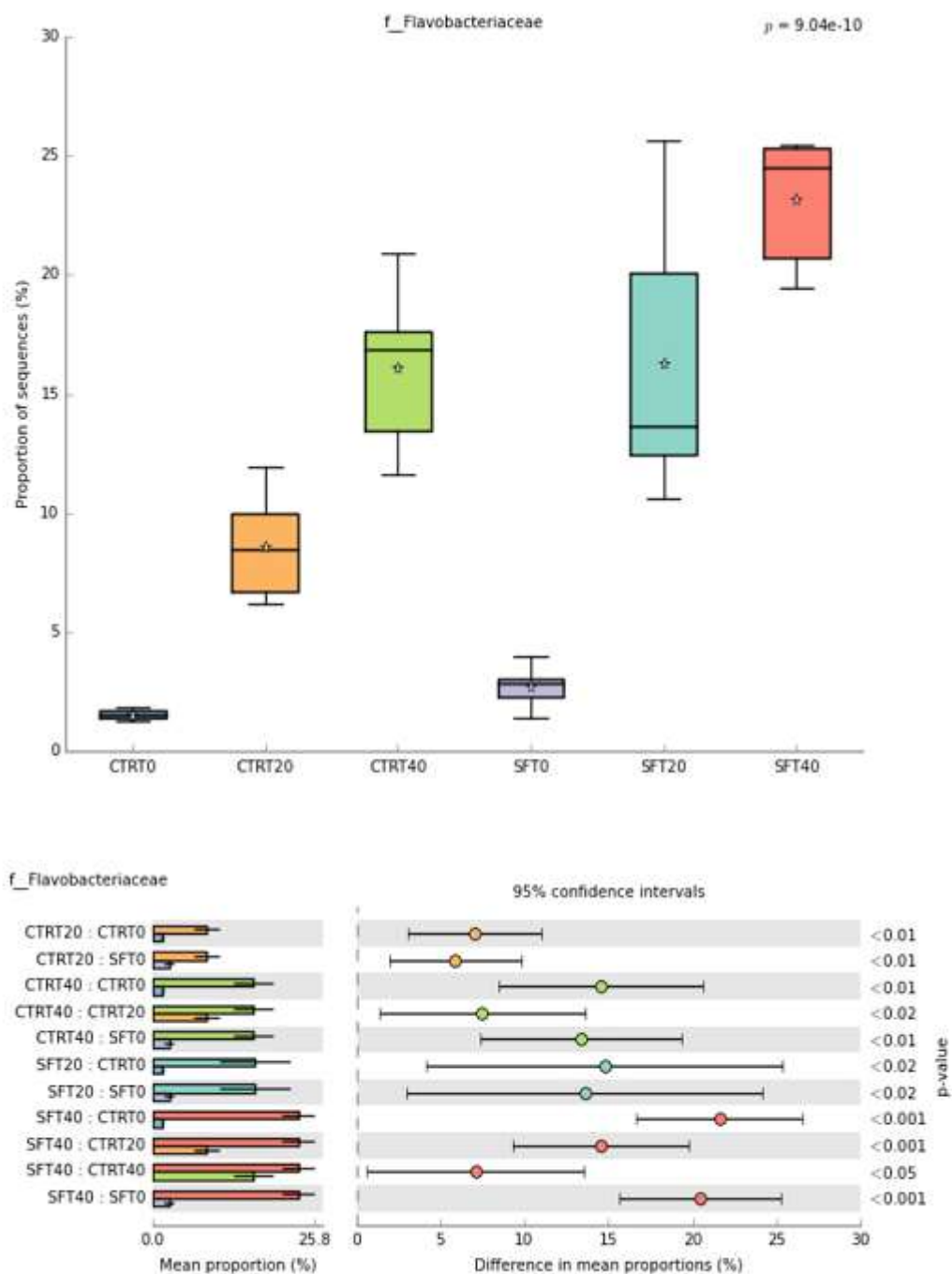


Figure 66

A livello di genere *Muricauda* costituisce rispettivamente il 63 % e il 46% di tutte le unità tassonomiche identificate come *Flavobacteriaceae* rispettivamente del trattamento e del controllo al tempo 40 giorni.

Tra le 19 specie attualmente descritte si possono trovare batteri idrocarbonoclastici come la *Muricauda olearia* (Hwang *et al.*, 2009).

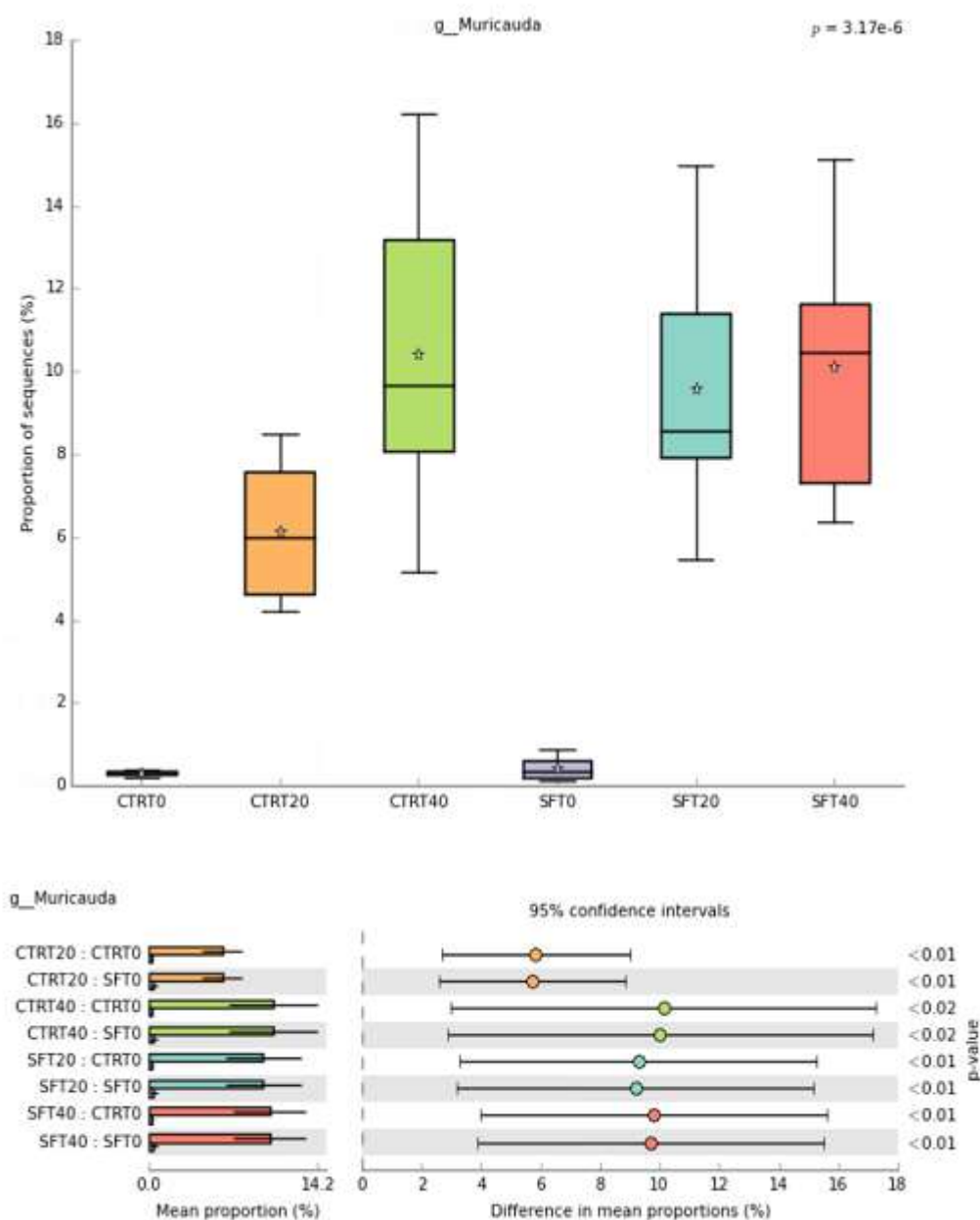


Figure 67

Risulta marcatamente rappresentativa nel sedimento inoculato con il fungo a 40 giorni l'unità tassonomica associata al *Salinibacter* sp.: tale genere è stato mostrato, mediante tecniche di indagine non coltura-dipendenti come la Degrading Gradient Gel Electrophoresis (DGGE), come associato alla stimolazione di comunità batterica idrocarbonoclastica mediante L'aggiunta di spike di composti derivati del petrolio (Dashti *et al.*, 2019).

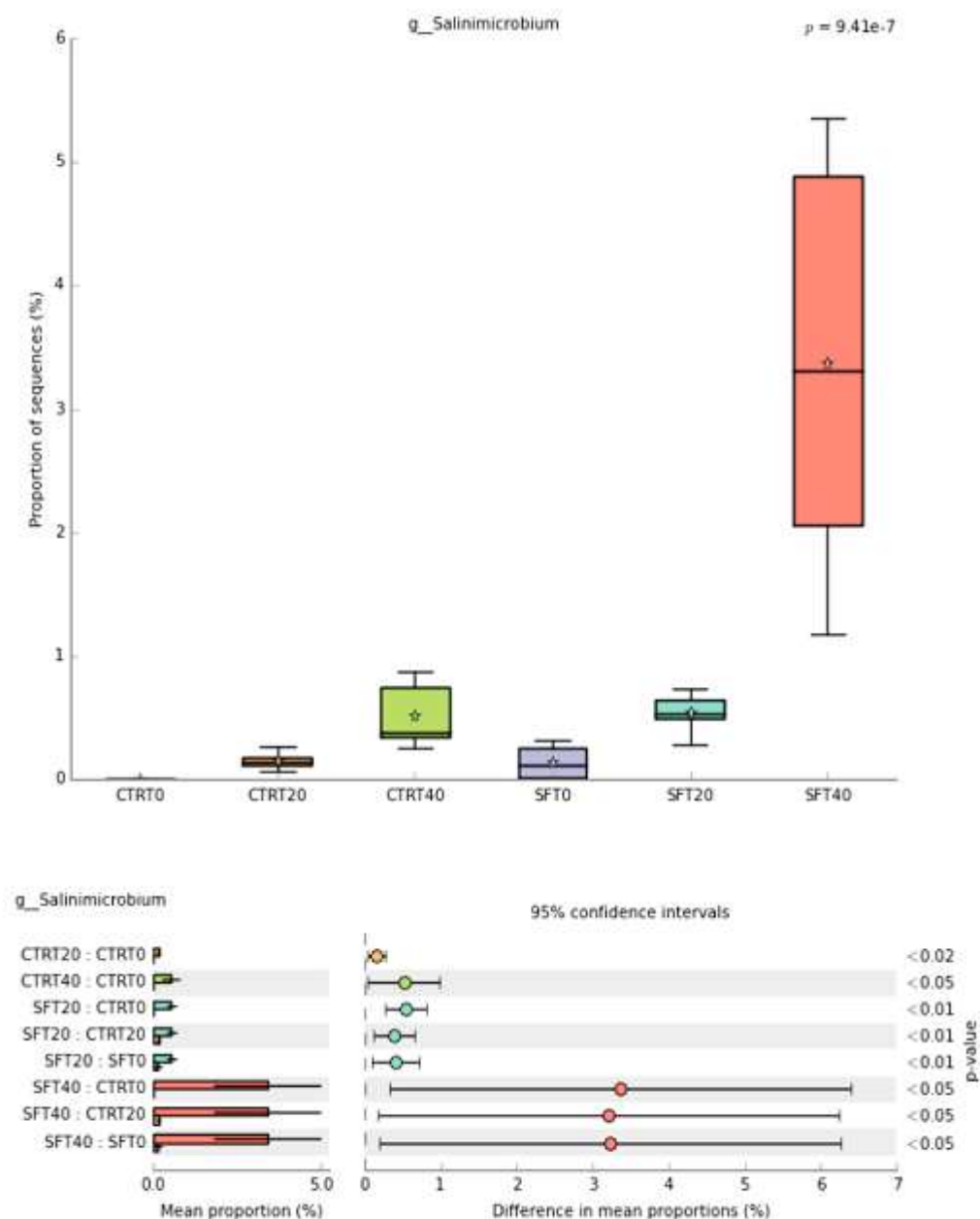


Figure 68

All'interno dell'ordine *Alteromonadales*, il quale si mantiene costante a livelli compresi tra il 15-20% del totale durante tutta la sperimentazione ed in entrambe le tesi sperimentali (dato non mostrato), è possibile individuare la famiglia delle *Alteromonadaceae*, la quale viene maggiormente selezionata nella tesi inoculata con *Sclerotinia* MUT 5852

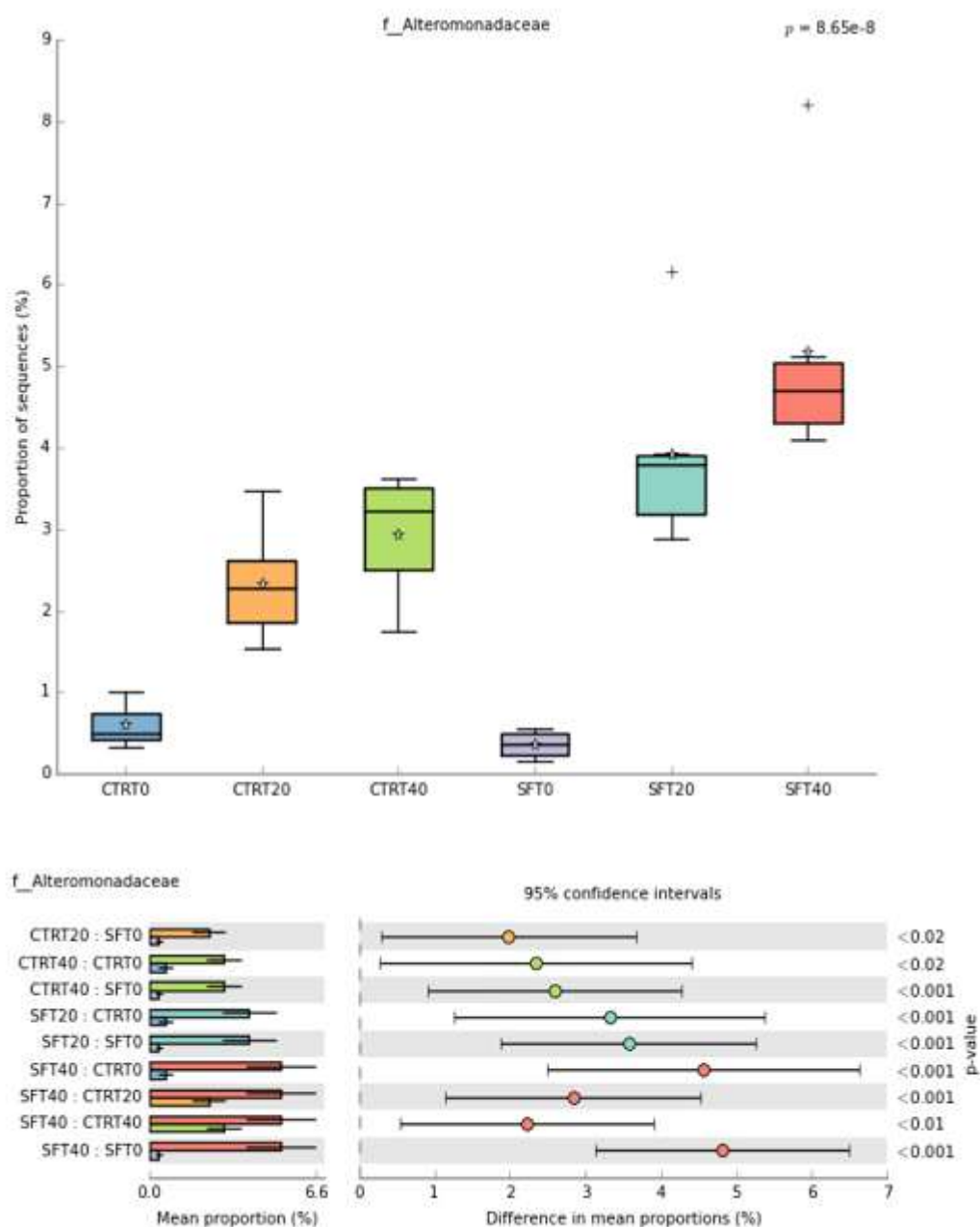


Figure 69

La maggioranza delle specie appartenenti all'ordine *Alteromonadales*, e specificamente la quasi totalità della famiglia *Alteromonadaceae*, comprende microorganismi di origine marina che richiedono sodio per la loro crescita.

Ciò indica che la salinità del sedimento da trattare è tale da riprodurre condizioni simili a quelle di un ambiente marino.

I membri della famiglia *Alteromonadaceae* sono caratterizzati dall' avere un limitato bisogno di nutrienti, una elevata velocità di crescita, sono microorganismi aerobici obbligati ed eterotrofi, e mostrano elevate capacità degradative.

Si possono trovare fortemente rappresentati in comunità marine provenienti da ecosistemi contaminati da oli pesanti (Kostka *et al.*, 2011).

Alcuni generi appartenenti alla specie *Marinobacter*, come il *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* (Gauthier *et al.*, 1992) sono stati descritti come degradatori di idrocarburi.

Il genere *Marinobacter* risulta significativamente più rappresentato nei mesocosmi inoculati col fungo *Sclerotinia* MUT 5852

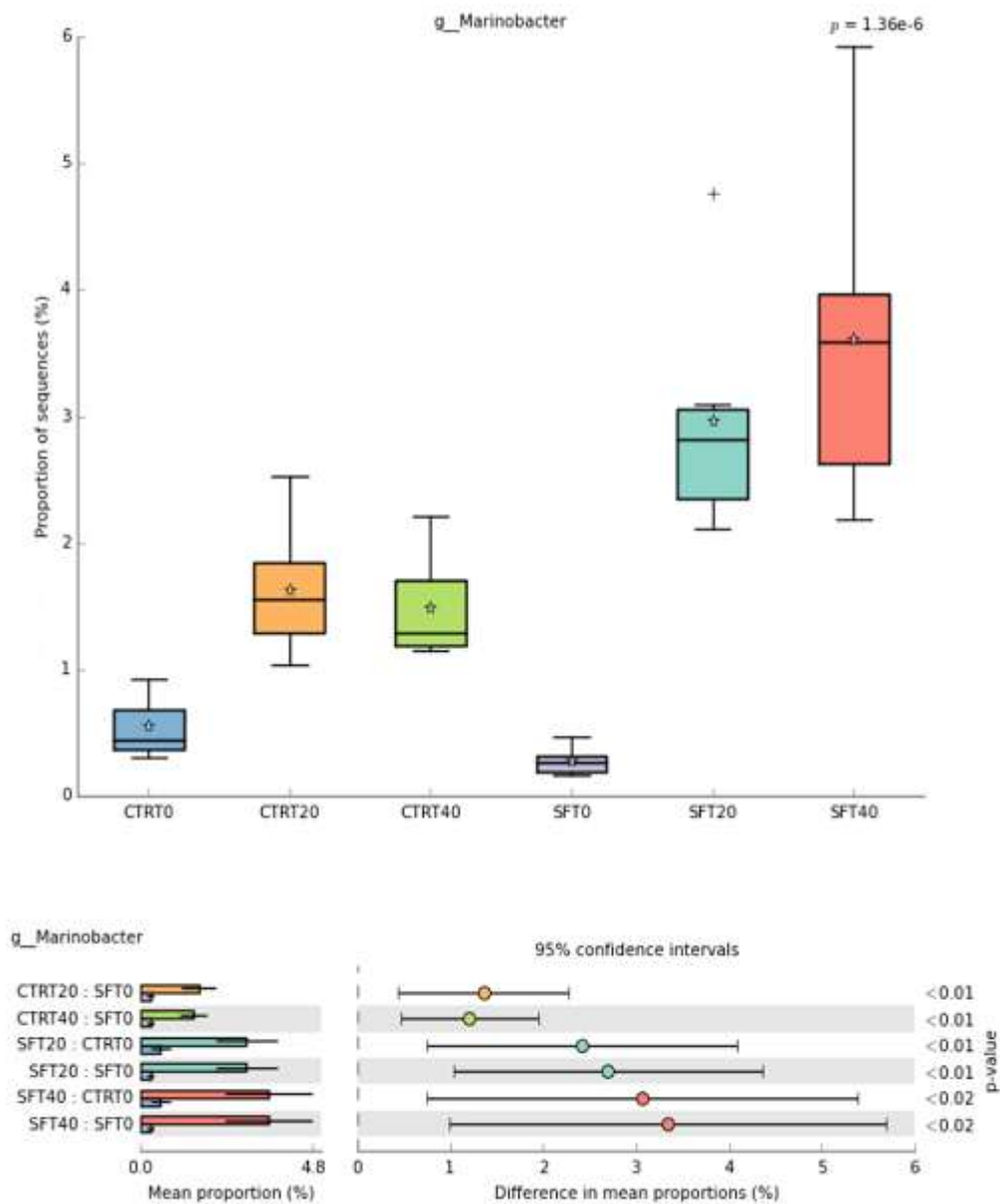


Figure 70

È significativa, inoltre, la presenza di microorganismi appartenenti all'ordine *Oceanospirillales* e di cui non è stato possibile assegnare una specifica famiglia di appartenenza. La presenza di *Oceanospirillales* in ambienti salmastri è riportata come essere stimolata da spike di contaminanti idrocarburici (Jurelevicius *et al.*, 2013).

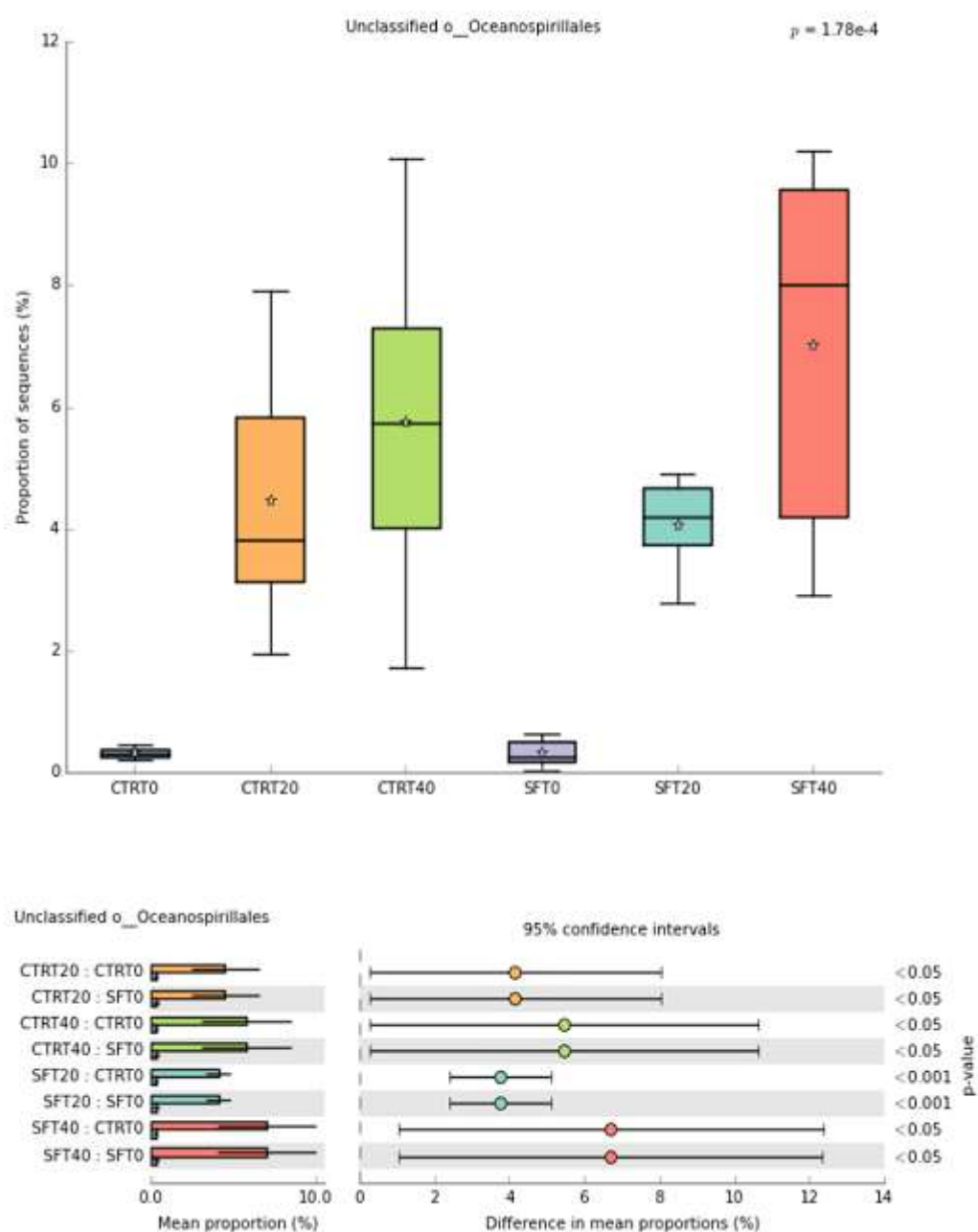


Figure 71

Tra i membri classificati dell'ordine *Oceanospirillales* si può trovare la famiglia delle *Alcanivoraceae*, che comprende specie capaci di degradare composti di derivazione petrolifera come principale fonte di carbonio. Questi batteri aerobici sono di origine marina e di elevata diffusione: la specie *Alcanivorax borkumensis*, in particolare, è un batterio idrocaruroclastico esclusivo, tipico di ambienti marini contaminati da idrocarburi pesanti.

La presenza di *Alcanivoraceae* è riscontrabile in maniera simile nel controllo e nel microcosmo inoculato con fungo, e subisce gli effetti della bio-stimolazione

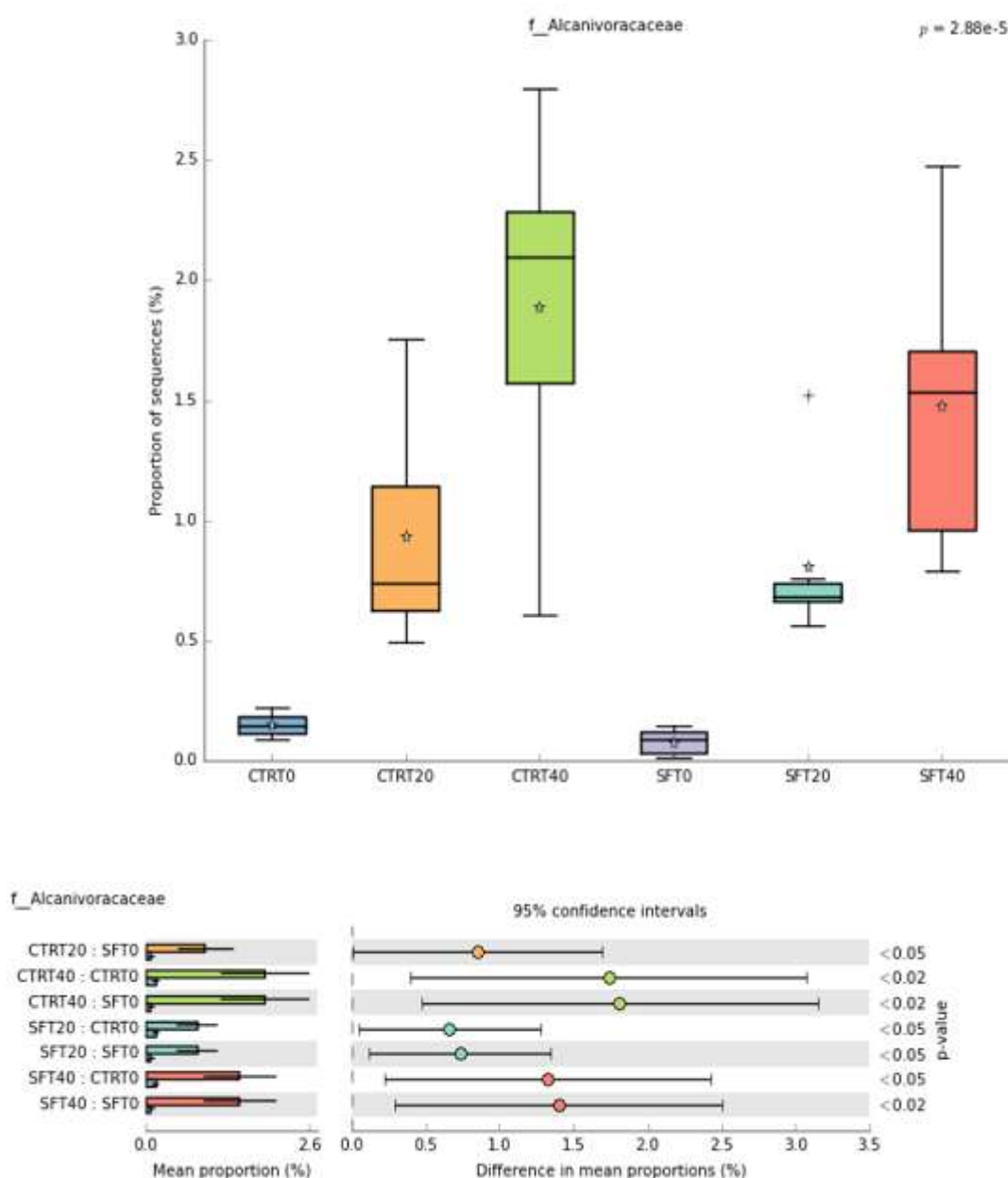


Figure 72

Una seconda famiglia appartenente all'ordine *Oceanospirillales* che risulta maggiormente stimolata nelle tesi inoculate con il fungo quella delle *Halomonadales*. Sono stati isolati e caratterizzati diversi

ceppi appartenenti a questa famiglia, i quali mostrano di avere capacità degradative verso i composti organici derivanti dal petrolio in ambienti caratterizzati da elevata salinità (Fathepure, 2014).

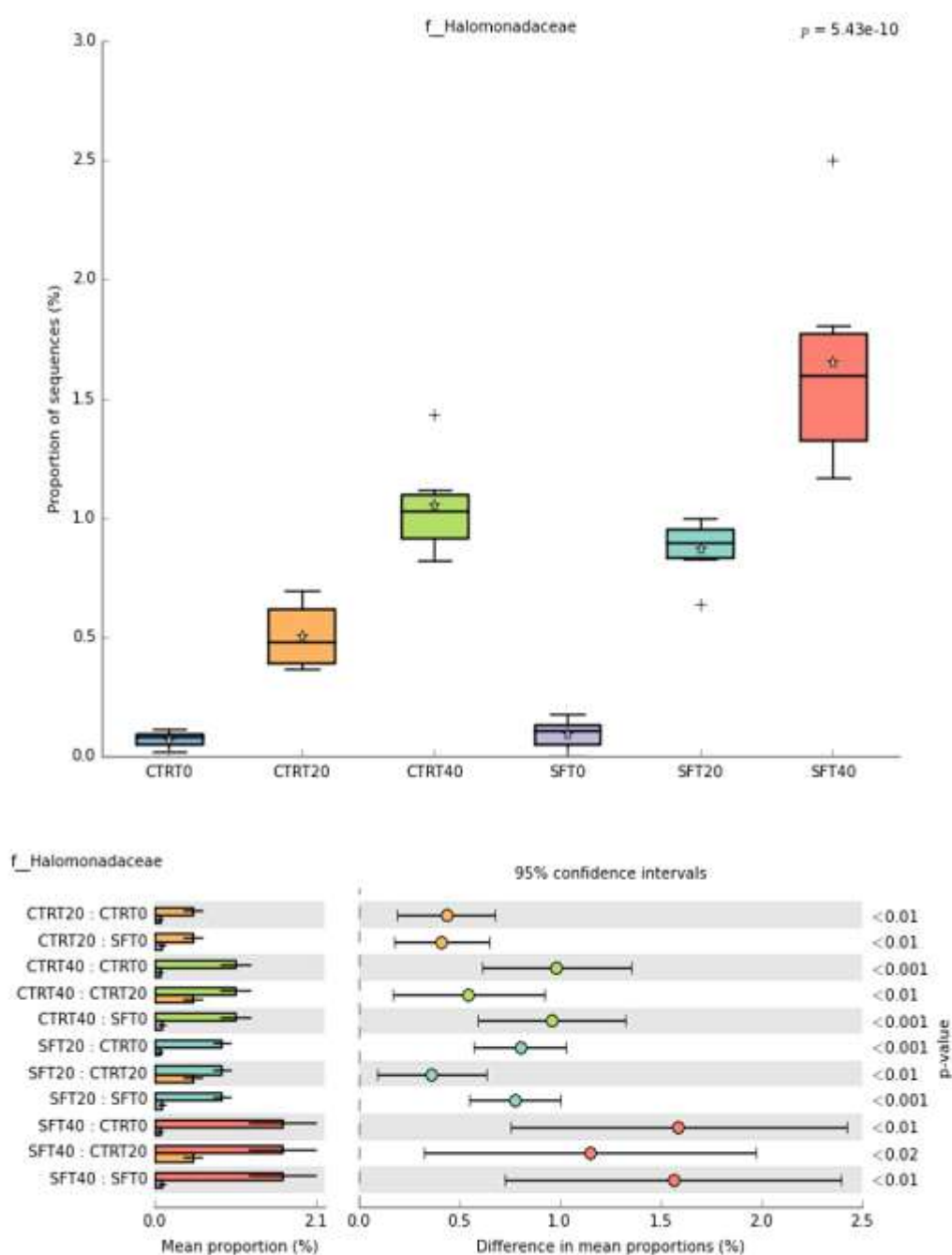


Figure 73

6.5 Comunità fungina

Nella figura 74 si riporta la percentuale cumulata di unità tassonomiche attribuibili al fungo *Sclerotinia* MUT 5852, il quale è stato caratterizzato dall' istituto Mycotheca Universitatis Taurinensis (MUT) fino a livello di famiglia (regno *Fungi*; filum *Ascomycota*; classe *Leotiomyces*; ordine *Helotiales*; famiglia *Sclerotinaceae*)

Nello specifico si considerano i funghi non meglio specificati (colore giallo) i funghi classificati fino a livello di filum come Ascomiceti (colore blu), ed i funghi classificati fino a livello di ordine come *Helotiales* (colore salmone)

Le Unità tassonomiche sono state caratterizzate mediante sequenziamento del marker tassonomico ITS1 (Inter Transcribed Spacer) compreso tra la sequenza codificante per la subunità ribosomiale 5.8 S e quella 18 S. al fine di assegnare l'unità tassonomica di riferimento.

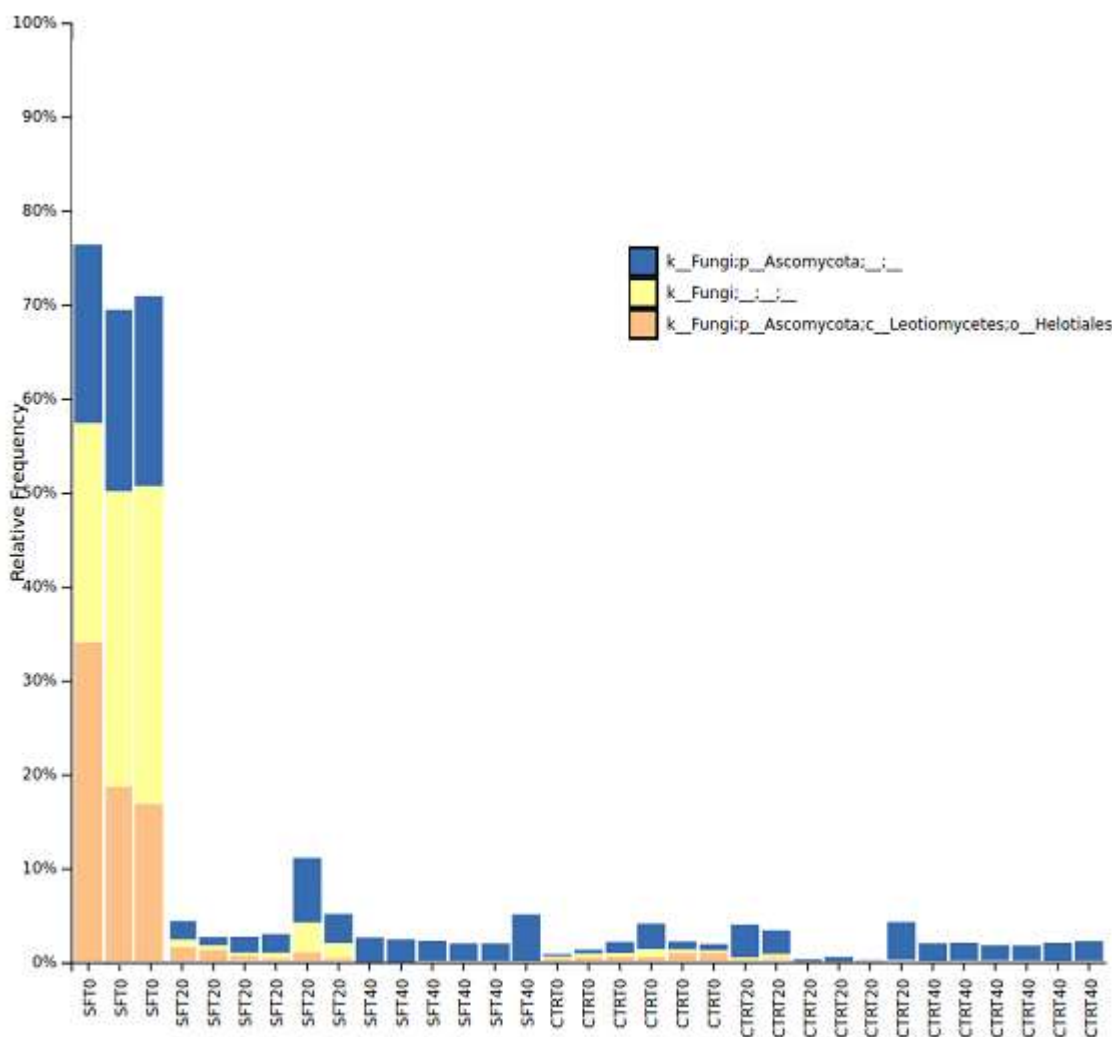


Figure 74 composizione della comunità fungina nell'inoculato con *Sclerotinia* MUT 5852 (SF) e bio-stimolato (CRT) nella codifica del campione, T0, T20, e T40 indicano rispettivamente 0 20 e 40 giorni di trattamento.

Come si può notare, seppure le unità tassonomiche associabili al fungo inoculato siano preponderanti all'inizio della sperimentazione, il fungo *Sclerotinia* MUT 5852 non riesce ad adattarsi alle condizioni di incubazione del microcosmo: le ragioni sono da ricondursi al fatto che il fungo impiegato, seppure si sia dimostrato efficace nell'abbattimento di idrocarburi pesanti contenuti in sedimenti di dragaggio, non sia autoctono.

Nello specifico il fungo *Sclerotinia* MUT 5852 è stato isolato da un sedimento salmastro, dopo un processo di lavaggio con acqua dolce, che ha portato il contenuto residuo di cloruri a 3500 ppm, quantità nettamente inferiore a quella che si può riscontrare in sedimenti marini non pretrattati, e che, come abbiamo visto nell'analisi della comunità microbica, favorisce la selezione di batteri con caratteristiche adattative idonee all'ambiente marino.

Da questa prima fase sperimentale risulta che la comunità microbica del sedimento in trattamento presenta generi batterici che potenzialmente possono essere responsabili dell'abbattimento degli idrocarburi pesanti. Gli stessi batteri sono maggiormente stimolati nei mesocosmi inoculati col fungo: un'analisi della comunità fungina, tuttavia evidenzia come il fungo alloctono *Sclerotinia* MUT 5852 non riesce ad adattarsi al nuovo ambiente in cui è inoculato. Per quanto riguarda l'abbattimento di idrocarburi totali, abbiamo stimato che prolungando la prova a 60 giorni si possa ottenere un significativo abbattimento del 31% rispetto all' 11% stimato per i mesocosmi in cui è stata effettuata la sola biostimolazione, e che allo stato attuale, tale abbattimento è da imputarsi prevalentemente alla comunità batterica, la quale mostra capacità marcate di adattamento ad ambienti caratterizzati da elevata salinità, capacità che l'inoculo fungino non ha invece mostrato. La presenza iniziale di *Sclerotinia* Mut 5852 ha dunque stimolato la comunità batterica, andando verso un effetto più significativo rispetto alla semplice bio-stimolazione (*enhanced landfarming vs landfarming*). Questo induce a pensare che l'isolamento di un fungo autoctono possa il *Fusarium oxysporum*, possa migliorare significativamente i risultati ottenuti.

Con questa logica abbiamo allestito una seconda sperimentazione su mesocosmi di sedimento p87 e p91, inoculati col nuovo candidato fungino, con logica analoga a quelli allestiti per i test con *Sclerotinia* MUT 5852. Il contenuto di idrocarburi pesanti nei nuovi mesocosmi sarà monitorato fino a 60 giorni.

Di seguito si riportano i dati preliminari (tempo iniziale e 15 giorni di trattamento) concernenti la concentrazione di idrocarburi pesanti.

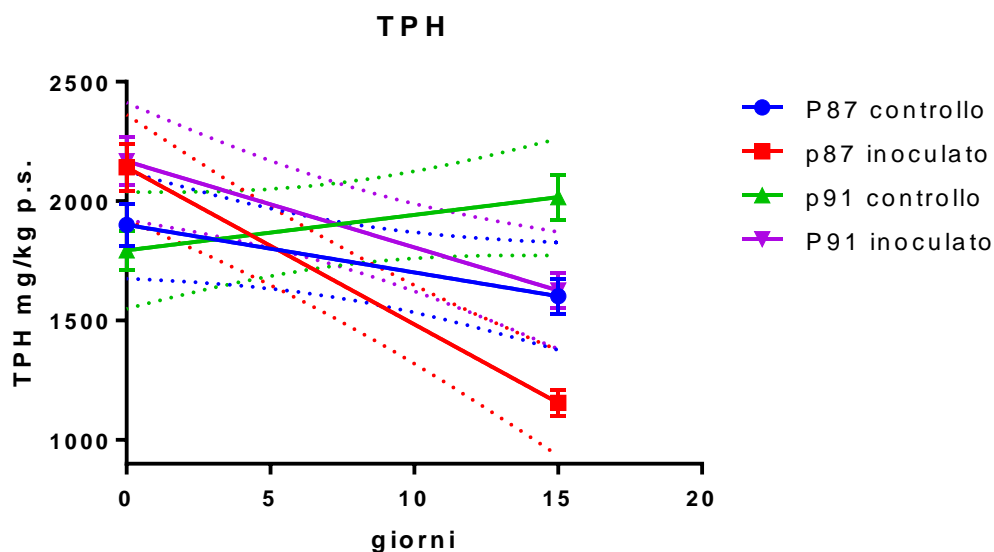


Figure 75 grafico della concentrazione di idrocarburi pesanti in funzione del tempo di trattamento. Le barre di errore rappresentano l'errore standard della media per 3 replicati. Le linee tratteggiate rappresentano l'intervallo di confidenza al 95% dell'interpolazione.

Si nota che il contenuto di idrocarburi riscontrato nei mesocosmi, dopo ammendamento con materiale lignocellulosico e sabbia inerte, già dopo 15 giorni ha un carattere discendente in tutte le tesi, ad eccezione del sedimento P91 bio-stimolato (P91 controllo)

In Tabella 26 si riporta un test statistico di significatività per evidenziare se effettivamente la diminuzione riscontrata nelle Figura 75 sia consistente.

Tabella 26 analisi statistica della pendenza delle rette interpolate nella figura 75

Le differenza tra le pendenze è significativa				
	F	P	significatività	Equazione
P87 controllo	6,781	0,0598	Non significativa	[TPH] = -19,93*giorni + 1901
P87 inoculato	77,11	0,0009	Sì, al 99.9%	[TPH] = -65,8*giorni + 2142
P91 controllo	3,199	0,1482	Non significativa	[TPH] = +14,87*giorni + 1794
P91 inoculato	18,69	0,0124	Sì al 99,5%	[TPH] = -36,07*giorni + 2167

Si evidenzia come la diminuzione di concentrazione per entrambi i sedimenti inoculati con il fungo *Fusarium oxysporum* sia significativa.

Si nota inoltre che per il sedimento P91, il fungo è il solo a contribuire al processo di degradazione, mentre per il sedimento P87 la comunità microbica bio-stimolata induce un effetto quasi significativo (P-value 0.0598).

L'abbattimento di idrocarburi pesanti nelle le tesi inoculate è pari al 46% per il sedimento P87, e al 24% per il sedimento P91.

La diminuzione quasi significativa, dovuta al trattamento di bio-stimolazione per il sedimento P87, corrisponde ad una diminuzione percentuale del 15.7%.

Intervalli di confidenza 95% (Šidák)

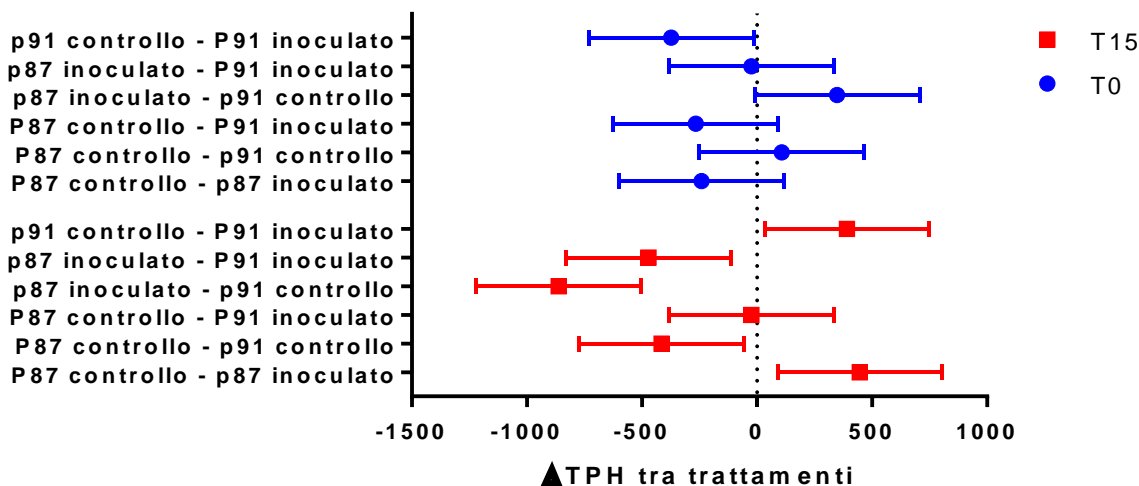


Figure 76 confronto multiplo tra le concentrazioni di idrocarburi pesanti nelle varie tesi sperimentali e al tempo 0 e 15 giorni, con relativo intervallo di confidenza al 95% Calcolo effettuato mediante ANOVA a due vie con test post-hoc di Šidák.

Dalla figura 76 si può notare come non vi sia significativa differenza tra tutte le tesi al tempo iniziale (unica eccezione quella tra P91 controllo ed inoculato), e come al tempo 15 giorni, le tesi si differenzino significativamente (unica eccezione P87 controllo e P91 inoculato). La variazione positiva tra P91 controllo e inoculato, e P81 controllo ed inoculato, entrambi dopo 15 giorni di trattamento, evidenzia in maniera più chiara che è il fungo inoculato a contribuire all'abbattimento della concentrazione di idrocarburi pesanti.

Le analisi della comunità microbica sono in corso.

6.6 Conclusioni

Sia la sperimentazione in microcosmo che in mesocosmo indicano che il landfarming è accompagnato dall'attivazione di popolazioni batteriche descritte come potenzialmente idrocarburoclastiche in letteratura, o comunque associate ad attività degradative di composti organici di origine petrolifera, recalcitranti alle biodegradazioni. L'enhanced landfarming ha un ulteriore effetto stimolatorio associato alla bioaugmentation della biomassa fungina. La mancata persistenza del ceppo fungino *Sclerotinia* sp. MUT 5852 nella matrice in trattamento per il tempo della sperimentazione in mesocosmo non è di facile interpretazione e non rende possibile individuare un meccanismo di sinergia tra l'inoculo fungino e la componente batterica. Questo ulteriore passaggio potrà eventualmente essere chiarito dopo l'analisi dell'ecologia microbica della sperimentazione in mesocosmo, ancora in corso, così come una eventuale previsione sui tempi di trattamento.

7 Bibliografia

APAT 2007, *Manuale per la movimentazione di sedimenti marini* – Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare, APAT e Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 2007

Altschul, S. F., W. Gish, W. Miller, E. W. Myers, and D. J. Lipman (1990). "Basic local alignment search tool". In: *Journal of molecular biology*, 215(3), pp. 403-410. DOI: 10.1016/S0022-2836(05)80360-2

Becarelli, S., I. Chicca, G. Siracusa, S. La China, A. Gentini, R. Lorenzi, Gi. Munz, G. Petroni, D.B. Levin and S. Di Gregorio (2019). "Hydrocarbonoclastic Ascomycetes to enhance co-composting of total petroleum hydrocarbon (TPH) contaminated dredged sediments and lignocellulosic matrices". In: *New biotechnology* 50, pp. 27-36. DOI: 10.1016/j.nbt.2019.01.006

Chaudhary, D. K., and J. Kim (2018). "*Flavobacterium naphthae* sp. nov., isolated from oil-contaminated soil". In: *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 68(1), pp. 305-309. DOI: 10.1099/ijsem.0.002504

Chaudhary, D. K., D. U. Kim, D. Kim, and J. Kim (2019). "*Flavobacterium petrolei* sp. nov., a novel psychrophilic, diesel-degrading bacterium isolated from oil-contaminated Arctic soil". In: *Scientific reports*, 9(1), pp. 1-9. DOI: 10.1038/s41598-019-40667-7

Dashti, N., N. Ali, S. Salamah, M. Khanafer, G. Al-Shamy, H. Al-Awadhi, and S. S. Radwan, (2019). "Culture-independent analysis of hydrocarbonoclastic bacterial communities in environmental samples during oil-bioremediation". In: *MicrobiologyOpen*, 8(2):e00630, DOI: 10.1002/mbo3.630

Fathpure, B. Z. (2014). "Recent studies in microbial degradation of petroleum hydrocarbons in hypersaline environments". In: *Frontiers in microbiology*, 5, 173. DOI: 10.3389/fmicb.2014.00173

Gauthier, M. J., B. Lafay, R. Christen, L. Fernandez, M. Acquaviva, P. Bonin, and J. C. Bertrand (1992). "*Marinobacter hydrocarbonoclasticus* gen. nov., sp. nov., a new, extremely halotolerant, hydrocarbon-degrading marine bacterium". In: *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 42(4), pp. 568-576. DOI: 10.1099/00207713-42-4-568

Hwang, C. Y., M. H. Kim, G. D. Bae, G. I. Zhang, Y. H. Kim, and B. C. Cho (2009). "*Muricauda olearia* sp. nov., isolated from crude-oil-contaminated seawater, and emended description of the genus *Muricauda*". In: *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 59(8), pp. 1856-1861. DOI: 10.1099/ijse.0.007708-0

Iannelli, R., M. Masi, A. Ceccarini, M. Ostuni, R. Lageman, A. Muntoni, D. Spiga, A. Poletti, A. Marini, and R. Pomi (2015). "Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design". In: *Electrochimica Acta* 181, pp. 146–159. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.093.

Iannelli, R., M. Masi, and A. Ceccarini (2016). “Gestione e trattamento degli elettroliti nella bonifica elettrocinetica di matrici contaminate da metalli pesanti”. In: *Ingegneria dell’Ambiente* 3.2, pp. 140–152. DOI: 10.14672 /ida.v3i2.466.

ICRAM (2006). Progetto preliminare di bonifica dell’area marina inclusa nella perimetrazione del sito di bonifica di interesse nazionale di Livorno. Tech. rep., p. 134.

Jurelevicius, D., V. M. Alvarez, J. M. Marques, L. R. F. de Sousa Lima, F. de Almeida Dias, and L. Seldin. (2013). “Bacterial community response to petroleum hydrocarbon amendments in freshwater, marine, and hypersaline water-containing microcosms”. In: *Applied Environmental Microbiology*, 79(19), pp. 5927-5935. DOI:

Kostka, J. E., O. Prakash, W. A. Overholt, S. J. Green, G. Freyer, A. Canon, J. Delgardio, N. Norton, T.C. Hazen, and M. Huettel (2011). “Hydrocarbon-degrading bacteria and the bacterial community response in Gulf of Mexico beach sands impacted by the Deepwater Horizon oil spill”. In: *Applied Environmental Microbiology* 77(22), pp. 7962-7974 DOI: 10.1128/AEM.05402-11

Lageman, R and WPool (2009). “Experiences with field applications of electrokinetic remediation”. In: *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, C. Cameselle and K. R. Reddy. John Wiley & Sons, Inc., pp. 697–717. DOI: 10.1002/9780470523650.ch7.

Lageman, R, W Pool, and G. A. Seffinga (1989). “In-Situ Bodensanierung durch elektrokinetischen Schadstofftransport”. In: *Sanierung kontaminierter Standorte*. Ed. by E. S. Verlag. Vol. 33. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis. Berlin, Germany, pp. 255–282.

Linee Guida SNPA 18/2018. Analisi granulometriche dei sedimenti marini. Romano E., Ausili A., Bergamin L., Celia Magno M., Pierfranceschi G., Venti F., 2018.

Lozupone, C., M. E. Lladser, D. Knights, J. Stombaugh, and R. Knight (2011). “UniFrac: an effective distance metric for microbial community comparison”. In: *The ISME journal*, 5(2), pp. 169-172. DOI: 10.1038/ismej.2010.133

Kyung-Jo Kim, D-H Kim, J-C Yoo, K. Baek (2011). *Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment* – In: *Separation and Purification Technology* 79, pp. 164-169. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.02.010

Masi, M. and R. Iannelli (2015). “Trattamento elettrocinetico di sedimenti di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti: il progetto life+ “SEKRET””. In: *Ingegneria dell’Ambiente* 2.2, pp. 45–58. DOI: 10.14672 /ida.v2i2.334.

Quaderno ICRAM “*Aspetti tecnico-scientifici per la salvaguardia ambientale nelle attività di movimentazione dei fondali marini: dragaggi portuali*”. Gennaio 2002

Romauld, S. I., R. Venkataraghavan, D. Yuvaraj, V. I. Devi, and S. Hashika (2019). "Mycoremediation of Hydrocarbon and its products using *Fusarium oxysporum*". In: Research Journal of Pharmacy and Technology, 12(9) pp. 4216-4224. DOI: 10.5958/0974-360X.2019.00725.X

Siracusa, G., S. Becarelli, R. Lorenzi, A. Gentini, and S. Di Gregorio (2017). "PCB in the environment: bio-based processes for soil decontamination and management of waste from the industrial production of *Pleurotus ostreatus*". In: New biotechnology 39, pp. 232-239. DOI: 10.1016/j.nbt.2017.08.011

7.1 Normativa

DIRETTIVA 2000/60/CE Ottobre 2000

DIRETTIVA 2008/56/CE Giugno 2008

Regolamento (CE) n.1013/2006 14 giugno 2006

Regolamento (CE) n.660/2014 15 maggio 2014

Decreto legislativo n. 152/2006

Decreto ministeriale n.172/2016

Decreto ministeriale n.173/2016

8 Appendice – Altri test preliminari di Elettrocinesi

Di seguito si riportano le risultanze degli esperimenti preliminari di elettrocinesi effettuati su Darsena Lucchini e Vasca Piccola.

8.1 Risultati dei test di laboratorio di EK

Di seguito si riportano i parametri pertinenti agli esperimenti effettuati.

	EXP 1 - Preliminare	EXP 2 - Preliminare	EXP 3
Provenienza sedimento	<i>Area Darsena Lucchini</i>	<i>Area Vasca Piccola</i>	<i>Area Darsena Pescherecci</i>
Data inizio	Febbraio 2019	Marzo 2019	Maggio 2019
Durata	30 giorni	30 giorni	60 giorni (<i>in corso</i>)
Peso sedimento iniziale	≈ 3.5 kg	≈ 3.5 kg	≈ 3.5 kg
Corrente applicata	0.5 A	0.5 A	0.5 A
Densità di corrente	80 A/m ²	80 A/m ²	80 A/m ²
Anolita	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Catolita	H ₂ O + HNO ₃	H ₂ O + HNO ₃	H ₂ O + HNO ₃
Volume HNO₃	5 lt	≈ 3.5 lt	-

Tabella 27: Parametri relativi agli esperimenti di laboratorio

Durante gli esperimenti sono stati monitorati in continuo alcuni parametri quali: le condizioni di acidità (pH) della cella catodica, la tensione applicata agli elettrodi, il volume di liquido che ha attraversato la cella catodica e quella anodica (EOF – Electroosmotic flow) ed il volume di soluzione di acido nitrico consumato (HNO₃) per mantenere il pH catodico intorno a valori pari a 3.

La prima cosa che si nota ad occhio nudo durante i test di elettrocinesi è la significativa variazione morfologica del sedimento, in particolar modo la decolorazione a seguito dell'avanzamento del fronte acido-ossidante. Questo è probabilmente correlato sia al processo di dissoluzione che a quello di ossidazione della materia organica a causa delle condizioni di ossidazione prodotte all'anodo. Inoltre si nota tra le regioni più chiare quelle più scure del sedimento, anche la rimozione del ferro che si accumula sotto forma di strato di idrossido di ferro e si sposta dalla zona anodica verso quella catodica. Infatti durante il trattamento si ha la mobilitazione degli ioni ferro e si osserva ad occhio nudo la formazione di un fronte di colore rosso/arancione, che raggiunge lentamente la cella catodica, dovuto all'ossidazione del ferro da Fe²⁺ (bivalente) a Fe³⁺ (trivalente).

Nelle figure sottostanti è riportata una sequenza di immagini scattate durante il trattamento di elettrocinesi che mostrano l'evolversi del processo sopra descritto.





Figura 1: Time lapse dell'esperimento N°1. A) inizio esperimento. B) 5° giorno. C) 9° giorno. D) 15° giorno. E) 20° giorno. F) fine esperimento (30° giorno).



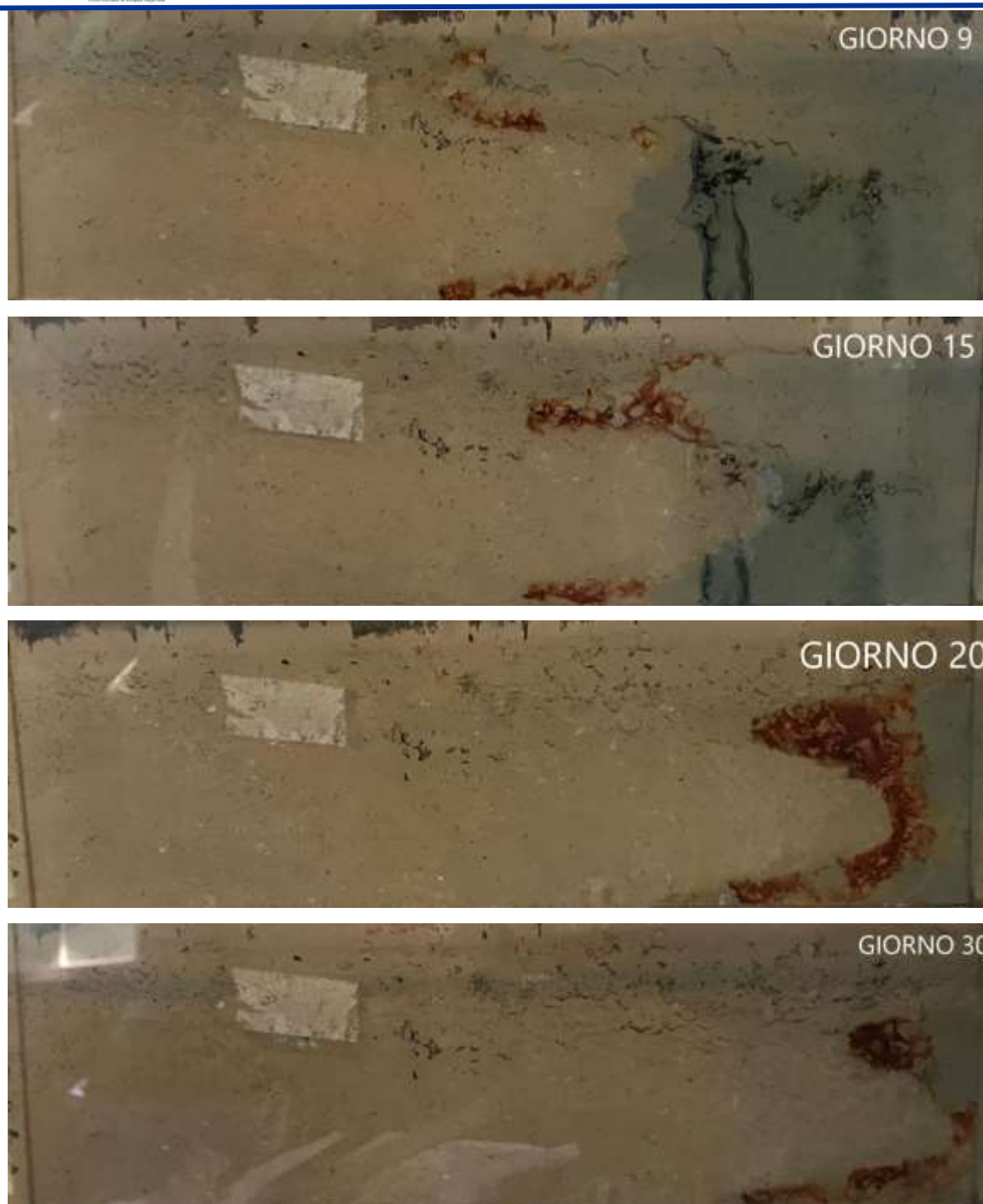


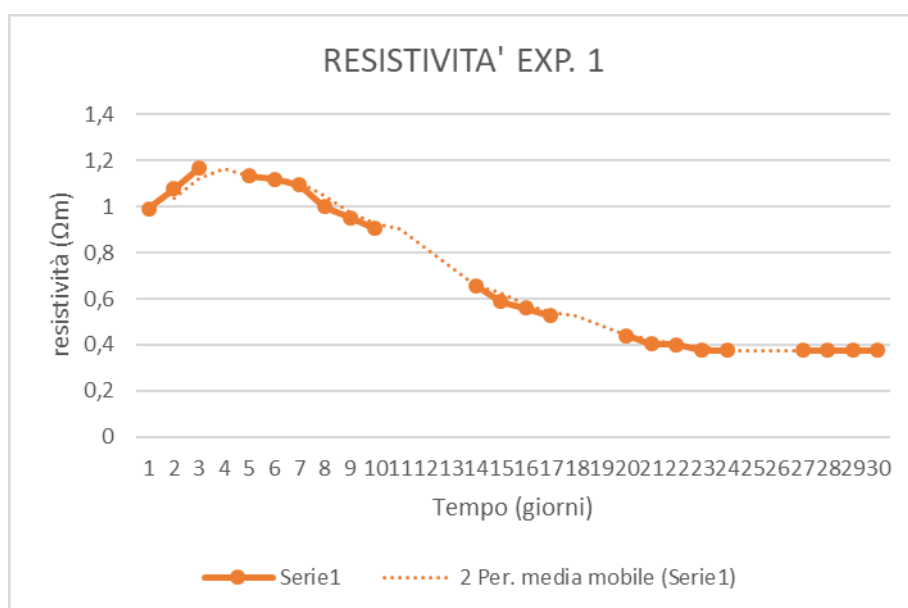
Figura 2: Time lapse dell'esperimento N°2. A) inizio esperimento. B) 5° giorno. C) 9° giorno. D) 15° giorno. E) 20° giorno. F) fine esperimento (30° giorno).





Figura 3: Time lapse dell'esperimento N°3 ancora in corso. A) inizio esperimento. B) 3° giorno. C) 8° giorno. D) 11° giorno. E) 20° giorno.

In figura sono riportati invece gli andamenti della resistività del terreno e della tensione nel tempo durante il trattamento elettrocinetico.



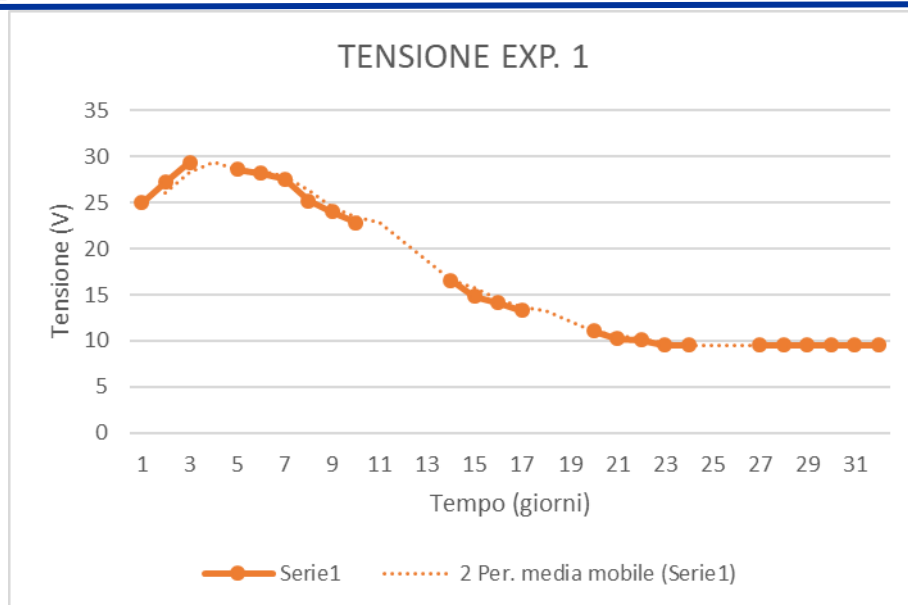
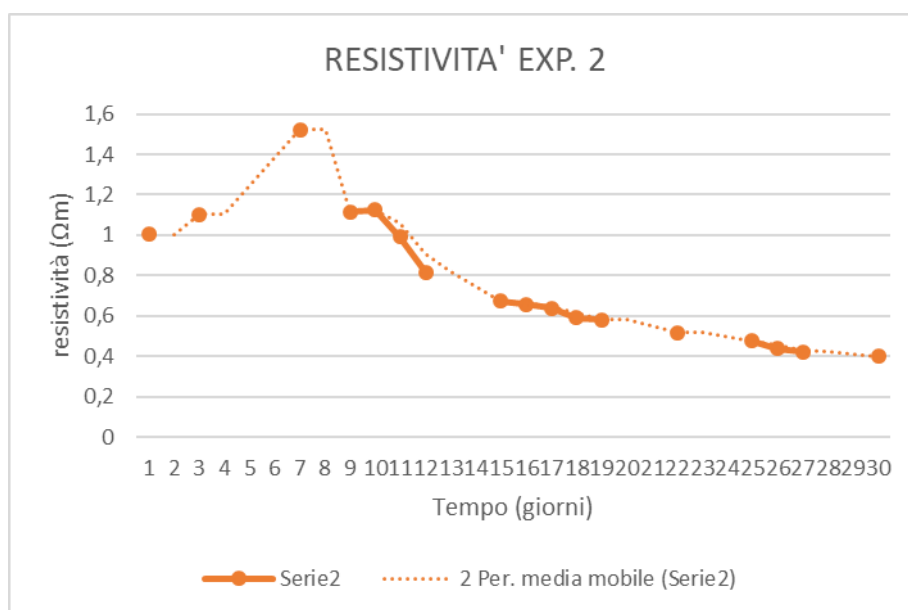


Figura 4: Grafico andamento resistività dell'esperimento N°1



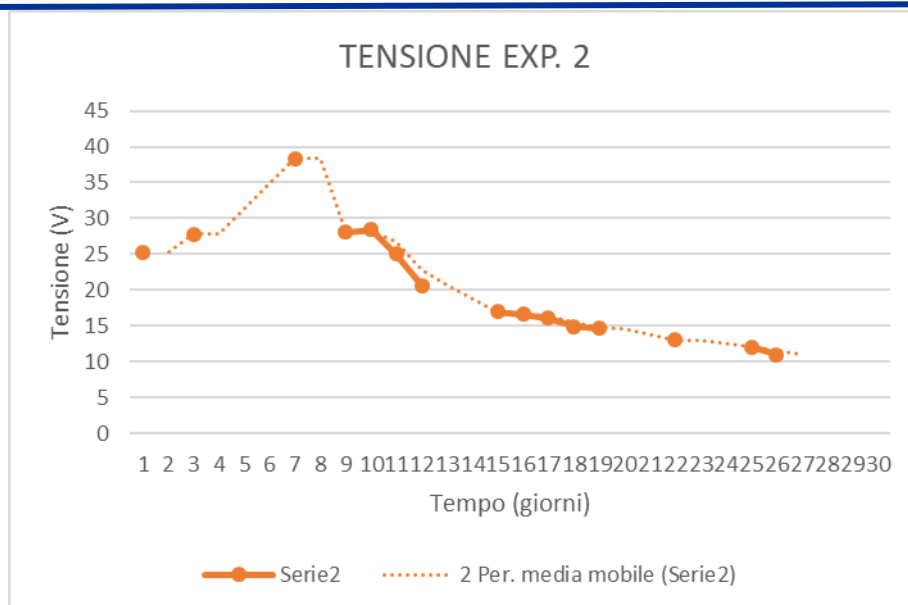


Figura 5: Grafico andamento resistività dell'esperimento N°2

Dall'osservazione dei grafici della resistività si nota un andamento comune: in particolare durante i primi giorni di trattamento si ha un aumento della resistività che può essere dovuto dalla graduale rimozione del contenuto di cloruro di sodio dovuto alla presenza di acqua di mare all'interno del sedimento. Ciò è anche confermato dal fatto che durante il primo periodo di funzionamento dell'impianto si ha un elevato sviluppo di cloro all'interno della cella anodica, che raggiunge un punto di massimo e si può considerare concluso dopo circa 6-7 giorni. Nei giorni seguenti invece si nota una diminuzione di resistività fino ad un valore pari a $0.4 \Omega m$, comune in entrambi gli esperimenti. Queste variazioni sono essenzialmente dovute a due fattori principali: la compattazione e l'acidificazione del sedimento. Il primo comporta un aumento della resistività poiché determina una riduzione della superficie utile al passaggio degli ioni portatori di carica, mentre il secondo provoca una riduzione della resistività stessa poiché conduce all'aumento di ioni H_3O^+ che sono portatori di carica più efficienti.

Durante gli esperimenti è stato anche misurato il volume di liquido che ha attraversato la cella catodica e la cella anodica, quindi dai dati raccolti è stato possibile costruire la curva relativa all'andamento nel tempo del flusso elettrosmotico (EOF). Da un punto di vista analitico, macroscopicamente la portata del flusso elettrosmotico Q_{eo} (m^3/s) può essere correlata al coefficiente di permeabilità elettrosmotica k_{eo} tramite la seguente equazione [33]:

$$Q_{eo} = k_{eo} E A$$

dove A è la sezione del flusso (m^2), $E = - \nabla \Phi$ (V/m) rappresenta la forza del campo elettrico e k_{eo} è la permeabilità elettrosmotica che dipende dalle caratteristiche del mezzo poroso e dal potenziale Z (ζ) e potrebbe non essere costante nello spazio e nel tempo se queste ultime cambiano durante il trattamento. L'equazione assume che ζ ed E siano uniformi lungo tutto il sedimento e non risulta quindi valida se il trattamento elettrocinetico comporta delle modificazioni non uniformi alle proprietà

della matrice stessa: in questo caso la portata del flusso elettrosmotico può essere calcolata in base alla media del volume [32]. L'espressione nella direzione X della \bar{Q}_{eox} (m³/s) è:

$$\bar{Q}_{eox} = -\frac{A\varepsilon}{\eta L} n\tau \int_0^L \zeta E_x dx$$

dove ε è la costante dielettrica del fluido (F/m), η è la viscosità del fluido (Ns/m²), L è la lunghezza del sedimento, n è la porosità, τ la tortuosità e $E_x = -\frac{\partial\phi}{\partial x}$ (V/m) è il campo elettrico nella direzione X.

In accordo con l'aumento di resistività si osserva durante i primi giorni dei test un aumento dell'EOF: infatti l'incremento della resistività conduce ad un aumento della differenza di potenziale elettrico applicato al sedimento ed il flusso elettrosmotico, operando a corrente costante, dipende dal gradiente ΔV .

Successivamente, dopo circa 20 giorni di trattamento, la direzione del flusso elettrosmotico si è invertita. Questa inversione è stata attribuita "sia alla riduzione del pH del sedimento sia alla diversa natura della soluzione dei pori" [23]. L'effetto combinato di questi fattori ha aumentato il potenziale Zeta delle particelle del sedimento: infatti, appena raggiunti i valori di pH < pH_{PZC} (dove pH_{PZC} indica il pH per cui la carica netta di una particella solida è zero), le particelle assumono carica positiva (potenziale Zeta positivo) → l'acidificazione progressiva del sedimento ha aumentato questa carica superficiale positiva, causando un aumento del flusso verso la direzione opposta. Questo effetto potrebbe però essere causato anche dalla presenza di ioni NO₃⁻ che influenzano la geochimica del sedimento. Infatti, come dimostrato nella parte sperimentale del progetto Life+ Sekret, nonostante l'acidificazione del sedimento sia stata raggiunta anche negli altri esperimenti eseguiti con acidi diversi dall'HNO₃, l'inversione non è stata osservata.

Di seguito si riportano gli andamenti dell'EOF per i due esperimenti.

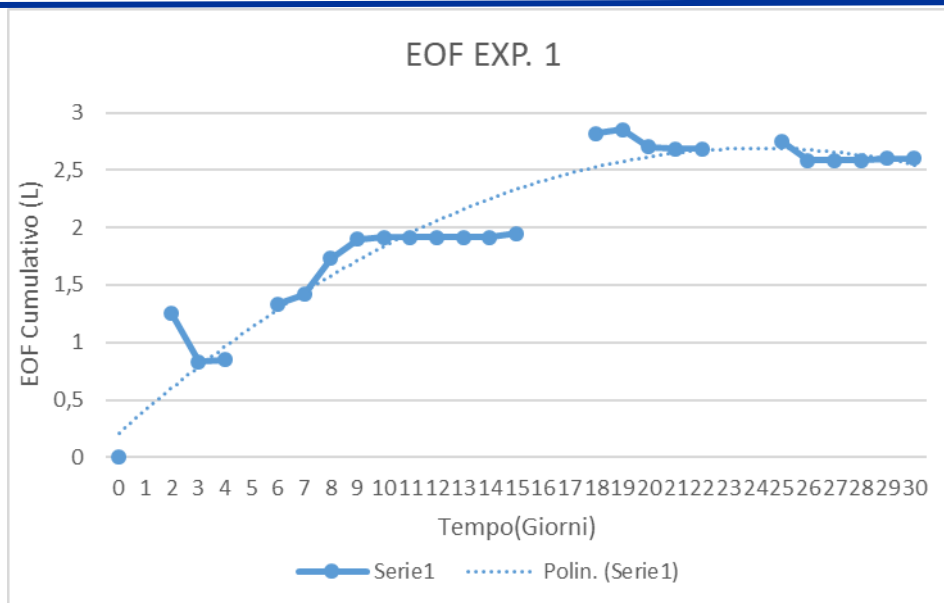


Figura 6: Andamento flusso elettrosmotico - Esperimento N°1

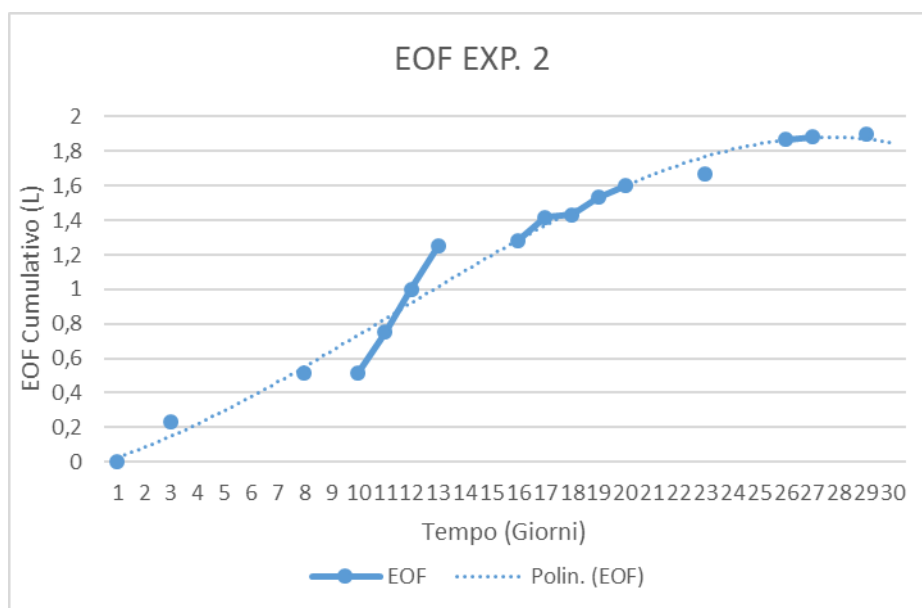


Figura 7: Andamento flusso elettrosmotico - Esperimento N°2

Infine, nelle figure seguenti, si riporta in un grafico l'andamento cumulato del consumo di acido nitrico HNO_3 nei due esperimenti durante la durata dei test di laboratorio di elettrocinesi. In entrambi gli esperimenti si nota un andamento comune: passati i primi giorni in cui si ha un impiego di acido nullo o pressoché minimo, durante la prima metà dei test si ha un consumo di acido maggiore rispetto alla seconda metà.

Questo è dovuto al fatto che all'anodo si producono ioni H^+ , mentre al catodo ioni OH^- : entrambi migrano verso gli elettrodi opposti, quindi gli H^+ si spostano verso il catodo e gli OH^- verso l'anodo.

Questo movimento genera un gradiente di pH nella matrice solida: l'acidificazione si propaga nella matrice solida ed il pH tende a diminuire (aumentano le condizioni di acidità) in prossimità dell'anodo mentre tende ad aumentare (aumentano le condizioni di basicità) in prossimità del catodo. Questa propagazione è abbastanza lenta e appena gli ioni H^+ raggiungono la cella catodica, inizia il dosaggio controllato dell'acido per mantenere valori di pH intorno a 3.

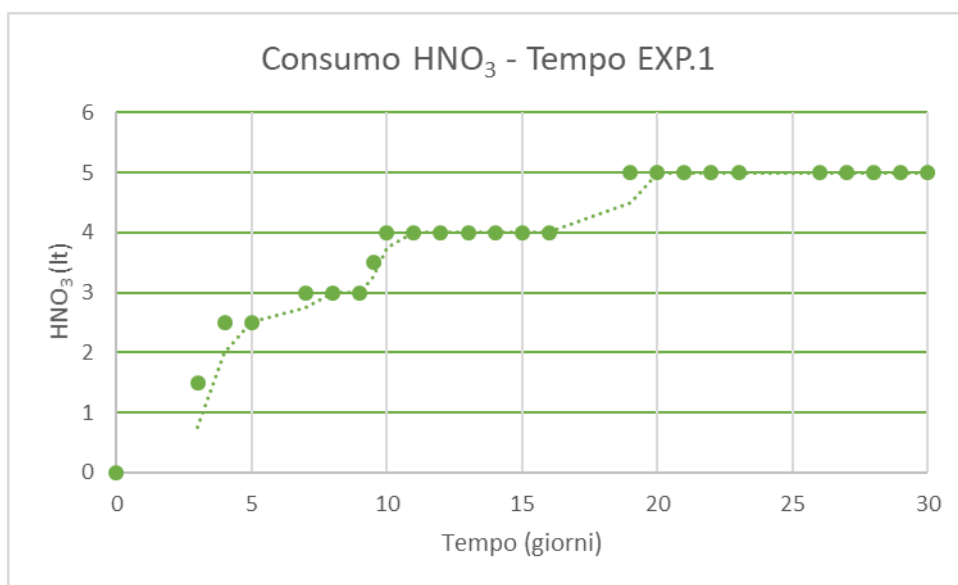


Figura 8: Consumo HNO_3 - Tempo EXP.N°1

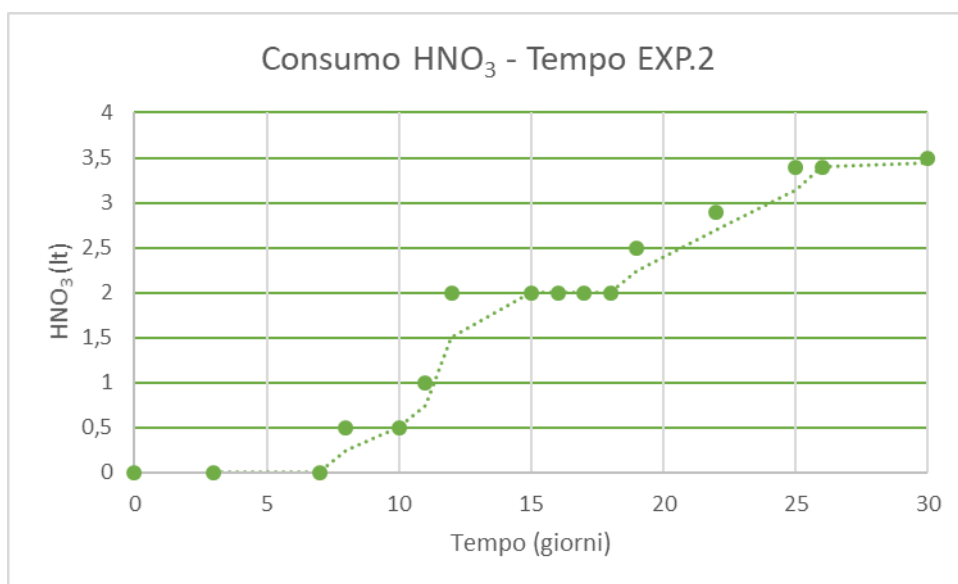


Figura 9: Consumo HNO_3 - Tempo EXP.N°2

8.2 Analisi chimiche post-EK per la determinazione del contenuto di inquinanti

Al termine degli esperimenti di decontaminazione elettrocinetica si sono utilizzate due metodologie di studio differenti per il calcolo delle % di rimozione dei contaminati (metalli pesanti).

Alla fine dell'esperimento N°1 (sedimenti provenienti dalla Darsena Lucchini del Porto di Piombino) si è analizzata la concentrazione degli inquinanti, trasportati durante il processo di elettrocinesi, presenti all'interno dell'elettrolita mentre alla fine dell'esperimento N°2 (sedimenti provenienti dall'Area Vasca Piccola del Porto di Piombino) il materiale contenuto nella cella è stato suddiviso in 3 parti all'incirca uguali in volume ed inviato a laboratorio esterno per la caratterizzazione chimica. Di seguito si riporta il sezionamento del sedimento al termine dell'esperimento N°2.

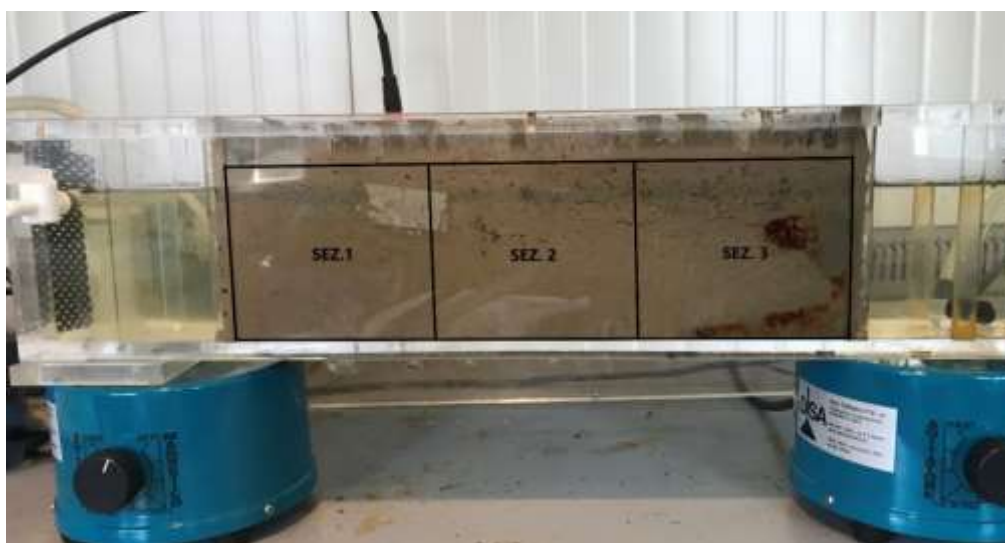


Figura 10: Schema sezionamento EXP. N°2



Figura 11: Sezionamento del campione trattato EXP. N°2

Il materiale è stato quindi inviato a laboratorio esterno per la caratterizzazione chimica. La prima operazione che viene compiuta sul sedimento è la determinazione del contenuto d'acqua per perdita di peso ottenuto a seguito del riscaldamento in forno a 105° per 8 ore.

Di seguito si riporta la % d'acqua contenuta nelle varie sezioni analizzate confrontata con quella del campione pre-trattamento e le analisi chimiche relative ad ogni singola sezione.

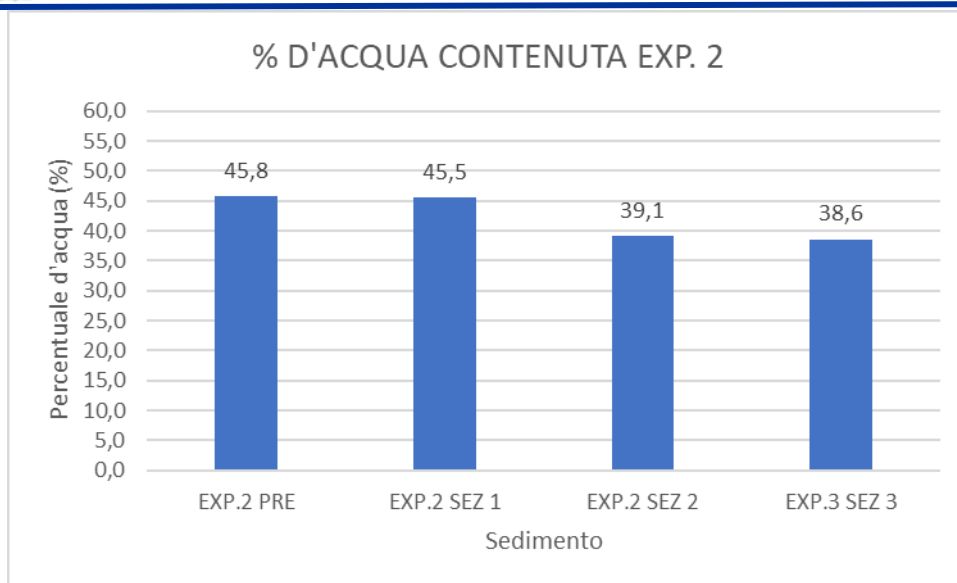


Figura 12: Contenuto d'acqua delle 3 sezioni trattate EXP. N°2

Parametro		Unità di misura	Livorno <u>V.PICCOLA</u> <u>SEZ.1</u>	Incertezza ¹	Conc. Soglia TAB.A ²	Conc. Soglia TAB.B ²
	Umidità	% m/m	45,5	± 2,7	-	-
Composti inorganici	Antimonio	mg/kg ss	1,2	± 0,1	10	30
	Arsenico	mg/kg ss	21,0	± 2,1	20	50
	Berillio	mg/kg ss	N.R.	-	2	10
	Cadmio	mg/kg ss	N.R.	-	2	15
	Cobalto	mg/kg ss	N.R.	-	20	250
	Cromo totale	mg/kg ss	12,8	± 1,0	150	800
	Mercurio	mg/kg ss	N.R.	-	1	5
	Nichel	mg/kg ss	7,6	± 0,9	120	500
	Piombo	mg/kg ss	65,1	± 8,2	100	1000
	Rame	mg/kg ss	2,0	± 0,3	120	600
	Selenio	mg/kg ss	N.R.	-	3	15
	Stagno	mg/kg ss	3,8	± 0,4	1	350
	Tallio	mg/kg ss	N.R.	-	1	10
	Vanadio	mg/kg ss	17,2	± 2,1	90	250
	Zinco	mg/kg ss	72,2	± 8,8	150	1500
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	Benzo (a) antracene	mg/kg ss	0,58	± 0,09	0,5	10
	Benzo (a) pirene	mg/kg ss	0,16	± 0,03	0,1	10
	Benzo (b) fluorantene	mg/kg ss	0,39	± 0,08	0,5	10
	Benzo (k) fluorantene	mg/kg ss	0,10	± 0,02	0,5	10
	Benzo (g,h,i) perilene	mg/kg ss	0,22	± 0,04	0,1	10
	Crisene	mg/kg ss	0,38	± 0,06	5	50
	Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg ss	0,27	± 0,04	0,1	10
	Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg ss	0,11	± 0,02	0,1	10

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

	Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg ss	0,37	± 0,06	0,1	10
	Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg ss	0,08	± 0,013	0,1	10
	Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg ss	0,064	± 0,010	0,1	10
	Indeno (1,2,3) pirene	mg/kg ss	0,07	± 0,011	0,1	5
	Pirene	mg/kg ss	0,027	± 0,004	5	50
	PCB totali	mg/kg ss	< 0,001	-	0,06	5
	Idrocarburi C≤12	mg/kg ss	< 0,5	-	10	250
	Idrocarburi C>12	mg/kg ss	1394	± 251,0	50	750
	Sostanza organica	%m/m ss	1,4	± 0,2	-	-

Tabella 28: Caratterizzazione chimica sedimento Area Vasca Piccola post-EK sez. 1

¹ – Se espressa, l'incertezza estesa è calcolata moltiplicando l'incertezza composta per il fattore di copertura k=2 che per una distribuzione normale corrisponde ad un livello di fiducia del 95%, la stessa è utilizzata per individuare i limiti di confidenza inferiore e superiore.

² – D.lgs. 152/2006: concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare. Evidenziato in **giallo** se la concentrazione di contaminanti misurata è > della soglia limite prevista dal decreto.

Parametro	Unità di misura	Livorno <u>V.PICCOLA</u> <u>SEZ.2</u>	Incetezza ¹	Conc. Soglia TAB.A ²	Conc. Soglia TAB.B ²
Umidità	% m/m	39,1	± 2,3	-	-
Composti inorganici	Antimonio	mg/kg ss	2,2	10	30
	Arsenico	mg/kg ss	29,0	20	50
	Berillio	mg/kg ss	0,91	2	10
	Cadmio	mg/kg ss	N.R.	2	15
	Cobalto	mg/kg ss	N.R.	20	250
	Cromo totale	mg/kg ss	26,2	150	800
	Mercurio	mg/kg ss	N.R.	1	5
	Nichel	mg/kg ss	17,3	120	500
	Piombo	mg/kg ss	79,1	100	1000

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

	Rame	mg/kg ss	7,9	± 1,0	120	600
	Selenio	mg/kg ss	N.R.	-	3	15
	Stagno	mg/kg ss	6,4	± 0,6	1	350
	Tallio	mg/kg ss	N.R.	-	1	10
	Vanadio	mg/kg ss	30,4	± 3,7	90	250
	Zinco	mg/kg ss	193,0	± 23	150	1500
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	Benzo (a) antracene	mg/kg ss	0,39	± 0,06	0,5	10
	Benzo (a) pirene	mg/kg ss	0,08	± 0,01	0,1	10
	Benzo (b) fluorantene	mg/kg ss	0,16	± 0,03	0,5	10
	Benzo (k) fluorantene	mg/kg ss	0,58	± 0,09	0,5	10
	Benzo (g,h,i) perilene	mg/kg ss	0,61	± 0,10	0,1	10
	Crisene	mg/kg ss	0,40	± 0,06	5	50
	Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg ss	0,076	± 0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg ss	0,064	± 0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg ss	0,18	± 0,03	0,1	10
	Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg ss	0,12	± 0,02	0,1	10
	Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg ss	0,11	± 0,02	0,1	10
	Indeno (1,2,3) pirene	mg/kg ss	0,13	± 0,02	0,1	5
	Pirene	mg/kg ss	2,56	± 0,41	5	50
	PCB totali	mg/kg ss	< 0,001	-	0,06	5
	Idrocarburi C≤12	mg/kg ss	< 0,5	-	10	250
	Idrocarburi C>12	mg/kg ss	1148	± 207,0	50	750
	Sostanza organica	%m/m ss	1,6	± 0,3	-	-

Tabella 29: Caratterizzazione chimica sedimento Area Vasca Piccola post-EK sez. 2

¹ – Se espressa, l'incertezza estesa è calcolata moltiplicando l'incertezza composta per il fattore di copertura k=2 che per una distribuzione normale corrisponde ad un livello di fiducia del 95%, la stessa è utilizzata per individuare i limiti di confidenza inferiore e superiore.

² – D.lgs. 152/2006: concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare. Evidenziato in **giallo** se la concentrazione di contaminanti misurata è > della soglia limite prevista dal decreto.

Parametro		Unità di misura	Livorno <u>V.PICCOLA</u> <u>SEZ.3</u>	Incertezza ¹	Conc. Soglia TAB.A ²	Conc. Soglia TAB.B ²
	Umidità	% m/m	38,6	± 2,3	-	-
Composti inorganici	Antimonio	mg/kg ss	1,8	± 0,2	10	30
	Arsenico	mg/kg ss	27,9	± 2,8	20	50
	Berillio	mg/kg ss	0,8	-	2	10
	Cadmio	mg/kg ss	N.R.	-	2	15
	Cobalto	mg/kg ss	N.R.	-	20	250
	Cromo totale	mg/kg ss	25,0	± 2,5	150	800
	Mercurio	mg/kg ss	N.R.	-	1	5
	Nichel	mg/kg ss	15,4	± 1,9	120	500
	Piombo	mg/kg ss	75,5	± 9,5	100	1000
	Rame	mg/kg ss	7,9	± 1,2	120	600
	Selenio	mg/kg ss	N.R.	-	3	15
	Stagno	mg/kg ss	6,0	± 1,0	1	350
	Tallio	mg/kg ss	N.R.	-	1	10
	Vanadio	mg/kg ss	27,5	± 3,3	90	250
	Zinco	mg/kg ss	177,0	± 22,0	150	1500
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	Benzo (a) antracene	mg/kg ss	0,11	± 0,02	0,5	10
	Benzo (a) pirene	mg/kg ss	0,09	± 0,014	0,1	10
	Benzo (b) fluorantene	mg/kg ss	0,2	± 0,03	0,5	10
	Benzo (k) fluorantene	mg/kg ss	0,22	± 0,04	0,5	10
	Benzo (g,h,i) perilene	mg/kg ss	0,67	± 0,11	0,1	10

	Crisene	mg/kg ss	0,29	± 0,05	5	50
	Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg ss	0,11	± 0,02	0,1	10
	Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg ss	0,06	± 0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg ss	0,22	± 0,04	0,1	10
	Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg ss	0,07	± 0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg ss	0,08	± 0,01	0,1	10
	Indeno (1,2,3) pirene	mg/kg ss	0,09	± 0,01	0,1	5
	Pirene	mg/kg ss	1,63	± 0,26	5	50
	PCB totali	mg/kg ss	< 0,001	-	0,06	5
	Idrocarburi C≤12	mg/kg ss	< 0,5	-	10	250
	Idrocarburi C>12	mg/kg ss	625,0	± 113,0	50	750
	Sostanza organica	%m/m ss	1,7	± 0,3	-	-

Tabella 30: Caratterizzazione chimica sedimento Area Vasca Piccola post-EK sez. 3

¹ – Se espressa, l'incertezza estesa è calcolata moltiplicando l'incertezza composta per il fattore di copertura k=2 che per una distribuzione normale corrisponde ad un livello di fiducia del 95%, la stessa è utilizzata per individuare i limiti di confidenza inferiore e superiore.

² – D.lgs. 152/2006: concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare. Evidenziato in **giallo** se la concentrazione di contaminanti misurata è > della soglia limite prevista dal decreto.

Infine sono state analizzate le caratterizzazioni chimiche e sono state calcolate le % di rimozione dei vari contaminanti. La seguente tabella riassume i risultati ottenuti che mostrano una buona percentuale di rimozione già dopo un mese di trattamento. Infine si riporta in un grafico la distribuzione delle concentrazioni dei metalli pesanti (C/C₀) alla fine del test in funzione della distanza normalizzata rispetto all'anodo (x/L).

Parametro		Unità di misura	<u>RIMOZIONE</u>	<u>RIMOZIONE</u>	<u>RIMOZIONE</u>
			<u>V.PICCOLA SEZ.1</u>	<u>V.PICCOLA SEZ.2</u>	<u>V.PICCOLA SEZ.3</u>
Composti inorganici	Antimonio	%	92,2	85,6	88,2
	Arsenico	%	46,8	26,6	29,4
	Berillio	%	78,8	3,5	15,2

Report sui risultati preliminari di laboratorio – T 3.2.2

	Cromo totale	%	51,0	- 0,4	4,2
	Mercurio	%	62,1	62,1	62,1
	Nichel	%	65,3	21,0	29,7
	Rame	%	83,3	34,2	34,2
	Selenio	%	88,1	88,1	88,1
	Stagno	%	47,2	11,1	16,7
	Vanadio	%	37,2	-10,9	-0,4
	Zinco	%	54,6	-21,4	-11,3

Tabella 31: Percentuale di rimozione alla fine dell'esperimento N°2 (%) nelle varie sezioni

Parametro		Unità di misura	RIMOZIONE V.PICCOLA (SEZ.1+SEZ.2+SEZ.3)
Composti inorganici	Antimonio	%	88,7
	Arsenico	%	34,3
	Berillio	%	32,5
	Cromo totale	%	18,3
	Mercurio	%	62,1
	Nichel	%	38,7
	Rame	%	50,6
	Selenio	%	88,1
	Stagno	%	25,0
	Vanadio	%	8,6
	Zinco	%	7,3

Tabella 32: Percentuale di rimozione complessiva alla fine dell'esperimento N°2 (%)

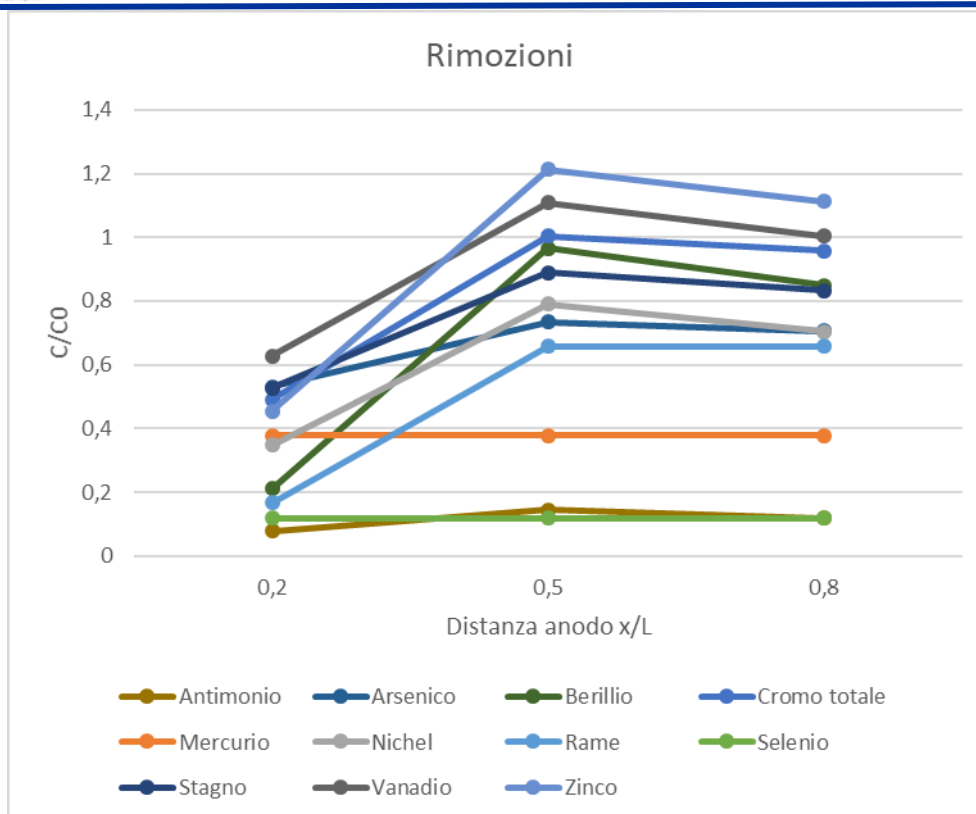


Figura 13: distribuzione $C/C_0 - x/L$

Differentemente dall'esperimento appena descritto, alla fine del test N°1 si è deciso di analizzare la quantità di contaminanti, trasportati dai vari fenomeni indotti dal trattamento elettrocinetico, presenti all'interno dell'elettrolita. La caratterizzazione degli elettroliti diventa così prova dell'avvenuto processo di decontaminazione dei sedimenti in quanto si arricchiscono di numerosi elementi (tra i quali i metalli pesanti) presenti esclusivamente all'interno della matrice solida da decontaminare.

Sono state analizzate le caratterizzazioni chimiche e sono state calcolare le % di rimozione dei vari contaminanti, tenendo presente che il volume finale della soluzione elettrolitica è risultato pari a 21 litri. Di seguito si riportano le analisi chimiche relative all'elettrolita post-EK dei sedimenti provenienti dalla Darsena Lucchini del Porto di Piombino e le relative % di rimozione.

Parametro		Unità di misura	Piombino <u>DARSEN</u> <u>LUCCHINI ELETTROLITA</u>	Incertezza ¹
	Umidità	% m/m	96,1	± 5,8
Composti inorganici	Antimonio	mg/kg stq	0,16	± 0,02
	Arsenico	mg/kg stq	0,13	± 0,02
	Berillio	mg/kg stq	0,10	± 0,01
	Cadmio	mg/kg stq	0,005	± 0,001
	Cobalto	mg/kg stq	N.R.	-
	Cromo totale	mg/kg stq	0,14	± 0,02
	Mercurio	mg/kg stq	N.R.	-
	Nichel	mg/kg stq	0,18	± 0,03
	Piombo	mg/kg stq	0,64	± 0,08
	Rame	mg/kg stq	0,58	± 0,07
	Selenio	mg/kg stq	N.R.	-
	Stagno	mg/kg stq	0,10	± 0,01
	Tallio	mg/kg stq	N.R.	-
	Vanadio	mg/kg stq	0,12	± 0,01
	Zinco	mg/kg stq	1,5	± 0,2
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	Benzo (a) antracene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (a) pirene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (b) fluorantene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (k) fluorantene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (g,h,i) perilene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Crisene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,e) pirene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,l) pirene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,i) pirene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,h) pirene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,h) antracene	mg/kg stq	< 0,01	-
	Indeno (1,2,3) pirene	mg/kg stq	< 0,01	-

	Pirene	mg/kg stq	< 0,01	-
	PCB totali	mg/kg stq	< 0,001	± 0,13
	Idrocarburi C≤12	mg/kg stq	< 0,5	-
	Idrocarburi C>12	mg/kg stq	< 0,5	-
	Sostanza organica	%m/m ss	0,007	± 0,001

Tabella 33: Caratterizzazione chimica elettrolita Area Darsena Lucchini

¹ – Se espressa, l'incertezza estesa è calcolata moltiplicando l'incertezza composta per il fattore di copertura k=2 che per una distribuzione normale corrisponde ad un livello di fiducia del 95%, la stessa è utilizzata per individuare i limiti di confidenza inferiore e superiore.

Parametro		Unità di misura	<u>RIMOZIONE</u> <u>DARSENA LUCCHINI</u>
Composti inorganici	Antimonio	%	16,5
	Arsenico	%	5,2
	Cadmio	%	1,6
	Cromo totale	%	3,0
	Mercurio	%	12,2
	Nichel	%	9,9
	Piombo	%	1,2
	Rame	%	31,7
	Stagno	%	1,2
	Vanadio	%	4,0
	Zinco	%	3,2

Tabella 34: Percentuale di rimozione alla fine dell'esperimento N°1 (%)

In via generale è possibile affermare che le percentuali di rimozioni risentono comunque di molteplici variabili entrate in gioco sia durante la bonifica, sia durante l'esecuzione delle analisi chimiche. Infatti quest'ultime seguono dei processi piuttosto complessi e sono quindi spesso soggette a possibili errori.

Inoltre, dalle analisi delle varie sezioni alla fine del trattamento dei sedimenti provenienti dall'Area Vasca Piccola, si nota come in prossimità dell'anodo le concentrazioni degli elementi esaminate siano diminuite, mentre al catodo in alcuni casi le concentrazioni sono addirittura aumentate. La diminuzione è dovuta alle progressive condizioni di acidità realizzate, invece l'aumento è stato provocato dall'innalzamento del valore di pH che rallenta il fenomeno di desorbimento e che provoca pertanto un accumulo dei contaminanti.

Analizzando le % di rimozione si notano dei bassi risultati per quanto riguarda la concentrazione di Cromo Totale (Cr). In natura in genere gli stati di ossidazione più comuni sono il Cr (III) ed il Cr (VI) ed in base alla forma chimica i composti del cromo variano non soltanto la tossicità, ma anche la mobilità e la biodisponibilità (il Cr (VI) è molto più mobile rispetto al Cr (III)). Quindi sarebbe opportuno valutare ogni forma di composto in cui è possibile ritrovare il Cromo e non soltanto la sua forma totale, in modo da studiare meglio la sua distribuzione nell'ambiente ed i suoi effetti tossicologici.

È interessante anche operare un confronto tra i risultati, in termini di percentuale di rimozione, che abbiamo ottenuto al termine dei nostri test con quelli ottenuti da Masi et al. [23] durante le esperienze effettuate nel progetto Life+ Sekret, descritti nel Capitolo 3 al quale si rimanda. Differentemente da loro studio, nei nostri esperimenti è stato utilizzato come agente condizionante un acido nitrico con 3.7M rispetto ai 2.5M, ma soprattutto gli elettrodi contenuti all'interno delle celle anodiche e catodiche sono stati alimentati con una corrente nettamente maggiore, pari a 0.5A, che produce una densità di corrente pari a 80 A/m², rispetto ai 40 A/m². La metodologia di caratterizzazione scelta da Masi [23] alla fine dei test EKR con acido nitrico (HNO₃) è stata quella di suddividere il materiale in parti approssimativamente uguali in volume ed eseguire successivamente le analisi chimiche per calcolare le % di rimozione dei vari metalli, riportate nella tabella seguente:

Rimozione (%)	Cr	Ni	Cu	Zn
<i>EXP5 (Nitr. 32 giorni)</i>	8.5	2.4	14.6	14.8

La stessa metodologia di caratterizzazione è stata da noi eseguita alla fine del test EKR n°1 ed i risultati ottenuti sono riportati nella tabella sottostante:

Rimozione (%)	Cr	Ni	Cu	Zn
<i>EXP1 (Nitr. 30 giorni)</i>	18.3	38.7	50.6	7.3

Ad eccezione della percentuale di rimozione relativa alla Zinco (Zn), al termine dei nostri test EKR sono stati ottenuti dei risultati nettamente migliori: probabilmente questo esito è frutto delle condizioni operative più spinte con le quali abbiamo trattato i sedimenti, avendo utilizzato un acido con molarità maggiore ma soprattutto avendo creato una densità di corrente doppia rispetto allo studio effettuato da Masi et al., (2015).

Un altro confronto può essere operato anche con lo studio eseguito sui campioni provenienti dal porto di Nam Hang in Sud Korea. Anche in questo caso i sedimenti sono trattati utilizzando come agente condizionante l'acido nitrico (HNO₃) e alla fine degli esperimenti la metodologia di caratterizzazione è stata quella di suddividere il materiale in parti uguali sui quali eseguire le analisi chimiche. Differentemente dal nostro caso però i test sono stati effettuati per una durata complessiva

pari a 15 giorni. I risultati, che in questo caso appaiono in linea con quelli da noi ottenuti, sono riportati nella tabella seguente.

Rimozione (%)	Ni	Cu	Zn
<i>EXP (Nitr. 15 giorni)</i>	42.0	11.1	16.6