



Finanziato
dall'Unione europea
NextGenerationEU



Ministero
dell'Università
e della Ricerca



Italiadomani
PIANO NAZIONALE
DI RIPRESA E RESILIENZA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

PhD Course in Chemical, Environmental, Biomedical, Hydraulic and Materials Engineering

Dipartimento di Ingegneria

Settore Scientifico Disciplinare CEAR-02/A

Remediation of contaminated marine sediments: assessment and comparison between different treatment

PhD Candidate:
Manuela Russo Tiesi

Manuela Russo Tiesi

Supervisor:
Prof. Daniele Di Trapani

Daniela Di Trapani

PhD Course Coordinator:
Prof. Giorgio Domenico Maria Micale

Co-Supervisor:
Prof. Gaetano Di Bella

XXXVIII CYCLE

GRADUATION YEAR 2026

CODICE BORSA PNRR 38-033-20-DOT204NJ79-3280– CUP B76E22000480008

Ringraziamenti

Giunta al termine di questo percorso desidero ringraziare le persone che in un modo o nell'altro mi hanno sostenuto e lo hanno reso possibile.

Il mio più sentito e profondo ringraziamento va al mio tutor, il Prof. Daniele Di Trapani, per la sua costante disponibilità, la sua guida e il supporto continuo offertomi durante l'intero percorso. La sua presenza, i suoi consigli e il suo incoraggiamento sono stati fondamentali.

Un ringraziamento va alla Prof.ssa Maria Chiara Mistretta e all'ingegnere Marta Balsamo del Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università degli Studi di Palermo per il supporto fornito nelle analisi SEM.

Desidero ringraziare la Prof.ssa Mirca Zotti, il Prof. Marco Capello, la Dott.ssa Laura Cutroneo, la Dott.ssa Grazia Cecchi, la Dott.ssa Sarah Vercelli e il Dott. Michael De Benedetto del Dipartimento DISTAV dell'Università di Genova per aver fornito i campioni di sedimento del porto di Genova e l'inoculo fungino, oltre che per il prezioso supporto nelle attività analitiche. Un ulteriore ringraziamento va al Dott. Fabrizio Puleo del Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi di Palermo per il prezioso supporto fornito nelle attività analitiche, e al Dott. Giovanni Vinti per il fondamentale contributo durante le attività sperimentali.

Un ringraziamento speciale va alle mie colleghe Sara, Federica e Maria, che nel tempo sono diventate vere e proprie amiche. Condividere con loro questo percorso è stato un privilegio. Un ringraziamento particolare va a Federica, anche per il suo continuo e prezioso aiuto nelle attività di ricerca. Un pensiero speciale va a Maria e Cinzia, amiche di sempre, che da trent'anni rappresentano un punto fermo nella mia vita, il mio sostegno costante e il mio porto sicuro in ogni momento. Un grazie particolare all'ultimo arrivato, Edoardo, che ha portato una gioia immensa nelle nostre vite, riempiendole di amore e affetto incondizionato.

Desidero ringraziare profondamente la mia famiglia, che mi ha sempre sostenuta in ogni mia scelta, incoraggiandomi a credere nei miei obiettivi

e accompagnandomi con amore e presenza costante lungo tutto il mio percorso.

Per ultimo, ringrazio Massimiliano, che mi è sempre stato accanto, supportandomi e motivandomi nei momenti più impegnativi e credendo in me, questo traguardo appartiene anche a te.

Infine, un grazie sincero va a tutte le persone che, in modi diversi, hanno condiviso con me questo splendido percorso e ne hanno fatto parte.

Sommario

ABSTRACT	15
INTRODUZIONE	17
CAPITOLO 1	19
I SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI: GENERALITÀ E NORMATIVA DI RIFERIMENTO	19
1.1 Caratteristiche dei sedimenti	19
1.2. Fonti di contaminazione	20
1.3. Principali contaminanti.....	22
1.3.1. Composti organici	23
1.3.1.1. Idrocarburi Petroliiferi	24
1.3.1.2. Idrocarburi policiclici aromatici (IPA).....	27
1.3.1.3. I Policlorobifenili (PCB)	28
1.3.1.4. Policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)	29
1.3.1.5. I pesticidi	31
1.3.2. Composti inorganici	32
1.3.2.1. Metalli pesanti	32
1.4. Normativa di riferimento	33
1.4.1. Normativa comunitaria.....	33
1.4.2. Normativa nazionale.....	36
1.4.3. Siti di interesse nazionale	41
1.4.4. Normativa regionale	44
CAPITOLO 2	47
INTERVENTI DI RISANAMENTO DEI SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI: ALTERNATIVE DI TRATTAMENTO.....	47
2.1. Trattamenti di bonifica in-situ	50
2.1.1. Tecniche di contenimento	50
2.1.2. Trattamenti chimico-fisici	51
2.1.2.1. Solidificazione/stabilizzazione	51
2.1.2.2. Ossidazione chimica	51
2.1.2.3. Sediment Flushing	53
2.1.3. Trattamenti biologici	53

2.1.3.1. Biostimulation.....	54
2.1.3.3. Bioaugmentation.....	54
2.2. Trattamenti di bonifica ex-situ.....	54
2.2.1. Trattamenti chimico-fisici.....	55
2.2.1.1. Solidificazione/stabilizzazione	55
2.2.1.2. Decontaminazione elettrocinetica.....	55
2.2.1.3. Ossidazione chimica	57
2.2.1.4. Sediment washing	61
2.2.2. Trattamenti termici	68
2.2.2.1. Desorbimento termico.....	69
2.2.3. Trattamenti biologici.....	69
2.2.3.1. Compostaggio	70
2.2.3.2. Bioreattori in fase slurry	71
CAPITOLO 3.....	77
APPLICAZIONE DI UN TRATTAMENTO DI SEDIMENT	
WASHING A SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI	77
3.1. Descrizione dell'attività sperimentale	78
3.1.1. Periodo 1: Sediment Washing sui sedimenti marini della Rada	
di Augusta	78
3.1.1.1. Descrizione del sito.....	78
3.1.1.2. Articolazione della campagna sperimentale nel Periodo 1	82
3.1.2. Periodo 2: Sediment Washing sui sedimenti marini del porto di	
Genova	83
3.1.2.1. Descrizione del sito.....	83
3.1.2.2. Articolazione della campagna sperimentale nel Periodo 2	85
3.2. Pretrattamento dei sedimenti	86
3.3. Caratteristiche dei tensioattivi utilizzati	89
3.4. Set up dell'apparato sperimentale.....	90
3.5. Metodi analitici	93
3.5.1. Determinazione dell'umidità	93
3.5.2. Estrazione e purificazione dei TPH dai campioni solidi.....	93
3.5.3. Misura dei TPH in fase solida.....	99
3.5.4. Test di fitotossicità mediante indice di germinazione	100
3.6. Risultati e discussione.....	105
3.6.1. Analisi dei risultati del Periodo 1	105

3.6.1.2. Efficienza di rimozione dei TPH con tensioattivi misti ...	109
3.6.1.3. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo i test di sediment washing	111
3.6.2. Analisi dei risultati del Periodo 2	115
3.6.2.1. Efficienza di rimozione dei TPH con acqua e tensioattivi usati singolarmente	115
3.6.2.2. Efficienza di rimozione dei TPH con tensioattivi misti ...	119
3.6.2.3. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo i test di sediment washing	122
3.7. Conclusioni del periodo sperimentale	123
CAPITOLO 4	125
A PPLICAZIONE DI UN TRATTAMENTO DI OSSIDAZIONE CHIMICA A SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI	125
4.1. Caratteristiche dei sedimenti utilizzati e pretrattamento	126
4.2. Descrizione dell'attività sperimentale	126
4.2.1. Fase 1 – Prove di ossidazione con ferrato di potassio	127
4.2.2 Fase 2 – Prove di ossidazione con permanganato di potassio	127
4.2.3. Caratteristiche degli ossidanti	128
4.2.4. Set up dell'apparato sperimentale	129
4.3. Metodi analitici.....	131
4.4. Risultati e discussione	132
4.4.1. Fase 1: Efficienza di rimozione e concentrazione residua dei TPH con ferrato di potassio ed SDBS	132
4.4.2. Fase 2: Efficienza di rimozione e concentrazione residua dei TPH con permanganato di potassio ed SDBS	135
4.4.3. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo i test di sediment oxidation	139
4.5. Conclusioni del periodo sperimentale	142
CAPITOLO 5	145
APPLICAZIONE DI UN TRATTAMENTO DI MYCOREMEDIATION A SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI.....	145

5.1 Caratteristiche dei sedimenti utilizzati e pretrattamento.....	146
5.2 Descrizione dell'attività sperimentale	146
5.3. Set up dell'apparato sperimentale.....	148
5.3.1 Caratteristiche dei materiali	150
5.4. Metodi analitici	152
5.4.1. Monitoraggio dei parametri chimico-fisici	153
5.4.2. Monitoraggio VOC e misura velocità di flusso off-gas.....	154
5.4.3. Estrazione e purificazione dei TPH dai campioni liquidi ...	155
5.4.4. Misura dei TPH in fase liquida	156
5.4.5. Bilancio degli idrocarburi	157
5.4.6. Analisi mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)	157
5.4.7. Monitoraggio della vitalità delle colonie fungine.....	159
5.5. Risultati e discussione.....	161
5.5.1. Monitoraggio dei parametri di processo	161
5.5.2. Rendimenti di rimozione degli idrocarburi nelle linee sperimentali.....	162
5.5.3. Bilanci di massa dei TPH campionamento T1.....	164
5.5.4. Bilanci di massa dei TPH campionamento T2.....	167
5.5.5. Bilanci di massa dei TPH campionamento T3.....	169
5.5.6. Bilanci di massa dei TPH campionamento T4.....	170
5.5.7. Analisi della colonizzazione del biochar	172
5.5.8. Monitoraggio dell'inoculo fungino.....	174
5.5.9. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo il trattamento	175
5.6. Conclusioni del periodo sperimentale.....	178
CAPITOLO 6.....	181
PROPOSTA DI UN INDICE PER LA VALUTAZIONE DELLA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE.....	181
6.1. Impostazione metodologica dell'indice	182
6.1.1. Valutazione del Beneficio Ambientale (BE)	184
6.1.2 Valutazione dell'Uso delle Risorse (RU)	185
6.1.3. Valutazione degli Impatti Indiretti (CI)	185

6.1.4. Normalizzazione dei parametri.....	186
6.2. Classificazione dell'Indice di Sostenibilità Ambientale.....	187
6.3. Risultati dell'applicazione dell'Indice di Sostenibilità Ambientale	188
6.3.1 Applicazione dell'indice al trattamento di Sediment Washing	188
6.3.2 Applicazione dell'Indice al trattamento di Sediment Oxidation	191
6.3.3 Applicazione dell'Indice al Trattamento biologico	193
6.4. Confronto tra i trattamenti	195
6.5. Conclusioni.....	196
CAPITOLO 7	199
CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE.....	199
BIBLIOGRAFIA.....	203

Indice delle figure

Figura 1.1. Impatto ambientale del dragaggio dei sedimenti sugli ecosistemi marini (adattato da Lee et al., 2010).	22
Figura 1.2. Principali processi di weathering (ISPRA, 2014).....	26
Figura 1.3. Opzioni di gestione compatibili con la classificazione di qualità dei materiali (D.M. 173/2016)	40
Figura 1.4. Localizzazione Siti di Interesse Nazionale (ISPRA, 2024)..	43
Figura 2.1. Schema di un trattamento ISCO (FRTR, “In Situ Chemical Oxidation”, 2019)	52
Figura 2.2. Setup sperimentale per la decontaminazione elettrocinetica applicata a sedimenti contaminati (Masi e Iannelli 2015).	56
Figura 2.3. Ferrato di potassio (K_2FeO_4) (NANOIRON-Future Technology)	60
Figura 2.4. Schema di un trattamento di soil washing (FRTR, “Soil Washing”, 2019)	64
Figura 2.5. Configurazione di un reattore bioslurry (Pino-Herrera et al., 2017)	75
Figura 3.1. Localizzazione della Baia di Augusta (adattata da ISPRA, 2015)	79
Figura 3.2. Ubicazione delle principali aziende presenti nel SIN (ISPRA 2015).	80
Figura 3.3. Mappe di contaminazione del mercurio e degli idrocarburi C>12 (ICRAM 2008; Lumia et al., 2018)	82
Figura 3.4. Vista del porto di Genova (Ruggieri et al., 2011)	84
Figura 3.5. Pretrattamento dei campioni: a) fase di contaminazione; b) fase di frantumazione; c) fase di setacciatura	87
Figura 3.6. Set up sperimentale per le prove di lavaggio.....	90
Figura 3.7. Campioni dopo la fase di sedimentazione	91
Figura 3.8. Campioni dopo i test di sediment washing, prima a) e dopo l’essiccazione b).....	91
Figura 3.9. Preparazione della soluzione di lavaggio	92
Figura 3.10. Misura del pH mediante sonda	92

Figura 3.11. Determinazione dell'umidità: a) capsula con campione; b) campione posto in stufa; c) pesatura del campione dopo 24 ore in stufa a 105°C.....	93
Figura 3.12. a) campione nelle bottiglie in vetro Pyrex; b) campione sottoposto a bagno ad ultrasuoni; c) separazione tra fase organica e solida.....	94
Figura 3.13. a) campioni nell'imbuto separatore; b) separazione liquido-liquido; c) volume misurato della fase organica.....	95
Figura 3.14. a) Florisil e solfato di sodio anidro; b) cartuccia SPE; c) Purificazione con VISIPREP.....	96
Figura 3.15. Schematizzazione di un sistema GC-FID (Soria et al., 2014)	97
Figura 3.16. Apparato radicale del <i>Lepidium Sativum</i> (Crescione Comune)	102
Figura 3.17. Capsule Petri con le diverse diluizioni.....	103
Figura 3.18. a) Capsule Petri impilate nei sacchetti in polietilene; b) calibro digitale	104
Figura 3.19. Valori medi dell'efficienza di rimozione dei TPH utilizzando acqua e i tensioattivi usati singolarmente alle concentrazioni di 0,2%, 0,4%, 0,6% (Russo Tiesi et al., 2025).....	106
Figura 3.20 Valori medi della concentrazione residua di TPH e dell'efficienza di rimozione dai sedimenti con SDBS e Tween 80 (a) e ramnolipidi e Tween 80 (b) (Russo Tiesi et al., 2025)	110
Figura 3.21. Valori medi dell'indice di germinazione (Russo Tiesi et al., 2025).....	112
Figura 3.22. Capsule Petri con semi germinati e non germinati dopo 72 ore di incubazione, nel caso di controllo e sedimenti contaminati trattati con SDBS, Tween 80 e ramnolipi	114
Figura 3.23. Valori medi dell'efficienza di rimozione dei TPH utilizzando acqua e i tensioattivi usati singolarmente alle concentrazioni di 0,2%, 0,4%	116
Figura 3.24. Valori medi della concentrazione residua di TPH e dell'efficienza di rimozione dai sedimenti con Tween 80 e ramnolipidi (a) e Tween 80 con SDBS (b).	119

Figura 3.25. Valori medi dell'indice di germinazione	122
Figura 4.1. Set up sperimentale per le prove di ossidazione chimica: a) test condotti con permanganato di potassio; b) test eseguiti con ferrato di potassio.	130
Figura 4.2. Campioni dopo la fase di sedimentazione	130
Figura 4.3. Concentrazione residua di TPH nella matrice solida dopo ossidazione con K_2FeO_4	133
Figura 4.4. Rendimento di rimozione dei TPH dal sedimento	134
Figura 4.5. Concentrazione residua TPH nella matrice solida dopo ossidazione con $KMnO_4$	135
Figura 4.6. Rendimenti di rimozione dei TPH dal sedimento	136
Figura 4.7. Valori medi dell'indice di germinazione	139
Figura 4.8. Capsule Petri con semi germinati e non germinati dopo 72 ore di incubazione, nel caso di controllo, campione tal quale e sedimenti contaminati trattati	142
Figura 5.1. Vista panoramica dell'apparato sperimentale	146
Figura 5.2. Filtrazione acqua di mare a 45 μm	147
Figura 5.3. Inoculo fungino	149
Figura 5.4. Rappresentazione schematica dell'impianto bioslurry	150
Figura 5.5. a) biochar e inoculo fungino in agitazione; b) biochar e inoculo nella Linea D.....	152
Figura 5.6. Multimetro con Sonde per la determinazione dei parametri chimico-fisici	153
Figura 5.7. a) FID portatile GAS-TEC® MK III; b) Anemometro a filo caldo	154
Figura 5.8. Campione in centrifuga	155
Figura 5.9. a) Separazione con pipetta della fase organica superiore; b) campione dopo le tre fasi di centrifugazione	156
Figura 5.10. Strumentazione per analisi SEM	158
Figura 5.11. a) Campione di biochar essiccato; b) biochar su supporto per l'analisi SEM	158
Figura 5.12. Monitoraggio della vitalità fungina nei bioreattori mediante saggi di crescita su piastra.....	160
Figura 5.13. Monitoraggio dei parametri nei quattro reattori	161

Figura 5.14. Rendimento di rimozione e tasso di biodegradazione delle linee A, B, C e D.	163
Figura 5.15. Bilancio di massa dei TPH periodo T1	165
Figura 5.16. Bilancio di massa dei TPH periodo T2	167
Figura 5.17. Bilancio di massa dei TPH periodo T3	169
Figura 5.18. Bilancio di massa dei TPH periodo T4	171
Figura 5.19. Immagini SEM del biochar: a) prima del contatto; b) dopo 48 ore; c) dopo 21 giorni; d) fine sperimentazione	173
Figura 5.20. Valori medi dell'indice di germinazione.....	175
Figura 5.21. Capsule Petri con semi germinati dopo 72 ore di incubazione nelle linee A, B, C e D.....	177

Indice delle tabelle

Tabella 1.1. I 16 inquinanti prioritari IPA definiti dall'US-EPA (Perelo et al., 2010)	28
Tabella 1.2. Estratto dei valori CSC per suolo e sottosuolo Tab. 1 dell'All.5 della parte IV del D.lgs. 152/06.....	38
Tabella 1.3. Estratto valori CSC per acque sotterranee Tab. 2 dell'All.5 della parte IV del D.lgs. 152/06	38
Tabella 1.4. Distribuzione nelle regioni dei SIN (ISPRA, 2024)	44
Tabella 2.1. Matrice di screening delle tecnologie di bonifica (ISPRA)	49
Tabella 2.2. Fluidi estraenti utilizzabili in funzione dei contaminanti da rimuovere (adattato da Dermont et al. (2008); Zhang et al. (2022))......	62
Tabella 2.3. Parametri operative per i reattori bioslurry (Pino-Herrera et al., 2017).	73
Tabella 3.1. Prove sperimentali effettuate nel Periodo 1a diverse concentrazioni di tensioattivi	83
Tabella 3.2. Prove sperimentali effettuate nel Periodo 2 a diverse concentrazioni di tensioattivi	86
Tabella 3.3. Caratteristiche principali dei sedimenti di Augusta prima della contaminazione	87
Tabella 3.4. Caratteristiche principali dei sedimenti di Genova prima della contaminazione	88
Tabella 3.5. Caratteristiche principali dell'SDBS, del Tween 80 e dei ramnolipidi.....	90
Tabella 3.6. Numero medio di semi germinati e lunghezza media delle radici (tra parentesi la deviazione standard)	115
Tabella 4.1. Prove sperimentali effettuate a diverse concentrazioni di K ₂ FeO ₄ e SDBS.....	127
Tabella 4.2. Prove sperimentali effettuate a diverse concentrazioni di K ₂ FeO ₄ e SDBS.....	128
Tabella 4.3. Caratteristiche principali del permanganato di potassio e del ferrato di potassio.....	129
Tabella 5.1. Caratteristiche del biochar B440.....	151

Tabella 5.2. Numero medio di semi germinati e lunghezza media dei germogli.....	178
Tabella 6.1. Scenari di attribuzione dei pesi (α , β e γ) adottati nella costruzione dell'indice ESI.....	184
Tabella 6.2. Classi di sostenibilità ambientale definite in funzione dei valori dell'indice ESI.....	187
Tabella 6.3. Valutazione degli indicatori EB, RU e CI per il sediment washing: parametri, pesi e normalizzazione.....	189
Tabella 6.4. Valori dell'indice ESI per il trattamento di sediment washing (Tween 0,3% + SDBS 0,1%) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi	190
Tabella 6.5. Valutazione degli indicatori EB, RU e CI per la sediment oxidation: parametri, pesi e normalizzazione	191
Tabella 6.6. Valori dell'indice ESI per il trattamento di sediment oxidation (KMnO ₄ 0,5% + SDBS 0,4%) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi.....	192
Tabella 6.7. Valutazione degli indicatori EB, RU e CI per il bioslurry: parametri, pesi e normalizzazione	193
Tabella 6.8. Valori dell'indice ESI per il trattamento di bioslurry (reattore C) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi.....	194
Tabella 6.9. Valori dell'indice ESI per i diversi trattamenti nei diversi scenari considerati	195

Abstract

The remediation of contaminated marine sediments represents a critical challenge, due to the complex interactions between pollutants, sediment matrices, and site-specific conditions. Traditional approaches often focus primarily on contaminant removal efficiency, overlooking the broader environmental implications associated with remediation processes. In this context, the present PhD research aims to evaluate and compare different treatment technologies for contaminated marine sediments, with a specific focus on both their effectiveness and environmental sustainability.

The study investigates three remediation approaches based on distinct mechanisms: sediment washing, chemical oxidation, and mycoremediation. Experimental activities were conducted at laboratory scale using sediments contaminated mainly by petroleum hydrocarbons. The performance of each treatment was assessed through the analysis of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) removal efficiency, as well as through ecotoxicological evaluations, including phytotoxicity tests, to determine the residual environmental impact of the treated sediments. The results demonstrate that sediment washing is particularly effective in enhancing the removal of hydrocarbons, especially when optimized surfactant systems are employed, although its performance is strongly influenced by sediment properties. Chemical oxidation showed high potential for rapid contaminant degradation, with oxidizing agents such as potassium ferrate and permanganate achieving significant reductions in TPH concentrations. However, the process requires careful control of operating conditions to avoid undesired alterations of the sediment matrix. Mycoremediation, based on fungal activity, proved to be a promising biological approach, capable of progressively degrading hydrocarbons while maintaining a lower environmental impact, despite longer treatment times. A key contribution of this work is the integration of conventional performance indicators, highlighting that contaminant removal alone does not necessarily correspond to an improvement in sediment quality. To address this limitation, an environmental sustainability index was developed and applied to the investigated technologies. The index incorporates multiple indicators, including environmental benefits, resource consumption, and indirect impacts, allowing for a systematic comparison of different treatment options. The application of this index revealed significant differences among the technologies, underlining the trade-offs between efficiency and sustainability. The findings of

this research highlight the importance of adopting integrated and multi-criteria approaches in the selection of sediment remediation strategies. Rather than relying solely on contaminant removal efficiency, decision-making processes should consider environmental sustainability as a key parameter. This work provides both experimental insights and methodological tools that can support the development of more effective and sustainable remediation solutions for contaminated marine sediments.

Introduzione

La crescente pressione antropica sugli ecosistemi marini e costieri ha determinato, negli ultimi decenni, un progressivo deterioramento della qualità ambientale, con particolare riferimento ai sedimenti marini. Questi ultimi, infatti, rappresentano una componente fondamentale degli ambienti acquatici, svolgendo un ruolo dinamico nei processi biogeochimici e fungendo al contempo da serbatoio e sorgente di rilascio di contaminanti. La loro capacità di accumulare sostanze inquinanti, derivanti sia da fonti naturali che antropiche, li rende un elemento chiave nella valutazione dello stato di salute degli ecosistemi marini e un potenziale rischio per la catena alimentare e la salute umana.

La contaminazione dei sedimenti è strettamente connessa allo sviluppo industriale, urbano e alle attività portuali, che nel tempo hanno determinato il rilascio di ingenti quantità di sostanze pericolose, tra cui metalli pesanti, idrocarburi, policlorobifenili, diossine e pesticidi. Tali contaminanti, caratterizzati spesso da elevata persistenza, tossicità e capacità di bioaccumulo, tendono a concentrarsi nei sedimenti, dove possono permanere per lunghi periodi e, successivamente, essere nuovamente rilasciati nella colonna d'acqua.

In questo contesto, la gestione e il risanamento dei sedimenti contaminati assumono un ruolo centrale nelle politiche ambientali, sia a livello nazionale che internazionale. La normativa vigente, infatti, ha progressivamente introdotto criteri e strumenti finalizzati alla caratterizzazione, classificazione e bonifica dei siti contaminati, con l'obiettivo di ridurre i rischi per l'ambiente e la salute pubblica. Tuttavia, la complessità dei sistemi naturali e la variabilità delle condizioni sito-specifiche rendono spesso difficile l'individuazione di soluzioni univoche ed efficaci, evidenziando la necessità di sviluppare approcci integrati e sostenibili.

Le tecnologie di bonifica dei sedimenti si sono evolute nel tempo, e la scelta della tecnologia più idonea dipende da numerosi fattori, tra cui la natura dei contaminanti, le caratteristiche dei sedimenti, i volumi da trattare e le condizioni ambientali del sito. In tale contesto, risulta fondamentale valutare non solo l'efficacia del trattamento in termini di rimozione o trasformazione degli inquinanti, ma anche la sostenibilità ambientale, economica e sociale dell'intervento.

La presente tesi ha avuto l'obiettivo di analizzare e confrontare diverse tecniche di trattamento applicabili ai sedimenti marini contaminati. In particolare,

l'attenzione è stata rivolta a tre tecniche di bonifica: il sediment washing, la sediment oxidation e la mycoremediation. Tali tecnologie sono capaci di agire su diverse tipologie di contaminanti attraverso meccanismi differenti, rispettivamente basati su processi di separazione fisico-chimica, trasformazione chimica e degradazione biologica.

L'attività di ricerca è stata condotta mediante sperimentazioni a scala di laboratorio, al fine di valutare l'efficacia dei trattamenti in relazione alle caratteristiche dei sedimenti e alla tipologia di contaminazione presente. Particolare attenzione è stata dedicata alla valutazione dei risultati ottenuti in termini di rimozione degli inquinanti e analisi delle qualità fitotossiche dei sedimenti trattati.

Alla luce delle crescenti problematiche ambientali legate alla contaminazione dei sedimenti marini, il presente lavoro si propone di contribuire allo sviluppo di soluzioni tecnologiche efficaci e sostenibili, fornendo un supporto tecnico-scientifico utile per la gestione e il recupero di ecosistemi compromessi

Capitolo 1

I SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI: GENERALITÀ E NORMATIVA DI RIFERIMENTO

1.1 Caratteristiche dei sedimenti

I sedimenti sono materiali solidi di diversa natura costituiti da depositi di detriti di origine biologica e fisica, che si accumulano sul fondo di un generico corpo idrico, e derivano dall'interazione tra idrosfera, biosfera e litosfera attraverso fenomeni e processi naturali differenti. Tra questi, è possibile citare l'erosione eolica, le precipitazioni meteoriche, la circolazione delle acque sia superficiali che sotterranee e le azioni di organismi viventi e di agenti chimici (US EPA, 1998). I sedimenti sono costituiti da miscele di minerali aventi differente granulometria che ne determinano la permeabilità e la capacità di trattenere sostanze: infatti, le particelle fini a causa della loro superficie specifica tendono ad adsorbire in misura maggiore le specie chimiche presenti in soluzione acquosa. La composizione dei sedimenti è molto varia, possono essere presenti ossidi idrati di alluminio e silicio, ossidi di ferro e manganese, solfuri, ma anche una componente organica. I sedimenti svolgono un ruolo attivo nei processi biologici, in quanto possono ospitare una ricca comunità di microrganismi, influenzando direttamente la qualità degli ecosistemi marini e costieri. I sedimenti rappresentano una componente ambientale dinamica, soggetta ad elevati input antropici e possono svolgere sia un ruolo di trasporto diretto dei contaminanti ma anche fungere da potenziale serbatoio di sostanze tossiche (Albarano et al., 2020). L'EPA (Environmental Protection Agency) definisce i sedimenti contaminati come *“sedimenti acquatici che contengono sostanze chimiche che superano le misure geochimiche e tossicologiche idonee, o i criteri di qualità dei sedimenti, o, altrimenti, che sono considerati dannosi per la salute dell'uomo e per l'ambiente”* (EPA, 1992). A causa della stretta interazione tra ambiente acquatico e sedimenti, i contaminanti presenti nell'acqua possono essere adsorbiti e accumulati nei sedimenti, oppure subire processi di attivazione, trasformazione e

rilascio nel tempo nella colonna d'acqua in funzione delle condizioni ambientali presenti (Martínez-Jerónimo et al., 2008; Zhang et al., 2021). Tra i parametri di maggiore rilievo in grado di influenzare il trasferimento di un inquinante dalla colonna d'acqua ai sedimenti, risultano di particolare interesse: le caratteristiche fisiche e chimiche degli inquinanti (idrofobicità, coefficiente di ripartizione acqua/ottanolo, solubilità, stato di ossidazione, biodegradabilità), le proprietà superficiali delle particelle (capacità di scambio cationico/adsorbimento, superficie specifica, contenuto di sostanza organica, capacità tampone), le caratteristiche chimiche e fisiche della porzione di acqua a contatto con i sedimenti (pH, Eh, alcalinità, forza ionica, salinità, temperatura) (Gomez-Gutierrez et al., 2007; Lumia et al., 2018). I sedimenti marini presentano maggiori sfide rispetto ai suoli a causa del loro maggiore contenuto organico, che favorisce l'adsorbimento dei contaminanti. Ciò facilita il movimento degli inquinanti attraverso l'acqua, consentendone l'ingresso nella catena alimentare e, in ultima analisi, incidendo sulla salute umana (Meric et al., 2012). L'attenzione alla tematica dei sedimenti negli ultimi decenni è aumentata notevolmente in quanto, gli equilibri degli ecosistemi marini e costieri sono cambiati drasticamente a causa delle attività antropiche, che hanno provocato enormi impatti ambientali.

1.2. Fonti di contaminazione

Le fonti di contaminazione possono essere classificate in tre categorie: puntuali, diffuse (non puntuali) e pelagiche. Le sorgenti puntuali sono individuabili come uno sversamento in un unico punto: a questa categoria appartengono gli scarichi civili ed industriali che convogliano i contaminanti direttamente nel corpo recettore. Quando gli scarichi sono rilasciati nei corpi idrici si miscelano con le acque presenti: una frazione di inquinanti si solubilizza nella colonna d'acqua o subisce processi di degradazione per via chimica o biologica mentre la rimanente parte viene adsorbita sui sedimenti. Le fonti diffuse non sono localizzabili in un unico punto di scarico e derivano da attività come pratiche agricole intensive, deposito atmosferico e fonti urbane. Le fonti pelagiche sono forme di inquinamento che interessano direttamente l'ambiente marino come il traffico marittimo, o gli sversamenti in mare delle acque di lavaggio di petroliere e imbarcazioni in generale. La contaminazione ambientale è spesso legata a intense attività industriali, localizzate principalmente nei pressi della costa, rappresentando un elevato rischio ecologico sia per gli ambienti terrestri che marini anche dopo la fine delle attività industriali (Armiento et al., 2020; Amato

et al., 2025). In Europa è stata stimata la potenziale presenza di 2,8 milioni di siti inquinati, in particolare dove sono o erano presenti attività industriali (EEA, 2022; Amato et al., 2025). L'inquinamento chimico rappresenta una seria minaccia globale determinata dal rilascio di sostanze chimiche nell'ambiente circostante. Si stima che annualmente vengano introdotte nell'ambiente tra 120.000 e 220.000 milioni di tonnellate di inquinanti chimici (Naidu et al., 2021). Il traffico marittimo e le operazioni quotidiane portuali contribuiscono, nel lungo periodo, all'inquinamento ambientale; inoltre, le attività dell'industria petrolifera, tra cui trasporto, perforazione, stoccaggio, raffinazione e lavorazione, sono fonti significative di input antropici sull'ambiente (Ambaye et al., 2024). In questo contesto, la contaminazione dei sedimenti marini rappresenta una delle minacce ambientali più critiche, in particolare nelle aree sottoposte a forte pressione industriale dove decenni di attività industriali incontrollate, tra cui la produzione di cemento, acciaio e fertilizzanti, presenza di impianti di cloro-soda e la raffinazione del petrolio greggio hanno compromesso gravemente la qualità degli ecosistemi (Proietto et al., 2024). Il dragaggio, attività fondamentale per il mantenimento della navigabilità di porti e canali, quando interessa sedimenti contaminati può rappresentare una ulteriore problematica ambientale. Infatti, il dragaggio rende possibile il rilascio di contaminanti, con conseguenze negative per gli ecosistemi locali; inoltre, può portare ad aumenti a breve o lungo termine della biodisponibilità degli inquinanti, facilitandone l'ingresso nelle catene alimentari con conseguenze sulla salute umana. Poiché il dragaggio è anche invasivo, molto probabilmente porta alla distruzione o all'alterazione della comunità bentonica (Figura 1.1) (Perelo, 2010).

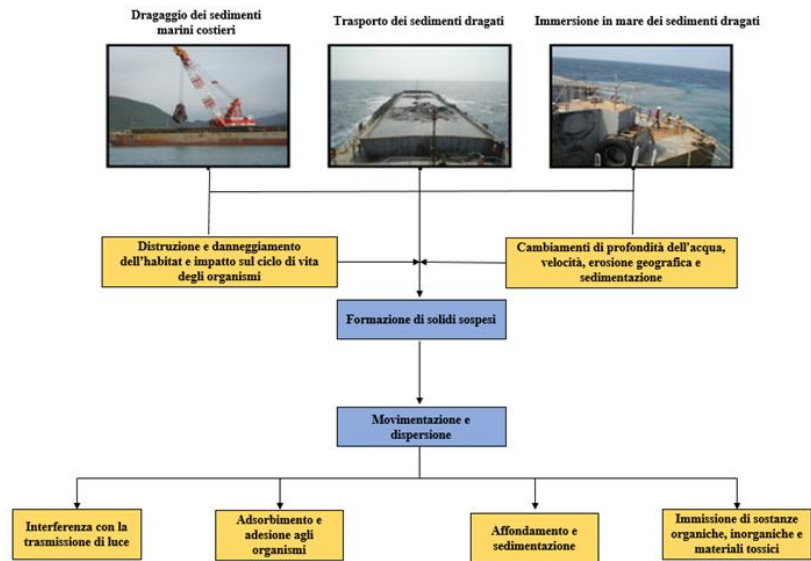


Figura 1.1. Impatto ambientale del dragaggio dei sedimenti sugli ecosistemi marini (adattato da Lee et al., 2010).

Le attività elencate contribuiscono al rilascio di residui organici e inorganici, che tendono ad accumularsi negli strati superficiali dei fondali marini principalmente per effetto di fenomeni naturali di sedimentazione, nel quale i sedimenti stessi svolgono il ruolo di nuclei di adsorbimento. Tra le tipologie di inquinanti inorganici riscontrabili nei sedimenti portuali si annoverano principalmente alcuni metalli pesanti, mentre la contaminazione organica è attribuibile alla presenza di idrocarburi, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), diossine, furani e pesticidi organoclorurati.

1.3. Principali contaminanti

Il comportamento degli inquinanti nei sedimenti è un processo dinamico e complesso, rappresenta un aspetto cruciale per valutare la qualità ambientale e per comprendere le dinamiche della contaminazione a lungo termine; esso è largamente influenzato da diversi fattori come le caratteristiche fisico-chimiche dei diversi contaminanti (Schwarzenbach et al. 1993). I fenomeni che sono alla base del trasferimento dei contaminanti dalla colonna d'acqua ai sedimenti sono reversibili; quindi, i sedimenti possono essere considerati sia come i recettori della contaminazione che come una fonte potenziale di inquinamento per

l'ecosistema acquatico (Lumia et al., 2018). La pericolosità dei contaminanti è associata a caratteristiche quali tossicità, persistenza e biodisponibilità. In base a queste proprietà, i contaminanti possono reagire con i diversi comparti ambientali (aria, acqua, sedimenti), influenzando il trasporto, la resistenza alla degradazione, la biodisponibilità e la tossicità nei confronti degli organismi viventi (Juwankar et al., 2010). Ai sedimenti sono comunemente associate più categorie di inquinanti, quelli organici in parte vengono adsorbiti sulle particelle fini e in parte si trovano nell'acqua interstiziale. I composti organici con bassa solubilità non si dissolvono completamente in acqua formando una fase liquida non acquosa (NAPL) (Newell et al., 1998). Uno dei fattori che influenza la concentrazione dei contaminanti inorganici nei sedimenti è la dimensione delle particelle che li costituiscono, al diminuire delle dimensioni delle particelle dei sedimenti si riscontrano maggiori concentrazioni di metalli pesanti. Inoltre, l'argilla, componente principale nei sedimenti, offre numerosi siti di legame, facilitando in questo modo i fenomeni di adsorbimento (Campbell et al., 1988). Di seguito sono descritte le principali classi di inquinanti che si ritrovano nei sedimenti.

1.3.1. Composti organici

L'articolo 268 del Decreto Legislativo 152/06 definisce composto organico qualsiasi composto contenente almeno l'elemento carbonio e uno o più degli elementi seguenti: idrogeno, alogeni, ossigeno, zolfo, fosforo, silicio o azoto, ad eccezione degli ossidi di carbonio e dei carbonati e bicarbonati inorganici. In generale, è possibile fare una distinzione tra: "idrocarburi" composti contenenti solo atomi di carbonio e idrogeno, e composti "non idrocarburi" contenenti anche atomi differenti come azoto, ossigeno ecc.; questi sono ottenuti dai composti idrocarburi per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con "gruppi funzionali". I composti organici presenti in natura sono numerosi: infatti, la grande diversità strutturale permette la formazione di molecole differenti, molti sono di origine naturale (composti petroliferi) e altri di sintesi. I composti organici possono essere classificati in base alla struttura con cui gli atomi costituenti i composti sono legati:

- a) struttura lineare: gli atomi di carbonio sono allineati;
- b) struttura ramificata: gli atomi di carbonio si trovano in derivazione da una catena lineare;
- c) struttura ciclica o ad anello: gli atomi di carbonio formano uno a più cicli;

Un'altra classificazione dei composti organici, utile per la valutazione delle matrici ambientali in cui essi possono ripartirsi e per la scelta degli idonei interventi di risanamento, si basa sulla volatilità:

- composti organici volatili (VOC): con tensione di vapore $> 10^{-4}$ atm a 20 °C, sono generalmente caratterizzati da elevata solubilità;
- composti organici semivolatili (SVOC): con tensione di valore compresa tra 10^{-4} e 10^{-11} atm, presentano moderata solubilità e volatilità;
- composti non volatili: con tensione di vapore $< 10^{-11}$ atm.

A seconda della struttura e dei gruppi funzionali presenti, che conferiscono alla molecola specifiche reattività, i composti organici possono avere proprietà fisiche e chimiche diverse, possono essere presenti allo stato liquido, solido e gassoso. A seconda del tipo di composto, la contaminazione derivante dalla loro presenza può interessare diversi comparti ambientali (suolo, sedimenti, acque di falda, atmosfera) e possono spostarsi dalla sorgente di contaminazione attraverso differenti vie di migrazione (erosione del suolo, flusso di falda, volatilizzazione). Nei sedimenti, i contaminanti organici stabiliscono relazioni di equilibrio nell'interfaccia tra sedimenti e colonna d'acqua e i processi di desorbimento e adsorbimento determinano la biodisponibilità di sostanze tossiche (Viganò et al., 2000). Tra gli inquinanti organici maggiormente presenti nei sedimenti si distinguono gli idrocarburi (TPH), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i policlorobifenili (PCB), i policlorodibenzodiossine (PCDD), i policlorodibenzofurani (PCDF) e pesticidi ad elevato grado di clorurazione.

1.3.1.1. Idrocarburi Petroliferi

Gli idrocarburi petroliferi, tra gli inquinanti organici, rappresentano una delle principali fonti di contaminazione che interessa l'ecosistema acquatico. Gli idrocarburi sono composti da atomi di carbonio e idrogeno, ma costituiscono generalmente miscele complesse, contenenti anche frazioni minori di additivi sia organici che inorganici; sono i principali componenti del petrolio e del gas naturale. La classificazione degli idrocarburi è basata su alcune caratteristiche principali dei composti:

- assenza o presenza di anelli benzenici (idrocarburi alifatici o aromatici);
- disposizione degli atomi a catena aperta o chiusa;

- valenze del carbonio soddisfatte da legami semplici, o anche doppi/tripli (idrocarburi saturi o insaturi);

La concentrazione degli idrocarburi nelle diverse matrici ambientali (acqua, suolo, sedimenti) è solitamente determinata attraverso due tipologie di misure:

- misura “globale”: *Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*, rappresenta la concentrazione di carbonio organico derivante da composti di origine petrolifera, senza però distinguere tra le diverse frazioni chimiche o classi molecolari;
- misura “parziale”: si effettua una distinzione in base al numero di atomi di idrocarburi presenti nelle molecole. Si distingue tra:
 - idrocarburi leggeri ($C \leq 12$): sono composti volatili o semivolatili, spesso sono associati ad una maggiore mobilità;
 - idrocarburi pesanti ($C > 12$): sono generalmente composti meno volatili e più persistenti

Gli idrocarburi possono entrare all'interno dell'ecosistema acquatico sia direttamente, tramite sversamenti, che indirettamente, attraverso la deposizione atmosferica o il deflusso terrestre. La loro persistenza nell'ambiente acquatico dipende dalle proprietà fisiche e chimiche (Eljarrat et al., 2004). Più complessa è la loro struttura e più sono idrofobici, con maggiore tendenza ad accumularsi nei sedimenti e ad associarsi al materiale particolato. Prevedere il comportamento degli idrocarburi in ambiente marino, in seguito a sversamento, è fondamentale per definire le strategie di intervento da attuare. Le principali proprietà che influenzano il comportamento e la persistenza degli idrocarburi in mare sono:

- la densità relativa: determina la tendenza all'affondamento in mare;
- la volatilità dei composti: descrive la tendenza all'evaporazione ;
- la viscosità: definisce l'attitudine degli idrocarburi a disperdersi nella colonna d'acqua, minore è la viscosità maggiore è la tendenza;

le proprietà elencate dipendono dalla composizione chimica della miscela di idrocarburi. Quando tali miscele vengono rilasciate nell'ambiente marino, normalmente tendono a modificarsi quale risultato di una serie di processi chimici e fisici che ne determinano un cambiamento sia in termini di composizione che

di volumi. I diversi processi che intervengono sono noti con il termine di *weathering*, vale a dire fenomeni di alterazione della miscela per effetto delle condizioni ambientali. I principali processi sono schematizzati nella figura che segue (Figura 1.2.) (ISPRA, 2014).

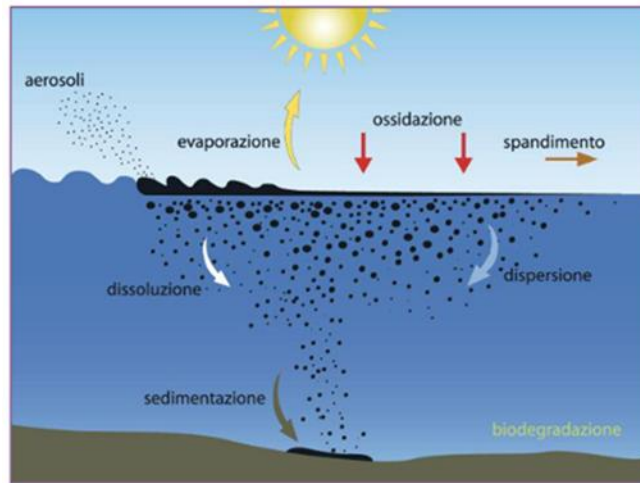


Figura 1.2. Principali processi di weathering (ISPRA, 2014)

Tutti i processi di weathering sono influenzati dalle caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi, dalle condizioni meteo-marine, inclusa la temperatura dell'acqua e dell'aria. Tutti i processi menzionati iniziano ad agire non appena la miscela di idrocarburi si è sversata in mare, ma ciascuno di essi tende a prevalere in un momento temporale diverso. In un primo momento, i processi più rilevanti sono dispersione, evaporazione, emulsificazione e dissoluzione mentre i fenomeni di biodegradazione e di sedimentazione agiscono in un secondo tempo (ISPRA, 2014).

Nei sedimenti marini si possono ritrovare combinazioni complesse di idrocarburi presenti in percentuale variabile, ciascuno con diverse caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche e conseguente impatto ambientale. In generale, sono caratterizzati da una densità inferiore a quella dell'acqua, sono scarsamente solubili e relativamente volatili. I composti organici caratterizzati da bassa solubilità non si dissolvono completamente in acqua, rimanendone separati in una fase definita liquida non acquosa (NAPL – Non Aqueous Phase Liquid). Questi composti aderiscono alle particelle minerali e organiche e tendono a legarsi ai

sedimenti e diventano, così, più resistenti alla degradazione e trasformazione (Coulon et al., 2010). Gli idrocarburi presenti nei sedimenti marini hanno origine da diverse fonti, che possono essere riassunte nelle seguenti categorie (Himmelheber et al., 2007):

- sversamenti di petrolio;
- attività antropiche;
- combustione incompleta di combustibili;
- biosintesi di idrocarburi da parte di organismi acquatici o terrestri;
- diffusione dal mantello terrestre, da giacimenti petroliferi;

Gli idrocarburi possono diventare pericolosi in quanto alcuni composti possono essere mutageni, cancerogeni, teratogeni e persistenti, possono entrare all'interno della catena alimentare diventando una minaccia per l'uomo e possono anche causare sterilità negli organismi marini (Zhou et al., 2014), questi effetti causano cambiamenti in una popolazione o comunità e quindi possono causare modifiche nell'intero ecosistema (Walker, 2006).

1.3.1.2. Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici, noti con l'acronimo IPA, sono composti formati dall'unione di più anelli aromatici condensati, ovvero con due atomi di carbonio in comune. Gli IPA vengono rilasciati negli ecosistemi sia da fonti naturali che antropiche (Wang et al., 2023; Esmaeilzadeh et al. 2025). Le fonti naturali comprendono giacimenti di carbone, combustione incompleta di materiale organico durante incendi naturali e l'attività vulcanica. Le fonti antropiche includono fuoriuscite di petrolio, combustione di combustibili fossili e di rifiuti, emissioni di gas di scarico dai veicoli e scarichi fognari industriali e domestici (Younis et al., 2023; Dib et al., 2024; Esmaeilzadeh et al. 2025). Gli IPA sono caratterizzati da elevato peso molecolare, bassa volatilità e solubilità (< 1 mg/L) e scarsa biodegradabilità, risultando quindi poco mobili, molto persistenti e preferenzialmente adsorbiti alle fasi solide. Negli ecosistemi acquatici, gli IPA tendono ad accumularsi nei sedimenti dove possono persistere per periodi prolungati e variabili, che vanno da diversi mesi ad anni. L'emivita di questi composti dipende dalle loro strutture molecolari e dalle condizioni fisico-chimiche ambientali (Queb-Suarez et al., 2022; Namihira-Santillán et al., 2025).

Inoltre, la movimentazione dei sedimenti può comportare la risospensione degli IPA nella colonna d'acqua (Schmidt et al., 2021; Namihira-Santillán et al., 2025). Gli IPA risultano altamente tossici a causa della presenza di componenti cancerogeni e teratogeni (Souza et al., 2014; Meckenstock et al., 2016), possono causare anche anomalia nello sviluppo e mutazioni genetiche (Ma et al., 2022; Hu et al., 2025). Nell'ecosistema acquatico, studi recenti hanno identificato una serie di effetti negativi associati ad alte concentrazioni di IPA nei sedimenti, come interruzioni delle comunità bentonitiche, cambiamenti nella composizione delle specie, ridotta biodiversità (Soares e Rabelo, 2023; Matos-Barbosa et al., 2025) e anomale dello sviluppo nei pesci (Matos-Barbosa et al., 2025). Poiché questi composti sono difficilmente degradabili dai microrganismi e rimangono a lungo nei sedimenti, si accumulano nei tessuti delle specie acquatiche e a causa della loro lipofilia risalgono nella catena alimentare fino ad entrare in contatto con l'organismo umano (Radhakrishnan et al., 2023; Esmaeilzadeh et al., 2025). A causa dei rischi connessi alla salute umana, l'Agenzia Europea dell'Ambiente (AEA) e l'Agenzia statunitense per la Protezione Ambientale (US-EPA) hanno classificato come contaminanti prioritari 16 IPA (Tabella. 1.1).

Tabella 1.1. I 16 inquinanti prioritari IPA definiti dall'US-EPA (Perele et al., 2010)

Two-ring	Three-ring	Four-ring	Five-ring	Six-ring
Naphthalene	Fluoranthene	Crysene	Benzo[a]pyrene	Benzo[g,h,i]perylene
Fluorene	Phenanthrene	Pyrene	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	
Acenaphthene	Anthracene	Benzo[a]anthracene	Dibenzo[a,h]anthracene	
Acenaphthylene		Benzo[b]fluoranthene		
		Benzo[k]fluoranthene		

1.3.1.3. I Policlorobifenili (PCB)

I policlorobifenili sono composti aromatici costituiti da molecole di bifenile clorate; la posizione e il numero degli atomi di cloro in una molecola di PCB ne determinano le caratteristiche fisico-chimiche. Inoltre, si presentano come una miscela di molti isomeri diversi (Pignatello et al., 1996). In generale, il loro destino ambientale è determinato dal numero di atomi di cloro; la stabilità e la

persistenza dei PCB aumentano all'aumentare del numero di atomi di cloro per molecola. I PCB sono stati prodotti commercialmente fin dal 1930, sono ricavati a partire dal petrolio e dal catrame e il processo industriale prevede l'estrazione del benzene, che viene successivamente trasformato in bifenile, quest'ultimo viene poi clorurato a policlorobifenile. I PCB sono composti chimici molto stabili, resistenti ad acidi ed alcali ed alla fotodegradazione, non sono ossidabili, non attaccano i metalli, sono poco solubili in acqua ma lo sono in olio e solventi organici quali alcol e acetone. Non sono infiammabili (quando la loro molecola contiene più di 4 atomi di cloro), evaporano ad oltre 800°C e si decompongono solo oltre i 1000°C. Sono poco volatili, si possono spandere su superfici formando sottili pellicole, hanno bassa costante dielettrica, densità maggiore dell'acqua, elevata lipoaffinità e sono scarsamente biodegradabili.

In base alla posizione degli atomi di cloro nella molecola del bifenile si possono ottenere 209 congeneri che sono stati ampiamente utilizzati in diversi processi e applicazioni industriali (ad esempio come lubrificanti, fluidi dielettrici, plastificanti, pesticidi) perché sono molecole organiche stabili, inerti e versatili. Sebbene la loro produzione sia stata vietata negli anni '70 dello scorso secolo, vengono continuamente rilasciati nell'ambiente (Matturro et al., 2016).

Ad oggi, i PCB sono stati trovati nei suoli (Li et al., 2018; Deng et al., 2020), nei sedimenti di laghi e fiumi (Wang et al., 2016; Deng et al., 2020), nell'acqua, nell'atmosfera, in vari organismi e sedimenti marini (Zhang et al., 2020). Numerosi studi hanno suggerito che l'ecosistema marino potrebbe fungere da pozzo di accumulo per i PCB in quanto tendono ad adsorbirsi ai sedimenti piuttosto che rimanere in forma disciolta a causa della loro idrofobicità (Deng et al., 2020). Oggigiorno, i PCB sono considerati tra i contaminanti più tossici e persistenti, la loro presenza nell'ambiente rappresenta una minaccia per gli ecosistemi, inclusa la vita marina (Quero et al., 2015; Matturro et al., 2016) e hanno effetti negativi sulla salute umana; infatti, oltre ad essere cancerogeni possono avere anche conseguenze sul sistema immunitario e sullo sviluppo neurologico (Deng et al., 2020).

1.3.1.4. Policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)

I policlorodibenzodiossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF) sono due famiglie di composti policiclici clorurati con proprietà fisico-chimiche e struttura molecolare simili, appartengono alla famiglia degli idrocarburi policiclici

aromatici clorurati, ossia formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, divisi in due famiglie: dibenzo-p-diossine (PCDD o diossine) e dibenzo-p-furani (PCDF o furani). Sono sottoprodotti non intenzionali di numerosi processi chimici come combustione, incenerimento, lavorazione dei metalli, produzione chimica e vari processi industriali. Le principali fonti di rilascio nell'ambiente sono la pirolisi e l'incenerimento di materia organica contenente cloro come il cloruro di polivinile (PVC), i policlorobifenili (PCB) e altri composti organici contenenti cloro a temperature inferiori a 1200 °C. Inoltre, i PCDD e i PCDF possono essere generati come sottoprodotti anche nello sbiancamento della polpa di cellulosa, nell'incenerimento di rifiuti e rifiuti ospedalieri, nel riciclaggio dei metalli, nella sinterizzazione dei minerali di ferro e in tutti i tipi di combustione e incendi (Prashant et al., 2008; Rocha et al., 2016). Sia i PCDD che i PCDF sono molecole contenenti fino a 8 atomi di cloro (Rocha et al., 2016) e presentano rispettivamente un totale di 75 e 135 possibili congeneri. La tossicità dei PCDD e dei PCDF dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro nella loro struttura chimica; rispettivamente 7 e 10 congeneri sono considerati altamente tossici dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS). Sono composti lipofili semivolatili, classificati come inquinanti organici persistenti (POP) per la loro resistenza alla degradazione da parte di processi biologici, chimici e fotolitici, dovuta alla bassa reattività dei legami carbonio-cloro. Le diossine e i furani sono composti idrofobici e si legano saldamente ai sedimenti negli habitat acquatici. Possono persistere in questi habitat per un tempo considerevole, con emivite fino a 100 anni nei sedimenti (in habitat di acqua dolce) per alcuni composti (Olson e Morton, 2019; Taylor et al., 2024). Una volta emesse in atmosfera, i PCDD e i PCDF subiscono un trasporto a lungo raggio che ne consente la rilevazione anche in aree remote (Daly e Wania, 2005, Rocha et al., 2016) o il deposito in suoli, sedimenti, vegetazione e corpi idrici (Desiato et al., 2014; Rocha et al., 2016). Dopo essersi accumulati nell'ambiente, principalmente a causa della loro elevata lipofilia, le PCDD e i PCDF entrano nella catena alimentare e possono bioaccumularsi (Rocha et al., 2016). Gli esseri umani sono esposti ai PCDD e ai PCDF principalmente attraverso il consumo di alimenti contaminati, (Rocha et al., 2016). Questa tipologia di composti rappresenta un'enorme minaccia per la salute umana a causa dei loro effetti cancerogeni, teratogeni e mutageni, oltre a causare alterazioni riproduttive, immunologiche e neurologiche (Desiato et al., 2014; Baird e Cann, 2011; Rocha et al., 2016).

1.3.1.5. Pesticidi

I pesticidi sono sostanze chimiche utilizzate per salvaguardare e promuovere la crescita di piante e colture, migliorando così la produzione agricola, e per distruggere qualsiasi parassita, insetto e microrganismo che può intaccare le rese delle colture (Rani et al., 2021; Lu et al., 2024). Esistono un numero notevole di composti finalizzati a usi differenti: antiparassitari (fungicidi, insetticidi) e diserbanti (erbicidi). I prodotti oggi utilizzati sono generalmente di natura organica (naturali o di sintesi); il loro uso eccessivo può risultare dannoso per gli organismi viventi, a causa del loro accumulo nella catena alimentare. Fra i composti organici di sintesi, vanno ricordati i composti organoclorurati (ad esempio DDT, PCB, aldrin, dieldrina, clordano), quelli organofosforati (ad esempio etilfosfito di alluminio) e quelli azotorganici (ad esempio carbamati, atrazina). Il consumo globale di pesticidi è aumentato annualmente dal 1990 al 2021, raggiungendo oltre 3,5 milioni di tonnellate di pesticidi venduti nel solo 2021 (FAO, 2023; Pereira et al., 2025). I pesticidi, in particolare quelli organoclorurati, sono stati utilizzati in diversi settori, tra cui la sanità pubblica, l'orticoltura, l'agricoltura e l'acquacoltura, grazie alle loro specifiche proprietà insetticide e battericide (Lu et al., 2024). I pesticidi sono diventati una parte importante del sistema agricolo globale (Carvalho, 2017; Lu et al., 2024). Poiché la degradazione dei pesticidi è influenzata da condizioni chimiche, fisiche, biologiche e microbiologiche (Yadav et al., 2015; Lu et al., 2024), i residui di pesticidi possono rimanere stabili nell'ambiente per molti anni e bioaccumularsi nella biosfera. Di conseguenza, il contatto degli alimenti con suolo o acqua contaminati può causare rischi per la salute umana, come carcinogenesi, malattie respiratorie, disturbi endocrini e neurologici (Yadav et al., 2015; Lu et al., 2024). I pesticidi non rappresentano solo un grave pericolo per la salute umana, ma hanno anche un impatto significativo sulla sopravvivenza e sull'equilibrio ecologico degli organismi acquatici e dei microrganismi del suolo (Adejori e Akinagbe, 2022; Lu et al., 2024). In base a queste evidenze tossicologiche, alcuni pesticidi sono stati definitivamente messi al bando dalla Convenzione di Stoccolma, che ne ha vietato espressamente la fabbricazione, il commercio e l'impiego.

1.3.2. Composti inorganici

I composti inorganici (metalli e non metalli) sono sostanze chimiche formate da elementi diversi dal carbonio, ad eccezione di alcuni composti; si distinguono dai composti organici per l'assenza di legami carbonio-idrogeno. Tali sostanze possono derivare da fonti naturali come le eruzioni vulcaniche e la disgregazione di rocce, concentrazioni superiori a quelli naturali possono indicare un'origine antropica come emissioni in atmosfera e ricadute al suolo provenienti da attività industriali e dall'incenerimento di rifiuti solidi urbani o industriali, da sversamento di effluenti liquidi sul suolo o nelle acque sotterranee, da percolazione nel suolo o sottosuolo, da discariche di rifiuti urbani e industriali non correttamente gestite. Quando i composti inorganici vengono rilasciati nell'ambiente tendono ad accumularsi in diversi comparti ambientali (acqua, suolo e sedimenti), pertanto è necessario comprendere i meccanismi che ne regolano la biodisponibilità, l'accumulo e la mobilità.

1.3.2.1. Metalli pesanti

I metalli pesanti, così definiti se con densità maggiore di 5 g/cm^3 , sono contaminanti caratterizzati da elevata tossicità, persistenza e da una forte tendenza al bioaccumulo (Harikrishnan et al., 2017; Liu et al., 2025). I principali elementi appartenenti a tale categoria sono: alluminio, arsenico, cadmio, cromo, manganese, mercurio, nichel, piombo, rame, zinco. I metalli pesanti generati da attività antropiche vengono scaricati nei corpi idrici, dove tendono ad accumularsi nei sedimenti con effetti negativi sulla qualità dell'acqua, sugli organismi acquatici e sul suolo. Inoltre, i sedimenti contaminati possono essere trasportati in altri ecosistemi attraverso l'acqua causando un inquinamento diffuso (Liu et al., 2024; Ariman e Balkaya, 2025). Diversi studi hanno dimostrato che i sedimenti fungono da serbatoio di accumulo per i metalli pesanti negli ambienti marini, svolgendo un ruolo fondamentale nel loro trasporto e stoccaggio (Kumar et al., 2014; Wang et al., 2025). I metalli pesanti penetrano nei sedimenti attraverso processi di adsorbimento, la deposizione di particelle sospese (Wang et al., 2025) e la diffusione di ioni (Enfeng et al., 2010; Wang et al., 2025). I sedimenti non solo trattengono i metalli pesanti, ma hanno anche il potenziale di rilasciarli nella colonna d'acqua quando si verificano variazioni di fattori esterni, tra cui il pH, il potenziale di ossidoriduzione e la composizione del sedimento (Jiang et al., 2020; Lu et al., 2023; Wang et al., 2025).

1.4. Normativa di riferimento

I principi del settore della bonifica nei paesi sviluppati sono stati stabiliti a partire dalla fine degli anni '70 del secolo scorso, quando sono state definite normative ambientali e i primi programmi per finanziare e gestire diverse operazioni di risanamento con conseguenti investimenti da parte di industrie, soggetti responsabili e stakeholder del settore. Nel corso degli anni, i principi di sostenibilità e di bonifica si sono evoluti e sono stati implementati nella legislazione ambientale a livello globale (Maynard and Hadley, 2009). La normativa inerente alla gestione dei sedimenti risulta piuttosto complessa e articolata, essendo i sedimenti correlabili a diverse matrici ambientali quali acqua, suolo e rifiuti; di conseguenza, le direttive, i decreti, i regolamenti e le leggi non ne affrontano il problema in maniera completa ed esaustiva.

1.4.1. Normativa comunitaria

Nel contesto della normativa europea, il tema dei sedimenti contaminati può essere trattato facendo riferimento a direttive e norme che si focalizzano su due diverse matrici, quella dei rifiuti e quella delle risorse idriche.

Il primo trattato finalizzato a prevenire lo scarico dei rifiuti in mare, inclusi i sedimenti marini, è stata la Convenzione di Londra del 1972 (International Maritime Organization, 1972). La Convenzione mirava ad una gestione attenta dei sedimenti marini dragati, al fine di prevenire l'inquinamento e di proteggere gli ecosistemi marini. Inoltre, la Convenzione includeva l'utilizzo di specifiche liste di controllo in cui i rifiuti erano classificati in base alla loro pericolosità.

Il successivo Protocollo di Londra, siglato nel 1996 (International Maritime Organization, 1972), aveva l'obiettivo di rafforzare la Convenzione di Londra sul controllo dello scarico dei rifiuti in mare. Secondo tale Protocollo, tutti gli scarichi in mare erano proibiti fatta eccezione per una serie di rifiuti potenzialmente accettabili, inclusi i sedimenti dragati, contenuti all'interno di una "*reverse list*". Lo scopo principale era il privilegiare le operazioni di riuso e recupero a discapito dello scarico in mare, considerato come l'ultima opzione nella gerarchia di gestione dei rifiuti; ma, nonostante ciò, dal punto di vista tecnico a causa della mancanza standard internazionali per la classificazione dei sedimenti, ogni Stato negli anni ha emanato specifiche normative nazionali con differenti standard per la gestione dei sedimenti. Con riferimento alla tematica risorse idriche, la Direttiva Quadro sulle Acque (Direttiva 2000/60/CE-Water

Framework Directive - WFD) istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque interne superficiali, di transizione, costiere e sotterranee con l'obiettivo di salvaguardare tanto il profilo ambientale quanto quello economico e sociale della gestione della risorsa idrica. La sua attuazione mira a proteggere e migliorare la qualità degli ambienti acquatici, di cui i sedimenti rappresentano un elemento fondamentale. Quindi, la Direttiva Quadro sulle Acque contribuisce alla tutela dei sedimenti in maniera indiretta, ovvero, migliorando progressivamente la qualità delle acque, nel lungo periodo, si favorisce un maggiore qualità anche dei sedimenti, rendendone più sicuro il riutilizzo. Gli obiettivi della WFD sono:

- prevenire il deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici e degli ecosistemi terrestri dipendenti;
- assicurare un utilizzo idrico sostenibile a lungo termine;
- perseguire la graduale riduzione e arresto degli scarichi delle sostanze inquinanti;
- assicurare la graduale riduzione dell'inquinamento delle acque sotterranee impedendone anche l'aumento;
- contribuire a mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità;
- riconoscere ai servizi idrici il giusto prezzo attraverso l'introduzione di principi dell'analisi economica, come quelli del "polluter pays" (chi inquina paga) e del "full cost recovery" (recupero dei costi dei servizi idrici).

La Direttiva Quadro sulle Acque è stata modificata con la Direttiva 2008/105/CE, adottata il 16 Dicembre 2008, definisce una strategia per combattere l'inquinamento idrico e ulteriori misure riguardanti il controllo dell'inquinamento e gli standard di qualità ambientale (SQA) conformemente alle disposizioni e agli obiettivi della direttiva 2000/60/CE. In particolare, uno SQA è definito come *"la concentrazione di un particolare contaminante o gruppo di contaminanti in acqua, biota o sedimenti che non dovrebbe essere superata al fine di proteggere l'ambiente e la salute umana"*. Secondo la Direttiva, gli Stati membri dovrebbero monitorare i sedimenti e il biota, con una frequenza atta a fornire dati sufficienti per un'analisi attendibile delle tendenze a lungo termine delle sostanze prioritarie che tendono ad accumularsi nei sedimenti e/o nel biota. Nella Direttiva è riportato un elenco di 41 sostanze, costituito da 33 sostanze che erano state già individuate dalla Decisione 2455/2001 più altre 8 sostanze soggette a riesame per l'eventuale classificazione come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie per le

quali gli Stati membri dovrebbero attuare misure necessarie con l'obiettivo di arrestare o eliminare gradualmente le emissioni, gli scarichi e le perdite. Gli standard di qualità proposti per le 33 sostanze prioritarie sono diversi per le acque superficiali interne, come laghi e fiumi, e per le altre acque superficiali. Ogni categoria di corpo idrico è soggetta a due tipologie di standard:

- una concentrazione media calcolata su lungo periodo (generalmente su base annua) al fine di garantire la qualità a lungo termine dei sistemi acquatici;
- una concentrazione massima ammissibile per singola sostanza con l'obiettivo di evitare effetti acuti causati da picchi improvvisi di inquinamento.

In materia di rifiuti una delle principali normative è stata la Direttiva 2006/12/CE, in cui sono stati definiti alcuni concetti basilari, come le nozioni di rifiuto, recupero e smaltimento, e stabiliti gli obblighi essenziali per la gestione dei rifiuti, e un impegno per gli Stati membri ad elaborare piani. La Direttiva definiva inoltre principi fondamentali come l'obbligo di trattare i rifiuti in modo da evitare impatti negativi sull'ambiente e sulla salute umana. Nell'ambito della Direttiva 2006/12/CE, la qualifica di rifiuto dei sedimenti dipendeva dal contesto di gestione e non conteneva criteri univoci per stabilire quando i sedimenti potevano essere considerati come rifiuti o come risorse e sottoprodotti. Tutto ciò ha portato ad interpretazioni diverse tra gli Stati membri con la conseguente tendenza a gestire i sedimenti come rifiuti. Successivamente, la Direttiva 2008/98/CE, nota come Direttiva Quadro sui Rifiuti, ha portato all'abrogazione della 2006/12/CE. Tale Direttiva mira a dare una definizione più precisa delle nozioni di rifiuto promuovendo una gestione sostenibile delle risorse e stabiliva misure per prevenire la produzione di rifiuti, promuovere il riutilizzo, il riciclaggio e altre forme di recupero, ridurre gli impatti negativi sull'ambiente, e applicare il principio della responsabilità estesa del produttore. La Direttiva si applica anche ai sedimenti dragati qualora siano qualificati come rifiuto, qualora ne venga accertata la non pericolosità devono essere favorite pratiche di recupero e riutilizzo coerentemente ai principi di sostenibilità ambientale. La corretta gestione dei rifiuti dovrebbe rispettare la gerarchia stabilita dalla normativa:

- prevenzione;
- preparazione per il riutilizzo;

- riciclaggio;
- recupero di altro tipo, per esempio il recupero di energia;
- smaltimento.

Quindi, nell'applicazione della gerarchia sui rifiuti, gli Stati Membri sono tenuti a promuovere le azioni che garantiscono il migliore risultato in termini di tutela ambientale.

1.4.2. Normativa nazionale

La normativa italiana, in materia di sedimenti, ha subito numerose modifiche nel corso degli ultimi decenni e disciplina le attività di dragaggio, gestione e smaltimento al fine di proteggere e salvaguardare l'ambiente marino e garantire interventi sostenibili. Uno dei primi riferimenti normativi italiani dedicati alla gestione dei sedimenti marini è stato il Decreto Ministeriale 24/1/1996. L'obiettivo era quello di regolamentare le attività di scarico in mare di materiali provenienti dall'escavazione dei fondali marini. Un importante passo verso una maggiore tutela della salute pubblica e dell'ambiente è stato compiuto con il Decreto Legislativo 22 del 5 febbraio 1997 (Decreto Ronchi) che ha introdotto il Catalogo Europeo dei Rifiuti (CER), riorganizzando in questo modo il sistema di gestione dei rifiuti. Il CER rappresenta uno strumento fondamentale per tracciare e classificare i rifiuti, nel catalogo i sedimenti sono identificati attraverso due codici: 17 05 05* (fanghi di dragaggio contenenti sostanze pericolose) e 17 05 06 (fanghi di dragaggio, diversi da quelli di cui alla voce 17 05 05*). Nel 1999 è stato emanato il Decreto Ministeriale n. 471, "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati" in attuazione dell'articolo 17 del D.Lgs. 22/1997. Il Decreto ha disciplinato criteri procedurali e tecnici per caratterizzazione, messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti contaminati. Sono stati introdotti criteri tabellari per valutare la contaminazione, basati sui Valori di Concentrazione Limite Accettabili (VCLA), riportate nelle Tabelle 1 e 2 dell'Allegato 1 del Decreto. Nella prima, le concentrazioni limite sono distinte in funzione della destinazione d'uso del suolo, operando una differenza tra "siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale" (colonna A della Tabella 1) e "siti ad uso commerciale e industriale" (colonna B della Tabella 1); nel primo caso i limiti erano inferiori rispetto a quelli della seconda colonna a causa del maggiore rischio connesso alla presenza di contaminanti soprattutto per bersagli non adulti. Le

VCLA erano delle soglie di contaminazione oltre la quale un sito era considerato contaminato. Il criterio adottato per valutare la qualità dei suoli era basato sulla Concentrazione Limite, il cui principale difetto era quello di non tenere conto delle caratteristiche sito-specifiche. Inoltre, il DM 471/99 ha istituito un'anagrafe dei siti da bonificare contenente un elenco dei siti contaminati a livello nazionale da aggiornare periodicamente. Il Decreto Legislativo n.152 del 2006 "Norme in materia ambientale" ha apportato diverse modifiche e aggiornato diversi contenuti alle procedure previste dal D.M. 471/99, in particolare nella Parte IV, Titolo V. La principale novità è l'adozione del criterio di qualità dei suoli basato sull'Analisi di Rischio (AdR) che sostituisce l'approccio basato sulle concentrazioni limite previsto dal D.M. 471/99. In particolare, la norma definisce:

- *Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC)*: valori di concentrazione di una sostanza contaminante al di sopra dei quali un sito è considerato potenzialmente contaminato ed è necessaria la caratterizzazione del sito e lo svolgimento di un'analisi di rischio sito-specifica. Le CSC sono riportate nell'Allegato 5 e organizzate in funzione della matrice ambientale (suolo, sottosuolo e acqua sotterranee) e della destinazione d'uso del suolo (siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale e siti ad uso commerciale e industriale) (Tabelle 1 e 2);
- *Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR)*: valori di concentrazione individuate attraverso una procedura di analisi di rischio inversa, definite come le concentrazioni massime alla sorgente compatibili con il rischio massimo ammissibile al bersaglio.

Secondo l'approccio definito nel D.Lgs. 152/06, il superamento delle CSC comporta la classificazione del sito come potenzialmente contaminato. Il sito viene definito contaminato quando le Concentrazioni Rappresentative alla Sorgente (CRS) risultano superiori alle CSR, che rappresentano anche l'obiettivo dell'intervento di bonifica. Qualora, le CRS non sono superiori alle CSR, il sito non è contaminato e si procede unicamente al ripristino ambientale. Le Tabelle 1.2 e 1.3 riportano un estratto dei valori delle CSC previsti per suolo e sottosuolo (Tab. 1.2) e per le acque sotterranee (Tab. 1.3).

Tabella 1.2. Estratto dei valori CSC per suolo e sottosuolo Tab. 1 dell'All.5 della parte IV del D.lgs. 152/06

N° ord.	Composti inorganici	A	B
		Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg/kg espressi come ss)	Siti ad uso Commerciale e Industriale (mg/kg espressi come ss)
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
7	Cromo IV	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
...	...	...	...
94	...	...	...

Tabella 1.3. Estratto valori CSC per acque sotterranee Tab. 2 dell'All.5 della parte IV del D.lgs. 152/06

N° ord.	Sostanze	Valore limite (µg/L)
1	Alluminio	200
2	Antimonio	5
3	Argento	10
4	Arsenico	10
5	Berillio	4
6	Cadmio	5
7	Cobalto	50
8	Cromo totale	50
9	Cromo VI	5
10	Ferro	200
12	Mercurio	1
13	Nichel	20
	Piombo	10
...	...	...
92	...	...

Con riferimento ai sedimenti marini, in assenza di standard di qualità specifici, si fa spesso riferimento alle CSC previste per il suolo. L'articolo 109 del Decreto consente l'immersione in mare di materiale di escavo di fondali marini o di terreni salmastri o costieri emersi.

Invece, l'articolo 184-quarter disciplina l'impiego dei materiali di dragaggio. In particolare, i sedimenti dragati cessano di essere considerati rifiuti e sono

sottoposti ad operazioni di recupero per riempimenti, cicli produttivi, recupero in casse di colmata o in altri impianti solo se soddisfano determinati requisiti:

- rispettano i valori di CSC previsti dalla Tabella 1 (colonne A e B) dell'Allegato 5 in funzione della destinazione urbanistica del sito di utilizzo;
- il sito di destinazione è definito con certezza ed è previsto un riutilizzo diretto senza che questo comporti rischi ambientali per suolo e acque sotterranee.

Quindi l'articolo 184-quarter stabilisce che, a seguito di un'adeguata caratterizzazione dei sedimenti dragati con l'obiettivo di valutare il livello di contaminazione, tali materiali non sono più considerati come rifiuto da destinare automaticamente a smaltimento in discarica controllata, ma possono essere reimpiegati per altri scopi. Il Decreto Ministeriale 15 luglio 2016 n. 172 regola le norme tecniche e le modalità per il dragaggio di sedimenti nelle aree portuali e marino-costiere che ricadono all'interno dei Siti di Interesse Nazionale (SIN). Tutte le operazioni, dalla movimentazione al trasporto finale dei sedimenti devono essere svolte in modo tale da prevenire e minimizzare gli impatti ambientali. Le procedure e le disposizioni tecniche riguardanti i dragaggi nei SIN sono riportate nell'Allegato A. Le scelte progettuali devono essere fatte in funzione delle aree interessate dall'intervento e sulla base di modelli matematici in grado di prevedere il comportamento del sedimento movimentato e i relativi processi di dispersione. Il Decreto n. 173/2016, entrato in vigore dal 21 settembre 2016, è collegato al D.M. 172/2016 in materia di operazioni di dragaggio nei SIN. Il Regolamento definisce criteri e modalità per l'immersione in mare dei materiali di escavo dei fondali marini o salmastri. Il D.M. definisce:

- a) le procedure per il rilascio dell'autorizzazione prevista all'articolo 109, comma 2, del D.Lgs. 152/2006, per l'immersione in mare dei materiali di escavo dei fondali marini, salmastri o di territori litoranei emersi;
- b) criteri omogenei a livello nazionale per l'utilizzo di tali materiali a scopo di ripascimento o all'interno di ambienti conterminati, ai quali le regioni devono conformarsi con riferimento alle modalità di caratterizzazione, classificazione ed accettabilità dei materiali in funzione del

mantenimento o raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale dei corpi idrici;

- c) la gestione dei materiali che derivano dalle operazioni di dragaggio delle aree portuali e marino-costiere che non rientrano nei SIN;
- d) la gestione dei materiali risultanti dalle operazioni di dragaggio proveniente dai Siti di Interesse Nazionale, al di fuori di detti siti.

Il decreto stabilisce inoltre i protocolli per la caratterizzazione fisica, chimica ed ecotossicologica dei sedimenti marini e individua le possibili opzioni di gestione e riutilizzo dei materiali in funzione della loro classificazione, nonché i contenuti tecnici della documentazione da presentare ai fini autorizzativi. Per le opzioni di gestione sono previste cinque classi di qualità riportate in Figura 1.3.

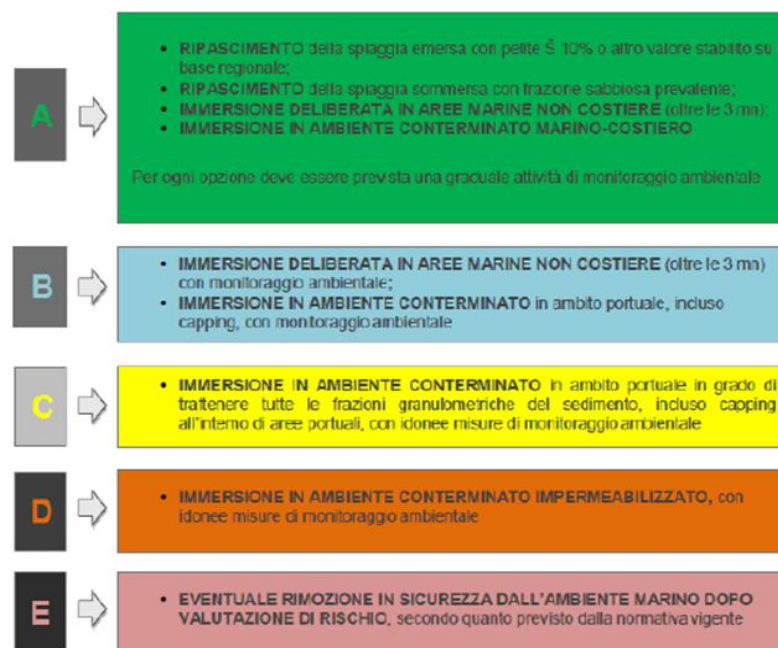


Figura 1.3. Opzioni di gestione compatibili con la classificazione di qualità dei materiali (D.M. 173/2016)

Questo approccio è mirato ad assicurare una gestione coerente con gli obiettivi di protezione dell'ambiente marino e costiero. Recentemente, il quadro normativo è stato aggiornato con il Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza

Energetica del 16 dicembre 2025, che ha modificato l'Allegato Tecnico del D.M. 173/2016, introducendo una serie di innovazioni finalizzate a migliorare la sostenibilità ambientale e l'efficacia operativa delle procedure. Le principali modifiche riguardano la classificazione basata su categorie di rischio ambientale (1, 2 e 3), che consente una gestione più mirata delle attività. Viene inoltre semplificato il disegno di campionamento, con maggiore flessibilità grazie a campioni compositi e celle hotspot standardizzate. Si aggiornano anche le liste analitiche e i criteri ecotossicologici, introducendo parametri rivisti e valori di riferimento locali, più rappresentativi delle condizioni specifiche. Resta il sistema di classificazione finale dei materiali (classi A–E), accompagnato però da semplificazioni operative e chiarimenti sulle destinazioni dei sedimenti. Infine, viene introdotto un sistema temporale uniforme con validità delle analisi fino a sei anni e un approccio dinamico per le aree meno critiche, mentre il monitoraggio ambientale viene modulato in base al rischio e ai volumi movimentati. Nel complesso, l'aggiornamento dell'Allegato Tecnico rappresenta un'evoluzione del D.M. 173/2016, finalizzata a coniugare maggiore sostenibilità ambientale, semplificazione procedurale e solidità scientifica delle valutazioni, migliorando al contempo la gestione operativa dei sedimenti marini e portuali.

1.4.3. Siti di interesse nazionale

I siti di interesse nazionale, ai fini della bonifica, sono individuabili in relazione alle caratteristiche del sito, alle quantità e pericolosità degli inquinanti presenti, al rilievo dell'impatto sull'ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico, di pregiudizio per i beni culturali ed ambientali.

I siti di interesse nazionale vengono individuati con decreto del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM), d'intesa con le regioni interessate, secondo i seguenti principi e criteri direttivi, ai sensi dell'art. 252 del D.Lgs. 152/06:

- gli interventi di bonifica devono riguardare aree e territori, compresi i corpi idrici, di particolare pregio ambientale;
- il rischio sanitario ed ambientale che deriva dal rilevato superamento delle concentrazioni soglia di rischio deve risultare particolarmente elevato in ragione della densità della popolazione o dell'estensione dell'area interessata;

- l'impatto socio-economico causato dall'inquinamento dell'area deve essere rilevante;
- la contaminazione deve costituire un rischio per i beni di interesse storico e culturale di rilevanza nazionale;
- gli interventi da attuare devono riguardare siti compresi nel territorio di più regioni;
- l'insistenza, attualmente o in passato, di attività di raffinerie, di impianti chimici integrati o di acciaierie.

Ai fini della perimetrazione del sito, inteso nelle diverse matrici ambientali compresi i corpi idrici superficiali e i relativi sedimenti, sono sentiti i comuni, le province, le regioni e gli altri enti locali. La procedura di bonifica è attribuita alla competenza del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. Tra il 1999 e il 2012 il numero dei SIN è progressivamente aumentato fino ad un massimo di 57, principalmente costituiti da aree industriali dismesse o in esercizio. L'articolo 36-bis della legge 7 agosto 2012 n.134 ha apportato delle modifiche nei criteri di individuazione dei SIN, e con il D.M. 11 gennaio 2013, il numero dei SIN è stato ridotto a 39. In seguito ad integrazioni successive, a fine 2016 le procedure di consultazione sono terminate ed è stata pubblicata la perimetrazione dei SIN; ad oggi, il numero complessivo dei SIN è di 42. La perimetrazione può variare nel tempo con incrementi o riduzioni delle superfici coinvolte sulla base di nuove informazioni sulla contaminazione potenziale e/o accertata di nuove aree o sulla base di una più accurata definizione delle zone interessate dalle potenziali sorgenti di contaminazione e per alcuni SIN la perimetrazione interessa sia aree a terra che marine. Ad oggi, la superficie complessiva a terra dei SIN è poco meno di 148.000 ettari, pari allo 0,49% della superficie del territorio italiano. L'estensione complessiva delle aree a mare è poco più di 77.000 ettari. In Sicilia sono attualmente identificati quattro SIN: Biancavilla (CT), Gela (CL), Milazzo (ME) e Priolo (SR); caratterizzati dalla presenza di aree industriali, come centrali di produzioni di energia, raffinerie, stabilimenti petrolchimici, cementifici e una cava di materiali asbestiformi. In Figura 1.4. e in Tabella 1.4 sono riportate le localizzazioni dei SIN sul territorio nazionale e la superficie totale per le diverse regioni italiane (ISPRA, 2024).

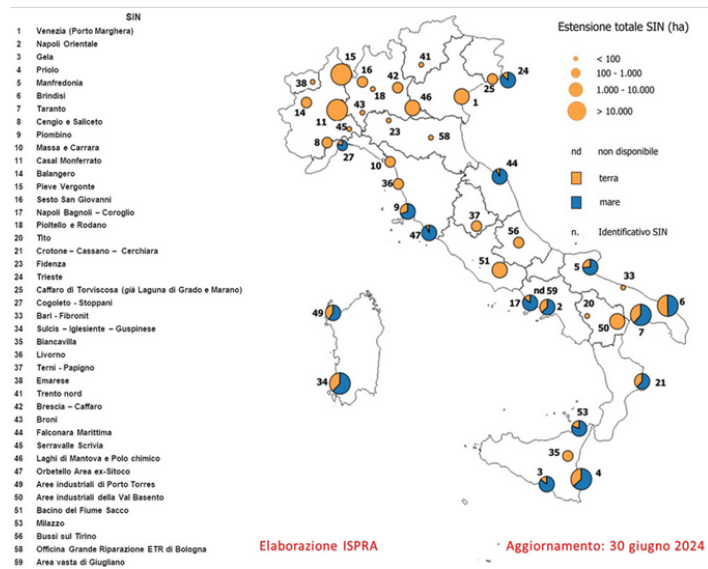


Figura 1.4. Localizzazione Siti di Interesse Nazionale (ISPRA, 2024).

Tabella 1.4. Distribuzione nelle regioni dei SIN (ISPRA, 2024)

Regione	Numero SIN	Superficie SIN a mare (ha)	Superficie SIN a terra (ha)	Superficie Regione (ha)
Piemonte	5	-	85,668	2,539,167
Valle d'Aosta	1	-	23	325,861
Lombardia	6	-	5,945	2,386,287
Trento	1	-	24	620,818
Veneto	1	-	1,618	1,835,149
Friuli-Venezia Giulia	2	1,196	391	793,683
Liguria	2	167	44	541,771
Emilia-Romagna	2	-	29	2,250,182
Toscana	4	4,762	1,457	2,298,501
Umbria	1	-	625	846,397
Marche	1	1,165	108	934,454
Lazio	1	-	7,235	1,723,649
Abruzzo	1	-	232	1,082,889
Campania	3	2,886	1,083	1,366,785
Puglia	4	13,438	10,397	1,954,103
Basilicata	2	-	3,387	1,007,159
Calabria	1	1,448	884	1,521,265
Sicilia	4	16,910	7,488	2,582,433
Sardegna	2	35,164	21,625	2,410,630
ITALIA	42	77,136	148,594	30,207,080

1.4.4. Normativa regionale

Nel contesto regionale Siciliano la Legge 8 aprile 2010 n. 9 “Gestione integrata dei rifiuti e bonifica dei siti inquinati” disciplina la gestione integrata dei rifiuti, la bonifica, la messa in sicurezza e il ripristino ambientale dei siti contaminati. La Legge recepisce le procedure e i principi del D.Lgs. 152/06, anche con riferimento ai sedimenti contaminati. Nello specifico, la L.R. 9/2010 ha definito le competenze della Regione, delle Province e dei Comuni. L’art. 2 comma 2 lettera i) specifica che è compito della Regione l’elaborazione, l’approvazione e l’aggiornamento dei piani per la bonifica di aree inquinate. Invece, l’art. 3 comma 1 lettera a) definisce la competenza delle province sul controllo e sulla verifica

degli interventi di bonifica e il monitoraggio ad essi conseguenti. L'art. 9 comma 1 prevede che il piano regionale di gestione dei rifiuti, le modifiche e gli aggiornamenti siano approvati, sentite le province, i comuni e le S.R.R. (Società per la Regolamentazione del servizio di gestione Rifiuti) con decreto del Presidente della Regione; mentre, il comma 3 prevede che costituiscono parte integrante del piano regionale di gestione dei rifiuti il piano per la bonifica delle aree inquinate. Allo scopo di uniformare le procedure tecnico-amministrative su tutto il territorio regionale, la Regione Sicilia ha adottato con Deliberazione di Giunta n. 93 nel marzo 2016 le "Linee guida per la bonifica dei siti contaminati". Anche con riferimento ai sedimenti, le linee guida definite dal D.Lgs. 152/06, prevedono l'obbligo di eseguire una caratterizzazione ambientale dei sedimenti, attraverso analisi chimico-fisiche ed ecotossicologiche e successiva analisi di rischio sito-specifica con l'obiettivo di definire le eventuali azioni di intervento. La delibera ha predisposto, in accordo con le linee guida ministeriali, il Piano Regionale delle Bonifiche. Obiettivo strategico del Piano è il risanamento ambientale di quelle aree del territorio regionale che risultano inquinate da interventi accidentali o dolosi, con conseguenti situazioni di rischio sia ambientale che sanitario. Tale obiettivo deve essere perseguito attraverso una programmazione degli interventi che veda come prioritari i seguenti punti:

- procedere alla bonifica delle discariche di rifiuti urbani dismesse e di tutti i siti oggetto di censimento, secondo la priorità individuate dal piano;
- intensificare la bonifica del territorio nei siti di interesse nazionale (SIN) mediante la promozione e attivazione degli accordi di programma con il Ministero dell'Ambiente;
- definire metodologie di intervento che privilegino gli interventi "in situ";

Ai sensi dell'art. 251 del D.Lgs. 152/06, con la L.R 9/2010, la Regione Sicilia attribuisce al dipartimento Acqua e Rifiuti l'attività di pianificazione, controllo delle attività di bonifica e la responsabilità della gestione dell'anagrafe regionale dei siti da bonificare, compresi i sedimenti inquinati. In Sicilia, la gestione dei sedimenti contaminati è un aspetto di fondamentale importanza in quanto vi è la presenza di diverse aree portuali e zone costiere interessate da attività di dragaggio.

Capitolo 2

INTERVENTI DI RISANAMENTO DEI SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI: ALTERNATIVE DI TRATTAMENTO

Le tecniche di trattamento disponibili per la bonifica dei suoli contaminati possono anche essere applicate ad altre matrici come i sedimenti marini. La scelta e la successiva realizzazione degli interventi di bonifica devono essere preceduti da un'accurata attività di caratterizzazione del sito inquinato e dell'area soggetta agli effetti dell'inquinamento. La classificazione degli interventi adottabili per il risanamento dei siti contaminati può essere eseguita con diversi criteri, che differiscono in base alle caratteristiche degli interventi stessi. Una prima classificazione riguarda gli obiettivi che si vogliono raggiungere mediante l'intervento stesso; viene fatta distinzione tra:

- tecniche di bonifica: consistono nell'eliminazione totale o parziale della sorgente di contaminazione, in modo da raggiungere valori di concentrazione nel sito inquinato minori alle CSR (secondo il D.Lgs. 152/06); tali valori devono tener conto della destinazione d'uso attuale e futura del sito da bonificare;
- tecniche di messa in sicurezza: mirate a impedire la diffusione degli inquinanti attraverso le possibili vie di migrazione, senza tuttavia rimuovere la sorgente di contaminazione.

La scelta delle modalità di trattamento più idonea dipende dalla natura dei sedimenti (granulometria, mineralogia), dalle caratteristiche quali-quantitative della contaminazione (presenza di metalli pesanti, di idrocarburi, concentrazione di sostanza organica), dai volumi da trattare e dalle condizioni sito-specifiche del sito.

L'applicabilità dei trattamenti è condizionata dal fatto che i sedimenti possiedono caratteristiche che possono complicarne l'esecuzione. È importante evidenziare alcune caratteristiche che rendono i sedimenti molto diversi dai terreni di bonifica; in particolare, nei sedimenti marini rispetto ai suoli contaminati si possono riscontrare: valori di umidità più elevati, frazioni granulometriche più fini, elevato contenuto salino e maggiore eterogeneità dei contaminanti.

Le tecnologie d'intervento applicabili ai sedimenti contaminati possono essere, sulla base dell'ubicazione del trattamento, classificate in:

- trattamenti in-situ: sono eseguiti nello stesso sito in cui è avvenuta la contaminazione, senza escavazione del sedimento contaminato;
- trattamenti ex-situ: con escavazione del sedimento contaminato e successivo trattamento; a seconda del luogo in cui tale trattamento viene eseguito, si può fare un'ulteriore distinzione tra:
 - trattamenti on-site: sono eseguiti in impianti realizzati presso la stessa area interessata dalla contaminazione;
 - trattamenti off-site: sono eseguiti in impianti distanti dall'area interessata dalla contaminazione.

In funzione del tipo di processo che sta alla base dell'intervento di bonifica, è possibile distinguere:

- trattamenti fisici si basano sull'applicazione di processi che sfruttano le proprietà fisiche della matrice contaminata e degli inquinanti per favorirne la separazione, la concentrazione o la rimozione, senza necessariamente comportare trasformazioni chimiche delle specie contaminanti;
- trattamenti chimici: hanno per obiettivo la trasformazione dei contaminanti in sostanze meno pericolose, a mezzo dell'azione di reagenti chimici;
- trattamenti biologici: si basano sulla decomposizione delle molecole organiche ad opera dell'attività metabolica di microrganismi presenti in natura nel suolo (colonie autoctone), oppure opportunamente introdotti (colonie alloctone);
- trattamenti termici: fanno uso di elevate temperature per favorire il passaggio di fase o persino distruggere il contaminante.

Tabella 2.1. Matrice di screening delle tecnologie di bonifica (ISPRA)

♦ = Il livello di efficienza dipende dallo specifico contaminante, dalle condizioni sito specifiche e dalla progettazione

2.1. Trattamenti di bonifica in-situ

La bonifica di sedimenti contaminati mediante tecniche in situ è una procedura complessa a causa della possibile risospensione, mobilitazione, trasporto e sedimentazione degli inquinanti. Il principale vantaggio è rappresentato dal fatto che non è necessaria una movimentazione dei sedimenti contaminati; d'altro canto, gli svantaggi riguardano principalmente l'impossibilità di controllare i parametri di processo, prevedere i tempi di intervento e la possibilità di causare una contaminazione secondaria (Reis et al., 2007). Tra le tecniche di contenimento, il *sediment capping* è una di quelle maggiormente adottate (Reible e Lampert, 2016); invece, il trattamento dei sedimenti può essere effettuato mediante tecniche basate su processi fisico-chimici o biologici. Di seguito sono descritti i principali trattamenti di bonifica in situ applicati ai sedimenti.

2.1.1. Tecniche di contenimento

Il capping è una tecnica di messa in sicurezza in situ, applicabile ad inquinanti sia inorganici che organici, ha l'obiettivo di ridurre al minimo la mobilitazione dei sedimenti contaminati. Il capping consiste nel posizionamento di uno strato di materiale pulito sopra i sedimenti contaminati. Questa barriera può essere costituita da sedimenti, sabbia, materiali adsorbenti o sostanze capaci di reagire chimicamente con i contaminanti. Le principali funzioni dei sistemi di capping sono: separazione dell'area dei sedimenti contaminati dall'ambiente bentonico, prevenzione dei fenomeni di risospensione e trasporto dei sedimenti contaminati, riduzione dei flussi di contaminanti disciolti nella colonna d'acqua sovrastante (Sharma e Reddy, 2004; Labianca et al., 2022). Il capping convenzionale dei sedimenti si distingue dal capping attivo in quanto i materiali di copertura costituiscono una barriera passiva ai sedimenti e all'acqua interstiziale al fine di prevenire la migrazione dei contaminanti nell'ambiente acquatico sovrastante. Il *sediment capping* attivo comporta, invece, la copertura dei sedimenti contaminati con uno o più strati che includono layer di materiale adsorbente, a bassa permeabilità o reattivo (cioè un ammendante) o uno strato di materiale granulare come sabbia mescolato con un ammendante.

2.1.2. Trattamenti chimico-fisici

I trattamenti in situ di tipo chimico-fisico applicabili ai sedimenti sono: solidificazione/stabilizzazione, trattamenti di ossidazione chimica e di sediment flushing.

2.1.2.1. Solidificazione/stabilizzazione

I trattamenti di stabilizzazione/solidificazione (S/S) sono interventi finalizzati all'immobilizzazione dei contaminanti in matrice solide, si basano sulla modifica delle proprietà chimico-fisiche del sistema, al fine di ridurre la mobilità e la biodisponibilità degli inquinanti. Il processo di S/S generalmente richiede l'aggiunta di un legante, selezionato in base al contaminante da trattare e al suolo/sedimento. I materiali leganti includono leganti inorganici (ad esempio: cemento Portland, ceneri volanti, calce, silicati solubili e leganti a base di zolfo) e leganti organici (ad esempio: asfalto, carbone attivo granulare, poliesteri e polietilene). Numerosi studi hanno confermato l'applicabilità dei trattamenti di S/S ai sedimenti contaminati. L'impiego di leganti cementizi e a base di calce ha mostrato elevate efficienze di immobilizzazione per metalli pesanti quali Pb, Zn e Cd, riducendone significativamente la mobilità e la lisciviabilità (Wang et al., 2012; Elghali et al., 2022). Quando il trattamento viene condotto in situ, i leganti vengono iniettati direttamente nel corpo sedimentario, senza la rimozione della matrice dalla sua sede naturale. Questa modalità presenta il vantaggio di evitare il dragaggio e la movimentazione di grandi volumi di materiale, riducendo il rischio di risospensione dei contaminanti nella colonna d'acqua circostante. Tuttavia, l'applicazione in situ comporta sfide tecnologiche, legate principalmente alla difficoltà di garantire un'omogenea diffusione del legante sotto la superficie idrica e al controllo delle correnti che potrebbero disperdere i reagenti (Pereiro, 2010; Lofrano et al., 2016).

2.1.2.2. Ossidazione chimica

L'ossidazione chimica in situ, nota anche come ISCO (In-Situ Chemical Oxidation), è una tecnologia di bonifica che prevede l'iniezione di agenti chimici ossidanti nel sottosuolo; l'obiettivo è quello di trasformare i contaminanti presenti nei sedimenti in specie chimiche meno pericolose. L'ossidazione chimica in genere comporta reazioni di ossidoriduzione mirate a convertire chimicamente i

composti pericolosi in composti non pericolosi o meno tossici, più stabili, meno mobili o inerti). Un aspetto importante nell'applicazione di un trattamento ISCO è la selezione dell'ossidante appropriato e il dosaggio, in quanto non tutti i composti possono essere trattati efficacemente da un singolo ossidante. Sul mercato sono disponibili diversi reagenti utilizzati negli interventi ISCO, tra cui perossido di idrogeno, persolfato di sodio, permanganato di potassio, percarbonato di sodio, e persolfato di sodio (FRTR, 2019). Alcuni studi recenti hanno evidenziato il potenziale del ferrato di potassio nel trattamento di matrici solide complesse, inclusi i sedimenti contaminati, mostrando buone efficienze di rimozione e una ridotta formazione di sottoprodotti tossici rispetto ad altri ossidanti convenzionali. In particolare, applicazioni su matrici solide contaminate hanno dimostrato la capacità del ferrato (VI) di degradare composti organici persistenti, quali PCB e fenoli clorurati, anche in condizioni eterogenee, sebbene l'efficienza del processo sia fortemente influenzata dalla disponibilità del contaminante e dalle caratteristiche della matrice (Monfort et al., 2019; Monfort et al., 2020). Tuttavia, la letteratura evidenzia come gli studi specifici sull'applicazione del ferrato a sedimenti, in particolare marini, siano ancora limitati.

In Figura 2.1. è riportato uno schema di trattamento ISCO in situ.

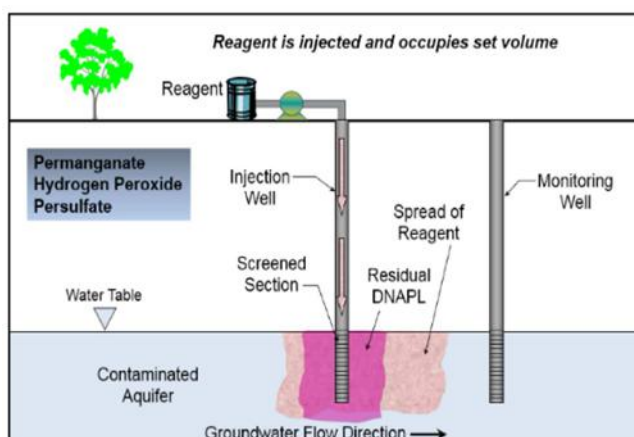


Figura 2.1. Schema di un trattamento ISCO (FRTR, “In Situ Chemical Oxidation”, 2019)

2.1.2.3. Sediment Flushing

Il trattamento di sediment flushing (SF) in situ permette la rimozione dei contaminanti dai sedimenti attraverso l'iniezione di acqua o di una soluzione di lavaggio (contenente diverse sostanze chimiche) direttamente nei sedimenti. Gli inquinanti presenti si distribuiscono nella soluzione di lavaggio attraverso meccanismi come la solubilizzazione e l'emulsione; la soluzione, carica di contaminanti idrofili, viene convogliata verso i pozzi di estrazione, recuperata e successivamente trattata. Il tipo di fluido di lavaggio viene selezionato in base alle proprietà chimiche e fisiche dei contaminanti presenti, alla litologia specifica del sito e agli obiettivi del progetto. Acidi e basi sono utili per la solubilizzazione di diversi metalli, mentre i tensioattivi contribuiscono a ridurre la tensione superficiale e a mobilitare i contaminanti organici. I trattamenti di sediment flushing possono rappresentare una soluzione efficace, ma le attuali applicazioni in situ sono principalmente legate al suolo (Lofrano et al., 2016).

2.1.3. Trattamenti biologici

I trattamenti biologici si basano sull'ossidazione biologica della sostanza organica biodegradabile da parte di particolari microrganismi; essi sfruttano l'attività biologica naturale per degradare parzialmente gli inquinanti in composti meno nocivi o, per mineralizzarli completamente. L'uso di agenti naturali (come batteri, piante e funghi) rende questi processi altamente sostenibili dal punto di vista ambientale, e con un costo ridotto rispetto ad altre tecniche convenzionali (Korda et al., 1997). Le tecniche biologiche di bonifica mirano ad utilizzare le capacità degradative dei microrganismi naturalmente presenti nella matrice contaminata (autoctoni) o ad inoculare ceppi microbici capaci di degradare specifici contaminanti (bioaugmentation) (Vidali, 2001). Perelo (2010) ha esaminato il biorisanamento in situ degli inquinanti organici nei sedimenti evidenziando come sia promettente (minor impatto sull'ambiente e più efficienza in termini di costi) rispetto alle strategie di gestione tradizionali, ma presenta anche alcuni svantaggi. Il biorisanamento in situ richiede molto tempo (da mesi a diversi anni) e la sua efficacia non è esattamente prevedibile rispetto ai trattamenti convenzionali (Magar et al., 2006). Esistono diversi approcci di trattamento nel biorisanamento dei sedimenti contaminati.

2.1.3.1. Biostimulation

La biostimulation mira a potenziare le attività metaboliche dei microrganismi autoctoni presenti nella matrice contaminata influenzando i fattori che favoriscono la crescita microbica, come l'aggiunta di nutrienti limitanti e accettori di elettroni, ovvero fosforo, azoto, ossigeno o carbonio, che altrimenti sarebbero disponibili in quantità sufficientemente basse da limitare l'attività microbica degli organismi già presenti, modificando così l'ambiente e stimolando i batteri (Maldonado et al., 2022). Applicazioni sperimentali su sedimenti contaminati da petrolio e idrocarburi policiclici aromatici (IPA) hanno evidenziato come l'aggiunta di nutrienti possa accelerare i processi di degradazione, favorendo l'attività delle comunità microbiche autoctone (Xu et al., 2005).

2.1.3.3. Bioaugmentation

La bioaugmentation prevede l'introduzione di specie batteriche specializzate alloctone per la degradazione di contaminanti specifici, agendo sull'ecosistema contaminato con un inoculo di microrganismi selezionati. Uno dei principali svantaggi nell'applicazione della strategia di bioaugmentation è garantire l'attività e la sopravvivenza dei microrganismi introdotti nell'ambiente. Tuttavia, il fattore principale per il successo della strategia di bioaugmentation è la selezione di microrganismi appropriati. Nella selezione dei microrganismi, si dovrebbe considerare il tipo di comunità microbiche presenti nell'habitat di origine (Thompson et al., 2005). Diversi studi su sedimenti marini contaminati hanno evidenziato che l'efficacia della bioaugmentation dipende dalle caratteristiche della matrice sedimentaria e dalla compatibilità tra i ceppi inoculati e la comunità microbica autoctona. In tali contesti, applicazioni su sedimenti contaminati da idrocarburi hanno mostrato che l'impiego di batteri selezionati può portare a elevate efficienze di degradazione (Dell'Anno et al., 2009).

2.2. Trattamenti di bonifica ex-situ

L'approccio più diffuso per il risanamento dei sedimenti contaminati consiste nell'impiego di tecniche di bonifica ex-situ, che richiedono attività di rimozione dei sedimenti mediante tecniche di dragaggio ambientale. I trattamenti di risanamento più utilizzati si suddividono in processi di tipo fisico-chimico,

biologico, termico o la combinazione di più tecniche. La scelta della tipologia di trattamento da applicare dipende da diversi fattori, come le caratteristiche dell'area di intervento, la disponibilità di spazio, la tipologia di contaminanti presenti nel sito, le caratteristiche granulometriche dei sedimenti e il loro destino finale (Lumia et al., 2018).

2.2.1. Trattamenti chimico-fisici

I trattamenti chimico-fisici sono un insieme di processi mirati a modificare la mobilità e la biodisponibilità dei contaminanti; nello specifico, gli interventi di natura fisica hanno l'obiettivo di favorire il trasferimento di fase o la separazione degli inquinanti dalla matrice solida del sedimento ad un'altra fase in genere liquida o gassosa; invece, i trattamenti di natura chimica sono volti a modificare la struttura chimica dei contaminanti riducendone la pericolosità o favorendo la separazione dalla matrice solida (Silvani et al., 2017). Queste tecniche prevedono l'impiego di reagenti e l'uso di additivi. Nei paragrafi successivi vengono riportati i principali trattamenti chimico-fisici applicabili ai sedimenti marini.

2.2.1.1. Solidificazione/stabilizzazione

I trattamenti di solidificazione/stabilizzazione (S/S) condotti ex situ si basano sui medesimi meccanismi chimico-fisici di immobilizzazione e sull'impiego dei leganti già descritti nel paragrafo 2.1.2.1. A differenza dell'applicazione in situ, tuttavia, questo approccio opera su sedimenti preventivamente dragati e rimossi dal corpo idrico. La miscelazione controllata garantisce un dosaggio preciso del legante e un'omogeneizzazione ottimale della miscela (Afolayan et al., 2025). Studi applicati su sedimenti marini contaminati hanno evidenziato che tali trattamenti possono ridurre significativamente la mobilità dei contaminanti, con diminuzioni della lisciviazione dei metalli anche superiori all'80–90% a seconda del tipo di legante e delle condizioni operative (Todaro et al., 2020; Zhang et al., 2020).

2.2.1.2. Decontaminazione elettrocinetica

La bonifica elettrocinetica si basa sull'applicazione di un campo elettrico a mezzi porosi contaminati mediante due serie di elettrodi introdotti nel mezzo. Questo

trattamento è stato applicato a varie matrici, come suoli, sedimenti e acque sotterranee (Porcino et al., 2024).

Il campo elettrico induce la mobilitazione di ioni attraverso il mezzo verso gli elettrodi, grazie a tre principali meccanismi di trasporto (Iannelli et al., 2015): l'elettromigrazione (movimento di specie ioniche), l'elettroosmosi (movimento di fluido interstiziale) e l'elettroforesi (movimento di particelle cariche e colloidali). Il principale meccanismo di rimozione dei contaminanti è l'elettromigrazione. La bonifica elettrocinetica è principalmente appropriata per sedimenti contaminati con contenuti relativamente elevati di argilla e limo che mostrano bassa permeabilità e forte capacità di adsorbimento. Sebbene la bonifica elettrocinetica sia appropriata sia per trattamenti in situ che ex situ, molti studi hanno raccomandato l'applicazione della tecnologia elettrocinetica per la bonifica ex situ di sedimenti contaminati, grazie alla sua facilità di funzionamento e controllo (Benamar et al., 2020; Zhang et al., 2021). Studi recenti su sedimenti marini contaminati hanno dimostrato che la bonifica elettrocinetica può favorire la rimozione di contaminanti organici, come gli IPA, con efficienze di rimozione anche superiori al 50% in pochi giorni di trattamento, evidenziando al contempo una riduzione del consumo energetico mediante l'applicazione di bassi campi elettrici (Proietto et al., 2024).

In Figura 2.2. è riportato lo schema di un setup sperimentale per la bonifica elettrocinetica.

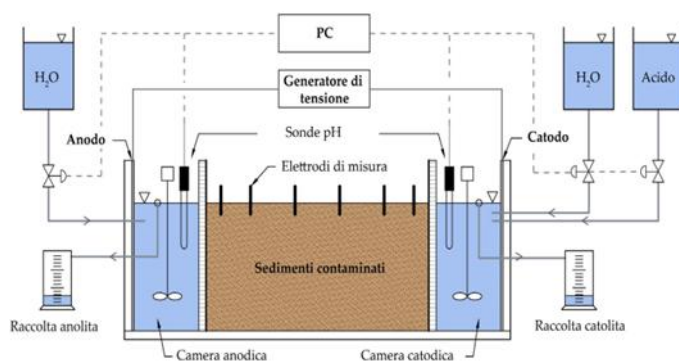


Figura 2.2. Setup sperimentale per la decontaminazione elettrocinetica applicata a sedimenti contaminati (Masi e Iannelli 2015).

2.2.1.3. Ossidazione chimica

L'ossidazione chimica è una tecnica per la bonifica di suoli e sedimenti contaminati; è basata sull'uso di agenti chimici, utilizzati per favorire la mineralizzazione degli inquinanti o la loro trasformazione in composti meno tossici, più facilmente biodegradabili, e meno mobili (Careghini et al., 2014). Le reazioni che si verificano comportano il trasferimento di elettroni da un composto ad un altro e la rottura di legami chimici (Wang e Li, 2007; Pavel et al., 2008). Nello specifico, un reagente viene ossidato (perde un elettrone) e l'altro composto viene ridotto (acquista un elettrone) (FRTR, 2000; Pavel et al., 2008). Gli ossidanti sono generalmente aspecifici e reagiscono non solo con i contaminanti target ma anche con il contenuto organico del suolo (Pavel et al., 2008). L'evoluzione delle reazioni di ossidazione è in generale molto complessa a causa di molteplici reazioni che possono avvenire nei sistemi reali; come conseguenza, difficilmente si può arrivare alla completa mineralizzazione dei composti di interesse, con la possibile formazione di sottoprodotti o intermedi di reazione che in alcuni casi potrebbero anche essere più tossici dei composti di partenza (Careghini et al., 2014). Nel caso dei sedimenti, l'efficacia dell'ossidazione chimica è fortemente influenzata dalla disponibilità del contaminante, spesso limitata dal suo adsorbimento alla matrice solida. È noto, infatti, che l'adsorbimento su particelle fini, in particolare nelle frazioni argillose e ricche in sostanza organica, può ridurre significativamente i tassi di degradazione (Ferrarese et al., 2008). Per questo motivo, nei sistemi reali, il processo di ossidazione è spesso controllato da fenomeni di trasferimento di massa oltre che dalla cinetica chimica. Diversi studi hanno evidenziato come il desorbimento rappresenti un passaggio limitante nei processi di ossidazione; in particolare, l'elevato contenuto di sostanza organica nei sedimenti può ridurre la disponibilità dei contaminanti e limitare significativamente i tassi di degradazione degli IPA (Ferrarese et al., 2008; Usman et al., 2018). Negli ultimi anni, numerosi studi sperimentali hanno indagato l'applicazione dell'ossidazione chimica direttamente su sedimenti contaminati, evidenziando risultati variabili in funzione dell'ossidante utilizzato e delle caratteristiche della matrice. Chen et al. (2015) hanno studiato quattro processi di ossidazione chimica, a sedimenti contaminati da IPA proveniente da un'area portuale, utilizzando permanganato di potassio (KMnO_4), persolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Fenton convenzionale e Fenton modificato. La massima efficienza di rimozione ($> 70\%$) è stata ottenuta utilizzando KMnO_4 . Usman et al. (2018) hanno studiato l'ossidazione chimica

catalizzata dalla magnetite per degradare gli idrocarburi nei sedimenti contaminati di due porti e un canale industriale petrolifero in Francia. In particolare, gli autori hanno valutato l'efficienza del perossido di idrogeno (H_2O_2) e del persolfato ($Na_2S_2O_8$) catalizzati dalla magnetite. I risultati hanno indicato una degradazione degli idrocarburi compresa tra il 40 % e il 70% per entrambi gli ossidanti utilizzati.

Tra gli ossidanti più comunemente utilizzati nei trattamenti di sediment oxidation vi sono l'ozono, il permanganato di potassio, persolfato di sodio, perossido di idrogeno e reagente Fenton (Ferrarese et al., 2008; Usman et al., 2018; Maletić al., 2019). L'ozono (O_3) è un ossidante che può reagire con contaminanti organici direttamente, oppure indirettamente attraverso la formazione di radicali ossidanti ($-OH$), le reazioni sono favorite quando nella matrice sono presenti ossidi metallici (Ying et al., 2021). Ying et al., (2021) riportano efficienze di rimozione degli idrocarburi nei sedimenti trattati con ozono comprese tra il 50 % e l'80% in funzione delle condizioni operative adottate. L'efficacia nell'ossidazione di TPH, IPA e altri inquinanti organici dipende fortemente da come il contaminante è adsorbito al suolo, dal contenuto di materia organica umificata, dal pH, dall'umidità e dalla tessitura del suolo (Choi et al., 2001). Un vantaggio dell'ozono è che può essere applicato come gas, permettendo una migliore diffusione nei pori dei suoli non saturi, cosa che può facilitare l'accesso ai contaminanti (Russo et al., 2010).

Il permanganato di potassio (o potassio permanganato, nome IUPAC tetraossomanganato (VII) di potassio) è il sale di potassio dell'acido permanganatico derivato dal manganese. La sua formula bruta è $KMnO_4$; è un composto chimico molto utilizzato come ossidante, disponibile sia in forma di solidi cristallini che di liquido, a varie concentrazioni. Ha un potere ossidante relativamente basso (1,7 V) che lo rende adatto all'ossidazione dei composti facilmente attaccabili chimicamente. Il permanganato di potassio è molto utilizzato per l'ossidazione di solventi clorurati, alcheni clorurati, BTEX, fenoli, IPA, PCB ed esplosivi; però, è poco efficace nella degradazione di benzene e alcalini. Ha suscitato interesse per il suo notevole potenziale di riduzione, per la lenta velocità di decomposizione (Liao et al. 2011) e per la stabilità che consente lunghi tempi di contatto. Oltre a ciò, non risente di variazioni di pH (Petri et al. 2011) e reagisce con i composti organici senza determinare radicali, per via dell'alto stato di ossidazione dell'atomo di manganese (Shih et al., 2016). Tale ossidante, però, è selettivo, risulta essere decisamente reattivo con gli idrocarburi insaturi e meno reattivo con gli idrocarburi saturi (Petri et al. 2011). Studi di

letteratura hanno mostrato efficienze di rimozione variabili tra il 30% e il 70% per BTEX e IPA (Liao et al., 2011).

Il persolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) è un forte ossidante, reagisce con i materiali combustibili e riducenti, genera fumi tossici e corrosivi, tra cui gli ossidi di zolfo e si decompone per riscaldamento. È persistente e rimane a lungo attivo nel suolo (Ritorè et al., 2023), presenta un elevato potenziale redox pari a 2,01 V (Huang et al., 2002). Il persolfato ha dimostrato elevate prestazioni nei sistemi sedimentari, specialmente quando attivato termicamente o chimicamente. Huang et al. (2002) riportano degradazioni superiori all'80% in condizioni ottimizzate per alcuni composti.

Il perossido di idrogeno (H_2O_2) è un composto inorganico e un forte agente ossidante che si dissocia in idrogeno (H) e radicale ossidrilico (OH). I radicali sono agenti ossidanti non selettivi molto forti (potenziale di ossidazione standard circa 2,8 V), in grado di reagire sia con alcani che con composti aromatici (Watts et al., 2002; Ferrarese et al., 2008). Il perossido di idrogeno puro è un liquido vischioso e incolore, presenta un carattere acido molto debole e ha una duplice funzione come ossidante e riducente, ossida i composti caratterizzati da un potenziale di ossidazione più basso e riduce quelli con potenziale di ossidazione maggiore. La concentrazione delle soluzioni acquose di perossido di idrogeno può essere definita in % in peso, ossia in grammi di H_2O_2 per 100 g di soluzione; nelle applicazioni ambientali è utilizzato comunemente a concentrazioni comprese tra il 3 e il 35% (Ferrarese et al., 2008).

Il reagente Fenton è costituito da perossido di idrogeno (H_2O_2) e ferro ferroso (Fe^{2+}), è uno degli ossidanti maggiormente applicati per il trattamento di suoli e sedimenti contaminanti grazie alla produzione del radicale ossidrilico (OH) (Wang et al., 2016). L'uso del reagente Fenton ha dimostrato buoni risultati nell'ossidazione di idrocarburi policiclici aromatici, solventi e composti organici clorurati (Venny et al., 2012). Ferrarese et al., 2008 in uno studio a scala di laboratorio applicato a sedimenti contaminati da IPA, hanno testato il perossido di idrogeno, il reagente di Fenton modificato, il persolfato di sodio attivato e il permanganato di potassio. Le prestazioni migliori, con rendimenti nell'ordine del 90%, sono state ottenuti con reagente Fenton, sebbene con una significativa dipendenza da pH e contenuto di ferro disponibile. Tuttavia, il processo può essere limitato da reazioni secondarie con la sostanza organica naturale e dalla forte dipendenza da condizioni operative quali pH (ottimale ~3) e temperatura (Dar et al., 2021).

Un ossidante emergente che ha attirato l'attenzione nel campo della bonifica ambientale è il ferrato di potassio (K_2FeO_4). Il ferrato (Fe (VI)) è emerso come un ossidante particolarmente efficace, grazie al suo potenziale di ossidazione superiore rispetto quello degli ossidanti convenzionali (mostra un potenziale di ossidazione compreso tra +2,2 V e +0,7 V rispettivamente in soluzioni acide e basiche) (Sharma, 2002; Monfort et al., 2020). Ricerche recenti hanno dimostrato come questo sale di ferro altamente valente abbia la capacità di ossidare substrati organici in matrici solide (Rai et al., 2018). Il ferro è abbondante nell'ambiente, prevalentemente sotto forma di ioni Fe (0), ioni ferrosi (Fe (II)) e ioni ferrici (Fe (III)) (Rai et al., 2018), ma possono verificarsi stati di ossidazione più elevati, denominati ferrati. Lo ione ferrato (VI) è un tipico ossianione del ferro con uno stato di ossidazione +6. È stato studiato come potente flocculante, coagulante e ossidante di composti organici e inorganici (Sharma et al., 2002). L'uso del ferrato (VI) è vantaggioso principalmente perché può essere applicato senza alcuna attivazione catalitica, a differenza degli ossidanti tradizionali che richiedono l'attivazione per produrre radicali più forti. Inoltre, la decomposizione del ferrato (VI) produce principalmente minerali di Fe (III) non tossici (Sharma, 2002; Rai et al., 2018) è un composto atossico, ecologico, molto stabile, selettivo, meno dannoso per l'uomo e rispettoso dell'ambiente. Presenta bassi costi di applicazione e basso rischio (Norcross et al., 1997). È stato dimostrato che la capacità di ossidazione del ferrato (VI) dipende fortemente da pH, temperatura, costituenti dell'acqua e tipo e concentrazione dei contaminanti (Feng et al., 2016). I tassi di ossidazione dei contaminanti da parte del Fe (VI) aumentano con la diminuzione del pH (Sharma et al., 2002). Studi recenti di applicazione con ferrato hanno evidenziato rimozioni di contaminanti organici anche superiori all'80% (Monfort et al., 2020).

In Figura 2.3. è riportata un'immagine del ferrato di potassio.



Figura 2.3. Ferrato di potassio (K_2FeO_4) (NANOIRON-Future Technology)

2.2.1.4. Sediment washing

Il sediment washing (SW) è un trattamento ex situ, che può essere sviluppato sia in modalità off-site, con impianti fissi posti fuori dal sito contaminato, sia con applicazioni on-site, ovvero con impianti mobili realizzati all'interno della stessa area contaminata. È basato su processi di separazione ed estrazione fisico-chimica con l'obiettivo di rimuovere o trasferire i contaminanti organici e inorganici dai sedimenti alla soluzione di lavaggio, si verifica il trasferimento di massa dei contaminanti dalla fase solida a quella liquida. (Feng et al., 2001). La rimozione dei contaminanti è dovuta a due percorsi principali (Akcil et al., 2015; Zhang et al., 2021):

- 1) la dissoluzione o la sospensione degli inquinanti dai sedimenti nella soluzione di lavaggio (composta da acqua, acidi, tensioattivi o alcoli);
- 2) la concentrazione dei contaminanti attraverso separazione granulometrica e separazione per gravità.

Un tipico trattamento di SW prevede una fase di pretrattamento finalizzato alla separazione granulometrica. Infatti, i contaminanti tendono ad essere debolmente adsorbiti alle frazioni granulometriche maggiori, poiché hanno una minore superficie specifica, una maggiore permeabilità e un contenuto di sostanza organica più elevato. La fase di pretrattamento consente di ridurre il volume di sedimento da trattare, che può essere limitato solo alla frazione più fine (limo e argilla), dove tendono a concentrarsi la maggiore parte degli inquinanti; la frazione grossolana (sabbia e ghiaia) se non contaminata può essere riutilizzata senza eseguire trattamenti (Lumia et al., 2020); mentre le particelle con dimensioni minori (limi e argille), contenenti la maggior parte dei contaminanti, previo trattamento di SW, sono avviati allo smaltimento in discarica o preferibilmente al riutilizzo (Meffe et al., 2007). A causa di questo fenomeno, un efficace lavaggio del suolo o dei sedimenti richiede che il materiale da lavare contenga una percentuale consistente di sabbia o altro materiale grossolano, e mira ad ottenere frazioni grossolane pulite dopo la loro separazione dalla frazione di suolo con granulometria minore (Doni et al., 2018).

Il SW garantisce un elevato contatto tra i sedimenti contaminati e la soluzione di lavaggio poiché la miscela viene agitata fisicamente, il che a sua volta riduce i tempi di bonifica e consente un'alta efficienza di rimozione degli inquinanti (Mousset et al., 2014). Inoltre, è un trattamento applicabile per diverse categorie

di inquinanti (Wang et al., 2018). L'efficienza e la durata del trattamento dipendono da diversi fattori come: la tipologia di inquinanti contenuti nel sedimento, il tipo di sedimento e soluzione di lavaggio utilizzata (Ahn et al., 2008). Il trattamento di sediment washing permette di estrarre i contaminanti dalle particelle di sedimento e quindi rimuovere gli inquinanti solubili. A tale scopo è possibile utilizzare un'ampia gamma di agenti chelanti, quali tensioattivi ionici e non ionici, acidi organici e inorganici, ma anche idrossido di sodio e metanolo. Gli acidi inorganici comprendono l'acido solforico (H_2SO_4) e l'acido nitrico (HNO_3), mentre gli acidi organici includono l'acido citrico ($C_6H_8O_7$) e l'acido tartarico ($C_4H_6O_6$) (Lumia et al., 2020). La scelta del fluido estraente è uno degli aspetti più importanti per la buona riuscita di un trattamento di lavaggio. Non esiste un fluido che risponda a tutte le caratteristiche richieste e che sia appropriato per tutte le tipologie di contaminazione esistenti; soprattutto in ragione del costo e della semplice reperibilità, la scelta cade sull'acqua, da aggiungere di volta in volta con il reagente più appropriato per la contaminazione esistente. In Tabella 2.2 è riportata una lista dei fluidi impiegati in impianti di SW.

Tabella 2.2. Fluidi estraenti utilizzabili in funzione dei contaminanti da rimuovere (adattato da Dermont et al. (2008); Zhang et al. (2022)).

Tipo di contaminante	Agente estraente utilizzato
Idrocarburi	Acqua, tensioattivi, solventi organici
Pesticidi e composti organici persistenti	Solventi organici, tensioattivi, agenti ossidanti
Metalli pesanti (Pb, Cd, Cu, Zn, As, Cr, Ni)	Soluzioni acide (HCl , H_2SO_4), agenti chelanti (EDTA, acido citrico, NTA)
Cianuri e composti inorganici solubili	Soluzioni alcaline ($NaOH$, Na_2CO_3)
IPA, PCB e composti idrofobi	Tensioattivi, biosolventi, biosolventi
Fenoli e derivati aromatici	Soluzioni ossidanti (H_2O_2 , $KMnO_4$), tensioattivi

Di Palma et al. (2011) hanno studiato quattro agenti estraenti (biosolventi, EDDS, EDTA e acido citrico) con l'obiettivo di rimuovere i metalli pesanti (Cu e Pb) da sedimenti contaminati provenienti da un porto italiano. I migliori risultati

sono stati ottenuti utilizzando EDTA e EDDS, con efficienze di estrazione fino al 95%.

Il trattamento di lavaggio può essere suddiviso in diverse fasi (FRTR, “Soil Washing”, 2019):

1. pretrattamento: viene effettuato utilizzando vagli e/o altri metodi di separazione fisica;
2. separazione del materiale a grana fine più altamente contaminato da quello grossolano: può essere eseguita utilizzando una varietà di apparecchiature di separazione fisica. Il materiale a grana grossa può essere rimosso utilizzando vagli vibranti o vagli a tamburo. Un'ulteriore separazione del materiale fine può essere eseguita utilizzando idrocycloni o classificatori a spirale che sfruttano le differenze nelle velocità di sedimentazione delle particelle;
3. trattamento della frazione fine: per rimuovere elevate concentrazioni di inquinanti alla soluzione di lavaggio possono essere aggiunti vari tensioattivi, solventi, acidi e basi per facilitare la separazione. Possono essere utilizzati tensioattivi biodegradabili per agevolare la separazione e ridurre le successive esigenze di trattamento delle acque;
4. trattamento delle acque di processo: per rimuovere le particelle fini e gli inquinanti dall'acqua prima dello smaltimento. L'acqua, generata dal lavaggio del terreno, viene trattata con tecnologie appropriate in base al tipo e alla concentrazione dei contaminanti presenti. È disponibile un'ampia gamma di opzioni di trattamento delle acque, come filtri a sabbia, coagulazione e flocculazione e/o flottazione ad aria disciolta;
5. gestione dei residui: consiste nel trattamento e/o smaltimento dei sedimenti a grana fine che probabilmente possono contenere elevate concentrazioni di inquinanti. Spesso, vengono disidratati utilizzando filtropresse o altre apparecchiature di disidratazione e smaltiti in discariche per rifiuti pericolosi o non pericolosi;
6. i tensioattivi sono utilizzati come additivi per contrastare la bassa solubilità in acqua degli inquinanti e aumentare l'efficienza del lavaggio/risciacquo dei sedimenti con acqua.

In Figura 2.4 è riportato lo schema tipico di un trattamento di soil washing, potenzialmente applicabile per il trattamento di sedimenti contaminati.

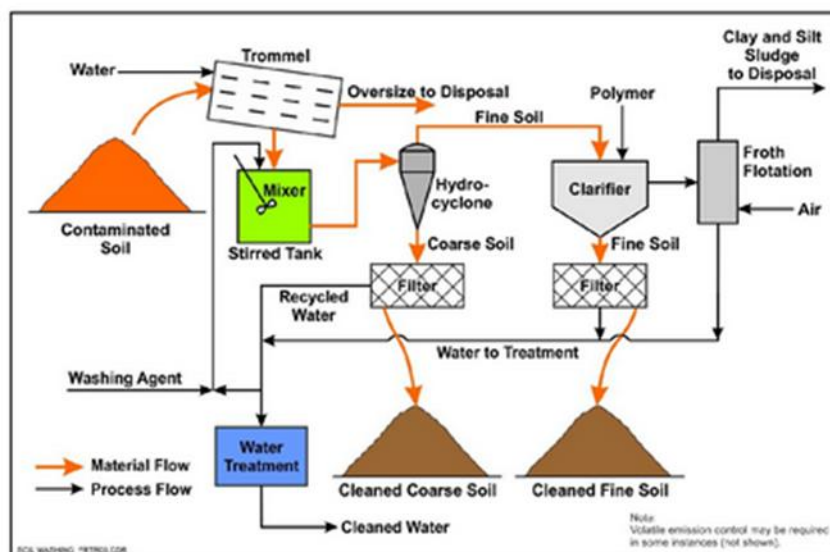


Figura 2.4. Schema di un trattamento di soil washing (FRTR, “Soil Washing”, 2019)

I tensioattivi sono frequentemente utilizzati come additivi per contrastare la bassa solubilità in acqua di alcuni inquinanti e aumentare l'efficienza del lavaggio dei sedimenti con acqua. Barbati et al. (2024), in uno studio condotto su sedimenti marini storicamente contaminati da IPA, hanno osservato che il lavaggio con tensioattivi sintetici e naturali aumentava la mobilizzazione dei contaminanti rispetto al solo lavaggio con acqua. Infatti, i tensioattivi possono solubilizzare, disperdere e desorbire contaminanti da terreni o sedimenti (Dahrazma et al., 2007); sono molecole anfifiliche, caratterizzate da due componenti principali: una testa idrofila in grado di interagire con l'acqua, ed una coda idrofoba in grado di legarsi alle sostanze organiche apolari come gli idrocarburi petroliferi. A seconda dell'origine, i tensioattivi possono essere classificati come naturali (ad esempio, i ramnolipidi, solitamente indicati come biosurfattanti) o sintetici. I tensioattivi sintetici sono classificati in quattro tipologie in base alla natura delle teste idrofile:

- cationici: si dissociano in acqua formando un catione anfifilico e un anione, spesso di tipo alogeno. Una parte significativa di questa classe è costituita da composti azotati. I tensioattivi cationici, con gruppi di testa caricati positivamente, tendono ad adsorbirsi fortemente su superfici

caricate negativamente, come quelle di suolo e sedimenti (Zhang e Zhu, 2010);

- anionici: come il sodio SDS (*dodecilsolfato*) (SDS) e l'SDBS (*sodio dodecilbenzensolfonato*). Si ionizzano in acqua, generando un catione e un anione anfifilico, che consiste di una coda idrofobica e una testa idrofila con carica negativa. Il catione è generalmente uno ione sodio, mentre l'anione può essere un gruppo solfato, solfonato, carbossilato o fosfato. La testa anionica, con la sua carica negativa, si dissolve nella fase acquosa formando legami ionici, facilitando così l'interazione tra le molecole di tensioattivo e l'acqua (Liu et al., 2021). In uno studio condotto da Shih et al. (2020), sui sedimenti portuali di Kaohsiung contaminati da IPA, sono stati testati diversi tensioattivi, tra cui l'SDS e l'SDBS. I lavaggi con i due tensioattivi hanno permesso di ottenere un tasso di rimozione degli IPA rispettivamente del 51% e del 45%;
- non ionici: come il Triton X-100 (*Octylphenol poly(ethylene glycol) ether*), il Brij 35 (*Polyoxyethylene lauryl ether*) e il Tween 80 (*Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate*). Non si ionizzano in soluzione acquosa poiché il loro gruppo idrofilo, costituito da una catena di ossido di etilene di lunghezza variabile, è di tipo non dissociabile. Questi gruppi idrofili includono alcool, fenolo, etere, estere o ammidi, mantengono la loro integrità molecolare senza dissociarsi in ioni (El-Sayed et al., 2013). I tensioattivi non ionici si dissolvono nella fase acquosa attraverso la formazione di legami idrogeno intermolecolari tra i gruppi idrofili e le molecole d'acqua. La micellizzazione di questi tensioattivi è relativamente semplice, poiché l'aggregazione avviene principalmente grazie all'attrazione idrofobica tra le catene non polari, mentre le catene idrofile si disperdono facilmente in acqua (Rosas et al., 2013). In uno studio di Mansour Baziar et al. (2013), condotto su suoli prelevati dalle stazioni diesel e dai serbatoi di stoccaggio dei prodotti petroliferi della città di Zanzan in Iran, sono stati testati i tensioattivi Brij 35 e Tween 80. L'efficienza di rimozione massima dei TPH è risultata essere del 71% con Tween 80 come tensioattivo di lavaggio e del 54% con Brij 35;
- zwitterionici: possiedono teste polari idrofile che contengono sia cariche positive che negative. La presenza di entrambe le cariche sulla stessa testa rende questi tensioattivi elettricamente neutri e li colloca in termini

di idrofilia tra i tensioattivi non ionici e quelli ionici. Noti anche come tensioattivi anfoteri, le loro cariche dipendono dal pH, diventano cationici in soluzioni acide e anionici in condizioni fortemente alcaline. Si presentano come zwitterioni solo in un intervallo di pH ristretto e mostrano la massima attività superficiale al loro punto isoelettrico (Tadros, 2013).

I biosurfattanti (tensioattivi naturali) sono un gruppo eterogeneo di molecole tensioattive prodotte principalmente da microrganismi (batteri, funghi o lieviti) come metaboliti secondari (Guzmán et al., 2024). La maggior parte è anionica o neutra, e solo quelli che contengono gruppi amminici sono cationici (Azevedo et al., 2024). In generale, i biosurfattanti sono più sicuri per l'ambiente, mostrano una migliore attività superficiale, una minore tossicità e una maggiore biodegradabilità rispetto a quelli sintetici (Pekdemir et al., 2005). Questo aspetto è importante poiché in alcuni casi i tensioattivi potrebbero avere un impatto negativo sulle caratteristiche del suolo/sedimento dopo il trattamento, promuovendo l'inquinamento secondario e aumentando gli effetti inibitori sugli organismi viventi, comportando anche effetti fitotossici (Huo et al., 2020; Bolan et al., 2023). Tra i microrganismi più comuni che producono biosurfattanti vi sono diversi esempi appartenenti ai generi *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Candida*, *Rhodococcus* e *Corynebacterium* (Guzmán et al., 2024). Tra i biosurfattanti, i ramnolipidi sono tensioattivi naturali glicolipidici prodotti dal batterio *Pseudomonas aeruginosa*, sono anionici a causa dei gruppi carbossilici e sono prodotti attraverso il metabolismo microbico (Ma et al., 2024). I ramnolipidi possono essere sfruttati per rimuovere petrolio greggio, metalli pesanti e altri composti tossici da matrici contaminate. I biosurfattanti presentano un'attività superficiale maggiore rispetto ai tensioattivi convenzionali e sono più resistenti ai fattori ambientali, tra cui condizioni estreme di acidità o basicità delle soluzioni acquose, temperatura o concentrazione salina. (Guzmán et al., 2024). I tensioattivi, in generale, agiscono riducendo la tensione superficiale e interfacciale tra le fasi immiscibili e, allo stesso tempo, favorendo la mobilità della fase organica. Quando i tensioattivi si trovano in soluzione a basse concentrazioni, sono dispersi come monomeri. All'aumentare della concentrazione, i monomeri iniziano ad aggregarsi in micelle, la concentrazione alla quale iniziano a formarsi le micelle è definita "Concentrazione Micellare Critica" (CMC) ed è specifica per ogni tipo di tensioattivo (Liu et al., 2021). Quando la concentrazione dei tensioattivi è minore della CMC, i monomeri

presenti nei tensioattivi agiscono, in un primo momento, concentrandosi sulle interfacce dei sistemi suolo-contaminante e suolo-acqua modificando quindi la bagnabilità del sistema. Successivamente, una volta che i monomeri sono stati assorbiti dai contaminanti, causano una repulsione fra le varie molecole dei contaminanti e le molecole del suolo, favorendone la separazione. Quando, invece, la concentrazione di tensioattivi è maggiore della CMC, essi contribuiscono ad aumentare la capacità di solubilizzazione dei contaminanti.

I monomeri del tensioattivo, presenti prima del raggiungimento della CMC, sono responsabili del meccanismo di distacco del sedimento. Essi si accumulano alle interfacce sedimento-acqua e sedimento-inquinante, e possono modificare la bagnabilità del sistema aumentando l'angolo di contatto tra i contaminanti idrofobici e il sedimento. Le molecole di tensioattivo adsorbite sulla superficie dell'inquinante generano una repulsione tra le particelle di sedimento e i gruppi polari (teste) delle molecole di tensioattivo, favorendo così ulteriormente la separazione degli inquinanti dalle particelle di sedimento (Deshpande et al., 1999).

Quando la concentrazione supera la CMC, il tensioattivo può aumentare la solubilizzazione dei contaminanti organici idrofobici all'interno delle micelle, e la partizione degli inquinanti nella fase acquosa.

La combinazione di diversi tipi di tensioattivi può generare un effetto sinergico; infatti, l'uso di tensioattivi misti per la bonifica del suolo è molto comune. Per esempio, una miscela costituita da tensioattivi ionici e non ionici tende a conferire un effetto di solubilizzazione più forte rispetto ai tensioattivi singoli, poiché i tensioattivi non ionici disperdono i tensioattivi ionici e riducono in una certa misura la repulsione elettrostatica tra le molecole dei tensioattivi ionici. (Mao et al., 2015). Pertanto, una piccola quantità di tensioattivo non ionico nelle soluzioni di tensioattivi ionici può ridurre significativamente la CMC del sistema tensioattivo misto. Inoltre, un'adeguata miscelazione di diversi tensioattivi potrebbe inibire l'adsorbimento dei singoli tensioattivi sul suolo; quindi, la perdita di tensioattivo causata dall'adsorbimento sul suolo in un sistema misto è relativamente bassa. Un tale scenario rafforza quindi la capacità dei tensioattivi misti di desorbire gli inquinanti (Mao et al., 2015).

Lo studio condotto da Guo et al. (2009), dimostra come l'utilizzo combinato dei tensioattivi Tween80 ed SDBS possa essere sfruttato nei processi di lavaggio per rimuovere contaminanti tossici garantendo elevati rendimenti di rimozione. L'attività si è focalizzata sull'utilizzo di una soluzione mista costituita da due

tensioattivi, il tensioattivo anionico SDBS e il tensioattivo non ionico Tween80, per la bonifica di un terreno contaminato artificialmente da p-nitroclorobenzene (pNCB). Il desorbimento del pNCB è aumentato dal 75,66%, nel caso di solo utilizzo di Tween80, al 96,71%, grazie all'effetto sinergico tra SDBS e Tween80. L'efficienza di un trattamento di SW affiancato all'uso di tensioattivi è influenzata da molti fattori, tra cui la concentrazione e la quantità di tensioattivo, la temperatura, il pH, i sali inorganici, le proprietà fisico-chimiche dei mezzi, la composizione e il grado di contaminazione (Liu et al., 2021). Diversi studi hanno confermato l'applicabilità di un trattamento di sediment washing su sedimenti contaminati, sia marini che fluviali. Nello studio di Chen et al. (2017) sono stati usati ramnolipidi, con un tempo di contatto tra soluzione e sedimento contaminato pari a 12 ore e un pH di 7, è stata ottenuta una rimozione di circa l'80% per il Cu e Cd e di circa il 60% per Pb e Cr. Un ulteriore studio condotto da Russo Tiesi et al. (2025) ha valutato l'effetto di miscele di tensioattivi, costituite da Tween80 ed SDBS, ramnolipidi e Tween80, per la rimozione di idrocarburi da sedimenti marini reali, evidenziando rese di rimozione anche del 70%. I risultati hanno confermato l'efficacia dei sistemi tensioattivi misti nei processi di sediment washing, includendo anche la valutazione della fitotossicità residua del sedimento trattato.

2.2.2. Trattamenti termici

I trattamenti termici possono essere applicati sia off-site (in impianti fissi) oppure on-site (impianti mobili o trasportabili), consentono di rimuovere, distruggere o immobilizzare un'ampia gamma di contaminanti organici e inorganici presenti nei terreni o nei sedimenti inquinati sfruttando l'applicazione di calore. A temperature elevate, i contaminanti inorganici come i metalli pesanti possono fondersi e incapsularsi nella matrice, mentre i contaminanti organici, inclusi i TPH e gli IPA, vengono ossidati (Afolayan et al., 2025). Sebbene i contaminanti possano essere disintegrati totalmente o parzialmente in un ampio intervallo di temperature in un breve periodo, il processo termico può indurre cambiamenti nelle proprietà fisiche del sedimento, influenzando potenzialmente le successive applicazioni ingegneristiche del materiale (Amar et al., 2021; Afolayan et al., 2025). I contaminanti organici possono anche essere mobilitati nella fase gassosa tramite desorbimento termico o degradati in composti più semplici tramite pirolisi. In alternativa, a temperature sufficientemente elevate, i contaminanti possono essere immobilizzati tramite vetrificazione. I contaminanti organici

generalmente vaporizzano a temperature inferiori a 500 °C e si decompongono completamente a temperature più elevate.

2.2.2.1. Desorbimento termico

Il trattamento di desorbimento termico (Thermal Desorption “TD”) prevede l'applicazione di calore a suoi/sedimenti contaminati con l'obiettivo di desorbire/volatilizzare i contaminanti, che vengono poi trasportati da un gas di scarico e infine rimossi tramite incenerimento o adsorbimento su carbonio (Khan et al., 2004). È una tecnica di trattamento altamente efficiente, adatta a un'ampia gamma di contaminanti, in particolare i composti organici volatili (COV). Il meccanismo di funzionamento prevede il riscaldamento dei sedimenti in apparecchiature come essiccatori rotanti, letti fluidizzati, microonde o sistemi a raggi infrarossi per mobilizzare e rimuovere i contaminanti volatili (Afolayan et al., 2025). Il trattamento TD può essere classificato in desorbimento termico ad alta temperatura (HTTD), tra 300–550°C, e desorbimento termico a bassa temperatura (LTDD), tra 100–300°C. Il processo di riscaldamento può essere diretto (es. essiccatore a letto fluido) o indiretto (tamburo rotante a pareti riscaldate); il primo prevede un contatto diretto con una fiamma, ciò aumenta l'efficienza di trasferimento del calore e riduce i costi di riscaldamento rispetto ai metodi di riscaldamento indiretti, che si basano sulla conduzione del calore (Zhao et al., 2019; Falciglia et al., 2020; Afolayan et al., 2025). Un'applicazione sperimentale del desorbimento termico a bassa temperatura su sedimenti marini è riportata da Licitra et al., 2025, i quali hanno condotto prove su sedimenti artificialmente contaminati da diesel con concentrazioni iniziali di TPH comprese tra circa 1.300 e 35.000 mg/kg_{ss}. Il trattamento, effettuato a temperature comprese tra 200 e 500 °C e tempi di contatto tra 10 e 20 minuti, ha evidenziato rese di rimozione estremamente elevate, con valori superiori al 99% già a 200 °C e fino alla completa rimozione ($\approx 100\%$) alle temperature più elevate. In particolare, alla temperatura di 200 °C e con un tempo di contatto di 15 minuti, sono state ottenute concentrazioni residue dell'ordine di 16–67 mg/kg_{ss}, consentendo il rispetto dei limiti normativi.

2.2.3. Trattamenti biologici

I trattamenti biologici ex-situ (on-site e off-site) prevedono, in genere, le seguenti fasi operative: il dragaggio dei sedimenti contaminati, il loro trasferimento, lo

stoccaggio, il trattamento, lo smaltimento dei residui di processo, la ri-deposizione in-situ o, in alternativa, il loro riutilizzo. Nei trattamenti biologici, organismi come batteri, piante e funghi vengono impiegati per ridurre i contaminanti, producendo sostanze meno nocive (Afolayan et al., 2025).

La biodegradazione può avvenire sia per via aerobica che anaerobica. I contaminanti organici, che rappresentano per i microrganismi una fonte di nutrimento, in condizioni aerobiche vengono degradati ad anidride carbonica ed acqua. I processi aerobici generalmente procedono più velocemente, di quelli anaerobici, e danno luogo a un'ossidazione più completa (Das e Chandran, 2011). L'efficienza dei processi dipende dalle proprietà dei sedimenti, tra cui il contenuto di umidità, il pH, i livelli di nutrienti e dai tipi di contaminanti presenti (Afolayan et al., 2025). La degradazione per via aerobica si è dimostrata la più efficace nei confronti dei contaminanti alifatici e degli idrocarburi aromatici del petrolio tipicamente presenti nelle benzine e nei combustibili diesel (El Fantroussi et al., 1997). La degradazione per via anossica, anaerobica e cometabolica è invece frequentemente applicata per il trattamento di sedimenti contaminati da composti clorurati (Matturro et al., 2017).

2.2.3.1. Compostaggio

Il compostaggio è un processo biologico controllato mediante il quale i contaminanti organici vengono scomposti dai microrganismi autoctoni in innocui prodotti di reazione (acqua e anidride carbonica). Il trattamento può essere applicato a matrici contaminate da composti organici biodegradabili (Doublet et al. 2011; Mattei e Renella 2015). Tipicamente, per raggiungere le massime efficienze di degradazione vengono mantenute condizioni termofile (da 54 °C a 65 °C) ed è necessario il monitoraggio dell'ossigeno, del contenuto di umidità, delle sostanze nutritive e della temperatura. Le tecniche di compostaggio disponibili comprendono: il compostaggio a cumulo aerato, in cui il materiale organico viene disposto in cumuli (pile) e l'ossigenazione è garantita dall'insufflazione di aria con soffianti; compostaggio a cumulo allungato (*windrow composting*), in questo caso il materiale viene disposto in lunghi cumuli ed è previsto un sistema di rivoltamento, per garantire una corretta ossigenazione, tramite pale meccaniche o macchine rivoltatrici; e sistemi a reattore chiuso, in cui la matrice viene inserita in un reattore dove viene mescolata. Nel contesto dei sedimenti, uno dei pochi studi è quello di Mattei et al. (2016), che hanno studiato il compostaggio di sedimenti fluviali contaminati da idrocarburi policiclici

aromatici (IPA). I risultati hanno evidenziato una riduzione significativa delle concentrazioni di IPA nel corso del processo, accompagnata da una marcata diminuzione della frazione biodisponibile dei contaminanti. In particolare, il trattamento ha favorito una riduzione della mobilità e della biodisponibilità degli inquinanti, associata a un incremento dell'attività microbica e alla stabilizzazione della sostanza organica

2.2.3.2. Bioreattori in fase slurry

I bioreattori in fase di slurry è una tecnologia *ex situ* (off site) che consiste nel trattamento biologico di terreni o sedimenti contaminati in un reattore in cui sono garantite le condizioni ottimali atte a incrementare la naturale degradazione di un'ampia varietà d'inquinanti (Davila, 1996). In generale, i reattori bioslurry vengono scelti come trattamento dei sedimenti o del suolo quando è necessaria una bonifica rapida e sicura o quando non sono fornite le condizioni adatte per tecnologie biologiche più convenzionali. I principali vantaggi di questa tecnologia sono: aumento dei tassi di biodegradazione degli inquinanti rispetto al biorisanamento *in situ*; aumento dei tassi di trasferimento di massa e aumento dei microrganismi di contatto/contaminanti/nutrienti; controllo e ottimizzazione dei parametri ambientali (quali pH, temperatura, ecc.); inoltre, l'uso efficace della bioaugmentation e della biostimulation aumenta la disponibilità e il desorbimento dei contaminanti attraverso l'aggiunta di solventi e tensioattivi (Lumia et al., 2020). Nei reattori bioslurry, per promuovere la biodegradazione dei contaminanti, i sedimenti vengono miscelati con acqua per formare una sospensione, denominata slurry, in genere dal 10 al 60%, espressa in peso/volume (p/v) (Pino-Herrera et al., 2017; Lumia et al., 2020; Avona et al., 2022). Infatti, l'efficienza di rimozione della componente inquinante nei reattori bioslurry dipende dalla velocità di trasferimento di massa dell'inquinante dalla fase solida alla fase liquida, che è direttamente influenzata dal rapporto suolo-acqua (Venkata Mohan et al., 2007). Dal punto di vista operativo, i bioreattori possono essere classificati come a batch, semi-continui o continui. La modalità di funzionamento più comune è quella batch, per facilitare la movimentazione dei fanghi, garantendo così rese di processo più elevate (Venkata Mohan et al., 2008; Avona et al., 2022). Il funzionamento in continuo è poco applicato a causa di una minore efficienza di rimozione di alcuni inquinanti rispetto al funzionamento in batch (Cassidy e Irvine, 2001). I reattori in batch possono seguire un processo monostadio o pluristadio. Nel processo monostadio, completata la fase di

trattamento della miscela, parte di essa (1% circa) è lasciata all'interno del reattore come inoculo batterico per le successive applicazioni. Nei processi pluristadio, invece, è solito l'utilizzo di più reattori, ciascuno dei quali con una specifica funzione. Un'altra classificazione utile si basa sul principale accettore di elettroni impiegato nel processo di biodegradazione: nei sistemi aerobici l'accettore è l'ossigeno molecolare, nei sistemi anossici il nitrato o alcuni cationi metallici, mentre nei sistemi anaerobici l'accettore è rappresentato da specie coinvolte in processi solfato-riduttivi, metanogenici o fermentativi (Robles-González et al., 2008); esistono inoltre configurazioni che impiegano combinazioni di diversi accettori di elettroni (Robles-González et al., 2008). Nel complesso, i bioreattori aerobici sono stati maggiormente applicati su scala reale, mentre quelli anaerobici rappresentano un ambito emergente di ricerca e sviluppo (Robles-González et al., 2008). I reattori bioslurry sono stati applicati per trattare un'ampia gamma di contaminanti organici quali carburanti, pesticidi, PCB, TPH e alcuni composti organici volatili alogenati, mentre la presenza di metalli pesanti può inibire il metabolismo dei batteri presenti nei reattori in fase liquida. Uno degli svantaggi della tecnologia è la necessità di scavo e pretrattamento della matrice. Il pretrattamento consiste nella frantumazione seguita da vagliatura. Le frazioni più grossolane (ciottoli e sabbia, da 0,85 a 4 mm) vengono scartate e inviate a smaltimento diretto, mentre le frazioni fini (argilla e sostanza organica, < 0,85 mm) vengono trattenute e caricate nei bioreattori. Infatti, gli inquinanti si concentrano principalmente nella frazione fine della matrice (Robles-González et al., 2008). I processi che si verificano in un reattore bioslurry possono essere distinti in: trasferimento di massa del contaminante dalla fase solida a quella liquida, trasferimento di massa gas-liquido e biodegradazione (Pino-Herrera et al., 2017). Componente fondamentale dei bioreattori sono i dispositivi di miscelazione, utilizzati per mantenere la componente solida in sospensione durante il trattamento, aumentando in questo modo anche il trasferimento di massa e il desorbimento degli inquinanti dalla matrice solida (Robles-González et al., 2008). I sistemi di miscelazione possono essere continui o intermittenti; meccanici o pneumatici. Se l'agitazione non è sufficiente, possono verificarsi problemi di omogeneizzazione, creando limitazioni nel trasferimento degli inquinanti e dell'ossigeno attraverso le diverse fasi (Chapman et al., 1980). Il principale vantaggio dei reattori bioslurry è il controllo dei parametri di processo; i parametri operativi che influiscono principalmente sulle rese sono riportati in Tabella 2.3. (Pino-Herrera et al., 2017).

Temperatura e pH hanno una forte influenza su tutti i meccanismi fisici, quali desorbimento, diffusione, crescita cellulare e volatilizzazione (Pino-Herrera et al., 2017). Zhao et al. (2011) hanno studiato l'effetto della temperatura sulla biodegradazione degli inquinanti in reattori bioslurry. In particolare, è stata valutata l'influenza della temperatura sulla velocità di desorbimento e sull'efficienza di rimozione, utilizzando un suolo contaminato da fenantrene. L'esperimento è stato condotto a due differenti temperature, 25°C e 55°C, al fine di confrontare l'attività metabolica in campo mesofilo (20- 45°C) con quella in campo termofilo (45-75°C). È stato utilizzato un reattore dal volume pari a 2 L con un contenuto solido del 10%, contaminato con 250 mgL⁻¹ di fenantrene, per una durata di 30 giorni. I risultati sperimentali hanno mostrato come l'attività metabolica in campo termofilo comporti efficienze superiori che in campo mesofilo. Al giorno 18 di sperimentazione, l'86,70% di contaminante è stato rimosso alla temperatura di 55 °C, contro il 72% a 25°C.

Tabella 2.3. Parametri operative per i reattori bioslurry (Pino-Herrera et al., 2017).

Parametri	Influenza sui meccanismi di rimozione	Range
Parametri fisici e biologici		
Temperatura	Effetto diretto sulla velocità di desorbimento e volatilizzazione del contaminante e sulla biodegradazione e crescita batterica.	20-30 °C
pH	Effetto sulle condizioni idrodinamiche in presenza di suolo e sulla velocità di biodegradazione in funzione del tipo di consorzio batterico e dell'affinità.	5,7 - 8,4
Concentrazione iniziale	Uno stato di contaminazione elevato può risultare tossico per alcuni tipi di microrganismi. Basse concentrazioni possono invece causare una lenta crescita batterica. In generale, la concentrazione iniziale influenza la cinetica di desorbimento.	Dipende dal contaminante
Ossigeno disciolto (OD)	Basse concentrazioni di OD possono causare lente cinetiche di biodegradazione e quindi basse efficienze di rimozione.	2 mg L ⁻¹ - Saturazione
Concentrazione di biomassa	Controllo del tasso di biodegradazione e delle efficienze di rimozione. Effetto sulla reologia e sull'idrodinamica del reattore.	Usato come indicatore 10 ⁴ - 10 ⁹ CFU mL ⁻¹
Composizione del suolo	Un alto contenuto di argilla può diminuire il trasferimento di ossigeno e cambiare le proprietà reologiche. Un alto contenuto di materia organica è correlato a un tasso di desorbimento più lento del contaminante.	Condizioni naturali
Parametri operativi		
Velocità di miscelazione	Miglioramento dell'omogeneità dello slurry e ossigenazione per i sistemi non aerati. Alte velocità di miscelazione possono portare ad alti tassi di desorbimento ma anche alla coalescenza delle bolle e, conseguentemente, ad un minore trasferimento di ossigeno. Basse velocità di miscelazione possono causare invece scarsa omogenizzazione.	20 -500 RPM in funzione del volume del reattore
Aerazione	Controllo dell' OD e miglioramento del trasferimento di ossigeno. L'aerazione troppo spinta può portare alla coalescenza delle bolle, più alta volatilizzazione del contaminante e minori efficienze di biodegradazione.	10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹ m s ⁻¹
Contenuto solido	Un alto contenuto solido può modificare le proprietà reologiche e influenzare il trasferimento di ossigeno.	4% - 50 % (w/v)

Diversi studi di letteratura hanno riportato l'elevata efficienza dei bioreattori bioslurry nel trattamento di sedimenti contaminati.

In uno studio su sedimenti marini reali contaminati da idrocarburi petroliferi, è stata osservata una rimozione dei TPH pari a circa 40%, con una velocità di degradazione fino a $220 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, evidenziando come elevate concentrazioni iniziali e fenomeni di limitata biodisponibilità possano inibire le prestazioni del processo (Avona et al., 2022). In determinate condizioni operative, sono state tuttavia raggiunte rese significativamente più elevate, fino all'86% di rimozione dei TPH, a conferma del ruolo determinante dei parametri di processo e della configurazione del sistema nel controllare l'efficienza complessiva (Avona et al., 2022). Con riferimento agli IPA diversi studi hanno riportato efficienze di rimozione generalmente comprese tra il 70% e il 97% in circa 60 giorni di trattamento in reattori slurry (Robles-González et al., 2008). Inoltre, in condizioni ottimizzate con bioaugmentation, sono state osservate riduzioni superiori all'80% anche in tempi molto brevi, evidenziando il ruolo chiave dell'aggiunta di ceppi microbici selezionati (Forján et al., 2020). Ulteriori studi condotti su sistemi a scala di laboratorio hanno evidenziato che, in sedimenti marini contaminati da idrocarburi, concentrazioni iniziali di IPA comprese tra circa 96 e 104 ppm possono essere ridotte fino a valori inferiori a 7 ppm entro 56 giorni di trattamento in reattore bioslurry. Nello stesso intervallo temporale, anche i TPH hanno mostrato una significativa diminuzione, passando da concentrazioni iniziali di circa 100 ppm a valori inferiori a 15 ppm, confermando l'elevata efficacia del trattamento (Chikere et al., 2012). Analogamente, studi applicati a sedimenti fluviali in reattori slurry sequenziali (SS-SBR), sono state osservate efficienze di rimozione superiori all'80% per IPA a basso peso molecolare (Chiavola et al., 2010). Studi più recenti evidenziano inoltre che l'efficienza del processo dipende fortemente dalla biodisponibilità del contaminante e dall'attività microbica: ad esempio, la degradazione del pirene può variare dal 34% in condizioni naturali fino a oltre il 90% in presenza di bioaugmentation, mentre per il fenantrene sono state osservate efficienze fino al 95% in condizioni ottimizzate (Sun et al., 2023). In Figura 2.5. è riportata la configurazione di un reattore bioslurry (Pino-Herrera et al., 2017).

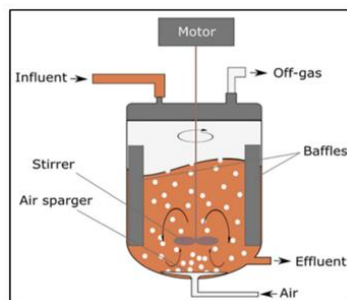


Figura 2.5. Configurazione di un reattore bioslurry (Pino-Herrera et al., 2017)

Capitolo 3

APPLICAZIONE DI UN TRATTAMENTO DI SEDIMENT WASHING A SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI

L'attività sperimentale è stata svolta presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale "Prof. Luigi Gagliardi" del Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi di Palermo.

L'obiettivo principale della ricerca è stato valutare l'efficacia di un trattamento di Sediment Washing nella rimozione degli idrocarburi da sedimenti marini e analizzare le eventuali variazioni delle proprietà di fitotossicità a seguito del trattamento. A tal fine, sono stati considerati due differenti livelli di contaminazione, ottenuti mediante contaminazione artificiale controllata delle matrici sedimentarie.

La campagna sperimentale è stata articolata in due distinti periodi, condotti su sedimenti provenienti da due differenti contesti portuali: il primo periodo ha riguardato i sedimenti della Rada di Augusta, porto industriale ricadente in area SIN (Sito di Interesse Nazionale), mentre un secondo periodo ha interessato i sedimenti del porto di Genova, porto commerciale. Il trattamento di sediment washing è stato applicato a entrambe le matrici, al fine di confrontarne le prestazioni in relazione sia alla natura del sedimento sia ai diversi livelli di contaminazione raggiunti. In particolare, è stata valutata l'efficacia di diversi tensioattivi, il Polisorbato 80 (Tween 80, tensioattivo non ionico), ramnolipidi (tensioattivi anionici naturali) e sodio dodecilbensensulfonato (SDBS, tensioattivo anionico), tutti e tre sono stati utilizzati sia singolarmente che in combinazione, al fine di formare micelle miste. È stata esaminata l'influenza della concentrazione del tensioattivo nella soluzione di lavaggio in termini di efficienza di rimozione degli idrocarburi e di fitotossicità residua dei sedimenti trattati.

3.1. Descrizione dell'attività sperimentale

L'attività sperimentale relativa al trattamento di sediment washing è stata articolata in due distinti periodi, denominati rispettivamente Periodo 1 e Periodo 2, differenziati in funzione della matrice investigata e delle condizioni operative adottate. In particolare, il Periodo 1 ha riguardato i test condotti sui sedimenti provenienti dalla Rada di Augusta, caratterizzati da livelli di contaminazione più elevati, mentre il Periodo 2 ha interessato i sedimenti provenienti dal porto di Genova, contraddistinti da una contaminazione inferiore.

3.1.1. Periodo 1: Sediment Washing sui sedimenti marini della Rada di Augusta

3.1.1.1. Descrizione del sito

L'area industriale di Augusta-Priolo è una delle più grandi aree petrolchimiche in Italia e in Europa, caratterizzata dalla presenza di numerosi stabilimenti industriali il cui impatto inquinante si riversa nella Rada di Augusta. La Rada (Figura 3.1.) ricade nella costa orientale della Sicilia, all'interno dell'omonima Baia, si sviluppa tra Capo Santa Croce e Punta Magnisi, per una lunghezza di circa 8 km e una distanza dalla linea di costa di circa 4 km, raggiungendo un'estensione superficiale di circa 23,5 km² e una profondità media di 14,9 m s.l.m. In passato, parte dell'insenatura naturale è stata separata dal mare aperto mediante la costruzione di una diga foranea, mirata a formare un ampio bacino portuale comunicante con il mare attraverso due strette imboccature (est e sud), in corrispondenza delle quali si registra una profondità massima di circa 30 m s.l.m. La Rada risulta suddivisa in tre zone principali:

- Porto Xifonio (Rada esterna), compreso fra Punta Izzo e Punta Carcarella;
- Porto Megarese (Rada interna), compreso fra la costa nord e ovest della Rada e le dighe nord, centrale e sud;
- Seno del Priolo, compreso tra la diga sud e la penisola di Magnisi.

Nella Rada di Augusta sono presenti, a partire dagli anni '50 del secolo scorso, diversi impianti chimici e petrolchimici (Erg, Esso, Maxcom Petroli, Sasol, Polimeri Europa, Air liquide, Dow), alcuni dei quali ormai dismessi (impianto cloro-soda a celle di mercurio), centrali elettriche (Enel), cementerie, basi militari, una base Nato, un porto commerciale, che hanno influito sulla qualità dell'ambiente marino. La chiusura della rada con dighe foranee, gli approfondimenti batimetrici dei fondali per consentire l'accesso a un maggior numero di navi, ha modificato ulteriormente lo stato ambientale dell'area (ISPRA, 2015). A causa del ridotto ricambio delle acque, dell'intensa urbanizzazione e delle numerose attività industriali presenti nel bacino, si è determinato un notevole stato di degrado all'interno dello stesso. Quindi, l'intera area della Rada di Augusta risulta fortemente antropizzata (Lumia et al., 2018).

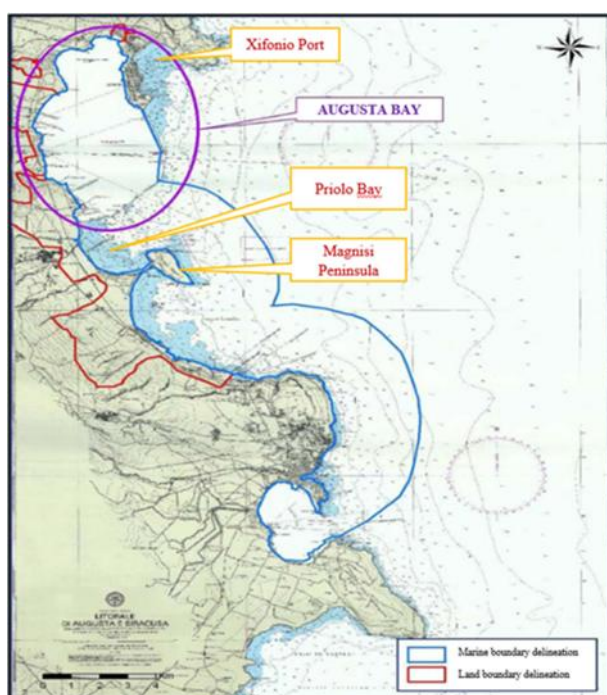


Figura 3.1. Localizzazione della Baia di Augusta (adattata da ISPRA, 2015)

L'area è stata inserita tra i Siti di Interesse Nazionale (L. 9 dicembre 1998, n. 426) e per essa è stato elaborato uno specifico "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale" (D.M. Ambiente del 18 settembre 2001 n. 468).

All'interno del SIN sono inclusi: un polo industriale costituito da grandi insediamenti produttivi, prevalentemente raffinerie, stabilimenti petrolchimici, centrali di produzione di energia elettrica e cementerie; l'area marina antistante, comprensiva delle aree portuali di Augusta e Siracusa; numerose discariche di rifiuti; lo stabilimento ex Eternit di Siracusa e le aree umide (Saline di Priolo e di Augusta); in Figura 3.2. è riportata l'ubicazione delle principali aziende. A seguito di caratterizzazioni ambientali, la rada è stata identificata come sito ad elevata criticità, a causa della presenza di sedimenti fortemente contaminati da idrocarburi pesanti ($C>12$), mercurio (Hg), esaclorobenzene (HCB), policlorobifenili (PCB), diossine e furani (PCDD/F), derivanti dalle attività pregresse e/o ancora in corso (ISPRA, 2010).



Figura 3.2. Ubicazione delle principali aziende presenti nel SIN (ISPRA 2015).

La caratterizzazione dei sedimenti nella Rada di Augusta è stata affrontata da un accurato lavoro prodotto dall'Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e

tecnologica Applicata al Mare nel biennio 2006-2008 (ICRAM, 2008; Lumia et al., 2018). La caratterizzazione ambientale ha seguito due fasi:

1. Fase I: caratterizzazione dei sedimenti marini appartenenti alle “aree prioritarie” e al biota;
2. Fase II: caratterizzazione dei sedimenti ricadenti all’interno delle aree rimanenti dette “di completamento Fase I”.

L’analisi ha permesso di individuare dei “limiti di intervento” sulla base degli aspetti ecologici ed eco-tossicologici, in linea con l’indirizzo generale definito dalla comunità Europea (Directive 2000/60/CE). Al fine di definire la qualità dei sedimenti e la successiva gestione, i risultati analitici sono stati valutati rispetto a valori di riferimento specifici per ogni elemento strategico:

- limiti di intervento: valori d’intervento ICRAM per le sostanze per le quali sono stati formulati;
- rischio ecologico sanitario: valore limite della colonna B della Tab. 1 dell’All. 5 al Titolo V alla Parte Quarta del D.Lgs 152/06 per tutti i parametri analizzati, ai fini della gestione dei sedimenti contaminati;
- smaltimento residuale: valore limite per la classificazione delle sostanze pericolose, in linea con l’Allegato D del D.Lgs 152/2006 Parte IV – Titolo I e II, come indicato dall’art. 1 comma 996 della Legge n. 296 del 27 dicembre 2006, ai fini della gestione dei sedimenti contaminati.

I risultati della caratterizzazione hanno evidenziato una forte contaminazione da mercurio (Hg) e idrocarburi pesanti (C>12), e secondariamente da esaclorobenzene (HCB), diossine e furani, piombo (Pb), policlorobifenili (PCB), rame (Cu), zinco (Zn). La maggiore contaminazione è stata identificata nelle aree definite “prioritarie” e riguardava principalmente il primo metro di spessore del sedimento (Sprovieri et al., 2014). Ai fini dello studio, l’ICRAM ha elaborato una distribuzione geografica delle concentrazioni riscontrate, evidenziando le zone di superamento di ogni valore di riferimento con diversi colori; in particolare:

- viola: aree in cui è stato riscontrato un superamento dei valori limite di classificazione per sostanze pericolose (contaminazione più elevata);
- rosso: aree in cui sono state rilevate concentrazioni maggiori dei valori limite del D.Lgs. 152/2006 (concentrazioni inferiori ai valori limite di classificazione di sostanze pericolose);

- giallo: aree in cui le concentrazioni individuate risultavano superiori ai valori di intervento ICRAM, in cui è attribuibile la presenza del rischio ecologico, ma inferiori ai limiti del D.Lgs. 152/06;
- verde: aree in cui le concentrazioni riscontrate sono risultate inferiori ai limiti di intervento ICRAM.

In Figura 3.3 sono riportate le mappe di contaminazione relative al mercurio e agli idrocarburi C>12 relativi ai primi 50 cm di sedimento (ICRAM 2008; Lumia et al., 2018).

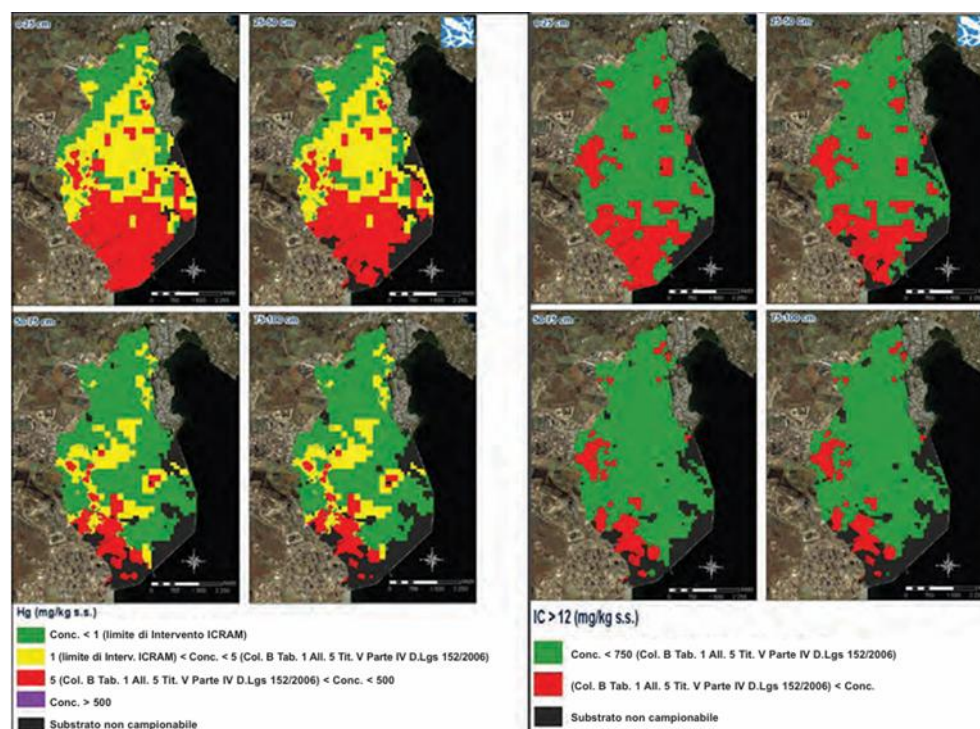


Figura 3.3. Mappe di contaminazione del mercurio e degli idrocarburi C>12 (ICRAM 2008; Lumia et al., 2018)

3.1.1.2. Articolazione della campagna sperimentale nel Periodo 1

I test sperimentali, relativi ai sedimenti di Augusta, sono stati eseguiti utilizzando diverse concentrazioni di tensioattivi; in particolare, sono state effettuati test di

lavaggio con acqua di rete che rappresentava il bianco di controllo (test A), il test B è stato condotto utilizzando esclusivamente Tween 80; il test C con solo SDBS; il test D ha previsto l'uso combinato di SDBS e Tween 80; il test E è stato eseguito con ramnolipidi; mentre il Test F ha esaminato l'uso sinergico di Tween 80 e ramnolipidi. Le prove condotte con tensioattivi misti (test D e F) hanno avuto l'obiettivo di valutare l'efficienza di rimozione dei TPH nel caso di uso combinato di tensioattivi anionici (SDBS e ramnolipidi) e non ionici (Tween 80). Inoltre, le concentrazioni testate sono state scelte in modo da risultare superiori alla CMC per tutti e tre i tensioattivi e mantenute costanti per ogni test, al fine di garantire un confronto omogeneo tra le diverse prove. In Tabella 3.1. sono riportati i diversi test effettuati e le corrispondenti concentrazioni di tensioattivi utilizzate per ciascuna condizione sperimentale. Ogni test è stato eseguito in duplicato per garantire una maggiore affidabilità dei risultati.

Tabella 3.1. Prove sperimentali effettuate nel Periodo 1a diverse concentrazioni di tensioattivi

Test		% in peso
A	H ₂ O	-
B	Tween80	0,2 / 0,4 / 0,6
C	SDBS	0,2 / 0,4 / 0,6
D	Tween80 - SDBS	0,2-0,2 / 0,2-0,4 / 0,4-0,2
E	Ramnolipidi	0,2 / 0,4 / 0,6
F	Tween80 - Ramnolipidi	0,2-0,2 / 0,2-0,4 / 0,4-0,2

3.1.2. Periodo 2: Sediment Washing sui sedimenti marini del porto di Genova

3.1.2.1. Descrizione del sito

Il porto di Genova (Figura 3.4) è situato sulla costa nord-occidentale dell'Italia, rappresenta una delle principali realtà portuali del Mar Mediterraneo, sia per quanto riguarda i traffici marittimi, europei e intercontinentali, sia come naturale sbocco a mare della zona più industrializzata del nord Italia. Il porto occupa una

superficie complessiva pari a circa 7 milioni di m² e si estende per 20 km lungo una fascia costiera protetta da dighe foranee (Salmeri e Piccione 2021). Il porto è costituito principalmente da tre sottobacini, il Bacino di Genova, il Terminal Petroliero di Multedo e il Terminal Container di Voltri (Figura 3.4).



Figura 3.4. Vista del porto di Genova (Ruggieri et al., 2011)

Il Bacino di Genova presenta una morfologia molto complessa: la parte interna, il Porto Vecchio, è la parte più antica del porto di Genova e comprende un terminal traghetti, un piccolo porto turistico e una zona ristrutturata, convertita in area espositiva (acquario, centro congressi e cinema). In quest'area sversano le acque reflue provenienti da un impianto di trattamento. Nell'avamporto, verso l'imboccatura orientale del porto, sono presenti alcuni cantieri navali, mentre sul lato occidentale una centrale elettrica scarica acqua calda nel bacino. Il Terminal Petroliero di Multedo è uno dei più grandi d'Italia e del Mediterraneo e movimentata petrolio greggio, prodotti raffinati, semilavorati e prodotti petrolchimici di base. La funzione del terminal è il trasferimento dei prodotti dalle navi ai depositi terrestri. Il Bacino di Voltri ospita un importante terminal container, con una superficie di 2,1 km² (Ruggieri et al., 2011). All'interno del porto sono presenti diverse attività commerciali, tra cui terminal per traghetti e container, bacini di carenaggio, la centrale elettrica a carbone di Genova, il terminal portuale per rinfuse, cantieri navali, un'acciaieria (Mazzei et al., 2006; Greco et al., 2017).

L'Autorità Portuale di Genova ha progettato ed attuato, nell'ambito del Piano Regolatore del Porto, diversi interventi tra cui attività di escavo e la realizzazione di due casse di colmata; i risultati della caratterizzazione, hanno evidenziato la presenza di numerosi contaminanti, pericolosi per l'ambiente acquatico, ed è stato

riscontrato un rischio potenziale connesso alla movimentazione della frazione sedimentaria più sottile e alla diffusione e dispersione dei contaminanti ad essa associata. La strategia e relativo piano di monitoraggio progettato e redatto da ICRAM nel 2007 è stata posta in atto con lo scopo di verificare eventuali effetti indesiderati sull'ambiente circostante determinati dalla movimentazione di sedimenti in cui erano presenti contaminanti sia organici che inorganici. Particolare attenzione è stata rivolta all'area del Porto Antico che, essendo caratterizzata da uno scarso ricambio idrico e dalla presenza di numerosi scarichi civili, potrebbe essere oggetto di un aumento dei fenomeni di eutrofizzazione, anossia e distrofia proprio a causa delle attività di movimentazione dei sedimenti (Salmeri e Piccione 2021).

3.1.2.2. Articolazione della campagna sperimentale nel Periodo 2

La campagna sperimentale del periodo 2, condotta sui sedimenti di Genova, è stata impostata in modo analogo alla precedente. I test di lavaggio sono stati eseguiti utilizzando diverse tipologie di tensioattivi, sia singolarmente che in miscela. In particolare, è stato eseguito un test con acqua di rete come bianco di controllo (test A), mentre i test con tensioattivi singoli hanno previsto l'impiego di SDBS (test B), di Tween 80 (test C) e di ramnolipidi (test D), alla concentrazione di 0,2% e 0,4%. Successivamente, come nel caso della prima campagna sperimentale, sono state investigate anche miscele di tensioattivi al fine di valutare possibili effetti sinergici tra specie anioniche e non ioniche. In particolare, sono state considerate combinazioni di Tween 80 e ramnolipidi (test E), di Tween 80 e SDBS (test F), a diverse concentrazioni (0,1-0,3%; 0,2-0,2%; 0,3-0,1%). Tutte le prove sono state eseguite in duplicato al fine di garantirne la riproducibilità, le condizioni operative sono state mantenute costanti, con un tempo di contatto pari a 24 h e un rapporto solido: liquido di 1:4, 10 g di sedimenti in 40 ml di soluzione. In Tabella 3.2. sono riportati i test effettuati e le corrispondenti concentrazioni di tensioattivi utilizzate.

Tabella 3.2. Prove sperimentali effettuate nel Periodo 2 a diverse concentrazioni di tensioattivi

Test		% in peso
A	H ₂ O	-
B	SDBS	0,2 / 0,4
C	Tween80	0,2 / 0,4
D	Ramnofilipi	0,2 / 0,4
E	Tween80 - Ramnofilipi	0,1- 0,3 / 0,2 – 0,2 / 0,3 – 0,1
F	Tween80 - SDBS	0,1- 0,3 / 0,2 – 0,2 / 0,3 – 0,1

3.2. Pretrattamento dei sedimenti

I sedimenti di Augusta e Genova, utilizzati rispettivamente nel Periodo 1 e nel Periodo 2, sono stati contaminati artificialmente con una quantità nota di gasolio al fine di raggiungere una concentrazione iniziale di TPH che simulasse un livello di contaminazione dell'ordine delle decine di migliaia di mg/kg_{SS} nel Periodo 1 e dell'ordine di alcune migliaia di mg/kg_{SS} nel Periodo 2. Nello specifico, sono state condotte due campagne di contaminazione in ciascuna delle quali è stato aggiunto gasolio commerciale (densità $\approx 0,83$ kg/l) al sedimento grezzo. Nella prima, condotta sui sedimenti di Augusta, è stato aggiunto gasolio con un rapporto di 1:10 (volume / massa), corrispondente a 100 mL di gasolio per 1000 mg di sedimento. Nella seconda campagna, invece, condotta sui sedimenti di Genova, l'aggiunta di gasolio è avvenuta con un rapporto di 1:100 (volume / massa), pari a 10 mL per 1000 mg di sedimento. Il sedimento contaminato è stato sottoposto a miscelazione manuale giornaliera per 15 giorni, al fine di migliorare l'omogeneizzazione del contaminante e promuovere la volatilizzazione delle frazioni di TPH più volatili. Successivamente, la fase di essiccazione è stata completata posizionando il campione in stufa a 40°C per 72 ore, garantendo un sedimento uniformemente contaminato per i successivi test. Le successive fasi di pretrattamento si sono concentrate sulla frantumazione e setacciatura del sedimento essiccato, con l'obiettivo di isolare la frazione fine. Questa scelta è stata motivata dal fatto che la concentrazione di idrocarburi adsorbiti sulla matrice solida è solitamente strettamente correlata alla superficie specifica, che aumenta al diminuire della granulometria (Rajabi et al., 2018). Nello specifico, il campione essiccato è stato prima frantumato utilizzando un mortaio e pestello per ridurre la granulometria e poi sottoposto a setacciatura. Il processo di setacciatura

è stato eseguito utilizzando un sistema di setacciatura a due stadi con maglie di 2 mm e 63 μ m (Figura 3.5).

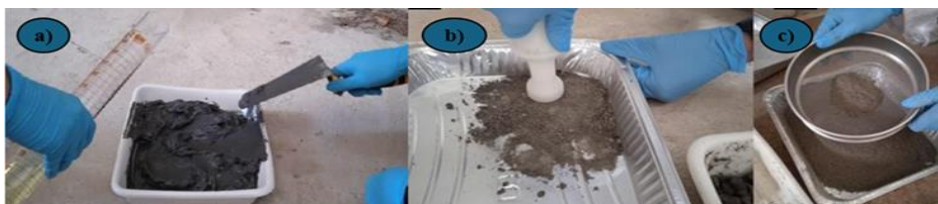


Figura 3.5. Pretrattamento dei campioni: a) fase di contaminazione; b) fase di frantumazione; c) fase di setacciatura

I sedimenti di Augusta e Genova presentavano rispettivamente un pH pari a 9 e 8,3, un valore di Carbonio Organico Totale (TOC) di 2,2 g/kg e 1,3 g/kg e un residuo a 105°C del 53,5% e 41,5%. Nelle Tabella 3.3 e 3.4 sono riportate rispettivamente le caratterizzazioni relative ai sedimenti di Augusta e di Genova.

Tabella 3.3. Caratteristiche principali dei sedimenti di Augusta prima della contaminazione

Analisi	Unità	Valore	Metodo
Residuo a 105°C	%	53.5	CNR IRSA 2 Q 64 Vol 2 1984/ Notiziario IRSA 2 2008
pH	-	9	DM 13/09/1999 SO n. 248 21/10/1999 Met III.1
EC	mS/cm	2.6	ISO 11265
TOC	g/kg	2.2	UNI EN 15936:2022 Met B
TC	g/kg	4	EN 1484:1997
IC	g/kg	1.8	EN 1484:1997

OC	mg/L	11.9	EN 1484:1997
Mercurio	mg/kg _{ss}	16	DM 13/09/1999 SO n. 248 21/10/1999 Met III.1; UNI. EN 16170:2016
Idrocarburi C<12	mg/kg _{ss}	<0.3	EPA 5021A 2014 + EPA 8015C 2007
Idrocarburi C>12	mg/kg _{ss}	130	UNI EN ISO 16703:2011

Tabella 3.4. Caratteristiche principali dei sedimenti di Genova prima della contaminazione

Analisi	Unità	Valore	Metodo
Residuo a 105°C	%	41.5	CNR IRSA 2 Q 64 Vol 2 1984/ Notiziario IRSA 2 2008
pH	-	8.3	DM 13/09/1999 SO n. 248 21/10/1999 Met III.1
EC	mS/cm	3.28	ISO 11265
TOC	g/kg	1.3	UNI EN 15936:2022 Met B
TC	mg/L	22	EN 1484:1997
IC	mg/L	15.43	EN 1484:1997
OC	mg/L	6.57	EN 1484:1997

Mercurio	mg/kg _{ss}	0.53	DM 13/09/1999 SO n. 248 21/10/1999 Met III.1; UNI. EN 16170:2016
----------	---------------------	------	--

Dopo la contaminazione artificiale, è stata caratterizzata la frazione di sedimento < 63 µm; la concentrazione di TPH era rispettivamente di circa 60.000 mg/kg_{ss}, e 4.000 mg/kg_{ss}.

3.3. Caratteristiche dei tensioattivi utilizzati

I tensioattivi utilizzati (SDBS, Tween 80 e ramnolipidi prodotti da *P. aeruginosa*) sono stati acquistati da Sigma Aldrich. Le soluzioni tensioattive sono state preparate utilizzando acqua distillata. I tensioattivi sopra indicati sono stati selezionati per la diversa composizione chimica (non ionica, anionica e naturale). Inoltre, questi tensioattivi hanno un comportamento ambientale diverso. Infatti, l'SDBS è potenzialmente tossico e persistente; il Tween 80 è considerato più ecologico, grazie alla sua maggiore biodegradabilità (Zhang et al., 2024); Nonostante ciò, tra i tre tensioattivi utilizzati, i ramnolipidi sono i più ecocompatibili perché non si accumulano nell'ambiente, non sono tossici e sono prodotti naturalmente da batteri, il che li rende una scelta sostenibile rispetto ai tensioattivi sintetici (Ambaye et al., 2021). I diversi tensioattivi utilizzati hanno CMC diverse: l'SDBS ha una CMC di 212,57 mg/l, il Tween 80 di 13,1 mg/l, invece, i ramnolipidi da *P. aeruginosa* presentano una CMC di 31 mg/l (Lai et al., 2009; Di Trapani et al., 2023) (Tabella 3.5).

Tabella 3.5. Caratteristiche principali dell'SDBS, del Tween 80 e dei ramnolipidi

Nomenclatura	Abbreviazione	Natura ionica	CMC [mg/l]
Sodium Dodecyl Benzene-Sulfonate	SDBS	Anionico	212.57
Polyoxyethylen e (20) sorbitan monooleate	Tween80	Non-ionico	13.10
Rhamnolipids produced by Pseudomonas aeruginosa	Ramnolipidi	Anionico	31.00

3.4. Set up dell'apparato sperimentale

Per tutti i test è stato utilizzato un agitatore orbitale al fine di favorire il contatto tra matrice solida e soluzione di lavaggio. Nello specifico, i campioni costituiti da 10 g di sedimento e 40 ml di soluzione, in rapporto 1:4, sono stati posti in bottiglie in vetro Pyrex e, con l'ausilio dell'agitatore orbitale, sono stati agitati per 24 ore ad una velocità di 100 rpm (Figura 3.6).



Figura 3.6. Set up sperimentale per le prove di lavaggio

Al termine dei test, i campioni sono stati lasciati sedimentare per 2 ore (Figura 3.7) per garantire la separazione della componente solida da quella liquida.

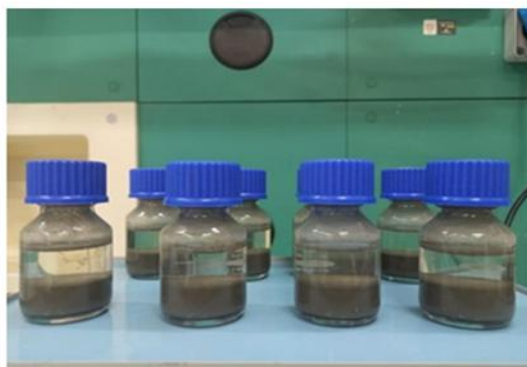


Figura 3.7. Campioni dopo la fase di sedimentazione

Dopo la fase di sedimentazione, il surnatante è stato trasferito in un becher e successivamente smaltito in modo appropriato, mentre la frazione solida è stata raccolta in vaschette di plastica e lasciata essiccare all'aria a temperatura ambiente, sino alla riduzione del volume a causa della perdita d'acqua (Figura 3.8).



Figura 3.8. Campioni dopo i test di sediment washing, prima a) e dopo l'essiccazione b)

I tre tensioattivi sono stati impiegati nella soluzione di lavaggio a concentrazioni variabili (Tabelle 3.1 e 3.2). Sulla base di studi precedenti (Mirzaee e Sartaj, 2022; Di Trapani et al., 2023), si è scelto di operare in termini di concentrazioni espresse in peso. La soluzione di lavaggio, per le diverse prove, è stata preparata aggiungendo il tensioattivo alle diverse concentrazioni previste. Per ogni concentrazione, il tensioattivo è stato pesato con una bilancia di precisione,

trasferito in un becher contenente acqua distillata e successivamente sottoposto ad agitazione magnetica per alcuni minuti (Figura 3.9), in modo da garantire la completa dissoluzione del tensioattivo. Una volta ottenute le soluzioni omogenee, è stato infine misurato il pH di ciascuna di esse (Figura 3.10).



Figura 3.9. Preparazione della soluzione di lavaggio



Figura 3.10. Misura del pH mediante sonda

3.5. Metodi analitici

3.5.1. Determinazione dell'umidità

La determinazione del contenuto di umidità è stata condotta preliminarmente, in quanto propedeutica al calcolo della concentrazione dei TPH. È stata seguita la procedura riportata nella Gazzetta Ufficiale n. 248 del 21/10/1999, “Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo”. A tal fine, sono stati pesati 10 g di campione di sedimento trattato, posto in una capsula in ceramica; successivamente, la capsula è stata inserita in stufa preriscaldata a 105°C per 24 ore. Dopo raffreddamento in essiccatore, la capsula è stata nuovamente pesata (Figura 3.11). Il contenuto di umidità del campione è stato calcolato come differenza tra la massa iniziale e la massa finale del campione in esame dopo l'essiccamento a 105°C, le prove sono state eseguite in duplicato.

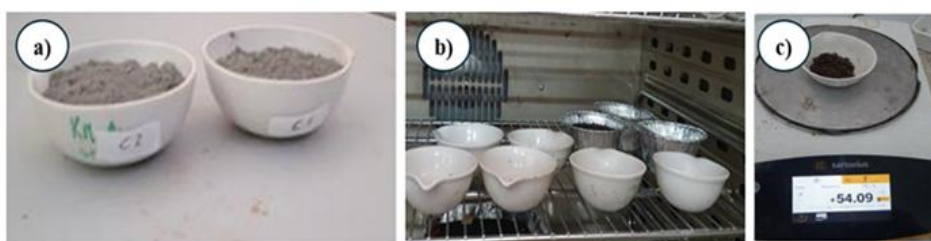


Figura 3.11. Determinazione dell'umidità: a) capsula con campione; b) campione posto in stufa; c) pesatura del campione dopo 24 ore in stufa a 105°C

3.5.2. Estrazione e purificazione dei TPH dai campioni solidi

La determinazione della concentrazione dei TPH contenuti in fase solida è stata eseguita secondo la procedura descritta da ISPRA e ARPA-APPA, come riportato nel documento “Procedura per l'analisi degli idrocarburi > C12 in suoli contaminati – Manuali e Linee Guida 75/11”. Per la fase di estrazione, sono stati utilizzati 10 g di sedimento essiccato, aggiunti all'interno di una bottiglia in vetro Pyrex (Figura 3.12a). Al campione sono stati aggiunti 20 mL di acetone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) (in rapporto 1:2) e 10 mL di soluzione RTW (Retention Time Window) (in rapporto 1:1); il primo è un solvente polare miscibile con l'acqua in

grado di favorire il desorbimento degli idrocarburi dalla matrice solida, l'RTW è una soluzione di riferimento preparata in n-eptano (C7) e contenente n-decano (C10) e n-tetracontano (C40), è utilizzata per la definizione della finestra dei tempi di ritenzione cromatografici. In particolare, essa consente di delimitare l'intervallo di eluizione degli idrocarburi analizzati, garantendo una corretta identificazione e quantificazione della frazione TPH > C12. In seguito, la bottiglia è stata immersa, per 30 minuti, all'interno del bagno ad ultrasuoni VWR, al fine di favorire la separazione della fase organica dalla matrice solida (Figura 3.12b), consentendone quindi l'estrazione dai sedimenti. L'azione degli ultrasuoni induce fenomeni di cavitazione, che migliorano l'efficienza dell'estrazione aumentando il contatto tra solvente e particelle solide e facilitando il rilascio degli idrocarburi adsorbiti. Al termine della sonicazione, il campione è stato trasferito all'interno di provette coniche da 50 mL (Falcon) e sottoposto a centrifugazione, per 10 minuti a 20°C e 400 rpm, per favorire la separazione solido-liquido. La fase di centrifugazione permette di ottenere due fasi: una fase liquida, il surnatante, contenente la frazione organica e una fase solida (Figura 3.12c).

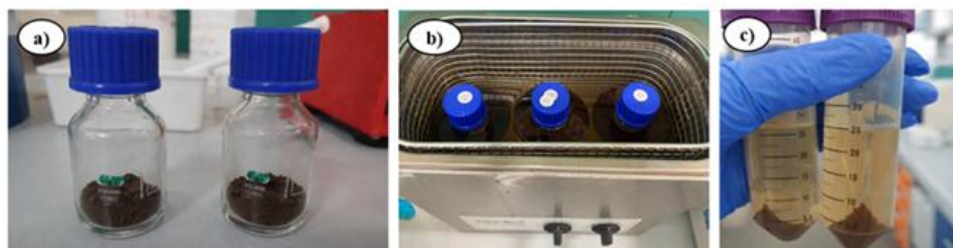


Figura 3.12. a) campione nelle bottiglie in vetro Pyrex; b) campione sottoposto a bagno ad ultrasuoni; c) separazione tra fase organica e solida.

Il surnatante è stato, quindi, trasferito all'interno di un imbuto separatore da 500 mL, al quale sono stati aggiunti 100 mL di acqua distillata, con lo scopo di allontanare l'acetone dalla frazione organica (Figura 3.13a). Il sistema è stato agitato manualmente per 5 minuti e successivamente è stato lasciato a sedimentare per circa 2 ore. Al termine della sedimentazione, è stata osservata una netta separazione tra la fase acquosa contenente acqua e acetone, depositata nella parte inferiore dell'imbuto, e la frazione organica, che occupava la parte superiore. L'operazione ha consentito l'allontanamento dell'acetone, lasciando all'interno del pallone esclusivamente la frazione organica contenente gli

idrocarburi. La procedura è stata ripetuta una seconda volta, agitando manualmente la frazione residua con ulteriori 100 mL di acqua distillata per 5 minuti e lasciando la soluzione a sedimentare per circa 24 ore, al fine di garantire una separazione completa e stabile tra le due fasi (Figura 4.13b). Dopo tale intervallo temporale, è stata nuovamente allontanata la soluzione acqua acetone, mentre la fase organica residua è stata versata all'interno di un cilindro graduato (Figura 4.13c). Il volume estratto è stato misurato con precisione e sottoposto alla fase successiva di purificazione, propedeutica all'analisi gascromatografica per la determinazione quantitativa dei TPH.

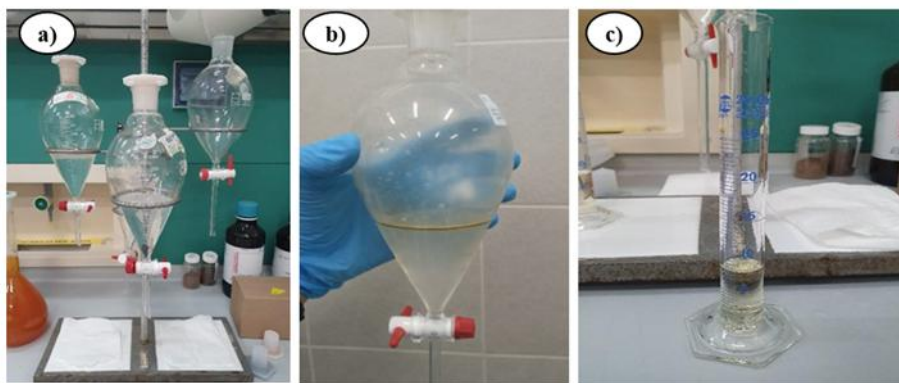


Figura 3.13. a) campioni nell'imbuto separatore; b) separazione liquido-liquido; c) volume misurato della fase organica.

Al termine dell'estrazione della fase organica, il campione è stato sottoposto a purificazione mediante tecnica *Soil Phase Extraction* (SPE). L'estrazione per adsorbimento è un processo di natura fisica basato sull'interazione tra una fase liquida e una fase solida caratterizzata da una maggiore affinità per gli analiti da isolare rispetto al solvente in cui lo stesso composto è stato disciolto. Durante il passaggio del campione attraverso il materiale adsorbente, i composti target vengono selettivamente trattenuti sulla superficie della fase solida, mentre gli altri composti presenti nel campione eluiscono senza interagire. Tale meccanismo consente un'efficace purificazione e la concentrazione delle sostanze isolate dal materiale adsorbente. La fase di purificazione è stata condotta mediante cartucce SPE appositamente preparate, costituite da contenitori cilindrici in polipropilene muniti di setti porosi atti al contenimento del materiale adsorbente (Figura 3.14 b). Le cartucce sono state preparate con 1,5 g di Florisil (MgO_3Si) nella porzione

inferiore e 1,5 g di solfato di sodio anidro (Na_2SO_4) nella parte superiore, entrambi pesati mediante l'utilizzo di una bilancia tecnica.

Il Florisil (Figura 3.14a), silicato di magnesio ad elevata area superficiale e marcate proprietà polari, è impiegato come materiale adsorbente primario per la sua capacità di trattenere selettivamente composti interferenti di natura polare, quali lipidi, pigmenti e altre componenti della matrice, consentendo il passaggio degli analiti di interesse e migliorando l'efficienza del processo di purificazione. Invece, il solfato di sodio anidro (Figura 3.14a) è stato utilizzato come agente disidratante, al fine di rimuovere eventuali tracce di umidità residua presenti nella fase organica. La sua collocazione nella porzione superiore della cartuccia permette un'efficace essiccazione del campione prima del contatto con il materiale adsorbente sottostante.

Il campione è stato quindi fatto filtrare attraverso la cartuccia SPE, consentendo ai diversi composti in esso presenti di interagire con la superficie del materiale adsorbente e di essere selettivamente trattenuti. L'applicazione della tecnica SPE è stata effettuata mediante un'unità di filtrazione a vuoto Visiprep (Figura 3.14c). La prima fase di purificazione prevede il posizionamento della cartuccia nel Visiprep e di una vial vuota posizionata nel comparto sottostante, all'interno della quale vengono iniettati 5 ml di n-esano ($n\text{-C}_6$). Successivamente, la vial è stata sostituita con una pulita e nella cartuccia è stata inserita la fase organica ottenuta dall'estrazione del campione. Conclusa la fase di filtrazione, la frazione purificata è stata posta all'interno di una vial per la successiva analisi su GC-FID.

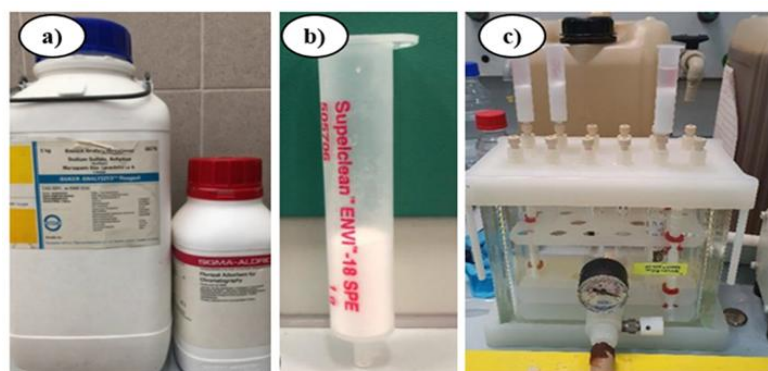


Figura 3.14. a) Florisil e solfato di sodio anidro; b) cartuccia SPE; c) Purificazione con VISIPREP

Dopo la fase di estrazione e purificazione dei campioni, la determinazione della concentrazione di TPH è stata effettuata mediante GC-FID (*Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*), modello Agilent 8890 GC System in dotazione al Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Palermo. In Figura 3.15 è riportata la schematizzazione dell'apparato sperimentale costituito dai seguenti elementi:

- una sorgente di gas di trasporto (1): regolata e purificata, responsabile del convogliamento del campione all'interno del sistema cromatografico;
- un iniettore (2): funge anche da vaporizzatore per campioni in fase liquida, consente l'introduzione controllata dell'aliquota di campione nella colonna;
- una colonna (3): posta all'interno del forno, in cui avviene la separazione dei componenti in funzione del tempo di ritenzione;
- un rilevatore (4): fornisce una risposta proporzionale alla concentrazione degli analiti eluiti dalla colonna mediante la conversione del segnale chimico in segnale elettrico;
- un sistema di acquisizione, elaborazione ed interpretazione dei dati (5).

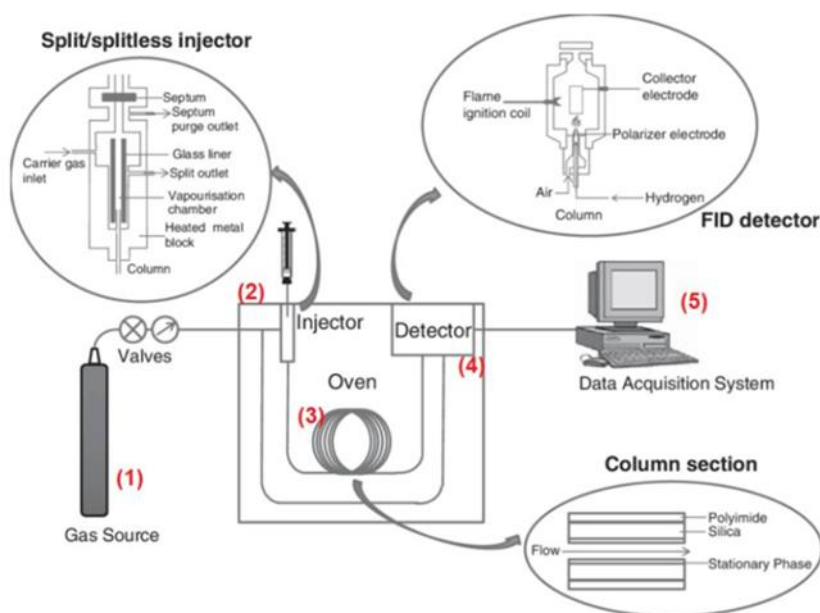


Figura 3.15. Schematizzazione di un sistema GC-FID (Soria et al., 2014)

Il campione viene introdotto nel sistema attraverso un flusso di gas inerte e, a seguito del processo di separazione, i singoli componenti fuoriescono trasportati dalla fase mobile, detta carrier, verso un rivelatore in grado di registrarne il passaggio. I gas di trasporto maggiormente impiegati in questa tipologia di analisi strumentale sono caratterizzati da inerzia chimica, bassa viscosità ed elevato grado di purezza (99,9%) quali l'azoto, l'elio o l'argon e in alcune occasioni viene utilizzato l'idrogeno (H_2), tuttavia, il suo impiego risulta meno frequente e richiede maggiori misure di sicurezza, sia per il pericolo di esplosioni ma anche per la maggiore influenza esercitata sulla separazione cromatografica. L'iniezione del campione all'interno del gascromatografo avviene mediante una microsiringa di capacità tra 1 e 10 μL , tramite iniettore esterno, che consente una rapida vaporizzazione e quindi la successiva immissione dei campioni nella colonna. Per quanto concerne i rivelatori, ne esistono diverse tipologie, in funzione del principio fisico utilizzato per rilevare l'uscita delle sostanze dalla colonna. Nel caso in esame, è stato utilizzato un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID, Flame Ionization Detector) in cui i campioni vengono pirolizzati su una fiamma di idrogeno con formazione di ioni allo stato gassoso. Il gas di trasporto viene convogliato verso un ugello al quale affluiscono anche idrogeno ed aria, necessari per alimentare una piccola fiamma. Quando un componente della miscela raggiunge la fiamma, subisce una ionizzazione con conseguente aumento dell'intensità di corrente, producendo un segnale proporzionale alla concentrazione. Ciascun composto in uscita dalla colonna genera pertanto un segnale distinto, che verrà registrato sotto forma di picco. La successione dei vari picchi, associati alle varie sostanze in uscita dalla colonna costituisce il cromatogramma, ovvero un istogramma in cui l'asse delle ordinate riporta la risposta del rivelatore, mentre l'asse delle ascisse rappresenta i tempi di ritenzione dei vari componenti.

Dalle analisi effettuate mediante GC-FID si ottengono due parametri fondamentali per l'identificazione e la quantificazione di un composto incognito:

1. il tempo di ritenzione: intervallo di tempo compreso tra l'iniezione del campione e la registrazione del picco corrispondente al passaggio completo del composto attraverso la colonna cromatografica. Il tempo di ritenzione dipende dalla natura della sostanza, dalla colonna e dalle condizioni operative ed è fondamentale per le analisi qualitative. Ogni picco del cromatogramma corrisponde ad una componente del campione iniettato, ed è contraddistinto da uno specifico valore del tempo di

ritenzione. In condizioni analitiche costanti e utilizzando il medesimo sistema gascromatografico, il tempo di ritenzione risulta riproducibile e rappresenta pertanto un parametro chiave per l'identificazione delle singole molecole presenti nella miscela.

2. area del picco: superficie delimitata dal contorno del picco e la linea di base, dipende dalla quantità di sostanza in uscita e dalle caratteristiche del rilevatore. È un parametro essenziale per le analisi quantitative, poiché le aree dei picchi permettono di calcolare la concentrazione di ciascun composto nella miscela di partenza.

3.5.3. Misura dei TPH in fase solida

Al termine dell'analisi gascromatografica, lo strumento restituisce il cromatogramma del campione, dal quale vengono determinate le aree sottese (A_s) comprese tra la fine del picco dell'n-decano (C10) e l'inizio del picco dell'n-tetracontano (C40). Tale valore, insieme all'intercetta sull'asse delle ordinate (b), espressa nelle unità arbitrarie dello strumento, e alla pendenza della retta di taratura (a), espressa in mg/L, permette di ricavare la concentrazione di idrocarburi nell'estratto (I_s). La concentrazione viene stimata mediante l'applicazione della funzione di taratura riportata nell'equazione (3.1).

$$\rho_s = \frac{A_s - b}{a} \quad (3.1)$$

con:

- A_s : area sottesa dalla curva;
- b : intercetta media relativa a 16 curve di calibrazione;
- a : pendenza media relativa a 16 curve di calibrazione.

ricavata la concentrazione di idrocarburi dall'estratto, è stato possibile risalire alla concentrazione espressa in mg/kg_{ss}:

$$W_h = \frac{100\rho V_h f}{mw_s} \quad (3.2)$$

con:

- W_h : frazione in massa di idrocarburi nel campione [mg/kg_{ss}];

- ρ : concentrazione di idrocarburi nell'estratto calcolata attraverso la funzione di taratura [mg/l];
- V_h : volume estraente [mL];
- f : fattore di diluizione;
- m : massa di campione prelevata per le analisi [g];
- w_s : contenuto di sostanza secca del campione di suolo [%].

Al termine di ciascuna prova, quindi, note le concentrazioni iniziali $C_{i,c10-40}$ e finali $C_{f,c10-40}$ di TPH è stata determinata l'efficienza di rimozione [%] degli idrocarburi tramite l'espressione (3.3):

$$\eta = \frac{C_{i,c10-40} - C_{f,c10-40}}{C_{i,c10-40}} * 100 \quad (3.3)$$

3.5.4. Test di fitotossicità mediante indice di germinazione

La valutazione della tossicità dei suoli può essere effettuata mediante saggi condotti sia sulla matrice solida sia sull'elutriato. I test di tossicità condotti direttamente sulla matrice solida consentono, rispetto a quelli basati sull'elutriato, di valutare le interazioni tra il suolo e i contaminanti, le quali influenzano la biodisponibilità delle sostanze tossiche. Inoltre, i test condotti sulla matrice solida risultano più rappresentative delle condizioni ambientali reali, in quanto utilizzano la matrice nella sua interezza (APAT, 2004). Un saggio ecotossicologico è una prova, generalmente condotta in laboratorio, che impiega un sistema biologico al fine di valutare, in un determinato intervallo di tempo, gli effetti tossici indotti dall'esposizione a una sostanza contaminante o a una matrice ambientale. Per effetti tossici si intendono alterazioni o compromissioni di una o più funzioni biologiche dell'organismo test, quali, ad esempio, crescita, sopravvivenza o comportamento.

I saggi ecotossicologici trovano applicazione sia nella valutazione della qualità dei suoli sottoposti a rischi di contaminazione, sia nella stima dell'efficacia degli interventi di bonifica nel tempo. Il tipo di risposta misurata nell'ambito di un saggio tossicologico è generalmente definito come "endpoint". In condizioni di

crescita su un suolo contaminato, le piante possono accumulare sostanze tossiche diventando una potenziale minaccia per la salute animale e umana. Gli endpoint normalmente osservati in tali test comprendono la germinazione e l'allungamento radicale.

Di conseguenza, sono stati effettuati test di fitotossicità, al fine di valutare gli effetti residuali dei contaminanti, anche in relazione alle differenti prestazioni di rimozione degli idrocarburi, sui campioni di sedimenti trattati. Il metodo utilizzato è stato il 1651-2003 UNICHIM, “*Determinazione dell’inibizione della germinazione e allungamento radicale con *Lepidium sativum* L.*”. Gli autori sono consapevoli che l'elevato livello di salinità potrebbe influenzare i risultati in termini di germinazione dei semi; tuttavia, hanno deciso di seguire le indicazioni previste dalla procedura APAT (2004). In attività future, tale aspetto verrà preso in debita considerazione, valutando l'utilizzo di semi di piante alofile, ai fini della determinazione dell'indice di germinazione su matrici caratterizzate da valori di salinità medio-alti.

Il saggio con i semi di *Lepidium sativum*, dalla durata di 72 ore, consente di rilevare simultaneamente gli effetti sulla germinazione e sull'allungamento radicale, espressi mediante l'indice di germinazione percentuale (IG%). Il metodo è stato sviluppato per la valutazione della tossicità di campioni liquidi e solidi, quali sedimenti, suoli e fanghi, ed è caratterizzato da un'elevata sensibilità nei confronti di un'ampia gamma di contaminanti organici e inorganici. Inoltre, è un metodo economico poiché gli organismi del saggio sono facilmente disponibili, non richiede una strumentazione dedicata e viene effettuato in poco tempo. Per la determinazione dell'inibizione della germinazione e dell'allungamento radicale in seguito ai diversi trattamenti applicati, è stata impiegata la specie *Lepidium Sativum* (Crescione Comune), il cui apparato radicale, mostrato in Figura 3.16, comprende radice, ipocotile ed epicotile.

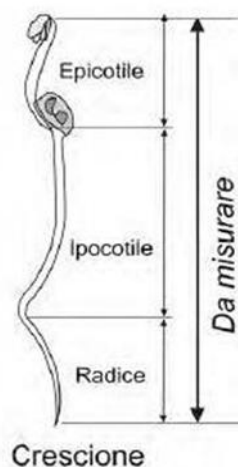


Figura 3.16. Apparato radicale del *Lepidium Sativum* (Crescione Comune)

Per ogni campione da sottoporre alla prova è stato predisposto un controllo negativo costituito da una matrice priva di sostanze potenzialmente in grado di inibire la germinazione e l'allungamento radicale; inoltre, è stato anche predisposto un controllo positivo, composto da campioni di sedimento contaminato non sottoposti a trattamenti di bonifica. Per ciascuna prova sono state inoltre preparate tre diluizioni del campione con terreno non contaminato, pari rispettivamente al 25%, 50% e 100%. Le prove sono state condotte usando capsule Petri in policarbonato dal diametro di 100 mm, ciascuna contenente 10 g di massa secca e 5 mL di acqua distillata. Sulla superficie della miscela è stato posizionato un filtro di carta Whatman del diametro di 90 mm, sul quale sono stati distribuiti in modo casuale 10 semi di *Lepidium sativum* (Figura 3.17).

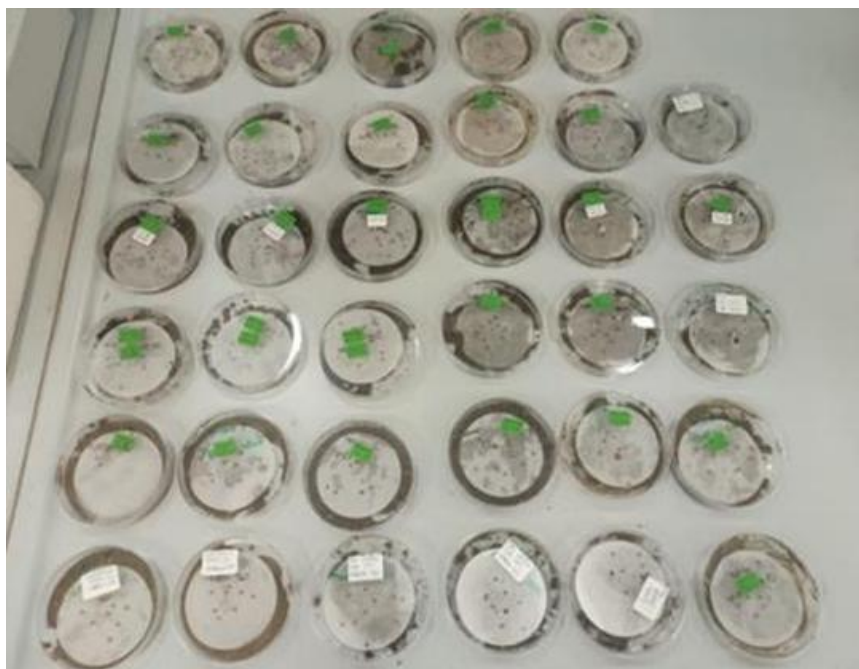


Figura 3.17. Capsule Petri con le diverse diluizioni

Successivamente, le capsule sono state impilate e racchiuse all'interno di sacchetti in polietilene (Figura 3.18a), al fine di prevenire possibili contaminazioni incrociate da inquinanti volatili, eventualmente presenti nei campioni, e per limitare l'evaporazione. Le capsule sono state sottoposte ad incubazione per 72 ore a una temperatura controllata di 25°C. Al termine delle 72 ore, per ciascuna replica è stato determinato il numero di semi germinati, definiti come quelli che presentavano un apparato radicale visibile di lunghezza pari ad almeno 1 mm, e le rispettive lunghezze mediante l'ausilio di un calibro (Figura 3.18b).



Figura 3.18. a) Capsule Petri impilate nei sacchetti in polietilene; b) calibro digitale

La determinazione della lunghezza dell'apparato radicale e del numero di semi germinati consente di calcolare l'indice di germinazione percentuale (IG%). Tale parametro permette di valutare se il campione sottoposto alla prova presenta una biostimolazione ($IG\%_{\text{campione}} > IG\%_{\text{controllo}}$) o un'inibizione ($IG\%_{\text{campione}} < IG\%_{\text{controllo}}$).

L'indice di germinazione percentuale (IG%) è stato calcolato attraverso l'espressione (3.4):

$$IG\% = \frac{IG_{di}}{\overline{IG}_{ci}} \times 100 \quad (3.4)$$

dove:

- IG_{di} è l'indice di germinazione dell'*i*-esima replica del campione;
- $\overline{IG}_{ci}$ è l'indice di germinazione medio del controllo negativo.

L'indice di germinazione medio del controllo negativo ($\overline{IG}_c$) è stato calcolato come la media aritmetica degli indici di germinazione delle capsule predisposte per il controllo negativo (3.5):

$$\overline{IG_c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n IG_{ci} \quad (3.5)$$

dove:

- n è il numero di capsule predisposte per il controllo negativo;
- IG_{ci} è l'indice di germinazione dell' i -esima capsula del controllo negativo.

L'indice di germinazione della singola capsula (IG_{ci}) è stato calcolato mediante l'equazione (3.6):

$$IG_{ci} = N_{ci} \times \overline{L_{ci}} \quad (3.6)$$

dove:

- N_{ci} è il numero di semi germinati nella i -esima capsula del controllo negativo e nelle diverse diluizioni;
- $\overline{L_{ci}}$ è la lunghezza media dell'allungamento radicale dei semi germinati nella i -esima capsula.

La lunghezza media dell'apparato radicale ($\overline{L_{ci}}$) è stata calcolata come:

$$\overline{L_{ci}} = \frac{1}{N_{ci}} \sum_{i=1}^n L_i \quad (3.7)$$

in cui:

- L_i è l'allungamento radicale dell' i -esimo seme germinato nelle capsule;
- N_{ci} è il numero totale di semi germinati nella i -esima capsula considerata.

3.6. Risultati e discussione

3.6.1. Analisi dei risultati del Periodo 1

Le analisi eseguiti sui campioni di surnatante hanno permesso di valutare l'efficacia del trattamento del sediment washing sui sedimenti trattati. Nei paragrafi successivi sono riportati i risultati ottenuti durante il Periodo 1.

3.6.1.1. Efficienza di rimozione con acqua e tensioattivi usati singolarmente

In Figura 3.19. sono riportati i rendimenti di estrazione dei TPH ottenuti utilizzando acqua (test A) e i tensioattivi usati singolarmente (test B, C ed E) testati a diverse concentrazioni in peso nella soluzione di lavaggio. I risultati evidenziano che l'impiego dei tensioattivi ha determinato un incremento significativo dei rendimenti di rimozione rispetto all'utilizzo della sola acqua, che ha mostrato un'efficienza di rimozione pari al 15%. Tale risultato è coerente con quanto riportato in precedenti studi condotti su suoli contaminati da TPH, nei quali il lavaggio con sola acqua ha consentito la mobilizzazione e la successiva rimozione di una frazione non trascurabile di idrocarburi (Lai et al., 2009; Di Trapani et al., 2023).

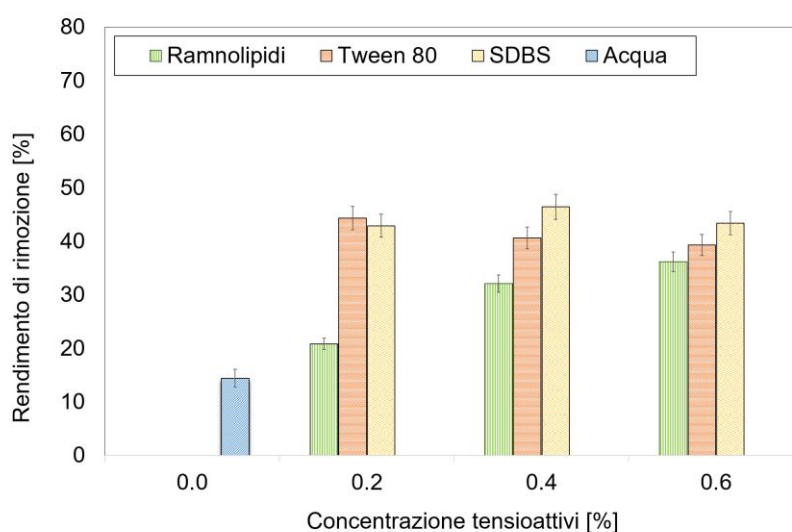


Figura 2.19. Valori medi dell'efficienza di rimozione dei TPH utilizzando acqua e i tensioattivi usati singolarmente alle concentrazioni di 0,2%, 0,4%, 0,6% (Russo Tiesi et al., 2025)

Con riferimento all'uso dei tensioattivi, l'efficienza più bassa è stata osservata nel caso dei ramnolipidi, ad una concentrazione pari allo 0,2% il tasso di rimozione dei TPH è stato di circa il 21%. Alle medesime condizioni operative (0,2%), Tween 80 e SDBS hanno mostrato un incremento delle prestazioni,

raggiungendo rendimenti di rimozione rispettivamente del 44% e 42%. I risultati riportati in Figura 3.19 confermano il ruolo strategico dei tensioattivi nei processi di soil washing, in quanto in grado di aumentare significativamente la solubilità dei TPH e l'efficienza del trattamento di bonifica (Qiu et al., 2019). La mobilizzazione degli inquinanti avviene principalmente attraverso meccanismi di solubilizzazione micellare e interazioni chimico-fisiche tra tensioattivi e contaminanti (Mao et al., 2015). Il miglioramento della resa di estrazione dei TPH ottenuto utilizzando Tween 80, rispetto ai test di lavaggio effettuati con acqua, può essere attribuito alla capacità del Tween 80 di solubilizzare e disperdere gli idrocarburi grazie alla sua struttura anfifilica, costituita da una porzione idrofila poliossietilenica e da una catena idrofoba derivata dall'acido oleico. Tale configurazione molecolare consente l'orientamento preferenziale e la formazione di micelle al di sopra della concentrazione micellare critica (CMC), con le code apolari rivolte verso l'interno e le teste polari verso la fase acquosa. Questo meccanismo consente un'interazione efficace con le molecole di idrocarburi idrofobici (Kopanichuk et al., 2018). Dai risultati (Figura 3.19) è possibile notare che i test di washing con soluzioni di Tween 80 allo 0,4% e allo 0,6% non hanno portato ad un ulteriore aumento della resa di estrazione; anzi, erano inferiori di circa il 5%, evidenziando che oltre una certa concentrazione, l'efficacia del tensioattivo tende a diminuire leggermente. È possibile supporre che esista una soglia di concentrazione ottimale, per tensioattivi come il Tween 80, oltre la quale la rimozione degli idrocarburi tende a diminuire. L'ordine di grandezza del tasso di rimozione del TPH è paragonabile a quello di uno studio recente con tempi di contatto simili e Tween 80 a 100 CMC (Caetano et al., 2024). Questo risultato può essere giustificato dalla natura non ionica del Tween 80 che mostra una forte tendenza ad adsorbirsi sulla matrice del suolo bloccando le molecole di tensioattivo e ritardandone la disponibilità per la solubilizzazione dei TPH. Con riferimento all'uso dell'SDBS, è possibile notare che le rese di rimozione sono state leggermente superiori rispetto a quelle ottenute con Tween 80 alla stessa concentrazione, ad eccezione della concentrazione pari allo 0,2%. I rendimenti di estrazione più alti (46%) sono stati ottenuti con una concentrazione di SDBS dello 0,4%. Invece, un ulteriore aumento della concentrazione di SDBS allo 0,6% ha comportato una moderata diminuzione dell'efficienza. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto all'eccessiva formazione di micelle, che può ostacolare la solubilizzazione degli idrocarburi anziché favorirla. Alcuni studi di letteratura supportano questa osservazione (Zhao et al., 2014), indicando come il

superamento della CMC può talvolta ridurre la solubilizzazione dei contaminanti a causa di una sovrabbondanza di micelle che porta ad una limitazione della capacità di solubilizzazione. Inoltre, i risultati ottenuti con SDBS sono coerenti con precedenti ricerche condotte da Di Trapani et al. (2023) sulla bonifica del suolo mediante SDBS. Tale studio ha identificato un valore soglia di concentrazione dei tensioattivi oltre il quale le prestazioni di estrazione diminuiscono. Nello specifico, il terreno contaminato da TPH è stato trattato utilizzando la tecnica di soil washing a concentrazioni crescenti di SDBS (0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%). La resa di rimozione più elevata è stata osservata a una concentrazione di SDBS dello 0,2%. Sebbene nel presente studio l'efficienza massima sia stata raggiunta per una concentrazione di SDBS dello 0,4%, la concentrazione iniziale di TPH potrebbe influenzare significativamente i risultati (Lai et al., 2009; Saxena et al., 2023). In particolare, la concentrazione iniziale di TPH nello studio di lavaggio del suolo condotto da Di Trapani et al. (2023) era circa un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella del presente studio. Questa tendenza è corroborata anche dai risultati precedenti ottenuti da Salehian et al. (2012), che hanno impiegato un tensioattivo anionico, in particolare sodio dodecil solfato (SDS), in test di lavaggio del terreno condotti su suoli contaminati da diesel con concentrazioni di contaminanti pari a 10.000 e 20.000 mg/kg. Il lavaggio è stato effettuato a concentrazioni di SDS pari allo 0,1%, 0,2%, 0,3% e 0,4%. Le migliori prestazioni sono state ottenute con SDS allo 0,3% per terreni contaminati a 10.000 mg/kg e con SDS allo 0,1% per terreni contaminati a 20.000 mg/kg, mentre per concentrazioni più elevate l'efficienza è diminuita. Secondo gli autori, oltre una certa quantità di tensioattivo, potrebbero essersi verificate ulteriori reazioni tra le particelle di terreno e il tensioattivo stesso. Inoltre, nello studio di Zoghi e Mafigholami (2023), è stato evidenziato che, se utilizzati ad alte concentrazioni, i tensioattivi possono presentare un'efficacia ridotta a causa di un'eccessiva formazione di schiuma o precipitazione. L'eccessiva formazione di schiuma si verifica quando il contenuto di tensioattivo è troppo elevato, limitando l'interazione tra la soluzione di lavaggio e le particelle di terreno o sedimento. Anche la precipitazione può verificarsi ad alte concentrazioni, poiché le molecole di tensioattivo possono associarsi ad altri composti nella soluzione e perdere solubilità. Di conseguenza, l'ottimizzazione del dosaggio del tensioattivo è essenziale per massimizzare l'efficienza del lavaggio dei sedimenti. Dai risultati (Figura 3.20) è possibile notare che a concentrazioni dello 0,4% e dello 0,6%, l'efficienza di rimozione dell'SDBS era leggermente superiore a quella del Tween 80 alla stessa concentrazione. Infatti, i tensioattivi anionici potrebbero essere più

efficaci dei tensioattivi non ionici a causa della minore tendenza all'adsorbimento, poiché può verificarsi una repulsione tra il tensioattivo anionico e le particelle di terreno cariche negativamente (Li et al., 2019). Inoltre, studi recenti hanno suggerito che Tween 80 mostra prestazioni peggiori in relazione al contenuto di sostanza organica della matrice trattata (Chen et al., 2017). Con riferimento alle prove di sediment washing con l'uso dei ramnolipidi (Figura 3.20), la resa di rimozione dei TPH è incrementata con l'aumento delle concentrazioni di tensioattivi. È stato raggiunto un tasso di rimozione dei TPH del 21% con una concentrazione dei ramnolipidi dello 0,2%, un aumento del rendimento (32%) è stato osservato con una concentrazione dello 0,4%. Infine, il tasso di rimozione più elevato (36%) è stato ottenuto con i ramnolipidi ad una concentrazione dello 0,6%. Una tendenza simile è stata osservata nelle ricerche condotte da Lai et al., 2009 in cui i ramnolipidi ottenuti da *P. aeruginosa* sono stati utilizzati a diverse concentrazioni (dallo 0,05% allo 0,2%) in terreni contaminati da TPH e il tasso di rimozione più elevato è stato ottenuto con i ramnolipidi allo 0,2%. L'efficienza di rimozione dei ramnolipidi è stata costantemente inferiore a quella ottenuta con l'SDBS e il Tween 80; questi risultati sono in contrasto con quanto evidenziato in studi in cui Tween 80 si è rivelato meno efficace dei ramnolipidi (Liu et al., 2021); ma, gli studi menzionati si sono concentrati sul suolo piuttosto che sui sedimenti. Pertanto, la minore prestazione dei ramnolipidi potrebbe essere attribuita alle proprietà dei sedimenti, che differiscono da quelle dei suoli, nonché alla granulometria e alla concentrazione di TPH, che possono influenzare i risultati (Lai et al., 2009; Saxena et al., 2023).

3.6.1.2. Efficienza di rimozione dei TPH con tensioattivi misti

In Figura 3.20 sono riportati i risultati dei test condotti con Tween 80 e SDBS (test D) e con Tween80 e ramnolipidi (test F).

Dai dati riportati in Figura 3.20 emerge che l'efficienza di rimozione del TPH dai sedimenti risulta significativamente incrementata quando SDBS e Tween 80 vengono impiegati in combinazione come micelle miste (Figura 3.20a), rispetto all'utilizzo dei singoli tensioattivi. In particolare, le migliori prestazioni ($\eta \approx 69\%$) sono stati ottenuti con una concentrazione di SDBS allo 0,4% e Tween 80 allo 0,2%. Analogamente, l'impiego di SDBS allo 0,2% e Tween 80 allo 0,4% ha consentito di raggiungere una resa di rimozione di circa il 65%. Infine, l'utilizzo di entrambi i tensioattivi alla concentrazione dello 0,2% ha portato a un'efficienza di rimozione di circa il 50%, valore leggermente superiore rispetto ai risultati

ottenuti per ciascun singolo tensioattivo a una concentrazione dello 0,4% (Figura 3.20).

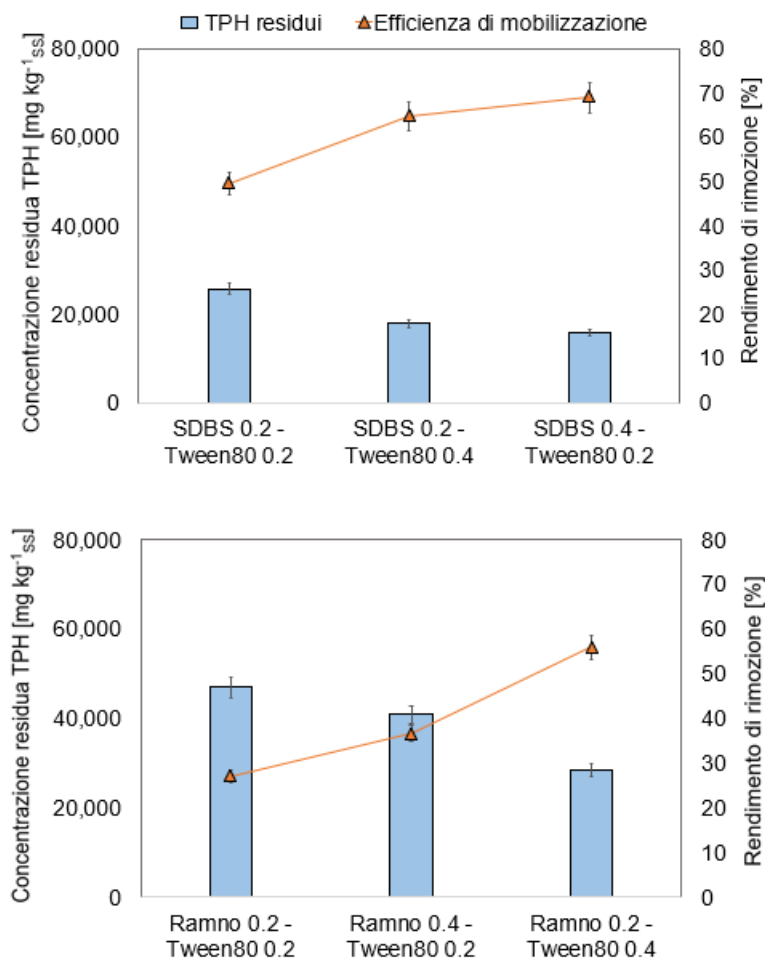


Figura 3.20 Valori medi della concentrazione residua di TPH e dell'efficienza di rimozione dai sedimenti con SDBS e Tween 80 (a) e ramnolipidi e Tween 80 (b) (Russo Tiesi et al., 2025)

L'altra combinazione di tensioattivi misti, Tween80 e ramnolipidi, ha mostrato inizialmente un'efficienza di rimozione inferiore, risultando in alcuni casi persino meno performante rispetto all'impiego dei singoli tensioattivi (Tween 80 o SDBS). Tuttavia, come riportato in Figura 3.21b, la combinazione di ramnolipidi allo 0,2% e Tween 80 allo 0,4% ha determinato un incremento significativo della

resa di rimozione del TPH, raggiungendo un rendimento di estrazione di circa il 56%. Inoltre, l'utilizzo di ramnolipidi allo 0,4% in combinazione con Tween 80 allo 0,2% ha permesso di ottenere un'efficienza di rimozione pari al 37%, valore superiore rispetto a tutti i test condotti con i soli ramnolipidi, evidenziando anche in questo caso un effetto migliorativo associato alla formulazione di micelle miste. L'aumento della concentrazione di ramnolipidi ha evidenziato un corrispondente aumento dell'efficienza di rimozione del TPH, in linea con quanto riportato in letteratura in studi condotti con l'impiego esclusivo di ramnolipidi (Lai et al., 2009).

I risultati ottenuti hanno confermato che l'impiego combinato dell'uso di tensioattivi anionici e non ionici per formare micelle miste ha un grande potenziale, in quanto consente di conseguire le migliori prestazioni in termini di efficienza di rimozione. Come già evidenziato in letteratura, la combinazione di tensioattivi anionici e non ionici mostra effetti sinergici. Le micelle miste anioniche e non ioniche si formano attraverso interazioni ione-dipolo tra distinti gruppi idrofili, che riducono la repulsione elettrostatica e spaziale tra tensioattivi dello stesso tipo. Di conseguenza, le molecole non ioniche si incorporano in quelle anioniche, riducendo la repulsione elettrostatica tra i gruppi di testa idrofili, accelerando così la micellizzazione e abbassando la CMC (Wu et al., 2024). La miscela così ottenuta è caratterizzata da una CMC inferiore, ridotte perdite per adsorbimento e precipitazione e una maggiore resistenza alle variazioni di temperatura, sali inorganici, pH e altre condizioni ambientali (Liu et al., 2021). Inoltre, è stato riportato che l'aggiunta di tensioattivi non ionici a una soluzione di tensioattivi anionici può limitare la precipitazione indotta da ioni multivalenti quali Ca^{2+} e Mg^{2+} , riducendo conseguentemente la perdita di tensioattivi anionici nel suolo (Zhao et al., 2005; Yang et al., 2006). Parallelamente, i tensioattivi anionici possono inibire l'assorbimento dei tensioattivi non ionici riducendo l'attrazione elettrostatica, promuovendo una maggiore formazione di micelle, con un conseguente miglioramento dell'efficienza di rimozione dei contaminanti (Paria e Khilar, 2004; Guo et al., 2009; Yang et al., 2006).

3.6.1.3. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo i test di sediment washing

I saggi di tossicità, condotti mediante l'indice di germinazione (IG), hanno mostrato come l'impiego di tensioattivi nei trattamenti di sediment washing

influenzi le proprietà della matrice trattata. In Figura 3.21 sono riportati i valori medi di IG per tutti i test effettuati e l'efficienza media di rimozione associata ai diversi tensioattivi impiegati.

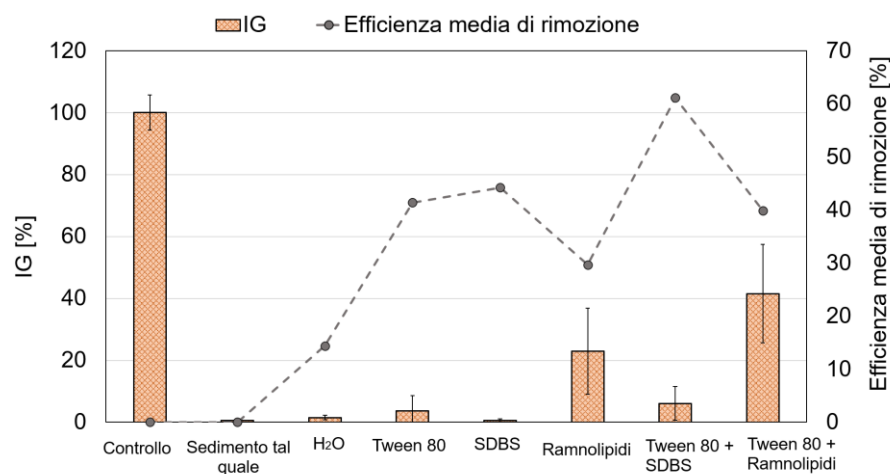


Figura 3.21. Valori medi dell'indice di germinazione (Russo Tiesi et al., 2025)

Le elevate concentrazioni di idrocarburi nel sedimento contaminato hanno avuto un impatto fortemente negativo sulle caratteristiche fitotossiche del sedimento. Nel campione di sedimento contaminato non sottoposto a trattamento, la germinazione dei semi di *L. Sativum* è risultata pressoché assente, con un valore di IG molto basso (2,24%) nettamente inferiore al controllo negativo costituito da terreno argilloso non contaminato. I risultati hanno evidenziato un diverso comportamento dei tensioattivi. Il trattamento con Tween 80 ha determinato un incremento del valore di IG (3,7%) rispetto ai campioni trattati con SDBS (0,54%), la cui elevata fitotossicità era già nota in letteratura (De Marines et al., 2025). Un andamento analogo è stato osservato anche nel caso delle miscele Tween 80/SDBS, per le quali è stato registrato un valore di IG pari al 6,07%. Tali evidenze rafforzano l'opportunità di impiegare soluzioni miste di Tween 80/SDBS nei processi di washing dei sedimenti contaminati, non solo al fine di incrementare l'efficienza di rimozione degli idrocarburi, ma anche per mitigare la fitotossicità residua della matrice trattata. Il miglioramento osservato potrebbe essere correlato alla presenza di carbonio organico biodisponibile nel Tween 80, il quale sembrerebbe favorire un aumento della permeabilità radicale e,

conseguentemente, facilitare l'assorbimento dei nutrienti dal suolo (Cheng et al., 2017). L'impiego dei ramnolipidi ha determinato un incremento significativo dell'indice di germinazione (22,8%) rispetto al sedimento non trattato, evidenziando l'efficacia di tali biosurfattanti nella riduzione dell'impatto fitotossico dei contaminanti presenti nel suolo. Tale effetto positivo è attribuibile alle proprietà tensioattive dei ramnolipidi, che promuovono la biodegradazione e la rimozione dei composti tossici. Inoltre, la combinazione dei ramnolipidi con Tween 80 ha prodotto un ulteriore miglioramento dell'IG (41,5%) rispetto all'utilizzo dei soli ramnolipidi. Tali risultati suggeriscono la presenza di un possibile effetto sinergico tra i due tensioattivi, probabilmente dovuto alla capacità del Tween 80 di incrementare la solubilità dei contaminanti, riducendone la tossicità e facilitando il recupero delle piante. L'incremento dell'indice di germinazione potrebbe inoltre essere associato a un aumento della solubilizzazione dei nutrienti presenti nei sedimenti, che diventerebbero così maggiormente disponibili per l'assorbimento radicale (Ferrans et al., 2022). La compatibilità ambientale dei ramnolipidi risulta ulteriormente confermata dal loro consolidato impiego in ambito agricolo, dove vengono impiegati per controllare i patogeni delle piante e migliorare la qualità del suolo (Eras-Muñoz et al., 2022). Nel complesso, la migliore germinazione di *L. Sativum* sembra derivare dall'efficace rimozione degli inquinanti da parte dei tensioattivi misti, che ha prodotto sedimenti con concentrazioni residue di TPH inferiori, nonché dalla minore tossicità dei tensioattivi, in particolare dei ramnolipidi, che contribuiscono a ridurre l'impatto negativo sulla matrice biologica. La maggiore tossicità dell'SDBS rispetto agli altri tensioattivi investigati nel presente studio risulta coerente con quanto già riportato in letteratura (Liu et al., 2021). In particolare, l'SDBS può determinare fenomeni di tossicità nei sistemi acquatici, alterando la qualità delle acque e inducendo effetti dannosi sugli organismi esposti. Inoltre, la sua limitata biodegradabilità ne favorisce la persistenza ambientale, con possibili implicazioni a lungo termine (Feng et al., 2022). Pertanto, sebbene il suo utilizzo da solo o in combinazione con il Tween 80 abbia portato al miglior tasso di rimozione dei TPH, il suo utilizzo può essere parzialmente in contrasto con l'ambito della bonifica dei sedimenti a causa del rischio di contaminazione secondaria (Wu et al., 2024). Dai dati riportati in Figura 3.21, emerge che non è possibile stabilire una chiara tendenza tra rimozione degli inquinanti e fitotossicità residua.

Al contrario, i ramnolipidi rappresentano un esempio di biosurfattanti che stanno riscuotendo interesse per le loro caratteristiche ecocompatibili e la minore tossicità rispetto a tensioattivi sintetici quali SDBS e Tween 80 (Ambaye et al., 2021; Liu et al., 2021). La loro origine biologica, unita alla maggiore biodegradabilità, li rende particolarmente coerenti con i principi della chimica verde e della bonifica sostenibile. Tale approccio risulta pienamente in linea con la proposta di Direttiva del Parlamento Europeo sul monitoraggio e la resilienza del suolo (Commissione Europea, 2023), che evidenzia la necessità di intervenire sui siti contaminati mediante tecnologie in grado di ripristinare la funzionalità del suolo senza comprometterne l'equilibrio ecologico. La direttiva sottolinea che i trattamenti di bonifica non devono causare fenomeno di inquinamento secondario né rendere il suolo ecotossico. La Figura 3.22 mostra la crescita dei semi germinati di *Lepidium sativum* (crescione comune) nei campioni di controllo e nei sedimenti sottoposti a lavaggio con SDBS, Tween 80 e ramnolipidi.

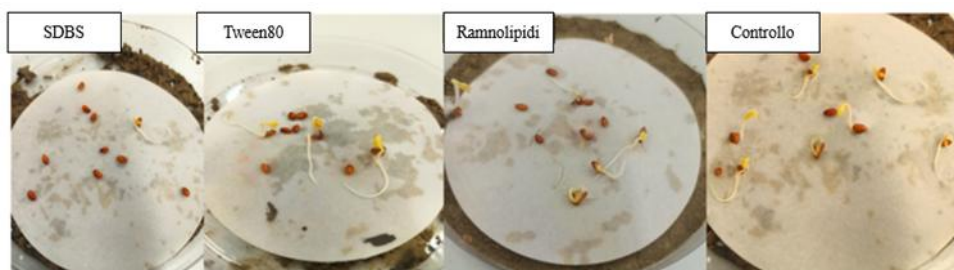


Figura 3.22. Capsule Petri con semi germinati e non germinati dopo 72 ore di incubazione, nel caso di controllo e sedimenti contaminati trattati con SDBS, Tween 80 e ramnolipi

In Tabella 3.6 sono riportati il numero medio di semi germinati e la lunghezza media dei germogli ottenuti per tutte le prove effettuate.

Tabella 3.6. Numero medio di semi germinati e lunghezza media delle radici (tra parentesi la deviazione standard)

Campione	Numero medio di semi germinati [-]	Lunghezza media dei germogli [mm]
Controllo	6 ($\pm 3,2$)	5,04 ($\pm 3,12$)
Sedimento tal quale	0,33($\pm 0,5$)	0,16 ($\pm 0,22$)
H ₂ O	0,67($\pm 0,6$)	0,41 ($\pm 0,2$)
Tween 80	0,67 (± 1)	3,17 ($\pm 4,43$)
SDBS	0,33($\pm 0,7$)	0,43 ($\pm 0,19$)
Ramnolipidi	2,33 (± 3)	1,20 ($\pm 1,03$)
Tween 80 + SDBS	0,33($\pm 0,5$)	1,69 ($\pm 1,5$)
Tween 80 + Ramnolipidi	4 ($\pm 3,4$)	1.69 ($\pm 1,13$)

3.6.2. Analisi dei risultati del Periodo 2

Nei paragrafi successivi sono riportati i risultati ottenuti durante il Periodo 2.

3.6.2.1. Efficienza di rimozione dei TPH con acqua e tensioattivi usati singolarmente

I risultati dei test di sediment washing, condotti sui sedimenti di Genova (TPH iniziale ≈ 4000 mg/kg_{ss}), sono riportati in Figura 3.23. Le analisi effettuate sui campioni trattati hanno permesso di valutare l'efficacia del processo attraverso un confronto dei rendimenti di estrazione dei TPH ottenuti utilizzando acqua (test A) e i diversi tensioattivi impiegati singolarmente (test B, C e D) alla concentrazione dello 0,2 e 0,4% nella soluzione di lavaggio (Figura 3.23).

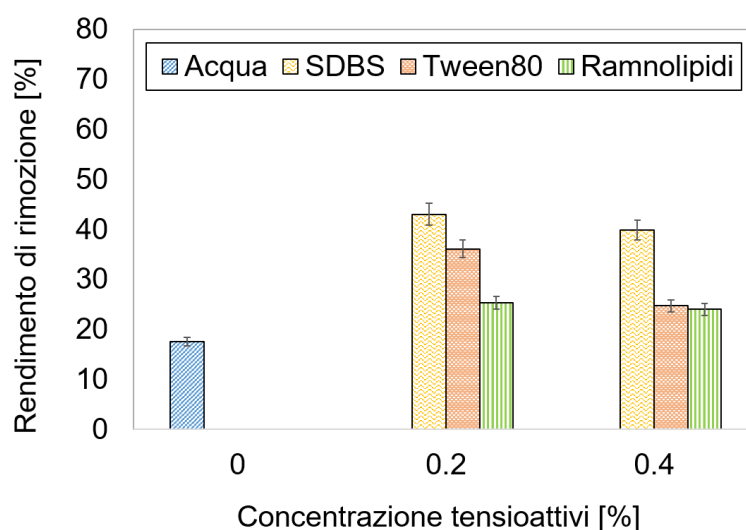


Figura 3.23. Valori medi dell'efficienza di rimozione dei TPH utilizzando acqua e i tensioattivi usati singolarmente alle concentrazioni di 0,2%, 0,4%

Il test di controllo effettuato con sola acqua ha mostrato un rendimento di estrazione di circa il 18%, leggermente superiore ma simile a quanto osservato nei sedimenti di Augusta, Periodo 1 ($\approx 15\%$, Figura 3.20), ed in linea con studi di letteratura condotti su suoli contaminati (Lai et al., 2009; Di Trapani et al., 2023). Ciò suggerisce che una frazione TPH sia presente in forma debolmente adsorbita e quindi facilmente rimovibile, mentre la maggior parte dei contaminati è trattenuta nella matrice solida attraverso interazioni idrofobiche che ne limitano il desorbimento, rendendo poco efficace il lavaggio con sola acqua (Luthy et al., 1997; Semple et al., 2003).

Con riferimento al Tween 80, la resa di estrazione dei TPH è migliorata rispetto al lavaggio con sola acqua, con un rendimento massimo ($\approx 36\%$) ottenuto ad una concentrazione pari allo 0,2%; al contrario, alla concentrazione di 0,4% si è osservata una diminuzione della resa di estrazione ($\approx 25\%$) (Figura 3.23). L'andamento indica che nel caso del tensioattivo non-ionico sembra esistere una soglia ottimale di concentrazione, oltre la quale un ulteriore incremento può avere effetti limitanti; tale risultato è coerente con quanto osservato nel precedente Periodo 1 (Figura 3.19), in cui il massimo rendimento per il Tween80 (45%) è

stato raggiunto ad una concentrazione dello 0,2%, mantenendo una tendenza alla diminuzione all'aumentare della concentrazione. Studi riportati in letteratura indicano che l'efficacia di un tensioattivo non ionico, come il Tween 80, dipende non solo dalla sua capacità di solubilizzare composti idrofobici, ma anche dal modo in cui viene adsorbito dalla materia organica e dai siti superficiali della matrice. Al crescere della concentrazione di tensioattivo oltre la CMC, è possibile notare una diminuzione della frazione libera di tensioattivo disponibile per la solubilizzazione dei contaminanti (Paria, 2008; Cheng et al., 2017).

Con riferimento alle prove effettuate con il tensioattivo anionico SDBS, i risultati sperimentali hanno evidenziato le migliori prestazioni di rimozione tra tutti i tensioattivi investigati. In particolare, l'efficienza di estrazione ha raggiunto il valore massimo alla concentrazione dello 0,2%, con una percentuale di rimozione pari al 43%, per poi registrare una lieve diminuzione al 40% alla concentrazione dello 0,4%. Entrambi i valori risultano nettamente superiori rispetto a quelli ottenuti nel test di controllo effettuato con sola acqua (circa 18%, Test A), confermando il ruolo determinante dei tensioattivi nel favorire il desorbimento e la mobilizzazione della frazione idrocarburica adsorbita alla matrice sedimentaria. I tensioattivi anionici sono caratterizzati da una marcata capacità di ridurre la tensione superficiale e di formare aggregati micellari stabili, all'interno dei quali i contaminanti idrofobici vengono solubilizzati nel nucleo apolare delle micelle (Rosen e Kunjappu, 2012). Inoltre, la carica negativa della testa idrofila dell'SDBS contribuisce a limitare l'adsorbimento del surfattante sulla superficie dei sedimenti. La repulsione elettrostatica favorisce il mantenimento di una maggiore concentrazione di monomeri liberi in soluzione e, conseguentemente, una più elevata disponibilità di micelle attive per la solubilizzazione e il trasporto dei TPH (Urum et al., 2004; Mulligan, 2005). Il lieve decremento osservato passando da una concentrazione pari a 0,2% allo 0,4% suggerisce che la concentrazione dello 0,2% sia già sufficiente a superare la concentrazione micellare critica (CMC) del sistema. Un ulteriore incremento della dose di tensioattivo non determina quindi un corrispondente aumento dell'efficienza di estrazione e potrebbe, al contrario, favorire fenomeni di saturazione interfacciali, con possibili ripercussioni sui processi di trasferimento di massa tra fase solida e fase liquida.

Il confronto tra le diverse campagne sperimentali evidenzia infine un quadro sostanzialmente coerente con quanto osservato nella fase preliminare dello studio (Figura 3.20), confermando la buona riproducibilità dei risultati ottenuti con il

tensioattivo anionico. I ramnolipidi hanno mostrato rendimenti di estrazione intermedi rispetto agli altri due tensioattivi e pressoché costanti alle diverse concentrazioni. Infatti, le rese di estrazione sono state di circa il 25% alla concentrazione dello 0,2%, e del 24% alla concentrazione dello 0,4%.

Questo comportamento indica che, nell'intervallo di concentrazione analizzato, il sistema ha verosimilmente già raggiunto condizioni quasi ottimali per la solubilizzazione dei TPH. Ciò può essere attribuito alla bassa CMC e all'elevata attività superficiale caratteristiche dei biosurfattanti, che consentono un'efficace mobilizzazione dei contaminanti già a basse concentrazioni, con limitati incrementi di efficienza oltre la CMC (Nguyen et al., 2008; Mulligan, 2005).

Inoltre, la limitata dipendenza dalla concentrazione, osservata nella seconda campagna sperimentale, suggerisce che i fenomeni di adsorbimento sulla matrice solida non siano predominanti. Ciò è coerente con studi che evidenziano come i biosurfattanti possano favorire il desorbimento e la mobilizzazione dei contaminanti, incrementandone la disponibilità in fase acquosa (Urum e Pekdemir, 2004; Li et al., 2015).

Tuttavia, l'efficienza inferiore rispetto al Tween 80 potrebbe essere legata a una minore capacità dei ramnolipidi di solubilizzare le frazioni di TPH a più alto peso molecolare, generalmente più idrofobiche, meno biodisponibili e più fortemente adsorbite alla matrice del sedimento (Mulligan, 2005; Van Hamme et al., 2006). Il confronto con la prima campagna sperimentale, nel caso dei risultati ottenuti con i ramnolipidi, mostra un incremento dei rendimenti all'aumentare della concentrazione di tensioattivo. Tale differenza può essere spiegata considerando l'efficacia dei ramnolipidi nel favorire il distacco degli idrocarburi dalla matrice solida attraverso la riduzione della tensione interfacciale e l'aumento della mobilità delle frazioni più leggere (Mulligan, 2005; Desai & Banat, 1997), particolarmente rilevante in sistemi caratterizzati da elevata contaminazione iniziale. Al contrario, nella seconda campagna, la minore concentrazione iniziale di TPH potrebbe implicare una maggiore incidenza di frazioni residuali più fortemente adsorbite e caratterizzate da cinetiche di desorbimento lente, per le quali l'aumento della concentrazione di biotensioattivo non determina un incremento significativo dell'efficienza di rimozione (Urum e Pekdemir, 2004; Van Hamme et al., 2006).

3.6.2.2. Efficienza di rimozione dei TPH con tensioattivi misti

In Figura 3.24 sono riportati i risultati ottenuti nel Periodo 2 mediante l'impiego di miscele tensioattive a diverse concentrazioni. In particolare, la Figura 3.24a mostra i risultati relativi alla miscela costituita da Tween 80 e ramnolipidi (test E), mentre la Figura 3.24b riporta quelli ottenuti con la combinazione Tween 80 e SDBS (test F).

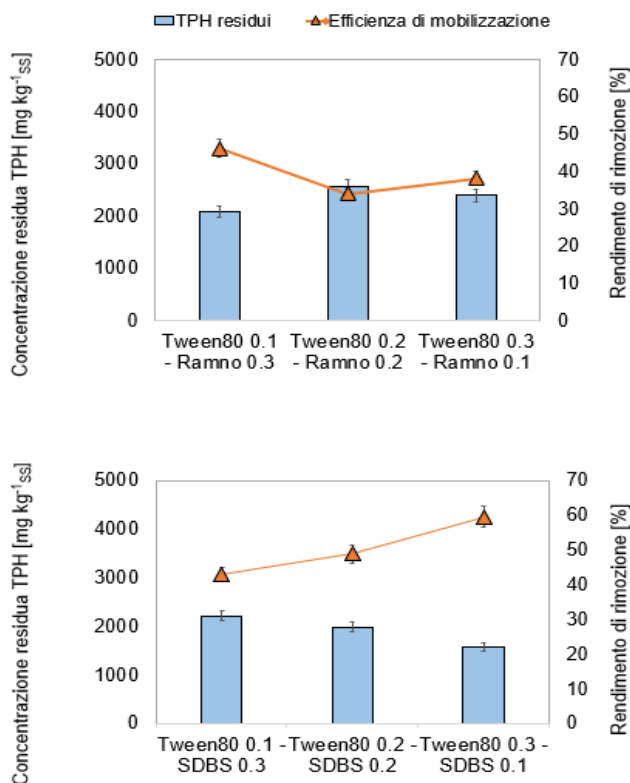


Figura 3.24. Valori medi della concentrazione residua di TPH e dell'efficienza di rimozione dai sedimenti con Tween 80 e ramnolipidi (a) e Tween 80 con SDBS (b).

L'analisi dei risultati ottenuti per i sedimenti di Genova, contaminazione iniziale di TPH pari a circa 4000 mg/kgss, evidenzia come l'efficacia di un trattamento di

sediment washing sia fortemente influenzata sia dalla tipologia di tensioattivo impiegato sia dalla composizione delle miscele tensioattive.

Con riferimento alle miscele Tween80 e ramnolipidi, i risultati evidenziano rese di estrazione minori rispetto all'uso dei due tensioattivi sintetici, con efficienze comprese tra il 30% e il 45% circa.

Il valore massimo (46,14%) è stato ottenuto con Tween80 e ramnolipidi rispettivamente ad una concentrazione dello 0,1% e dello 0,3%. La configurazione intermedia (0,2%-0,2%) ha mostrato una riduzione significativa dell'efficienza (33%); ciò suggerisce la possibile presenza di fenomeni di interazione non sinergica tra i due tensioattivi, come una possibile competizione per i siti di adsorbimento o una variazione strutturale nella formazione delle micelle miste. I ramnolipidi, biosurfattanti anionici ad alta attività superficiale, favoriscono il meccanismo di mobilizzazione, abbassando la tensione interfacciale tra sedimento e idrocarburi (Mulligan 2005). Tuttavia, in presenza di concentrazioni equivalenti di Tween80, la struttura della sua catena poliossietilenica può ostacolare il corretto allineamento dei ramnolipidi all'interfaccia, riducendo l'efficienza complessiva del processo. La presenza di Tween 80 può modificare l'organizzazione delle molecole di tensioattivo all'interfaccia, come riportato in sistemi misti contenenti tensioattivi non ionici (Gomes et al., 2018; Luz et al., 2023).

L'impiego della miscela costituita dal tensioattivo non-ionico Tween 80 e dall'anionico SDBS ha permesso di ottenere efficienze di estrazione superiori, soprattutto all'aumento della concentrazione del tensioattivo non ionico. Come evidenziato dai risultati (Figura 3.25), la configurazione Tween e SDBS ad una concentrazione rispettivamente pari allo 0,1% e allo 0,3% ha restituito un'efficienza di rimozione di circa il 42%, corrispondente ad una concentrazione residua dei TPH di circa 2200 mg/kg_{ss}. Un incremento significativo delle prestazioni è stato ottenuto invertendo il rapporto tra i due tensioattivi; infatti, la miscela Tween 80 allo 0,3% ed SDBS allo 0,1% ha permesso di raggiungere un'efficienza di mobilizzazione vicina al 60%, riducendo la concentrazione residua di TPH a circa 1500 mg/kg. L'effetto positivo associato all'aumento della concentrazione di Tween 80 può essere attribuito alla sua elevata capacità di solubilizzazione dei composti idrofobici, dovuta alla formazione di micelle stabili e poco sensibili alle condizioni chimico-fisiche del sistema. I tensioattivi non ionici, infatti, presentano generalmente una minore tendenza all'adsorbimento sulla matrice solida rispetto ai tensioattivi ionici, risultando maggiormente disponibili in soluzione per la mobilizzazione dei contaminanti (Paria e Khilar,

2004; Rosen e Kunjappu, 2012). Inoltre, i tensioattivi non-ionici come il Tween 80 sono caratterizzati da una CMC tendenzialmente inferiore rispetto ai tensioattivi anionici, e la loro predominanza nel sistema favorisce la formazione di aggregati micellari più voluminosi e stabili, capaci di ospitare una maggiore quantità di molecole idrofobiche (Rosen e Kunjappu, 2012). L'aggiunta di SDBS a basse concentrazioni può svolgere un ruolo sinergico, riducendo l'adsorbimento del Tween 80 sulla fase solida attraverso un effetto di competizione per i siti di adsorbimento e modifiche delle interazioni all'interfaccia tra tensioattivo e matrice solida, prevalentemente costituita da minerali argillosi a carica negativa (Liu et al., 1991; Paria e Khilar, 2004). Tuttavia, all'aumentare della concentrazione di SDBS, tale effetto sinergico tende a ridursi: l'eccesso di tensioattivo anionico può infatti competere con i contaminanti per l'interazione con la matrice solida e occupare i siti disponibili, limitando l'accesso agli idrocarburi e riducendo l'efficienza complessiva del processo (Wang 2007; Wei et al., 2015).

La combinazione tra Tween 80 e SDBS ha consentito comunque di ottenere prestazioni superiori, evidenziando la presenza di effetti sinergici associati alla formazione di micelle miste. Come riportato in letteratura, le interazioni tra tensioattivi sintetici anionici e non ionici portano alla formazione di aggregati, caratterizzati da una riduzione della concentrazione micellare critica e da una maggiore capacità di solubilizzazione dei composti idrofobici (Lee et al., 2006; Zhou e Zhu 2007). In particolare, l'inserimento delle molecole non ioniche all'interno delle micelle anioniche consente di ridurre la repulsione elettrostatica tra le teste polari, favorendo la formazione di strutture compatte ed efficienti (Myers 2006; Guo et al., 2009).

Le differenze osservate rispetto ai risultati ottenuti nella prima campagna sperimentale, in cui le rese di estrazione hanno raggiunto picchi del 70% (Figura 3.21), possono essere attribuite principalmente alla diversa concentrazione iniziale di TPH. Nei sedimenti di Augusta (concentrazione di idrocarburi pari a circa 60000 mg/kg_{ss}) la presenza di una maggiore quantità di TPH potrebbe favorire la formazione di una fase più facilmente mobilizzabile, rendendo il processo maggiormente dipendente dalla solubilizzazione micellare e amplificando gli effetti sinergici tra tensioattivi, come evidenziato dalle elevate efficienze raggiunte nel sistema Tween 80 – SDBS (Mao et al., 2015; Ji et al., 2021). Al contrario, nei sedimenti di Genova i contaminanti potrebbero essere più legati alla matrice solida, in questo contesto la limitata disponibilità del

contaminante e la forte interazione con la matrice contribuiscono a rendere il processo di rimozione meno efficiente.

3.6.2.3. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo i test di sediment washing

I valori dell'indice di germinazione (IG) relativi al Periodo 2, riportati in Figura 3.25, evidenziano una riduzione della fitotossicità a seguito dei trattamenti di sediment washing, con differenze marcate tra le diverse condizioni operative e valori di IG generalmente più elevati rispetto a quanto osservato nel Periodo 1 sui sedimenti della Rada di Augusta.

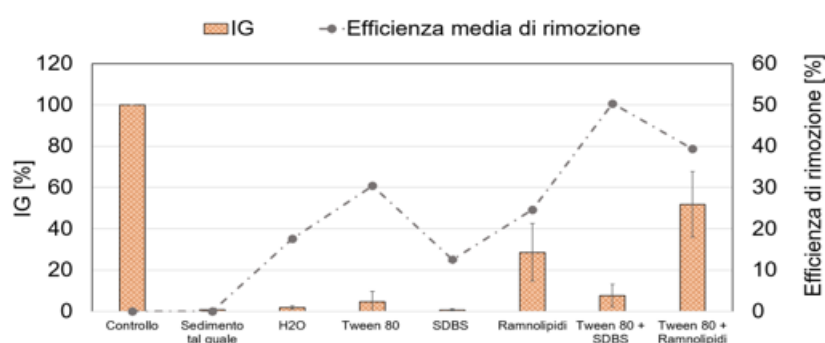


Figura 3.25. Valori medi dell'indice di germinazione

Il valore dell'indice di germinazione nel sedimento tal quale risulta basso, ma comunque superiore rispetto a quello osservato nei sedimenti della Rada di Augusta (Figura 3.21); tale differenza è attribuibile al minore livello di contaminazione iniziale, che determina una fitotossicità meno marcata della matrice. Il lavaggio con sola acqua (H₂O) determina un incremento molto limitato dell'IG ($\approx 2\%$), indicando una scarsa efficacia complessiva del trattamento, poiché l'acqua è in grado di rimuovere principalmente le frazioni più facilmente desorbibili, senza incidere in modo significativo sulla contaminazione residua. Tale comportamento è coerente con quanto osservato nei sedimenti di Augusta ed è attribuibile alla limitata capacità dell'acqua di desorbire le frazioni più idrofobiche degli idrocarburi, fortemente associate alla matrice solida (Khalladi et al., 2009). L'impiego di tensioattivi usati singolarmente evidenzia un

miglioramento dell'indice di germinazione, sebbene con differenze significative tra le diverse tipologie. In particolare, il Tween 80 determina un incremento moderato dell'IG ($\approx 5\%$), mentre i trattamenti con i ramnolipidi hanno consentito di raggiungere valori più elevati ($\approx 30\%$), indicando una maggiore efficacia nella riduzione della fitotossicità residua. Al contrario, il trattamento con SDBS mostra valori di IG molto bassi ($\approx 1\%$), ciò evidenzia una persistente fitotossicità della matrice trattata. Tale comportamento, già osservato nel Periodo 1, risulta coerente con quanto riportato in letteratura, dove l'SDBS è frequentemente associato a effetti negativi sulla qualità ecotossicologica della matrice trattata (Chakraborty et al., 2025).

Le miscele di tensioattivi mostrano un miglioramento complessivo dell'indice di germinazione, sebbene con risultati differenti in funzione delle combinazioni testate. In particolare, la miscela Tween 80 e SDBS determina un incremento limitato dell'IG ($\approx 8\%$). Al contrario, la combinazione Tween 80 e ramnolipidi ha consentito di raggiungere valori significativamente più elevati ($\approx 50\%$), indicando una maggiore efficacia nella riduzione della tossicità residua dei sedimenti trattati. Questo andamento evidenzia come la presenza dei ramnolipidi, in quanto tensioattivi di origine naturale, contribuisca a migliorare la qualità ecotossicologica del sedimento, favorendo una maggiore compatibilità ambientale del processo rispetto alle altre condizioni investigate (Marchant e Banat 2012).

Il confronto con i risultati ottenuti nel Periodo 1 evidenzia come nei sedimenti di Genova l'incremento dell'IG sia più rapido e marcato. Nei sedimenti di Augusta, infatti, i valori di IG sono risultati generalmente più bassi anche nei trattamenti più efficaci in termini di efficienza di rimozione dei TPH, a causa delle concentrazioni iniziali di contaminanti significativamente più elevate (≈ 60.000 mg/kg_{ss} rispetto a ≈ 4.000 mg/kg_{ss} nel periodo 2). Nel complesso, i risultati confermano che il sediment washing consente un miglioramento significativo delle condizioni ecotossicologiche della matrice trattata, evidenziando al contempo come la scelta del tensioattivo, e in particolare l'impiego di biotensioattivi, rappresenti un fattore determinante per ridurre la tossicità residua e migliorare la risposta biologica del sistema.

3.7. Conclusioni del periodo sperimentale

I risultati ottenuti nel presente capitolo hanno evidenziato come il trattamento di sediment washing rappresenti una tecnologia efficace per la rimozione degli

idrocarburi da sedimenti marini contaminati, con prestazioni fortemente influenzate sia dalle caratteristiche della matrice sia dalla tipologia di tensioattivo impiegato. Il confronto tra i due periodi sperimentali ha mostrato comportamenti differenti: nel Periodo 1, relativo ai sedimenti della Rada di Augusta, sono state osservate maggiori efficienze di rimozione dei TPH, attribuibili anche all'elevato carico contaminante iniziale e alla maggiore disponibilità di contaminante estraibile. Tuttavia, tali prestazioni non si sono tradotte in un analogo miglioramento delle caratteristiche ecotossicologiche, probabilmente a causa della maggiore contaminazione residua e della presenza di frazioni più recalcitranti. Nel Periodo 2, condotto sui sedimenti del porto di Genova, le efficienze di rimozione sono risultate complessivamente inferiori rispetto a quelle ottenute per Augusta, ma i valori dell'indice di germinazione hanno evidenziato un miglioramento più marcato della qualità ecotossicologica della matrice trattata.

L'impiego di tensioattivi ha consentito di incrementare significativamente l'efficienza del processo rispetto al lavaggio con sola acqua, evidenziando tuttavia differenze rilevanti tra le diverse tipologie investigate. In particolare, i ramnolipidi hanno mostrato le migliori prestazioni complessive, coniugando efficacia di rimozione e ridotto impatto ambientale, mentre l'SDBS, pur favorendo in alcuni casi la mobilizzazione del contaminante, ha evidenziato effetti negativi sulle caratteristiche fitotossiche della matrice trattata, in termini di fitotossicità residua. Le miscele tensioattive hanno mostrato comportamenti intermedi, suggerendo la presenza di possibili effetti sinergici, ma anche la necessità di una selezione mirata delle combinazioni impiegate.

Nel complesso, i risultati evidenziano come l'ottimizzazione del processo di sediment washing non possa prescindere da una valutazione integrata delle prestazioni di rimozione e degli effetti fitotossici residui, confermando l'importanza dell'impiego di tensioattivi a basso impatto ambientale per lo sviluppo di strategie di bonifica sostenibili.

Capitolo 4

A PPLICAZIONE DI UN TRATTAMENTO DI OSSIDAZIONE CHIMICA A SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI

Il presente capitolo è dedicato allo studio del processo di sediment oxidation applicato ai sedimenti marini contaminati.

L'attività sperimentale è stata condotta sui sedimenti provenienti dalla Rada di Augusta, già descritti in precedenza (Paragrafo 3.1.1), al fine di valutare l'efficacia del trattamento in termini di rimozione degli idrocarburi e di riduzione della tossicità residua, nonché di consentire un confronto con le altre tecnologie di bonifica investigate. In particolare, la sperimentazione è stata finalizzata allo studio delle performance di rimozione di un ossidante innovativo e ambientalmente sostenibile quale il ferrato di potassio (Fe(VI)), confrontandone l'efficacia con quella di un ossidante convenzionale ampiamente utilizzato negli interventi di risanamento di matrici contaminate, ovvero il permanganato di potassio (KMnO_4). Il ferrato di potassio (K_2FeO_4) rappresenta un ossidante di nuova generazione, caratterizzato da un elevato potenziale redox e dalla capacità di ossidare un'ampia gamma di contaminanti organici e inorganici. Inoltre, è stata valutata la fattibilità dell'impiego combinato di ossidanti e tensioattivi per la bonifica di sedimenti marini contaminati, analizzando l'efficienza di rimozione degli idrocarburi ottenuta dai due ossidanti, utilizzati sia singolarmente sia in combinazione con un tensioattivo anionico (SDBS). L'obiettivo è stato quello di comprendere il possibile effetto sinergico tra i processi di ossidazione chimica e di solubilizzazione dei contaminanti, nonché l'influenza delle concentrazioni di ossidanti e tensioattivi sulle prestazioni complessive del trattamento.

Infine, è stata valutata la fitotossicità residua dei sedimenti trattati, al fine di integrare le informazioni relative all'efficienza di rimozione con una valutazione della fitotossicità residua della matrice trattata, in modo da fornire un quadro complessivo delle prestazioni della tecnologia.

4.1. Caratteristiche dei sedimenti utilizzati e pretrattamento

Il pretrattamento dei sedimenti è stato condotto secondo la procedura già descritta nel Paragrafo 3.2. I sedimenti sono stati sottoposti a contaminazione artificiale con gasolio, seguita da miscelazione, essiccazione e successiva frantumazione e setacciatura per l'isolamento della frazione fine ($< 63 \mu\text{m}$). Nel caso specifico del trattamento di sediment oxidation, l'attività è stata svolta sui sedimenti provenienti dalla Rada di Augusta, le cui principali caratteristiche sono state già riportate nella Tabella 3.3 del Paragrafo 3.2. Il campione di sedimento è stato contaminato artificialmente con gasolio per autotrazione, adottando un rapporto gasolio/sedimento pari a 1:100 (volume / massa), corrispondente a 10 mL di gasolio per 1000 mg di sedimento. L'obiettivo, in questo caso, era quello di ottenere un sedimento caratterizzato da un livello di contaminazione da idrocarburi dell'ordine di alcune migliaia di mg di TPH per kg di sedimento secco. Dopo la contaminazione, le modalità di gestione del sedimento, prima dell'effettuazione dei test sperimentali, sono state condotte in maniera analoga a quanto descritto nel precedente Capitolo 3. Dopo la contaminazione artificiale, la concentrazione di TPH è risultata pari a circa 6.000 mg/kgss.

4.2. Descrizione dell'attività sperimentale

L'attività sperimentale è stata articolata in due distinte fasi, al fine di valutare separatamente le prestazioni dei diversi ossidanti investigati.

Nella Fase 1 sono stati condotti i test impiegando il ferrato di potassio (Fe(VI)), sia in assenza sia in presenza del tensioattivo anionico SDBS, al fine di analizzare l'influenza della mobilizzazione dei contaminanti sulle prestazioni del processo. Nella Fase 2, analogamente, sono state eseguite prove utilizzando il permanganato di potassio (KMnO_4), mantenendo condizioni operative comparabili a quelle usate nella Fase 1 per consentire un confronto diretto tra i due sistemi. Tale articolazione ha permesso di analizzare l'effetto del tipo di ossidante, del suo dosaggio e della presenza del tensioattivo sulle efficienze di rimozione dei TPH e sulla fitotossicità dei sedimenti trattati.

4.2.1. Fase 1 – Prove di ossidazione con ferrato di potassio

Nella Fase 1 le prove di ossidazione sui sedimenti di Augusta sono state condotte utilizzando come agente ossidante il ferrato di potassio (K_2FeO_4). Sono state testate tre diverse concentrazioni ponderali (0,5%, 1% e 1,5%), al fine di valutare l'influenza del dosaggio sulle prestazioni del processo. Per analizzare la possibile sinergia tra ossidazione chimica e solubilizzazione dei contaminanti, ai campioni è stato inoltre aggiunto sodio dodecilbenzensolfonato (SDBS), tensioattivo anionico, in tre differenti concentrazioni (0,1%, 0,2% e 0,4%). Una prima prova è stata condotta in assenza di tensioattivo (Test A), mentre le successive prove (Test B–D) sono state eseguite variando le concentrazioni di ferrato e SDBS. Le condizioni operative adottate per la Fase 1 sono riportate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Prove sperimentali effettuate a diverse concentrazioni di K_2FeO_4 e SDBS

Test		Fe(VI) % in peso	SDBS % in peso
A	K_2FeO_4	0,5 / 1,0 / 1,5	-
B	K_2FeO_4 + SDBS	0,5	0,1 / 0,2 / 0,4
C	K_2FeO_4 + SDBS	1	0,1 / 0,2 / 0,4
D	$KFeO_4$ + SDBS	1,5	0,1 / 0,2 / 0,4

4.2.2 Fase 2 – Prove di ossidazione con permanganato di potassio

Nella Fase 2 le prove di ossidazione sono state condotte utilizzando come agente ossidante il permanganato di potassio ($KMnO_4$), al fine di confrontarne le prestazioni con quelle ottenute con l'Fe (VI). Anche in questo caso sono state testate tre diverse concentrazioni in peso dell'ossidante (0,5%, 1% e 1,5%), mantenendo condizioni operative analoghe a quelle adottate nella Fase 1. Analogamente a quanto fatto nella Fase 1, ai campioni è stato aggiunto SDBS in concentrazioni pari a 0,1%, 0,2% e 0,4%. Una prima prova è stata condotta in assenza di tensioattivo (Test E), mentre le successive prove (Test F–H) sono state eseguite variando le concentrazioni di ossidante e tensioattivo. Le condizioni operative adottate sono riportate in Tabella 4.2.

Tabella 4.2. Prove sperimentali effettuate a diverse concentrazioni di K_2FeO_4 e SDBS

Test		$KMnO_4$ % in peso	SDBS % in peso
E	$KMnO_4$	0,5 / 1,0 / 1,5	-
F	$KMnO_4$ + SDBS	0,5	0,1 / 0,2 / 0,4
G	$KMnO_4$ + SDBS	1	0,1 / 0,2 / 0,4
H	$KMnO_4$ + SDBS	1,5	0,1 / 0,2 / 0,4

4.2.3. Caratteristiche degli ossidanti

Gli ossidanti utilizzati nelle prove di sediment oxidation, permanganato di potassio ($KMnO_4$) e ferrato di potassio (K_2FeO_4), sono stati acquistati rispettivamente da Sigma Aldrich e da Aaron Chemicals LLC. Le principali caratteristiche dei due ossidanti sono riportate in Tabella 4.3, mentre quelle relative al sodio dodecilbenzensolfonato (SDBS) sono riportate in Tabella 3.3 (Paragrafo 3.2). Tali ossidanti si contraddistinguono per un elevato potere ossidante; in particolare, il ferrato di potassio è noto in letteratura come in grado di ossidare numerosi composti organici e inorganici, in tutta la gamma di pH con un potenziale di riduzione variabile da +2.2 V a +0,7 V in soluzioni acide e basiche (Sharma 2002). Oltre all'elevata reattività, il ferrato rappresenta un ossidante di particolare interesse per applicazioni ambientali grazie alla sua natura "green": durante il processo ossidativo, infatti, il $Fe(VI)$ si riduce a $Fe(III)$, formando idrossidi di ferro poco solubili e a bassa tossicità, che possono contribuire a fenomeni di coagulazione e immobilizzazione dei contaminanti residui (Lee et al., 2004; Sharma, 2011). Il ferrato può essere prodotto mediante diverse processi, tra cui processi chimici ed elettrochimici, spesso a partire da composti di ferro a basso costo o derivanti da materiali di scarto, come residui industriali contenenti ferro. Questo aspetto, unito al fatto che durante il processo ossidativo il ferrato si riduce a $Fe(III)$, contribuendo alla formazione di specie poco tossiche, rende tale ossidante particolarmente interessante in un'ottica di economia circolare e sostenibilità ambientale (Jiang e Lloyd, 2002; Sharma, 2013; Yu et al., 2023). Con riferimento al permanganato, in ambiente acido lo ione permanganato (MnO_4^-) si riduce a Mn^{2+} e presenta un potenziale standard di riduzione di circa +1,5 V (Bard e Faulkner, 2001). Sebbene il potenziale redox

del permanganato sia inferiore a quello massimo osservato per il ferrato di potassio, il permanganato offre una maggiore stabilità operativa in un ampio intervallo di condizioni, pH e una consolidata applicazione nei processi di ossidazione ambientale.

Tabella 4.3. Caratteristiche principali del permanganato di potassio e del ferrato di potassio

Nomenclatura	Numero CAS	Formula chimica	Purezza	Massa Molecolare [g/mol]
Permanganato di potassio	7722-64-7	KMnO ₄	> 99%	158,03
Ferrato di potassio	39469-86-8	K ₂ FeO ₄	> 99%	192,04

4.2.4. Set up dell'apparato sperimentale

I test sperimentali sono stati condotti mediante Jar Test, apparato di laboratorio comunemente usato per simulare i trattamenti di coagulazione, flocculazione e sedimentazione tipici degli impianti di trattamento acque, al fine di valutare l'efficacia dei reagenti chimici e di determinarne il dosaggio ottimale. Le prove sono state eseguite in modalità slurry; i campioni oggetto di studio sono stati inseriti in becher in vetro da 1 L; in ciascun becher sono stati introdotti 100 g di sedimento contaminato e 500 mL di soluzione acquosa (rapporto 1:5), mantenendo costante il rapporto solido/liquido in tutti i test (Figura 4.1).

Ogni prova è stata condotta seguendo un protocollo sperimentale articolato in tre fasi; nella prima fase è stata effettuata una miscelazione rapida a 200 rpm per 5 minuti; successivamente, è stata impostata una fase di reazione, caratterizzata da miscelazione lenta a 40 rpm per 48 ore, in modo da favorire il contatto e reazione tra ossidanti, tensioattivo e matrice solida. Al termine di questa fase, la miscelazione è stata interrotta, seguita da una fase di sedimentazione statica della durata di circa 45 minuti. Gli ossidanti sono stati dosati 24 ore dopo, quindi dopo un giorno di miscelazione, mentre il tensioattivo è stato aggiunto in soluzione con acqua distillata all'inizio del test, previa agitazione magnetica della durata di

alcuni minuti, in modo da garantirne la completa dissoluzione. I test sono stati eseguiti con diverse concentrazioni di tensioattivi e ossidanti (Tabella 4.1 e 4.2), al fine di valutare l'influenza del dosaggio sull'efficienza del trattamento.

Al termine delle prove, i campioni sono stati lasciati sedimentare per circa 45 minuti, al fine da consentire un'adeguata separazione della frazione solida da quella liquida (Figura 4.2).

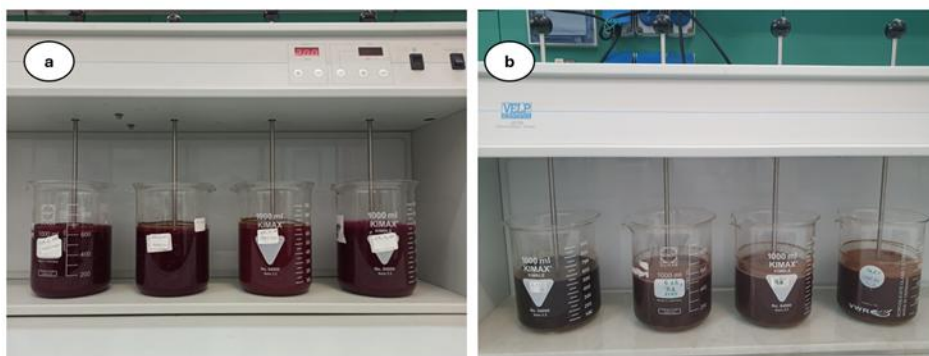


Figura 4.1. Set up sperimentale per le prove di ossidazione chimica: a) test condotti con permanganato di potassio; b) test eseguiti con ferrato di potassio.



Figura 4.2. Campioni dopo la fase di sedimentazione

Al termine della fase di sedimentazione, il surnatante è stato trasferito in un becher e successivamente smaltito secondo procedure appropriate. La frazione solida, invece, è stata raccolta in vaschette di plastica e lasciata essiccare all'aria a temperatura ambiente fino alla riduzione del volume, dovuta alla perdita di

acqua (Figura 3.8). Al termine di ciascuna prova sono stati determinati il contenuto di umidità, la concentrazione di TPH e la fitotossicità residua dei sedimenti trattati.

4.3. Metodi analitici

I metodi analitici adottati per la determinazione dell'umidità, per l'estrazione e purificazione dei TPH dai campioni solidi e la determinazione della fitotossicità dei campioni trattati sono gli stessi descritti nel Capitolo 3 (Paragrafi 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3, 3.5.4). Brevemente, il contenuto di umidità è stato determinato mediante essiccamento in stufa a 105°C per 24 ore, secondo quanto previsto dai metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. La determinazione dei TPH > C12 in fase solida è stata effettuata seguendo la procedura ISPRA, che prevede una fase di estrazione con solvente organico (acetone) e soluzione RTW, assistita da sonicazione, al fine di favorire il desorbimento degli idrocarburi dalla matrice solida. Successivamente, i campioni sono stati sottoposti a centrifugazione e il surnatante ottenuto è stato sottoposto a successiva purificazione e filtrazione mediante unità di filtrazione a vuoto Visiprep (Figura 3.15c). Successivamente, la determinazione della concentrazione di TPH è stata effettuata mediante GC-FID (*Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*). La valutazione della tossicità residua dei campioni è stata condotta mediante saggi ecotossicologici su matrice solida, utilizzando il test di fitotossicità su *Lepidium sativum* L. secondo il metodo UNI 1651:2003. Il saggio, della durata di 72 ore, ha consentito di valutare gli effetti sulla germinazione e sull'allungamento radicale attraverso il calcolo dell'indice di germinazione percentuale (IG%), impiegando controlli e diluizioni del campione.

4.4. Risultati e discussione

4.4.1. Fase 1: Efficienza di rimozione e concentrazione residua dei TPH con ferrato di potassio ed SDBS

L'efficienza di rimozione dei TPH mediante ossidazione chimica con ferrato di potassio è stata valutata in funzione della concentrazione dell'ossidante e della presenza del tensioattivo anionico SDBS, con l'obiettivo di comprendere in che modo il dosaggio di Fe (VI) e l'eventuale solubilizzazione dei contaminanti influenzino le prestazioni complessive del trattamento.

In Figura 4.3. e 4.4 sono riportati rispettivamente le concentrazioni residue e i rendimenti di rimozione dei TPH ottenuti in funzione della concentrazione di SDBS (0%, 0,1%, 0,2%, 0,4%) per le tre concentrazioni di ferrato di potassio testate durante le prove (0,5%, 1% e 1,5%). I risultati mostrano come sia la concentrazione dell'ossidante che la presenza del tensioattivo hanno influenzato significativamente l'efficienza complessiva del processo di rimozione. Dalla Figura 4.3 è possibile notare la progressiva riduzione della concentrazione residua di TPH all'aumentare della concentrazione di ferrato. In assenza di SDBS, la concentrazione residua di TPH è passata da 5653 mg/kg_{ss}, per Fe (IV) allo 0,5%, a 4716 mg/kg_{ss} con una concentrazione di Fe (IV) pari a 1,5%; invece, per le più alte concentrazioni di tensioattivo, la concentrazione di TPH residua era pari a circa 3500 mg/ kg_{ss}.

Le efficienze di rimozione, in assenza di tensioattivo, variavano tra il 5% e il 33% (Figura 4.4), ciò suggerisce che la sola ossidazione chimica, probabilmente, non è sufficiente a garantire un'elevata degradazione degli idrocarburi fortemente adsorbiti nella matrice solida. Infatti, i composti organici idrofobici tendono a adsorbirsi sulla frazione organica o a rimanere intrappolati nei micropori; ciò può rendere il processo controllato dal trasferimento di massa. Il processo ossidativo può essere descritto come una sequenza di stadi comprendenti il desorbimento degli inquinanti, la diffusione verso la fase acquosa e la reazione chimica con l'ossidante disciolto. Quando la reazione è rapida, lo stadio limitante può diventare il desorbimento del contaminante dalla matrice solida (Pignatello et al., 2006). L'andamento osservato nelle prove con una concentrazione di ferrato dello 0,5%, caratterizzato da concentrazioni residue più elevate rispetto alle dosi superiori, suggerisce che a basse concentrazioni l'ossidante disponibile venga

rapidamente consumato dai contaminanti non adsorbiti alla matrice solida, senza riuscire a intercettare in modo significativo la frazione meno disponibile.

I risultati risultano quindi coerenti con quanto riportato in letteratura per applicazioni del ferrato nel trattamento di acque e matrici, dove l'efficienza dipende fortemente dal rapporto ossidante/contaminante e dalla composizione della matrice (Jiang e Lloyd, 2002; Yu et al, 2023).

Inoltre, l'ossidazione del ferrato (VI) comporta la riduzione a Fe(III), attraverso specie intermedie altamente reattive come Fe(V) e Fe(IV), che contribuiscono alla degradazione del contaminante (Sharma, 2013). Studi recenti hanno dimostrato che la materia organica naturale può incrementare l'ossidazione del ferrato e facilitare la formazione di intermedi reattivi (Sun et al., 2019).

L'aggiunta dell'SDBS, e l'aumento della sua concentrazione da 0,1% a 0,4% ha comportato una progressiva diminuzione della concentrazione residua di TPH e un aumento dell'efficienza di rimozione per tutte le concentrazioni di ferrato.

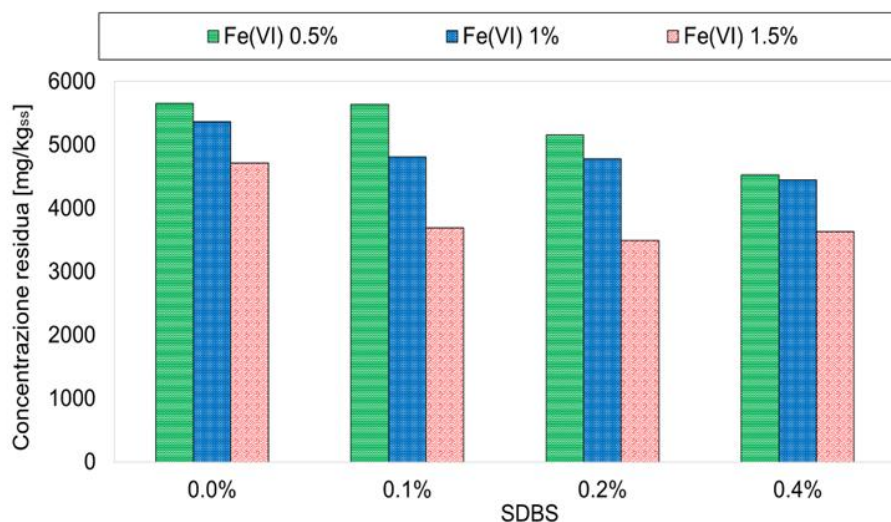


Figura 4.3. Concentrazione residua di TPH nella matrice solida dopo ossidazione con K_2FeO_4

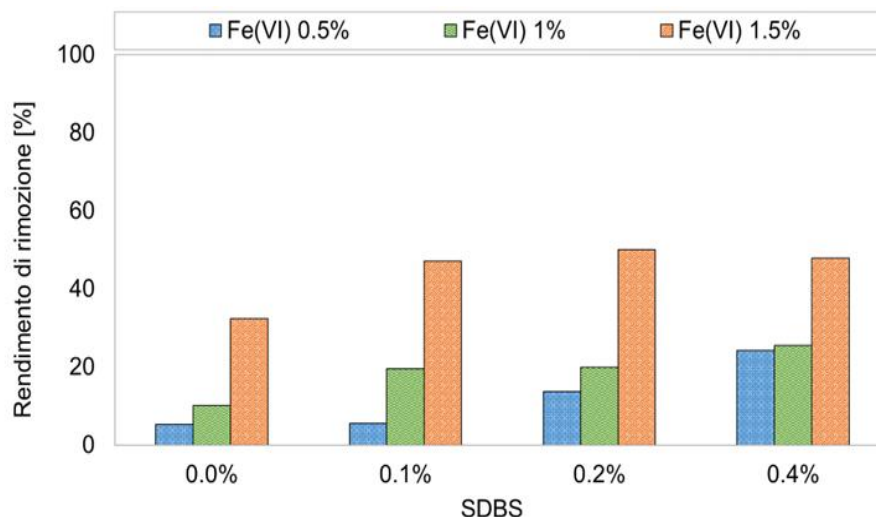


Figura 4.4. Rendimento di rimozione dei TPH dal sedimento

In particolare, da una analisi della Figura 4.4, è possibile notare come alle concentrazioni più elevate di ossidante e di tensioattivo l'efficienza di rimozione abbia raggiunto valori prossimi al 50%, evidenziando l'effetto sinergico tra la mobilizzazione dei contaminanti e l'ossidazione chimica.

La presenza di tensioattivi, in particolare a concentrazioni maggiori della concentrazione micellare critica (CMC), favorisce la solubilizzazione dei composti organici idrofobici (Rosen e Kunjappu, 2012) e il desorbimento dei contaminanti dalla matrice solida, incrementando la frazione disponibile in fase liquida; a tal fine, l'SDBD è stato impiegato a concentrazioni pari a 5, 10 e 20 la CMC. Gli idrocarburi petroliferi presentano, infatti, una bassa solubilità in acqua e una forte tendenza ad adsorbirsi alla materia organica del sedimento, la presenza di tensioattivi riduce la tensione superficiale e facilita il distacco delle molecole idrofobiche dalle particelle solide (Mulligan et al., 2001). I risultati ottenuti nel presente studio risultano coerenti con diversi studi presenti in letteratura relativi alla degradazione di contaminanti organici mediante ferrato. Ad esempio, Monfort et al. (2019) hanno osservato che l'ossidazione con ferrato può portare a rimozioni dell'ordine del 30 % per contaminanti organici, mentre Zhou e Jiang (2014) riportano efficienze anche dell'80% in funzione delle condizioni operative e della dose di ossidante testata. Analogamente, studi relativi alla rimozione di idrocarburi mediante processi di soil washing con tensioattivi hanno mostrato che

l'utilizzo di tensioattivi anionici, come l'SDBS, può aumentare significativamente la mobilizzazione degli idrocarburi adsorbiti nella matrice solida, con efficienze di rimozione anche del 70% (Di Trapani et al., 2023; Ritorè et al., 2026).

4.4.2. Fase 2: Efficienza di rimozione e concentrazione residua dei TPH con permanganato di potassio ed SDBS

Analogamente a quanto discusso per il ferrato di potassio, sono state valutate le efficienze di rimozione (Figura 4.6) e le concentrazioni residue di TPH (Figura 4.5) ottenute mediante ossidazione chimica con permanganato di potassio, in funzione della concentrazione dell'ossidante e della presenza del tensioattivo SDBS, al fine di comprendere in che misura il dosaggio di KMnO_4 e la maggiore disponibilità dei contaminanti in fase acquosa, promossa dal tensioattivo, influenzino le prestazioni complessive del trattamento e consentire un confronto con i risultati ottenuti nei test condotti con ferrato di potassio in presenza dello stesso tensioattivo.

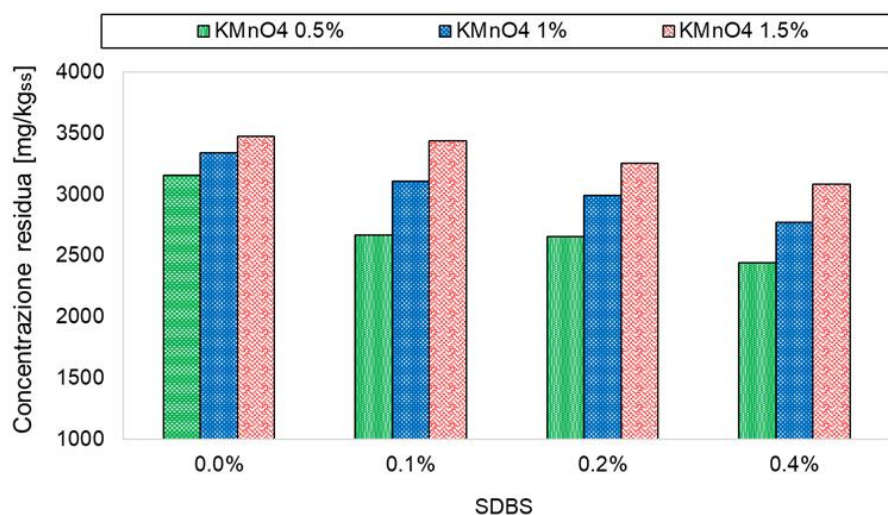


Figura 4.5. Concentrazione residua TPH nella matrice solida dopo ossidazione con KMnO_4

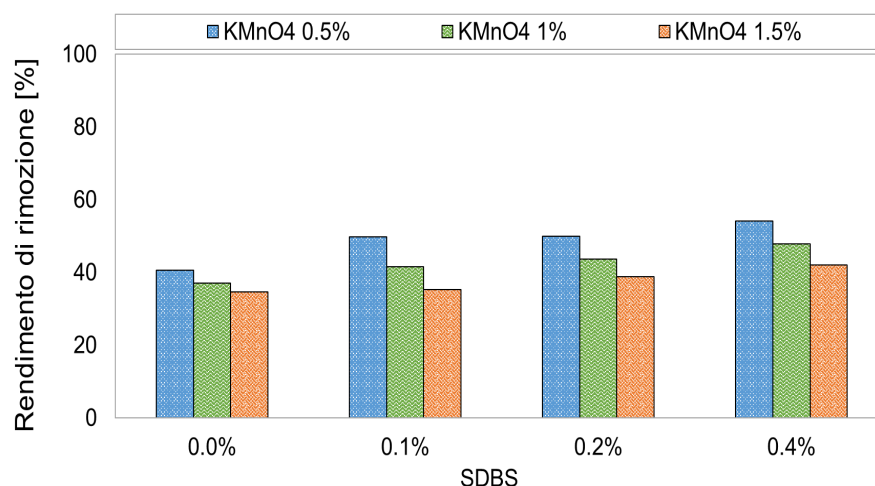


Figura 4.6. Rendimenti di rimozione dei TPH dal sedimento

In linea con quanto osservato nelle prove condotte con il ferrato, i risultati ottenuti per il permanganato hanno evidenziato che l'efficacia del trattamento è stata influenzata sia dalla concentrazione di ossidante che di tensioattivo. L'incremento della concentrazione di SDBS ha portato, in generale, ad un aumento delle prestazioni del processo. In particolare, in assenza di tensioattivo, le efficienze di rimozione dei TPH variavano tra il 35% (per KMnO_4 pari a 1,5%) e il 41% circa (per KMnO_4 pari a 0,5%). Studi di laboratorio su suoli contaminati da idrocarburi petroliferi trattati mediante ossidazione chimica con permanganato di potassio mostrano una marcata variabilità delle efficienze di rimozione, con valori compresi tra circa il 18% e oltre il 70% in funzione delle condizioni operative e della modalità di applicazione dell'ossidante; in particolare, rese dell'ordine del 30–50% sono frequentemente osservate in condizioni non ottimizzate o in presenza di limitazioni di trasferimento e disponibilità del contaminante (Bajagain et al., 2019; Huang e Zhao 2023). L'ossidazione dei contaminanti, come nel caso delle prove effettuate con ferrato di potassio, potrebbe essere limitata dalla scarsa solubilità e dal forte adsorbimento degli inquinanti alle particelle della matrice solida. Dai risultati riportati in Figura 4.5 e 4.6, è possibile notare come l'aggiunta dell'SBDS abbia determinato un sensibile miglioramento delle performance di rimozione. Nel caso di KMnO_4 allo 0,5%, l'incremento della concentrazione di tensioattivo dallo 0% fino allo 0,4%

ha comportato un aumento dell'efficienza di rimozione dal 41% circa fino al 54,10%; con una riduzione della concentrazione residua di TPH da circa 3150 mg/kg a circa 2450 mg/kg. Anche per le altre concentrazioni di ossidante è stato riscontrato un comportamento analogo: nel caso di KMnO_4 all'1%, l'efficienza di rimozione è aumentata da 37,09% fino a circa 48%, mentre per KMnO_4 all'1,5% è stato osservato un incremento da circa 35% al 42%.

Coerentemente con quanto osservato per i test con ferrato di potassio, in generale, la presenza del tensioattivo ha determinato un incremento dell'efficienza di rimozione. Come già discusso, questo comportamento può essere spiegato considerando il ruolo dei tensioattivi nei processi di bonifica dei suoli contaminati. I tensioattivi sono in grado di aumentare la solubilità dei contaminanti idrofobici mediante la formazione di micelle, strutture colloidali che inglobano le molecole organiche all'interno del loro nucleo idrofobico. Questo fenomeno favorisce il trasferimento dei contaminanti dalla fase solida alla fase acquosa, aumentando la disponibilità dei composti organici per le reazioni di ossidazione chimica (Urum e Pekdemir, 2004; Mulligan, 2005). Diversi studi hanno dimostrato che l'impiego di tensioattivi può incrementare significativamente l'efficienza dei processi di ossidazione chimica. Li e Hanlie (2008) hanno riportato che l'integrazione tra tensioattivi e ossidanti chimici può aumentare significativamente la degradazione di contaminanti organici persistenti. Nel presente studio, l'incremento delle efficienze di rimozione osservato con l'aumento della concentrazione di SDBS rientra nell'intervallo riportato da Tsai et al (2009); infatti, l'aumento delle efficienze nei test effettuati risulta compreso tra il 10% e il 15% circa, confermando l'efficacia dell'approccio di solubilizzazione assistita da tensioattivi per migliorare la degradazione dei contaminanti idrofobici mediante trattamenti di ossidazione chimica.

Un aspetto interessante dei risultati ottenuti è stata l'influenza della concentrazione di permanganato sulle prestazioni del processo. I risultati hanno mostrato che un aumento della concentrazione di ossidante non ha portato ad un proporzionale miglioramento delle efficienze di rimozione, al contrario di quanto osservato nei test con ferrato. Al contrario, concentrazioni più elevate di KMnO_4 hanno restituito rendimenti di rimozione sensibilmente inferiori rispetto alle concentrazioni più basse investigate. Questo comportamento può essere attribuito ai meccanismi di reazione del permanganato nei sistemi ambientali. Il permanganato è un ossidante relativamente selettivo che reagisce preferenzialmente con composti contenenti doppi legami carbonio-carbonio o

gruppi aromatici attivati. Durante le reazioni di ossidazione, il permanganato viene ridotto a biossido di manganese (MnO_2), che può precipitare nel suolo (MacKinnon e Thomson 2002). La formazione di MnO_2 può rappresentare uno dei principali fattori limitanti nei processi di ossidazione con permanganato, poiché il precipitato può limitare il contatto tra ossidante e contaminanti a causa dell'intasamento dei pori. Questo fenomeno è stato osservato in diversi studi relativi all'applicazione del permanganato nei processi di bonifica dei suoli contaminati (Huling e Pivetz 2006; Crimi et al., 2009). La formazione di precipitati di biossido di manganese può, infatti, influenzare il trasporto dell'ossidante all'interno della matrice contaminata, riducendo l'efficacia del trattamento quando vengono utilizzati dosaggi elevati di permanganato. Crimi e Ko (2009) hanno evidenziato come l'accumulo di prodotti solidi derivanti dalle reazioni di ossidazione possa ridurre significativamente la permeabilità del mezzo poroso e limitare la diffusione dell'ossidante verso i contaminanti adsorbiti.

Il confronto con i risultati ottenuti nelle prove con ferrato di potassio mette ulteriormente in evidenza queste differenze di comportamento. Nel caso del ferrato, infatti, l'efficienza del processo risulta fortemente dipendente dalla concentrazione dell'ossidante, mostrando un incremento significativo delle prestazioni all'aumentare del dosaggio di Fe(VI) (Figura 4.6). Questo comportamento è coerente con le proprietà chimiche del ferrato, che possiede un potenziale ossidante molto elevato e può generare specie reattive intermedie come Fe(V) e Fe(IV) durante il processo di riduzione (Sharma, 2013). Secondo diversi studi, l'efficienza del ferrato nella rimozione di contaminanti è strettamente legata alla formazione di queste specie reattive, che sono in grado di interagire con una vasta gamma di composti organici, tra cui idrocarburi, composti aromatici e metalli pesanti. Ad esempio, Sharma et al. (2013) affermano che la formazione di specie come Fe(V) e Fe(IV) durante il processo di riduzione contribuisce in modo significativo all'attività ossidante del ferrato, aumentando la velocità di reazione e migliorando la capacità di rimozione di contaminanti. Le differenze osservate tra permanganato di potassio e ferrato di potassio evidenziano l'importanza di selezionare l'ossidante più adatto in funzione delle condizioni operative e dei contaminanti da rimuovere. Nel caso specifico della rimozione di idrocarburi, il ferrato è risultato più efficace a concentrazioni più elevate, mentre il permanganato a concentrazioni più basse. Questo suggerisce che la gestione e l'ottimizzazione delle concentrazioni di ossidante usato sono

fondamentali per ottenere i migliori rendimenti nei processi di ossidazione chimica.

Inoltre, molti degli studi presenti in letteratura sono stati condotti principalmente su suoli contaminati, mentre nel presente lavoro le prove sono stati effettuate su sedimenti marini reali, che presentano caratteristiche fisico-chimiche differenti e che possono influenzare l'efficienza dei processi. I sedimenti sono generalmente caratterizzati da una maggiore frazione fine, da un contenuto più elevato di materia organica e da una maggiore capacità di adsorbimento. Nei sedimenti i processi di diffusione e reazione dei reagenti chimici possono essere limitati dalla presenza di microambienti riducenti, che possono favorire il consumo dell'ossidante prima che questo reagisca con i contaminanti (Eggleton e Thomas, 2004). Inoltre, la complessa composizione geochimica dei sedimenti, ricchi di materia organica, ossidi metallici e minerali argillosi, può favorire interazioni con i reagenti e ridurre l'efficienza dei processi di rimozione rispetto ai suoli (Mulligan et al., 2001).

4.4.3. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo i test di sediment oxidation

L'indice di germinazione (IG%), ottenuto con i saggi di fitotossicità condotti con semi di *Lepidium sativum*, ha consentito di valutare la fitotossicità residua dei sedimenti sottoposti alle prove di ossidazione chimica. In Figura 4.7 sono riportati i valori medi di IG per i test effettuati.

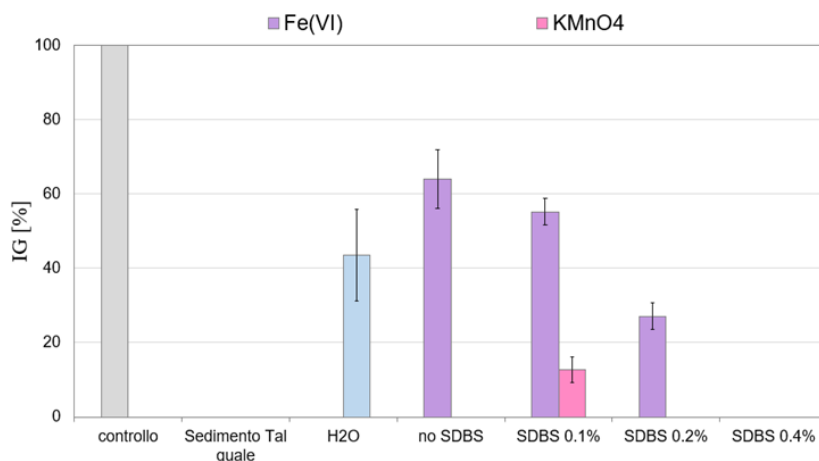


Figura 4.7. Valori medi dell'indice di germinazione

Il sedimento contaminato tal quale non sottoposto a trattamento ha mostrato una completa inibizione della germinazione dei semi ($IG = 0\%$), confermando l'elevata tossicità iniziale della matrice. Infatti, le concentrazioni di idrocarburi hanno avuto un impatto negativo sulla fitotossicità del sedimento, così come ottenuto nel caso dei trattamenti di sediment washing. Tale comportamento è in linea con quanto riportato in letteratura, dove in sedimenti con alte concentrazioni di idrocarburi si ha una drastica riduzione sia della germinazione sia dell'allungamento radicale, spesso con valori di IG inferiori al 10% (Adam e Duncan, 2002; Haider et al., 2021).

Il sedimento contaminato trattato con sola acqua ha mostrato un sostanziale aumento dell' IG ($\sim 45\%$) rispetto al sedimento tal quale, indicando una riduzione parziale della fitotossicità grazie alla mobilizzazione delle frazioni maggiormente solubili. Infatti, l'utilizzo dell'acqua può favorire la rimozione o il trasferimento in fase acquosa della frazione di contaminanti più facilmente estraibili, come evidenziato anche in studi di letteratura, nei quali si sono osservati recuperi nella germinazione dei semi dell'ordine del 30–50% (Mulligan et al., 2001; Besalatpour et al., 2008). Tuttavia, il valore di IG rimane inferiore al 50%, indicando una condizione di fitotossicità residua.

Con riferimento ai trattamenti ossidativi, i test effettuati con ferrato di potassio, in assenza di tensioattivo, hanno indotto un aumento significativo dell' IG indicando una sostanziale riduzione della tossicità residua e un parziale recupero della qualità del sedimento. In assenza di SDBS, è stato ottenuto un IG pari a circa il 64%. Questo miglioramento può essere attribuito all'elevato potenziale ossidante del ferrato e alla sua capacità di degradare un'ampia gamma di composti organici, producendo al contempo $Fe(III)$ che porta alla formazione di idrossidi di ferro che possono diminuire la biodisponibilità dei contaminanti residui attraverso fenomeni di adsorbimento, contribuendo ulteriormente alla riduzione della tossicità. (Lee et al., 2004; Sharma, 2011).

In letteratura, i trattamenti ossidativi basati su ferrato sono frequentemente associati a una riduzione della tossicità dei contaminanti, attribuita alla loro trasformazione in composti generalmente meno reattivi. Studi ecotossicologici hanno evidenziato una diminuzione significativa della tossicità dei prodotti di ossidazione, l'entità della riduzione dipende anche dalla natura del contaminante e dalle condizioni operative (Sharma 2011; Kovalakova et al., 2021). In questo caso, sebbene i rendimenti di rimozione dei TPH con ferrato non siano i più

elevati tra quelli osservati, il recupero dell'IG suggerisce che il trattamento abbia agito in modo efficace sulla frazione più tossica dei contaminanti.

Tuttavia, l'aggiunta dell'SDBS ha modificato questo comportamento, portando ad una progressiva riduzione dell'IG. A basse concentrazioni (0,1%), è stata osservata una lieve riduzione dell'indice di germinazione (~55%) indicando ancora una tossicità moderata, ma inferiore rispetto al trattamento senza tensioattivo. All'aumentare della concentrazione di SDBS allo 0,2%, l'IG è diminuito ulteriormente (27%). Alla concentrazione più elevata (0,4%), si è osservata una completa inibizione della germinazione (IG = 0%), ciò suggerisce che l'effetto tossico complessivo, dovuto sia al tensioattivo sia ai contaminanti mobilizzati, abbia superato i benefici del trattamento ossidativo. Questo andamento è coerente con quanto osservato in letteratura, dove l'impiego di tensioattivi porta a un aumento della biodisponibilità dei contaminanti residui e, di conseguenza, della loro tossicità nei confronti degli organismi vegetali (Mulligan et al., 2001; Oleszczuk, 2008). Inoltre, l'SDBS è un tensioattivo noto per la sua tossicità (Han et al., 2019; Santos et al., 2025). Questo andamento suggerisce che, sebbene il ferrato sia efficace nella degradazione dei contaminanti, la presenza di elevate concentrazioni di tensioattivo può compromettere il recupero delle caratteristiche di fitotossicità del sedimento trattato, mentre l'interazione tra ferrato e SDBS potrebbe portare alla formazione di sottoprodotti ossidativi potenzialmente più tossici o più biodisponibili.

Il confronto con i risultati ottenuti nei test con permanganato di potassio ha evidenziato differenze più marcate. I valori di IG, nei campioni trattati con KMnO_4 , sono risultati sensibilmente inferiori indicando una minore efficacia nella riduzione della tossicità e la possibile formazione di sottoprodotti tossici. In presenza di SDBS allo 0,1%, l'IG si è mantenuto su valori molto bassi (12%), confermando che il trattamento con permanganato risulta meno favorevole dal punto di vista fitotossico. Anche in questo caso, sebbene i rendimenti di rimozione dei TPH siano stati comparabili, e in alcuni casi superiori rispetto a quelli ottenuti con il ferrato, la matrice trattata ha mostrato una maggiore fitotossicità residua. Questo disaccoppiamento è coerente con quanto riportato in letteratura per i processi di ossidazione chimica, nei quali la formazione di intermedi ossidati più biodisponibili può determinare un incremento della tossicità residua (Tsitonaki et al., 2010; Siegrist et al., 2011).

I risultati ottenuti indicano che solo il trattamento con ferrato in assenza di surfattante ha consentito un recupero significativo della germinabilità dei semi,

mentre l'impiego di SDBS, sebbene abbia incrementato i rendimenti di rimozione dei TPH, risulta penalizzante dal punto di vista della fitotossicità residua.

A titolo di esempio, la Figura 4.8 mostra la crescita dei semi germinati di *Lepidium sativum* (crescione comune) nei campioni di controllo, nei sedimenti sottoposti a ossidazione chimica con ferrato in assenza di SDBS, con permanganato in presenza di SDBS allo 0,1%, nel sedimento tal quale e in quello trattato esclusivamente con acqua.

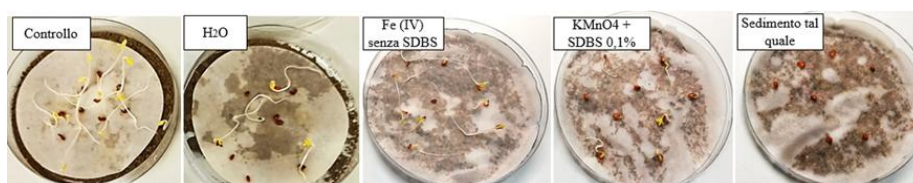


Figura 4.8. Capsule Petri con semi germinati e non germinati dopo 72 ore di incubazione, nel caso di controllo, campione tal quale e sedimenti contaminati trattati

4.5. Conclusioni del periodo sperimentale

I risultati ottenuti nel presente capitolo hanno evidenziato come il trattamento di sediment oxidation rappresenti una tecnologia efficace per la rimozione degli idrocarburi da sedimenti marini contaminati, con prestazioni fortemente influenzate dalla tipologia di ossidante impiegato, dal suo dosaggio e dalla presenza di tensioattivi. Il confronto tra i due ossidanti investigati ha messo in evidenza comportamenti differenti. Il ferrato di potassio ha mostrato un incremento delle efficienze di rimozione all'aumentare del dosaggio, raggiungendo valori prossimi al 50% in presenza di SDBS. Tuttavia, le efficienze ottenute in assenza di tensioattivo sono risultate limitate, a causa della scarsa disponibilità dei contaminanti fortemente adsorbiti alla matrice solida. Il permanganato di potassio ha evidenziato efficienze di rimozione generalmente superiori o comparabili rispetto al ferrato, anche in assenza di tensioattivo, ma con una minore dipendenza dal dosaggio e con fenomeni limitanti legati alla formazione di biossido di manganese, che può ridurre l'efficacia del processo a concentrazioni elevate. L'aggiunta dell' SDBS ha determinato, in entrambi i casi,

un miglioramento delle prestazioni di rimozione, confermando il ruolo della solubilizzazione dei contaminanti nel favorire i processi ossidativi. Tuttavia, tale beneficio si è accompagnato a effetti negativi dal punto di vista delle caratteristiche di fitotossicità della matrice. L'analisi della fitotossicità residua ha infatti evidenziato come il trattamento con ferrato in assenza di tensioattivo sia l'unico in grado di garantire un recupero significativo della qualità del sedimento, con valori di IG fino a circa il 60%. Al contrario, l'impiego di SDBS ha determinato una riduzione dell'indice di germinazione fino a condizioni di completa inibizione. Analogamente, i trattamenti con permanganato hanno mostrato valori di IG più bassi, suggerendo la possibile formazione di sottoprodotti ossidativi più biodisponibili e potenzialmente tossici. In tale contesto, il ferrato di potassio si configura come un ossidante promettente per applicazioni ambientali, in virtù della sua elevata reattività e della maggiore compatibilità fitotossicologica rispetto al permanganato, mentre l'impiego di tensioattivi anionici richiede un'attenta valutazione in relazione ai possibili effetti negativi sulla qualità finale della matrice trattata.

Capitolo 5

APPLICAZIONE DI UN TRATTAMENTO DI MYCOREMEDIATION A SEDIMENTI MARINI CONTAMINATI

Il presente capitolo è dedicato allo studio di un trattamento biologico in modalità slurry applicato a sedimenti marini reali contaminati. L'attività sperimentale, dalla durata di 75 giorni, è stata condotta sui sedimenti provenienti dal porto di Genova, già descritti in precedenza (Paragrafo 3.1.2), l'obiettivo è stato la valutazione dell'efficacia del processo in termini di biodegradazione degli idrocarburi e di riduzione della tossicità residua. La sperimentazione è stata articolata in quattro diverse configurazioni operative, comprendenti un controllo abiotico, un sistema con sola comunità microbica autoctona e due sistemi inoculati con biomassa fungina, in presenza e in assenza di biochar come supporto. In particolare, è stato analizzato il contributo dell'inoculo fungino (*mycoremediation*) e dell'impiego del biochar come supporto per l'immobilizzazione della biomassa (*boosted mycoremediation*), al fine di valutarne il possibile ruolo nel miglioramento delle prestazioni.

Tale approccio ha consentito di distinguere il contributo dei processi fisico-chimici da quelli biologici e di esaminare l'influenza delle diverse configurazioni operative in termini di efficienza di rimozione degli idrocarburi e tossicità residua dei sedimenti trattati.

Inoltre, il trattamento è stato analizzato per consentire un confronto con le altre tecnologie di bonifica investigate (*sediment washing*, *sediment oxidation*), al fine di evidenziarne potenzialità e limiti applicativi in relazione alle caratteristiche della matrice trattata.

5.1 Caratteristiche dei sedimenti utilizzati e pretrattamento

L'attività di sperimentale è stata condotta sui sedimenti provenienti dal porto di Genova. I sedimenti sono stati sottoposti a contaminazione artificiale con gasolio, seguita da miscelazione ed essiccazione. La contaminazione è stata effettuata adottando un rapporto gasolio/sedimento pari a 1:100 (volume / massa), corrispondente a 10 mL di gasolio per 1 kg di sedimento. Le caratteristiche dei sedimenti di Genova sono state riportate nel Paragrafo 3.2 (Tabella 3.4). Il pretrattamento dei sedimenti è stato condotto secondo la procedura già descritta nel Paragrafo 3.2. A seguito della contaminazione artificiale, la concentrazione iniziale di TPH risultava pari a circa 4.000 mg/kg_{ss}.

5.2 Descrizione dell'attività sperimentale

L'attività sperimentale, dalla durata complessiva di 75 giorni, è stata condotta su un impianto a scala di laboratorio operante in modalità slurry. Il sistema è stato articolato in quattro linee operanti in parallelo (Figura 5.1), al fine di valutare l'influenza di differenti configurazioni operative sul processo di biodegradazione degli idrocarburi.

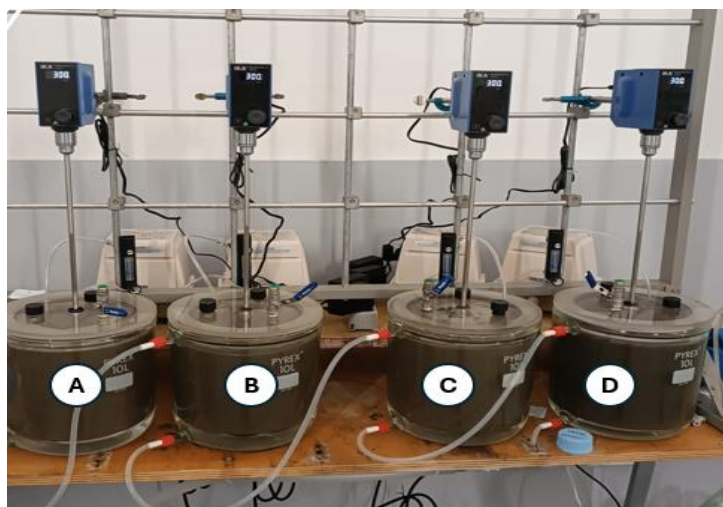


Figura 5.1. Vista panoramica dell'apparato sperimentale

Le prove sono state eseguite utilizzando sedimenti marini provenienti dal porto di Genova, preventivamente contaminati con gasolio e sottoposti a pretrattamento. La sperimentazione è stata condotta in reattori incamiciati da 5 L, dotati di chiusura con coperchio ermetico e provviste di apposite porte di campionamento e monitoraggio. Ogni reattore era dotato di un sistema di aerazione mediante diffusori in pietra porosa e con un sistema di miscelazione tramite agitatori a pale operanti a 300 rpm; inoltre, ciascuna linea era munita di flussimetro per la regolazione della portata d'aria, impostata pari a 1,5 L/s, durante l'intero periodo di osservazione. I reattori sono stati mantenuti ad una temperatura costante di 24°C, ed è stato impostato un rapporto solido/liquidi pari a 1:10; in particolare, in ogni reattore sono stati aggiunti 500 g di sedimento e 4,5 L di acqua di mare, precedentemente filtrata a 0,45 µm (Figura 5.2).



Figura 5.2. Filtrazione acqua di mare a 45 µm

Nel corso della sperimentazione è stato adottato un protocollo di monitoraggio volto a valutare l'evoluzione del sistema nel tempo, attraverso l'analisi delle concentrazioni di idrocarburi in fase liquida e in fase solida, ogni 15 giorni, la misura dei vapori attraverso FID portatile contestualmente al campionamento della matrice solida e liquida e il controllo dei principali parametri di processo (OD, pH, ORP, T). Al termine del periodo sperimentale, è stata inoltre valutata la tossicità residua dei sedimenti trattati, mediante misura dell'indice di germinazione.

5.3. Set up dell'apparato sperimentale

Il sistema sperimentale è stato articolato in quattro linee operanti in parallelo, al fine di valutare il contributo dei differenti processi fisici, chimici e biologici coinvolti nella rimozione degli idrocarburi.

La linea A è stata configurata come bianco abiotico ed era costituita da sedimento, acqua di mare con aggiunta di sodio azide (NaN_3); l'obiettivo era quello di inibire l'attività biologica e valutare esclusivamente l'eventuale abbattimento dei contaminanti conseguente a fenomeni di natura fisico-chimica. La sodio azide (NaN_3) è un composto inorganico utilizzato in ambito sperimentale come agente inibente dell'attività microbica grazie alla sua capacità di interferire con la catena di trasporto degli elettroni nei microorganismi aerobi. In particolare, agisce bloccando il trasferimento di elettroni verso l'ossigeno e determinando così l'arresto della respirazione cellulare (Cabrol et al., 2017; Suresh et al., 2020).

La linea B è stata impostata come controllo biotico; infatti, la linea era costituita da solo sedimento contaminato ed acqua di mare, in assenza di agenti inibenti o inoculi, al fine di valutare il contributo della comunità microbica autoctona presente nel sistema.

La linea C era caratterizzata da sedimento, acqua di mare e inoculo di ceppi fungini autoctoni selezionati, l'obiettivo è stato valutare l'effetto dell'attività fungina sulla degradazione degli idrocarburi in condizioni aerobiche controllate. I funghi filamentosi, essendo organismi chemioeterotrofi per assorbimento, risultano particolarmente performanti nei processi di *mycoremediation* di contaminanti organici, grazie alla produzione di enzimi extracellulari in grado di ossidare e frammentare strutture molecolari complesse (Mahmud et al., 2022). Molti di essi, inoltre, possono essere metabolicamente attivi e adattarsi ad un ampio intervallo di condizioni ambientali e interagire sinergicamente con altri microrganismi (es. batteri), migliorando l'efficienza complessiva del processo di degradazione (Harms et al., 2011; Gaur et al., 2022). In condizioni aerobiche, come quelle adottate nelle linee, l'attività fungina può risultare particolarmente efficiente, poiché l'ossigeno funge da accettore finale di elettroni nei processi ossidativi. Studi di letteratura hanno dimostrato che numerose specie fungine possono degradare efficacemente idrocarburi derivati dal petrolio, inclusi composti ad alta recalcitranza, grazie alla produzione coordinata di enzimi ossidativi e mediatori redox (Cerniglia, 1997; Haritash e Kaushik, 2009). L'inoculo fungino finale è stato ottenuto mediante coltivazione in bioreattore da

250 mL fino al raggiungimento di una concentrazione pari a circa 10^9 . Successivamente, è stato aggiunto al reattore sperimentale in un volume pari a 200 mL.

In Figura 5.3. è riportata un'immagine dell'inoculo fungino aggiunto al reattore.



Figura 5.3. Inoculo fungino

La linea D è stata progettata come “*boosted mycoremediation*”, con sedimento contaminato, acqua di mare, inoculo fungino e biochar utilizzato come supporto per l’adesione e l’immobilizzazione dei funghi. In particolare, il biochar è stato aggiunto in quantità pari al 2% (4 g), al fine di favorire la colonizzazione microbica e migliorare la distribuzione dell’inoculo nel sistema. Il biochar è un materiale carbonioso caratterizzato da elevata porosità, ampia superficie specifica e stabilità chimico-fisica. Può svolgere diverse funzioni, può agire come supporto per la crescita fungina, favorendo l’adesione delle ife e la formazione di biofilm, con conseguente aumento della stabilità e della persistenza della biomassa nel sedimento (Lehmann e Joseph, 2015). Inoltre, il biochar può migliorare la biodisponibilità dei contaminanti attraverso fenomeni di adsorbimento e successivo rilascio controllato. Questo comportamento può favorire una maggiore interazione tra contaminanti e sistema enzimatico fungino, incrementando l’efficienza della degradazione (Ahmad et al., 2014). Parallelamente, il biochar può contribuire a ridurre la tossicità attraverso l’adsorbimento di composti nocivi e creando condizioni più favorevoli per l’attività biologica.

In Figura 5.4. è riportata una rappresentazione schematica delle quattro linee parallele.

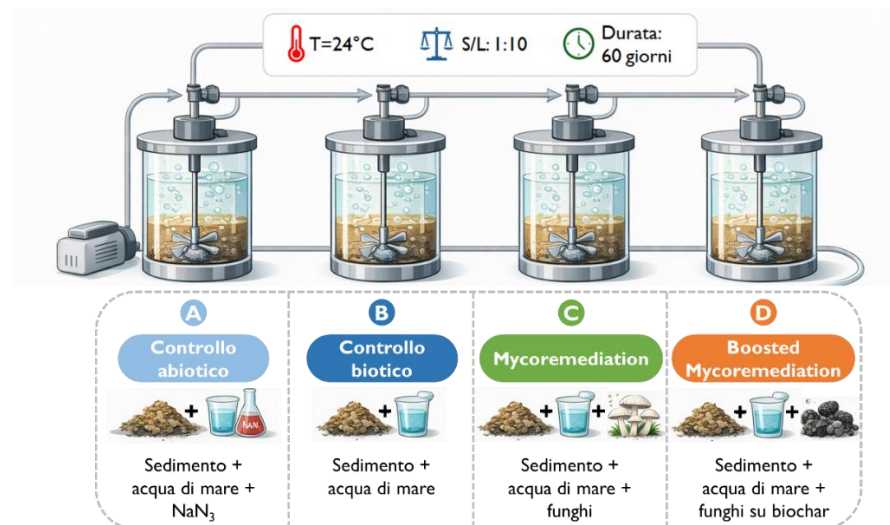


Figura 5.4. Rappresentazione schematica dell'impianto bioslurry

5.3.1 Caratteristiche dei materiali

Il biochar utilizzato nell'attività sperimentale (B440) è stato ottenuto a partire da biomassa legnosa derivante dai residui di potatura delle aree verdi dell'Università di Palermo. L'impiego di scarti vegetali come materia prima rappresenta una strategia sostenibile ampiamente adottata per la produzione di biochar destinato ad applicazioni ambientali, in quanto consente la valorizzazione di biomasse residuali e la produzione di materiali a basso costo (Tan et al., 2015). La biomassa legnosa è stata tagliata in pezzi minori di 5 cm e sottoposta a lavaggi sequenziali con acqua deionizzata per la rimozione delle impurità superficiali, essiccata in stufa a 60°C per una notte al fine di ridurne il contenuto di umidità. Successivamente, il materiale è stato macinato fino a ottenere una granulometria inferiore a 5 mm e inserito in un forno a muffola a 440°C per 3 ore.

Le condizioni di produzione influenzano le caratteristiche del biochar, determinandone porosità e area superficiale. In particolare, temperature intorno ai $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ favoriscono lo sviluppo di una struttura porosa e relativamente stabile, idonea sia per processi di adsorbimento sia come supporto per la

colonizzazione microbica (Tomczyk et al., 2020). In Tabella 5.1. sono riportate le caratteristiche del biochar B440 utilizzato nella sperimentazione.

Tabella 5.1. Caratteristiche del biochar B440

Parametri	Unità	Valore
Densità apparente	g/L	180 ± 14
Superficie specifica	m ² /g	194 ± 12
Capacità di scambio cationico	x10 ⁻² mol/kg	14 ± 1
Volume totale dei pori	cm ³ /g	38 ± 4
Capacità massima di ritenzione idrica	(%)	62 ± 11
pH	-	9 ± 1
Conducibilità elettrica	dS/m	$1,3 \pm 0,2$
Umidità	%	$3,1 \pm 0,3$
Calcare totale	%	$5,0 \pm 0,8$
Carbonio totale	%	65 ± 4
Ceneri a 550 °C	%	$3,4 \pm 0,3$
Rapporto molare H:C	-	$0,7 \pm 0,2$

Con riferimento alla componente biologica, i ceppi fungini impiegati sono stati isolati dai sedimenti portuali del Porto di Genova, identificati mediante approccio polibasico (morfologico e molecolare), caratterizzati relativamente ai loro tratti funzionali, selezionando, infine, i più performanti sia in termini di produzione di acidi organici, produzione di siderofori, tolleranza ai metalli, solubilizzazione dei fosfati, e degradazione di lignina. Le attività micologiche sono state svolte presso la Collezione di Colture Cold dell'Università di Genova MIRRI-ERIC, Centro di Risorse Biologiche presso cui le specie fungine sono attualmente conservate. La preparazione degli inoculi è stata effettuata coltivando i ceppi selezionati su terreni specifici e incubandoli a 24°C per tre settimane, al fine di ottenere una quantità di biomassa fungina adeguata. Successivamente, la biomassa è stata sospesa in acqua di mare sterile e agitata per favorire la formazione di micro-pellet fungini. La sospensione è stata infine standardizzata fino a concentrazioni conidiche $\geq 10^9$. L'inoculo fungino adsorbito su biochar è stato preparato

mediante un processo di miscelazione tra il materiale carbonioso e la biomassa fungina. In particolare, il biochar è stato posto a contatto con la sospensione fungina e mantenuto in agitazione mediante agitatore orbitale per 48 ore (Figura 5.5 a) e successivamente aggiunto all'interno della Linea D (Figura 5.5 b).

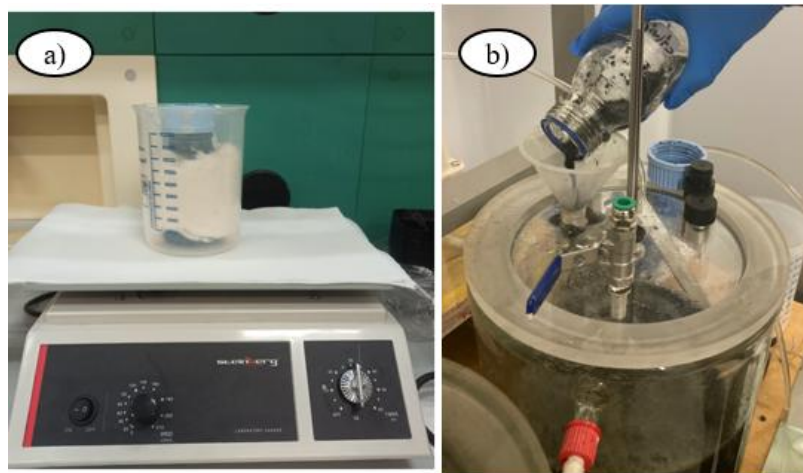


Figura 5.5. a) biochar e inoculo fungino in agitazione; b) biochar e inoculo nella Linea D

5.4. Metodi analitici

I metodi analitici adottati per la determinazione dell'umidità, per l'estrazione e purificazione dei TPH dai campioni solidi e per la valutazione della fitotossicità sono gli stessi descritti nel Capitolo 3 (Paragrafi 3.5.1–3.5.4), ai quali si rimanda per una trattazione dettagliata. I campionamenti della frazione solida e della fase liquida (bioslurry), finalizzati alla successiva determinazione dei TPH, sono stati effettuati con cadenza quindicinale. I campioni solidi prelevati sono stati sottoposti a essiccamento per 72 ore al fine di rimuovere l'umidità residua, prima delle successive analisi.

Il contenuto di umidità è stato determinato mediante essiccamento in stufa a 105°C per 24 ore, secondo i metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. La determinazione dei TPH > C12 nella fase solida è stata condotta secondo la procedura ISPRA, che prevede estrazione con solvente organico (acetone) e soluzione RTW assistita da sonicazione, seguita da centrifugazione, purificazione

e filtrazione mediante unità a vuoto Visiprep. La quantificazione dei TPH è stata effettuata tramite GC-FID (Gas Chromatography–Flame Ionization Detector). La tossicità residua è stata valutata mediante saggi ecotossicologici sulla matrice solida, utilizzando il test di fitotossicità su *Lepidium sativum* L. secondo il metodo UNI 1651:2003. Il saggio, della durata di 72 ore, ha permesso di valutare gli effetti sulla germinazione e sull'allungamento radicale attraverso il calcolo dell'indice di germinazione percentuale (IG%), impiegando opportuni controlli e diluizioni del campione.

5.4.1. Monitoraggio dei parametri chimico-fisici

Il monitoraggio dei principali parametri chimico-fisici di processo è stato effettuato con cadenza bisettimanale al fine di valutare l'andamento e la stabilità del sistema durante il trattamento biologico. In particolare, sono state effettuate misure di: ossigeno disciolto (OD), pH, potenziale di ossidoriduzione (ORP) e temperatura (T), parametri fondamentali per il controllo delle condizioni operative e dell'attività microbica. Le determinazioni sono state effettuate mediante sonde dedicate connesse ad un multimetro digitale (Mod. WTW3430) (Figura 5.6).



Figura 5.6. Multimetro con Sonde per la determinazione dei parametri chimico-fisici

In particolare, per ogni parametro sono stati utilizzati i seguenti sensori:

- WTW pH-electrode per il pH;
- WTW Oxical-SL per l'ossigeno disciolto;
- WTW Sentix per il potenziale di ossidoriduzione.

La temperatura è stata rilevata tramite sensore integrato nello strumento.

5.4.2. Monitoraggio VOC e misura velocità di flusso off-gas

Il monitoraggio dei composti organici volatili (VOC) presenti nella corrente gassosa in uscita (off-gas) è stato effettuato mediante rivelatore a ionizzazione di fiamma (Flame Ionization Detector, FID) modello GAS-TEC® MK III (Figura 5.7a). Tale tecnica si basa sull'ionizzazione dei composti organici in una fiamma di idrogeno/aria e sulla conseguente misura della corrente ionica generata, proporzionale alla concentrazione di carbonio organico presente.

La velocità del flusso gassoso in uscita dai reattori è stata determinata mediante anemometro a filo caldo (Figura 5.7b), basato sul principio del raffreddamento convettivo. La variazione di resistenza del filo, correlata alla dissipazione di calore indotta dal flusso, consente la determinazione della velocità del gas. Tale misura è stata utilizzata per stimare la portata dell'off-gas e, in combinazione con le concentrazioni di VOC, per valutare i flussi emissivi e i fenomeni di trasferimento di massa tra fase liquida e fase gassosa.

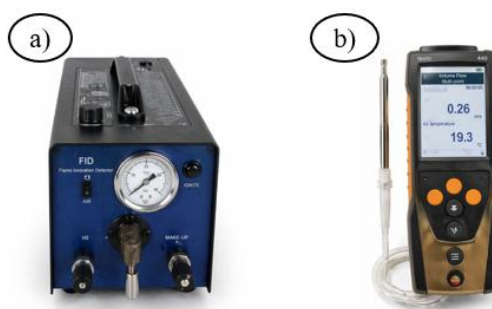


Figura 5.7. a) FID portatile GAS-TEC® MK III; b) Anemometro a filo caldo

La massa di idrocarburi volatilizzati è stata determinata a partire dalle concentrazioni di VOC misurate tramite FID. In particolare, i valori di concentrazione espressi in ppm sono stati convertiti in concentrazione massica mg/m^3 utilizzando il rapporto tra peso molecolare medio degli idrocarburi considerati (assunto pari a 86 g/mol per frazioni $\text{C}<12$) e volume molare standard

(22,414 L/mol). La portata dell'off-gas Q [m³/s] è stata calcolata a partire dalla velocità del gas misurata mediante anemometro a filo caldo e dalla sezione del condotto, assumendo quest'ultima circolare e determinata in base al diametro interno misurato. Successivamente, la portata massica di idrocarburi [mg/s] è stata calcolata come prodotto tra la concentrazione massica e la portata del gas. Infine, la massa di idrocarburi volatilizzati [mg] è stata determinata a partire dalla portata massica calcolata, moltiplicandola per il tempo intercorso espresso in secondi.

5.4.3. Estrazione e purificazione dei TPH dai campioni liquidi

L'estrazione degli idrocarburi petroliferi totali (TPH) dalla fase liquida è stata condotta in accordo alla procedura "Oil Index UNI EN ISO 9377-2". Il protocollo ha previsto l'introduzione di 20 mL di campione all'interno di una provetta Falcon, ai quali sono stati aggiunti 10 mL di esano mediante pipetta. Il sistema è stato successivamente sottoposto a centrifugazione per 5 minuti a 3000 rpm, ad una temperatura di 20°C, al fine di favorire una prima separazione liquido-liquido (Figura 5.8).



Figura 5.8. Campione in centrifuga

Al termine della centrifugazione, la fase organica superiore è stata recuperata e trasferita in una nuova Falcon (Figura 5.9 a). Sul campione residuo è stata successivamente effettuata una seconda e una terza estrazione, aggiungendo ulteriori 10 mL di esano e sottoponendo nuovamente il sistema alle medesime

condizioni di centrifugazione (Figura 5.9 b). Una volta completata l'estrazione della fase organica, il campione è stato sottoposto a purificazione mediante tecnica di estrazione in fase solida (Solid-Phase Extraction, SPE); successivamente, i campioni purificati sono stati infine analizzati mediante gascromatografia (GC-FID) secondo la procedura descritta nel Paragrafo 3.5.2.

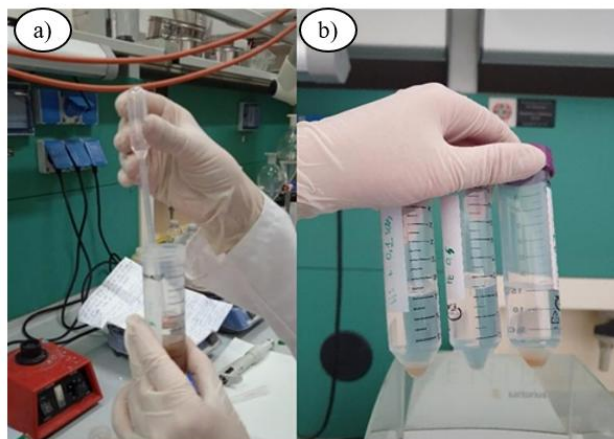


Figura 5.9. a) Separazione con pipetta della fase organica superiore; b) campione dopo le tre fasi di centrifugazione

5.4.4. Misura dei TPH in fase liquida

Determinati i volumi dei campioni, è stata calcolata la concentrazione di idrocarburi mediante l'applicazione della relazione riportata nella procedura "Oil Index UNI EN ISO 9377-2" (5.1):

$$G = \frac{(A_m - b) f V w}{a (m_1 - m_2)} \quad (5.1)$$

in cui:

- G : concentrazione di gasolio (mg/l);
- A_m : area totale del cromatogramma;

- b: intercetta media relativa a 16 curve di calibrazione;
- f: fattore di diluizione dell'estratto del campione;
- V: volume finale dell'estratto (mL);
- w: densità del campione in acqua (g/mL);
- $(m_1 - m_2)$: massa netta del campione (g);
- a: pendenza media delle curve di calibrazione.

5.4.5. Bilancio degli idrocarburi

Al fine di valutare il contributo dei diversi meccanismi di rimozione degli idrocarburi e stimare la frazione di TPH biodegradata, è stato impostato un bilancio di massa per ciascuna linea sperimentale. Il bilancio è stato definito considerando la massa totale iniziale di idrocarburi presente nel sistema e la sua successiva ripartizione tra le diverse fasi: solida, liquida e volatilizzata. In particolare, la massa di TPH associata alla fase solida è stata determinata mediante analisi dei campioni essiccati, mentre la concentrazione nella fase liquida è stata ottenuta tramite estrazione e analisi GC-FID secondo la procedura UNI EN ISO 9377-2. La frazione volatilizzata è stata stimata indirettamente a partire dalle concentrazioni di VOC misurate nell'off-gas mediante FID, combinate con la portata del flusso gassoso. La quantità di idrocarburi biodegradata è stata infine calcolata per differenza tra la massa iniziale e la somma delle masse residue nelle altre fasi.

5.4.6. Analisi mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)

Al fine di valutare il ruolo del biochar come supporto per l'attecchimento e lo sviluppo dell'inoculo fungino nella linea D, campioni di biochar sono stati sottoposti ad analisi morfologica mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) svolte presso il Dipartimento di Ingegneria di Palermo (Figura 5.10). Tale tecnica consente l'osservazione ad alta risoluzione della superficie dei materiali, risultando particolarmente adatta per l'analisi della porosità del biochar e per la verifica della colonizzazione.



Figura 5.10. Strumentazione per analisi SEM

I campioni di biochar sono stati opportunamente preparati prima dell'analisi, mediante essiccamento (Figura 5.11 a) e successivamente inseriti sugli appositi supporti conduttivi dello strumento (Figura 5.11 b).



Figura 5.11. a) Campione di biochar essiccato; b) biochar su supporto per l'analisi SEM

Le osservazioni sono state condotte operando in alto vuoto, a diversi ingrandimenti: $270\times$ ($300\text{ }\mu\text{m}$), $590\times$ ($100\text{ }\mu\text{m}$), $2200\times$ ($30\text{ }\mu\text{m}$) e $4400\times$ ($10\text{ }\mu\text{m}$),

al fine di analizzare sia la struttura superficiale del biochar sia l'eventuale presenza di ife fungine adese alla matrice solida. La microscopia elettronica a scansione (SEM) si basa sull'interazione tra un fascio di elettroni e la superficie del campione. Il fascio elettronico, generato da una sorgente e opportunamente focalizzato, scansiona la superficie del materiale producendo diversi segnali a seguito dell'interazione. Tali segnali vengono rilevati e trasformati in immagini ad alta risoluzione. Grazie all'elevata risoluzione e alla notevole profondità di campo, il SEM risulta particolarmente adatto per l'osservazione di materiali porosi e per l'analisi della colonizzazione microbica su superfici solide.

5.4.7. Monitoraggio della vitalità delle colonie fungine

Il monitoraggio della vitalità delle colonie fungine inoculate nei bioreattori è stato condotto mediante saggi colturali periodici, finalizzati a verificare la vitalità, l'attività e la quantità dei ceppi selezionati all'interno del sistema sperimentale. In particolare, campioni effettuati a cadenza bisettimanale sono stati inviati in falcon sterili presso il Laboratorio di Micologia dell'Università di Genova, dove sono stati sottoposti a inoculo su terreno specifici *Malt Extract Agar* (MEA) preparato con acqua di mare, sia in concentrazione tal quale sia previa diluizione seriale in acqua di mare sterile (1:100). Nella fase iniziale, tale approccio ha consentito di confermare l'attecchimento dell'inoculo e la sua adattabilità alle condizioni saline e alla matrice contaminata. Successivamente, alla fine dell'attività dei bioreattori contenenti acqua di mare e sedimenti portuali contaminati da idrocarburi, il monitoraggio è stato esteso alla valutazione della distribuzione dei microrganismi fungini tra fase liquida e solida, mediante separazione dei comparti e inoculo su piastra dei diversi frazionamenti (acqua, sedimento e campione misto). I risultati hanno evidenziato una persistente vitalità del ceppo 006-H4, da ritenersi dominante rispetto all'altro 004-H6, con capacità di colonizzazione completa delle piastre in entrambe le fasi (Figura 5.12).

Una stima semi-quantitativa della crescita fungina è stata effettuata mediante valutazione visiva dell'estensione delle colonie sulle piastre, espressa come percentuale di superficie colonizzata. In particolare, per i campioni prelevati alla terza settimana di attività dei bioreattori, si osserva che la linea C presenta un'elevata copertura miceliare, stimabile nell'intervallo 60–80% della superficie disponibile, indicativa di una crescita diffusa. Analogamente, la linea D evidenzia una colonizzazione con valori stimati compresi tra il 50 e il 70%, caratterizzata da colonie maggiormente più omogenee e confluenti. Tale analogia suggerisce

che la presenza/assenza del biochar non influisce sullo sviluppo del micelione sistema. Altro dato emerso durante il monitoraggio, è stato riscontrare come, durante la separazione delle fasi (solida, liquida, mix), i funghi si siano concentrati prevalentemente nella fase solida e quindi nei sedimenti, rispetto alla fase liquida. Pur trattandosi di una stima basata su osservazione visiva, e quindi soggetta a un certo grado di soggettività, essa fornisce un'indicazione coerente della vitalità e della capacità di colonizzazione dei ceppi fungini nei bioreattori, risultando utile per un confronto relativo tra le diverse condizioni sperimentali.

Questo approccio ha permesso non solo di confermare la sopravvivenza dei funghi inoculati nel sistema, ma anche di fornire indicazioni sulla loro dinamica spaziale e sulle possibili interazioni con la componente microbica autoctona, rilevanti ai fini dell'efficacia dei processi di *mycoremediation*. Ogni saggio di monitoraggio è stato effettuato in triplicato. Durante l'attività sono emerse alcune contaminazioni batteriche persistenti, riconducibili a due morfotipi prevalenti che sono stati successivamente isolati su terreno di coltura specifico *Tryptic Soy Agar* (TSA) e conservati presso la collezione ColD-UNIGE, in attesa di essere sottoposti a identificazione. Tali ceppi batterici hanno mostrato una grande capacità di co-crescere senza inibizione insieme ai ceppi fungini inoculati. Ulteriori studi saranno condotti in tal senso per approfondire le origini di tale sinergia.

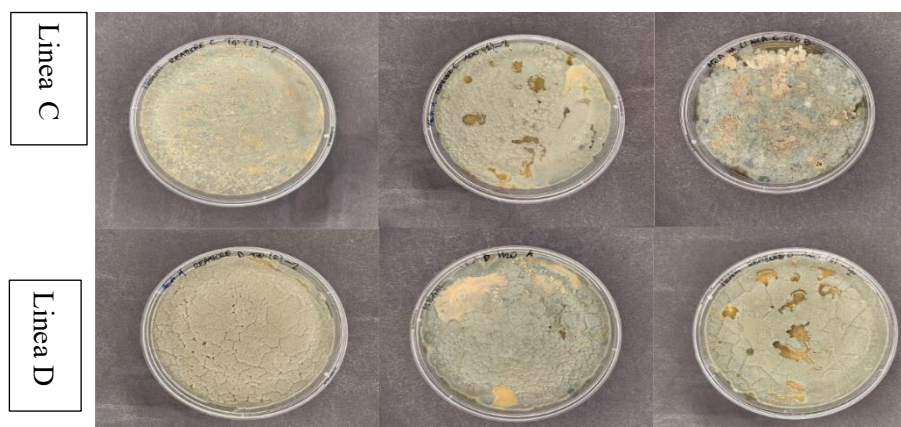


Figura 5.12. Monitoraggio della vitalità fungina nei bioreattori mediante saggi di crescita su piastra.

Le immagini mostrano l'evoluzione della colonizzazione miceliare su terreno MEA preparato con acqua di mare per i campioni prelevati dai bioreattori (linee

C e D) nel corso della sperimentazione. Le piastre sono state inoculate con campioni provenienti da fase liquida e solida (sedimento), previa eventuale diluizione. Si osserva una diffusa crescita miceliare in entrambi i sistemi, indicativa della persistenza e adattabilità dei ceppi inoculati alle condizioni saline e alla matrice contaminata. Differenze nella densità e nell'estensione delle colonie suggeriscono una diversa dinamica di colonizzazione tra le due linee di bioreattore e tra le frazioni campionate.

5.5. Risultati e discussione

5.5.1. Monitoraggio dei parametri di processo

In Figura 5.13. sono riportati i valori relativi al monitoraggio dei principali parametri di processo nei quattro reattori.

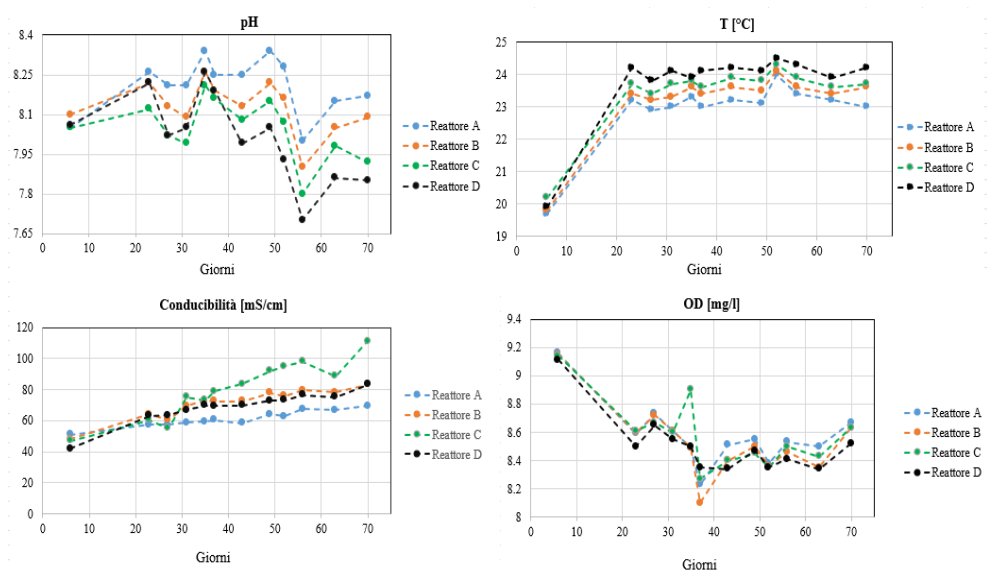


Figura 5.13. Monitoraggio dei parametri nei quattro reattori

Il monitoraggio dei principali parametri di processo durante il periodo sperimentale ha evidenziato condizioni generalmente stabili. I valori di temperatura del sistema (T_s) si sono mantenuti in un intervallo compreso tra circa 22 e 24°C, mentre la temperatura ambiente (T_a) ha mostrato variazioni contenute,

indicando condizioni operative adeguate all'attività microbica e fungina. Anche il pH è rimasto relativamente stabile, con valori prossimi alla neutralità (7,8–8,3). L'ossigeno disciolto (O.D.) ha mostrato valori generalmente elevati in tutti i reattori (circa 8–9 mg/L), indicando condizioni aerobiche favorevoli alla biodegradazione degli idrocarburi. La conducibilità (K) mostra un generale incremento nel tempo in tutti i sistemi, con valori più elevati nei reattori C e D. Tale andamento può essere associato alla progressiva mineralizzazione dei contaminanti e al rilascio di specie ioniche in soluzione, nonché alla trasformazione dei composti organici complessi in prodotti più semplici. Per quanto riguarda la velocità del flusso d'aria (v), i valori si sono mantenuti complessivamente costanti. I valori di FID, utilizzati come indicatore della presenza di composti organici volatili, mostrano differenze tra i sistemi. Nel reattore A i valori risultano trascurabili, confermando l'assenza di trasformazioni significative del contaminante. Nei sistemi biologicamente attivi, in particolare nel reattore C, si osservano valori più elevati e variabili nel tempo, suggerendo la formazione di intermedi volatili derivanti dai processi di biodegradazione.

5.5.2. Rendimenti di rimozione degli idrocarburi nelle linee sperimentali

Al fine di fornire una visione complessiva dell'evoluzione del sistema, in Figura 5.14 è riportato l'andamento del tasso di rimozione e della frazione biodegradata dei TPH nei diversi reattori durante l'intero periodo sperimentale. Nel complesso, in Figura 5.14, si osserva un incremento nel tempo del tasso di rimozione dei TPH in tutti i reattori, con migliori performance nei sistemi biologicamente attivi (Linee B, C e D). La linea A mostra valori di rimozione inferiori rispetto agli altri trattamenti, con un incremento limitato nel tempo. Questo comportamento conferma che, in assenza di attività biologica, i processi di rimozione sono governati principalmente da fenomeni fisico-chimici quali volatilizzazione e ripartizione tra le fasi, risultando meno efficaci rispetto ai sistemi attivi (Mackay et al., 2006). Per la linea B è possibile notare un miglioramento progressivo delle prestazioni; tale risultato suggerisce che la comunità microbica autoctona è in grado di contribuire alla rimozione dei contaminanti. Tuttavia, i valori di biodegradazione risultano inferiori rispetto ai sistemi inoculati, suggerendo una cinetica di degradazione più lenta, tipica dei sistemi naturali non stimolati. Studi precedenti hanno infatti evidenziato come la biodegradazione naturale degli

idrocarburi sia spesso limitata da fattori quali disponibilità di nutrienti, ossigeno e adattamento microbico (Das e Chandran, 2011).

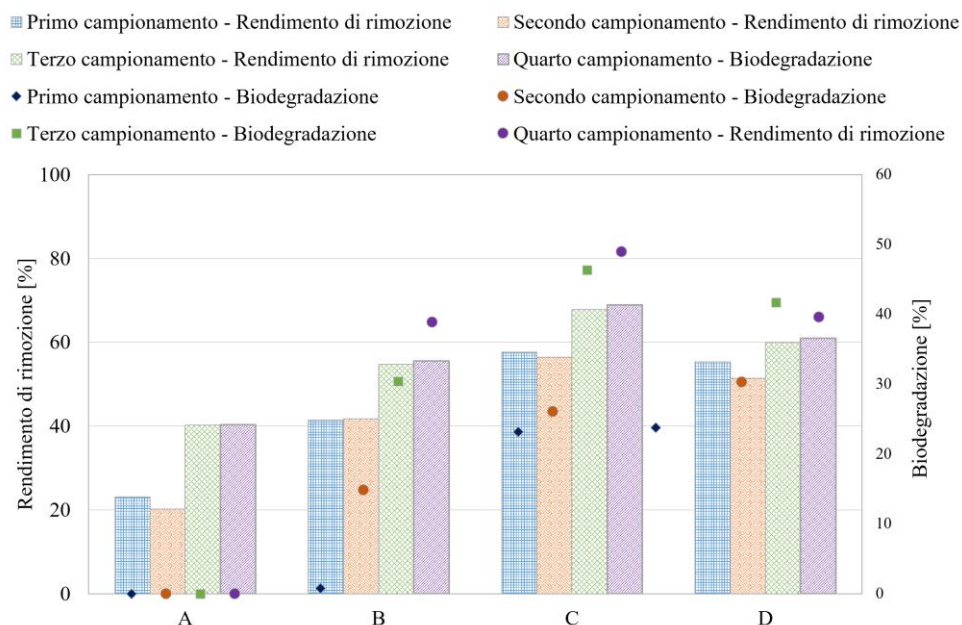


Figura 5.14. Rendimento di rimozione e tasso di biodegradazione delle linee A, B, C e D.

Le prestazioni più elevate sono state osservate nella linea C, che mostra sia i più alti tassi di rimozione sia la maggiore frazione biodegradata lungo tutto il periodo sperimentale. Questo andamento evidenzia il ruolo determinante dell'inoculo fungino nel promuovere la degradazione degli idrocarburi, è ampiamente documentato in letteratura per i processi di *mycoremediation* (Tortella et al., 2005; Singh, 2006).

La linea D, caratterizzata dalla presenza di biochar come supporto per l'inoculo fungino, mostra un comportamento intermedio tra le linee B e C. Sebbene il tasso di rimozione e la biodegradazione risultino elevati, i valori sono inferiori rispetto alla linea C. Questo andamento suggerisce che il biochar, pur offrendo superfici favorevoli alla colonizzazione microbica, possa esercitare un effetto di sequestro del contaminante, riducendo la frazione biodisponibile per i microrganismi (Beesley et al., 2010; Tan et al., 2015). Nei sistemi attivi, l'aumento della

biodegradazione è stato generalmente accompagnato da un incremento della rimozione dei TPH; tuttavia, questa relazione non è perfettamente lineare, soprattutto nella linea B, indicando il contributo di processi non biologici, come trasferimenti di fase o accumuli temporanei (Megharaj et al., 2011). Nel complesso, il grafico evidenzia chiaramente come l'efficacia del trattamento bioslurry sia fortemente influenzata dalla presenza dell'inoculo fungino, che rappresenta il fattore principale nel determinare l'incremento della biodegradazione dei TPH.

5.5.3. Bilanci di massa dei TPH campionamento T1

Nei sistemi slurry contenenti sedimenti contaminati da idrocarburi, il comportamento dei contaminanti è governato da una combinazione di processi fisici, chimico-fisici e biologici, tra cui desorbimento dalla matrice solida, la dissoluzione nella fase acquosa, la volatilizzazione dei composti più leggeri e la biodegradazione microbica (Semple et al., 2003; Ossay et al., 2020). In particolare, la bioaccessibilità degli idrocarburi può rappresentare uno dei principali fattori limitanti la velocità complessiva di rimozione, poiché solo la frazione trasferita in fase acquosa o adsorbita reversibilmente risulta effettivamente disponibile per la degradazione microbica (Reid et al., 2000). Al fine di interpretare l'evoluzione del sistema e quantificare i diversi meccanismi di rimozione degli idrocarburi, è stato effettuato un bilancio di massa dei TPH per ciascuna linea e per ogni campionamento. La Figura 5.15 mostra il bilancio di massa ottenuto durante il primo campionamento, a quindici giorni dall'avvio dei reattori bioslurry.

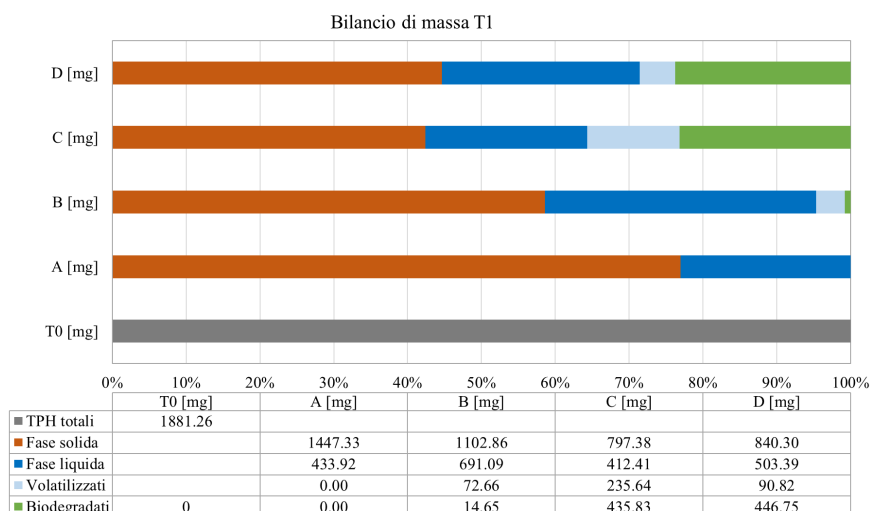


Figura 5.15. Bilancio di massa dei TPH periodo T1

Il bilancio di massa relativo primo campionamento (T1), ha evidenziato una condizione iniziale in cui la frazione predominante di TPH risulta associata principalmente alla matrice solida in tutte le linee sperimentali, principalmente per i reattori A e B. In particolare, l'aliquota di idrocarburi in fase solida risultava compresa tra circa il 75% per linea A e il 45% nella linea D. Questo dato evidenzia come, una frazione significativa del contaminante rimanga inizialmente immobilizzata nella fase solida. Tale comportamento è coerente con la natura idrofobica degli idrocarburi petroliferi, che tendono adsorbirsi alle particelle solide del sedimento (Semple et al., 2003).

La distribuzione nella fase liquida ha evidenziato un'aliquota non trascurabile di TPH in soluzione in tutte le linee, compresa tra circa il 20% e il 40% del totale, con il contributo più elevato riscontrato nella linea B. Tale presenza è verosimilmente riconducibile a fenomeni di desorbimento del contaminante dalla matrice solida indotti dalla fase acquosa, che favoriscono il trasferimento in soluzione delle frazioni più leggere e maggiormente solubili degli idrocarburi. Le differenze osservate tra le diverse linee suggeriscono inoltre un ruolo rilevante della comunità microbica nella distribuzione del contaminante tra le fasi. In particolare, la maggiore frazione liquida osservata nella linea B può essere attribuita a fenomeni di mobilitazione del contaminante, potenzialmente

associati alla produzione di biotensioattivi o alla modifica delle proprietà della matrice sedimentaria da parte della comunità microbica autoctona (Ron & Rosenberg, 2002). Al contrario, nelle linee C e D, caratterizzate dalla presenza dell'inoculo fungino, la frazione di TPH in soluzione risulta inferiore, soprattutto rispetto alla linea A, suggerendo un più rapido utilizzo del contaminante una volta trasferito in fase acquosa.

Per quanto riguarda la frazione volatilizzata, si osserva un contributo complessivamente limitato, con valori nulli nella linea A e un massimo nella linea D ($\approx 12\%$), mentre le linee B e C mostrano valori intermedi simili.

L'assenza completa di volatilizzazione nella linea A suggerisce che, sebbene la volatilizzazione sia principalmente controllata dalla pressione di vapore e dalla distribuzione di fase dei singoli composti, i processi biologici possono influenzarne indirettamente l'efficienza attraverso la modifica della tensione superficiale e la riorganizzazione delle interfacce sedimento-acqua (Prince, 1997; Shrestha et al., 2023). Il valore di volatilizzazione osservato per linea B (4%) risulta coerente con quanto riportato per sistemi contaminati da petrolio nelle fasi iniziali di weathering, nelle quali le perdite per volatilizzazione interessano principalmente le frazioni leggere e maggiormente volatili degli idrocarburi (Farrington et al., 2021). Un incremento della frazione volatilizzata è stato osservato nella linea C, ciò suggerisce un ruolo della componente fungina nel facilitare la mobilizzazione degli idrocarburi. I funghi filamentosi sono infatti noti per la capacità di produrre enzimi extracellulari e metaboliti secondari in grado di alterare significativamente la biodisponibilità dei contaminanti organici. Questo meccanismo è coerente con quanto riportato da Harms et al. (2011) e Gkorezis et al. (2016), che hanno evidenziato come i sistemi fungini possano incrementare la mobilità e la trasformazione degli idrocarburi attraverso processi diretti e indiretti.

Nella linea D, è stata osservata una diminuzione della quota di TPH volatilizzata ($\approx 5\%$), questo andamento suggerisce un effetto competitivo tra processi biologici e fenomeni di adsorbimento. Il biochar è infatti caratterizzato da elevata area superficiale specifica e porosità, che determinano una possibile capacità di immobilizzazione nei confronti di composti organici idrofobici. Numerosi studi di letteratura hanno evidenziato come il biochar possa ridurre la mobilità e la biodisponibilità degli idrocarburi attraverso meccanismi di intrappolamento nei micropori, limitandone la disponibilità per processi di volatilizzazione e degradazione (Ahmad et al., 2014; Mohan et al., 2014;).

Un aspetto rilevante è rappresentato dalla frazione biodegradata che mostra un andamento fortemente dipendente dal trattamento applicato. L'assenza di biodegradazione nella linea A conferma l'efficacia del sodio azide come inibitore biologico. Nelle altre configurazioni la biodegradazione risulta progressivamente più significativa, passando da un contributo trascurabile nel controllo nella linea B, a valori più elevati ($\approx 25\%$) nei sistemi inoculati con funghi, con e senza biochar. Questo comportamento è coerente con il ruolo dei funghi nella degradazione degli idrocarburi, grazie alla produzione di enzimi extracellulari in grado di ossidare composti complessi e scarsamente biodisponibili (Pointing, 2001; Baldrian e Valášková 2008).

5.5.4. Bilanci di massa dei TPH campionamento T2

In Figura 5.16 è riportato il bilancio di massa relativo al secondo campionamento (T2).

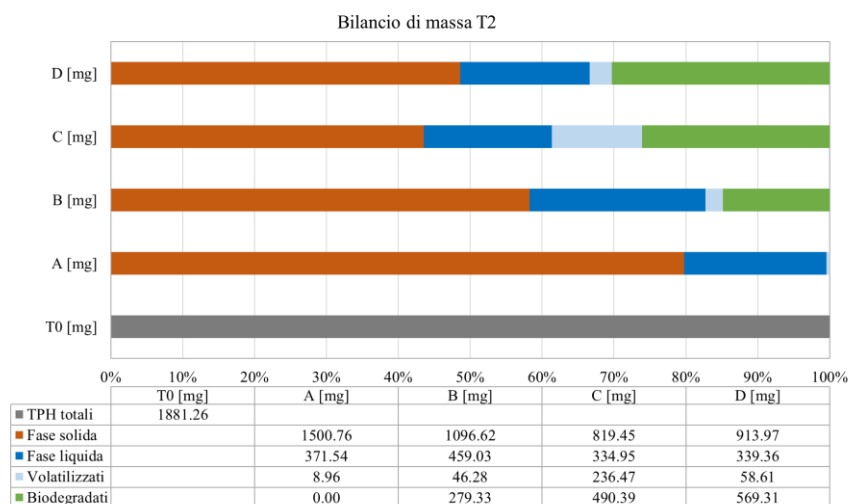


Figura 5.16. Bilancio di massa dei TPH periodo T2

Il secondo campionamento (T2), eseguito a quindici giorni di distanza dal precedente, delinea una netta divergenza nelle dinamiche di ripartizione e degradazione dei TPH, con un chiaro spostamento del sistema verso processi di trasformazione biologica differenziati tra le quattro linee sperimentali. La frazione di TPH associata alla matrice solida rimane complessivamente stabile

rispetto a T1, indicando che i fenomeni di desorbimento e mobilizzazione risultano ancora limitati. Tuttavia, si osserva un incremento nella linea D, attribuibile alla capacità del biochar di adsorbire e trattenere i contaminanti organici all'interno della sua struttura porosa. L'elevata area superficiale specifica e la presenza di micropori favoriscono infatti meccanismi di intrappolamento (pore-filling), che contribuiscono alla stabilizzazione degli idrocarburi nella fase solida (Quilliam et al., 2012; Ahmad et al., 2014;).

Per quanto riguarda la frazione di TPH in fase liquida, il sistema B presenta la maggiore percentuale (> 20%); ciò indica una più intensa mobilizzazione del contaminante. Al contrario, nel sistema C la riduzione della quota disciolta suggerisce un utilizzo più efficiente del contaminante una volta trasferito in fase acquosa. Questo comportamento è coerente con l'attività metabolica dei funghi, che possono utilizzare rapidamente i substrati disponibili grazie alla produzione di enzimi ossidativi e alla crescita miceliale (Harms et al., 2011)

La volatilizzazione rimane contenuta, pur evidenziando valori leggermente superiori nella linea C ($\approx 13\%$), questo andamento suggerisce un ruolo indiretto dei processi biologici nella formazione di composti più leggeri e volatili, senza tuttavia rappresentare il meccanismo principale di rimozione (Varjani, 2017).

La frazione di idrocarburi biodegradata rappresenta l'indicatore più significativo dell'evoluzione del sistema tra T1 e T2. Nei sistemi attivi si osserva un incremento marcato della biodegradazione rispetto a T1, indicando un adattamento progressivo delle comunità microbiche e fungine e una maggiore efficienza metabolica nel tempo. Questo comportamento è coerente con la fase di acclimatazione tipica dei sistemi contaminati da idrocarburi, in cui la biodegradazione aumenta progressivamente dopo una fase iniziale di adattamento (lag phase) (Alexander, 2000). Il sistema D presenta il valore più elevato di biodegradazione (>30%), suggerendo un effetto sinergico tra inoculo fungino e biochar, che può favorire la colonizzazione microbica e modulare la disponibilità del contaminante nel tempo (Beesley et al., 2011). Nella linea B, la biodegradazione pur aumentando ($\approx 15\%$), rimane sensibilmente inferiore, confermando che la sola comunità autoctona possiede una cinetica di rimozione più lenta rispetto ai sistemi con inoculo.

5.5.5. Bilanci di massa dei TPH campionamento T3

In Figura 5.17 è riportato il bilancio di massa relativo al terzo campionamento (T3).

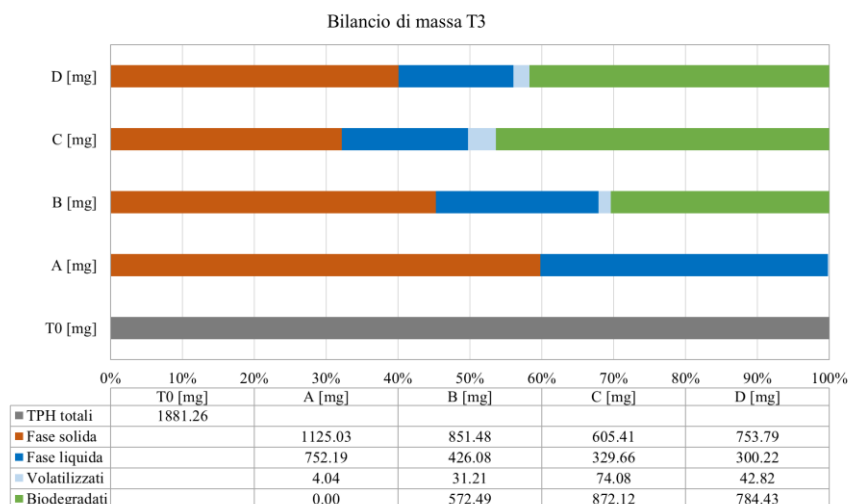


Figura 5.17. Bilancio di massa dei TPH periodo T3

Nel terzo campionamento (T3), effettuato a circa un mese dall'avvio della sperimentazione, è stata osservata una marcata redistribuzione del contaminante rispetto al primo campionamento. La linea A mantiene la quota più elevata di TPH in fase solida ($\approx 60\%$) confermando la persistenza del contaminante in assenza di processi biodegradativi.

Nei sistemi biologicamente attivi si osserva invece una progressiva diminuzione della frazione solida, tale andamento suggerisce un incremento della mobilizzazione del contaminante dalla matrice solida, attribuibile a diversi meccanismi concorrenti come la produzione di biotensioattivi e metaboliti extracellulari, l'incremento della superficie di contatto e il contributo della crescita miceliale tipica dei funghi filamentosi (Ron e Rosenberg, 2002; Harms et al., 2011).

La frazione in fase liquida mostra un andamento complessivamente decrescente rispetto ai campionamenti precedenti, ciò suggerisce un rapido consumo del contaminante una volta mobilizzato.

La frazione volatilizzata rimane complessivamente contenuta, ma mostra differenze significative tra i trattamenti. La linea A evidenzia valori trascurabili (4,04 mg) confermando che la volatilizzazione, in assenza di dinamiche biologiche, è limitata dalle condizioni di equilibrio e dalla scarsa disponibilità dei composti più leggeri (Parnis, e Mackay, 2020). La volatilizzazione nella linea C, pur essendo limitata, è risultata superiore a quella delle altre linee, supportando l'ipotesi che l'attività metabolica possa portare alla formazione di composti a più basso peso molecolare e maggiore pressione di vapore, facilitandone il trasferimento in fase gassosa (Cañas & Camarero, 2010).

La frazione biodegradata rappresenta il principale sink del sistema durante il terzo campionamento, con valori più elevati nei reattori inoculati ($\approx 45\%$ nella linea C e $\approx 40\%$ nella linea D) rispetto alla linea B ($\approx 30\%$). Come atteso, la linea A non ha evidenziato alcuna degradazione. Questo andamento evidenzia il ruolo determinante dei processi biologici nella rimozione dei TPH e indica il passaggio a una fase dominata dalla biodegradazione. I valori maggiori della linea C rispetto alla D suggeriscono che, sebbene il biochar possa favorire la stabilità del sistema, possa anche ridurre parzialmente la biodisponibilità del contaminante attraverso fenomeni di adsorbimento (Zimmerman et al., 2011; Lehmann e Joseph, 2015). Facendo un confronto tra il campionamento T2 e T3, è possibile notare il passaggio da una fase dominata da contaminanti in fase solida a una distribuzione più equilibrata, ciò è tipico dei sistemi slurry ben miscelati, nei quali l'energia di agitazione favorisce il desorbimento dei composti idrofobici e aumenta la superficie di contatto tra microrganismi e contaminante (Vidali 2001; Haritash e Kaushik, 2009).

5.5.6. Bilanci di massa dei TPH campionamento T4

In Figura 5.18 è riportato il bilancio di massa relativo all'ultimo campionamento (T4).

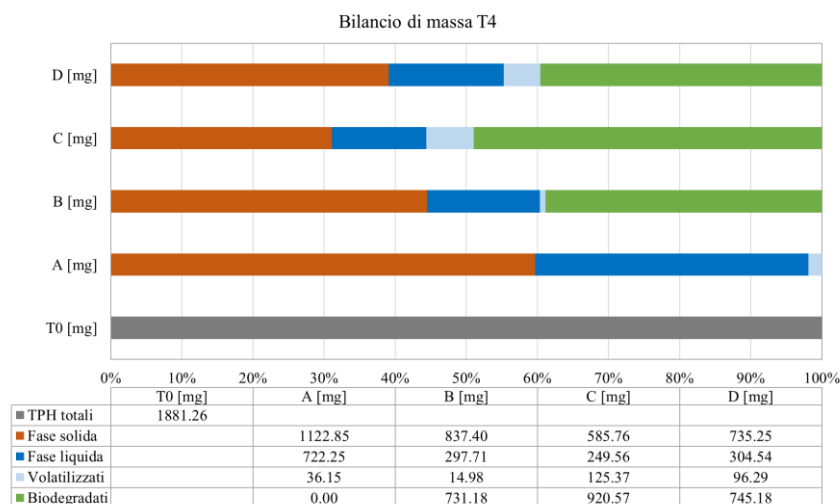


Figura 5.18. Bilancio di massa dei TPH periodo T4

Nel quarto campionamento (T4), effettuato al termine della sperimentazione, il bilancio di massa evidenzia una configurazione in cui i processi biodegradativi rappresentano il meccanismo dominante di rimozione del contaminante nei sistemi attivi.

La linea A mostra una quota ancora significativa di TPH associata alla fase solida e una distribuzione rilevante anche in fase liquida. La frazione volatilizzata risulta leggermente più elevata rispetto ai campionamenti precedenti. L'incremento della volatilizzazione rispetto a T3 può essere attribuito a una progressiva diffusione dei composti più leggeri verso la fase acquosa e, successivamente, alla loro transizione verso la fase gassosa, in accordo con i modelli di weathering degli idrocarburi (Parnis e Mackay, 2020).

La linea B ha mostrato un'elevata frazione biodegradata ($\approx 731,18$ mg), indicando che la comunità microbica autoctona è in grado di sostenere efficacemente i processi di degradazione nel lungo termine.

La linea C ha evidenziato le prestazioni più elevate in termini di biodegradazione ($\approx 50\%$), questo andamento conferma il ruolo dell'inoculo fungino nel promuovere la degradazione dei TPH, attraverso meccanismi combinati di ossidazione enzimatica e co-metabolica (Pointing, 2001; Baldrian, 2006).

La linea D mostra un comportamento intermedio, con una biodegradazione elevata ($\approx 40\%$) ma inferiore rispetto alla linea C. La biodegradazione rimane

significativa, indicando che il biochar non inibisce l'attività microbica, ma ne regola l'accesso al substrato organico.

Nel complesso, il campionamento T4 evidenzia una chiara transizione verso uno stato del sistema dominato dai processi biodegradativi. Le differenze tra i trattamenti confermano che l'inoculo fungino rappresenta il fattore più determinante per l'incremento della degradazione dei TPH, mentre il biochar agisce come elemento regolatore della distribuzione del contaminante, influenzando i processi di mobilizzazione, volatilizzazione e accessibilità biologica.

5.5.7. Analisi della colonizzazione del biochar

In Figura 5.19 sono riportate le immagini SEM, a 100µm, effettuate sul biochar prima del contatto con l'inoculo fungino (Figura 5.19 a), dopo 48 ore dal contatto. L'analisi mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) è stata condotta sui campioni di biochar prelevati dalla linea D, al fine di valutare l'evoluzione della morfologia superficiale e della colonizzazione fungina nel corso del trattamento bioslurry. Tutte le osservazioni sono state effettuate allo stesso ingrandimento, consentendo un confronto diretto tra i diversi tempi sperimentali. Il biochar, prima del contatto, ha mostrato una struttura porosa ben definita, caratterizzata da canali allungati, cavità cellulari aperte e pareti stratificate, riconducibili alla struttura lignocellulosica del materiale di origine. Tale configurazione conferisce al biochar un'elevata superficie specifica e una marcata eterogeneità morfologica, condizioni favorevoli all'adesione. Queste caratteristiche sono riconosciute in letteratura come determinanti per la capacità del biochar di fungere da supporto (Thies e Rillig, 2009; Lehmann e Joseph, 2015). Dopo 48 ore, è possibile osservare una chiara evidenza dello sviluppo dell'inoculo fungino sulla superficie del biochar. Sono visibili filamenti ramificati riconducibili alle ife fungine, distribuiti sia sulla superficie sia all'interno delle cavità porose. Contestualmente, è possibile notare particelle sferoidali, compatibili con conidi, indicanti un attivo sviluppo della comunità fungina.

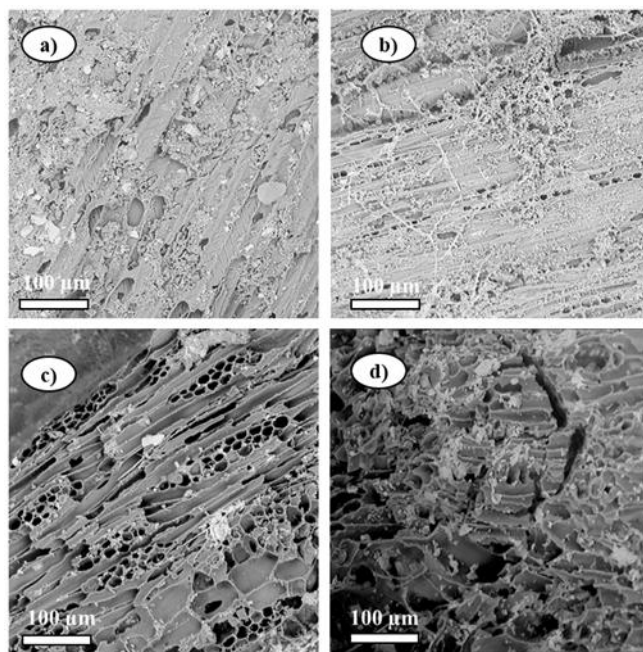


Figura 5.19. Immagini SEM del biochar: a) prima del contatto; b) dopo 48 ore; c) dopo 21 giorni; d) fine sperimentazione

La presenza congiunta di ife e conidi suggerisce una fase di intensa attività biologica con sviluppo miceliale. Tale comportamento è coerente con quanto riportato in letteratura per i funghi filamentosi, i quali sono in grado di colonizzare rapidamente superfici solide sfruttando porosità e microstrutture (Gadd, 2007). Dopo 21 giorni, le immagini hanno mostrato una morfologia superficiale maggiormente esposta, con una riduzione della densità di ife e conidi rispetto alla fase iniziale. Questa evidenza suggerisce una possibile transizione della comunità fungina, probabilmente legata a una diminuzione dell'attività metabolica o a variazioni nelle condizioni ambientali del sistema, quali la disponibilità di nutrienti o la presenza di composti intermedi della degradazione. Nella fase finale della sperimentazione, il biochar presentava una superficie ancora altamente porosa con cavità interconnesse. Tuttavia, non si osserva una colonizzazione fungina attiva e strutturata comparabile a quella rilevata nelle prime 48 ore. In particolare, non sono chiaramente distinguibili ife filamentose continue e ramificate, mentre la superficie appariva ricoperta da depositi particellari, attribuibili verosimilmente a residui organici, biomassa microbica

degradata o prodotti della biodegradazione. L'assenza di una rete di ife ben sviluppata nella fase finale suggerisce che la comunità fungina non sia più in una fase attiva di crescita. Tale andamento è coerente con un ciclo tipico di sviluppo in sistemi confinati, caratterizzato da una fase iniziale di crescita esponenziale seguita da una fase stazionaria e infine da una fase di declino (Gadd, 2007).

Nel complesso, i risultati hanno mostrato che il biochar ha efficacemente supportato la colonizzazione fungina nelle fasi iniziali del trattamento, mentre la persistenza della biomassa fungina nel lungo termine è risultata limitata. Questo comportamento è in linea con studi di letteratura che evidenziano come il biochar possa inizialmente favorire sia l'adsorbimento dei contaminanti organici sia la crescita microbica, ma che l'attività biologica possa ridursi nel tempo in assenza di condizioni ottimali o adeguato apporto di nutrienti (Ahmad et al., 2014; Beesley et al., 2011).

5.5.8. Monitoraggio dell'inoculo fungino

L'inoculo fungino utilizzato nella sperimentazione è stato fornito dall'Università di Genova, dove sono state condotte le fasi di isolamento, selezione e produzione dei ceppi. In particolare, i microrganismi sono stati isolati a partire da sedimenti marini contaminati del porto di Genova e successivamente sottoposti a screening preliminare al fine di selezionare le specie con maggiore potenziale applicativo in processi di biorisanamento. Tale selezione ha portato all'individuazione dei ceppi *Penicillium qii* (004-H6) X.C. Wang & W.Y. Zhuang e *Aspergillus sydowii* (006-H4) (Bainier & Sartory) Thom & Church. I campioni sono stati separati in fase liquida e solida per valutare la distribuzione della comunità fungina.

Il monitoraggio è stato condotto dall'Università di Genova, al fine di determinare la vitalità dei funghi. I risultati (Figura 5.12) hanno evidenziato una persistenza della vitalità dell'inoculo fungino nel tempo, con particolare riferimento alla specie *Penicillium qii*, che è risultata presente in tutti i campionamenti e ha mostrato una maggiore capacità di adattamento alle condizioni del bioslurry, al contrario dell'*Aspergillus sydowii* che è risultata meno dominante. I risultati del monitoraggio microbiologico hanno evidenziato un riscontro positivo sulla vitalità dei ceppi fungini, tale comportamento è coerente con quanto riportato in letteratura per funghi filamentosi adattati ad ambienti contaminati, i quali sono in grado di mantenere l'attività metabolica anche in condizioni di stress ambientale (Gadd, 2007). Dal punto di vista della distribuzione, è stata osservata una maggiore presenza della biomassa fungina nella frazione solida (sedimento)

rispetto alla fase acquosa. Tale evidenza è coerente con il comportamento tipico dei funghi filamentosi, che tendono a svilupparsi preferenzialmente su superfici solide, dove possono aderire e formare strutture miceliali stabili e biofilm (de Boer et al., 2005; Flemming e Wingender, 2010). I risultati confermano che la configurazione del sistema e la natura della matrice influenzano in modo significativo sia la vitalità sia la distribuzione spaziale della comunità fungina, con implicazioni dirette sull'efficienza dei processi di biodegradazione (Ahmad et al., 2014).

5.5.9. Caratteristiche di fitotossicità dei sedimenti dopo il trattamento

I saggi di fitotossicità, condotti mediante l'indice di germinazione (IG) su *Lepidium Sativum*, hanno permesso di valutare la fitotossicità residua dei sedimenti trattati mediante bioslurry nei diversi reattori (A, B, C e D). I valori di IG sono stati espressi come media delle diverse diluizioni testate (25%, 50% e 100%) nelle quattro linee. In Figura 5.20 sono riportati i risultati ottenuti per i quattro reattori.

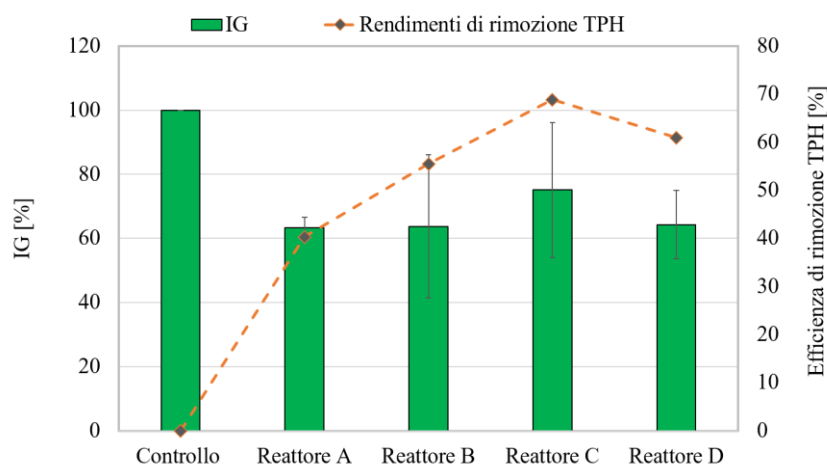


Figura 5.20. Valori medi dell'indice di germinazione

Il reattore C ha mostrato il valore medio di IG più elevato (circa 75%), indicando una maggiore riduzione della tossicità della matrice rispetto agli altri trattamenti. Tale risultato è coerente con l'elevata efficienza di rimozione dei TPH osservata

nello stesso reattore (circa 70%), ciò suggerisce una relazione positiva tra degradazione degli idrocarburi e miglioramento della qualità ecotossicologica del sedimento. Questo comportamento è attribuibile all'attività dei funghi inoculati, noti per la loro capacità di degradare composti organici complessi e ridurre la tossicità della matrice (Harms et al., 2011).

La linea B ha dato valori medi di IG sostanzialmente simili a quelli del reattore A ($\approx 64\%$), pur mostrando una maggiore efficienza di rimozione dei TPH (circa 55%). Questo risultato suggerisce che l'incremento della rimozione dei contaminanti non si traduce, in questo caso, in un miglioramento proporzionale della fitotossicità. Il reattore D, caratterizzato dalla presenza di biochar come supporto per l'inoculo fungino, presenta valori medi di IG inferiori rispetto al reattore C ($\approx 65\%$), pur mostrando una buona efficienza di rimozione dei TPH (circa 60%). Questo comportamento suggerisce che il biochar possa influenzare la risposta fitotossica attraverso la modifica della biodisponibilità dei contaminanti e dei prodotti di degradazione attraverso fenomeni di adsorbimento (Ahmad et al., 2014; Semple et al., 2003). Infine, il reattore A ha mostrato i valori medi di IG più bassi tra i sistemi trattati, coerentemente con la minore efficienza di rimozione dei TPH (circa 40%), indicando la presenza di una fitotossicità residua più elevata rispetto alle altre linee sperimentali.

La Figura 5.21 riporta il test di germinazione condotto sui campioni alle diverse diluizioni (25%, 50% e 100%).

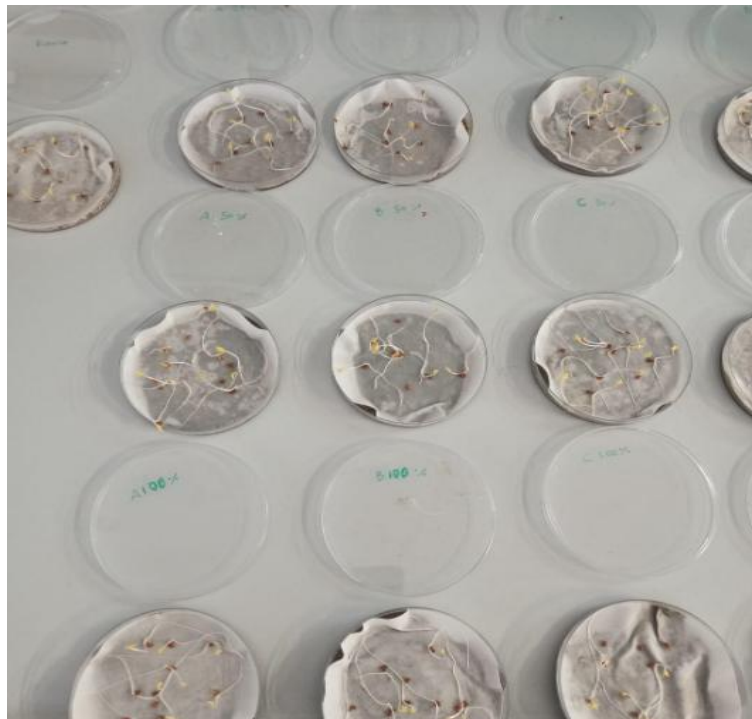


Figura 5.21. Capsule Petri con semi germinati dopo 72 ore di incubazione nelle linee A, B, C e D

In Tabella 5.2 sono riportati il numero medio di semi germinati e la lunghezza media dei germogli ottenuti per i quattro reattori.

Tabella 5.2. Numero medio di semi germinati e lunghezza media dei germogli

Reattori	Numero medio di semi germinati [-]	Lunghezza media dei germogli [mm]
Controllo	10	74,6
A	8,67(±1,1)	54,9 (±4,9)
B	8,7(±1,1)	53,9 (±11,2)
C	9 (±1,7)	75,1 (±6,3)
D	8,7(±1,1)	55,2 (±2,5)

5.6. Conclusioni del periodo sperimentale

Al termine del periodo sperimentale, il trattamento bioslurry ha evidenziato una progressiva evoluzione del sistema da una fase iniziale dominata dalla distribuzione del contaminante tra le diverse fasi a una fase finale in cui i processi biologici rappresentavano il principale meccanismo di rimozione dei TPH. I bilanci di massa hanno mostrato come, nei sistemi biologicamente attivi, la frazione biodegradata è aumentata nel tempo, accompagnata da una riduzione della quota associata alla matrice solida e, in misura minore, della frazione disciolta.

Il confronto tra le diverse configurazioni operative ha evidenziato differenze significative nelle prestazioni del sistema. In particolare, la linea C, caratterizzata dalla presenza dell'inoculo fungino, ha mostrato i più elevati livelli di biodegradazione e rimozione degli idrocarburi, confermando il ruolo determinante dei funghi nel promuovere i processi degradativi. La linea B, basata sulla sola comunità microbica autoctona, ha evidenziato una cinetica di degradazione più lenta, mentre il controllo abiotico (linea A) ha confermato che, in assenza di attività biologica, la rimozione dei contaminanti è limitata a fenomeni fisico-chimici.

Il reattore D ha mostrato prestazioni intermedie, sebbene la biodegradazione sia risultata significativa, i valori inferiori rispetto alla linea C suggeriscono un effetto di regolazione del biochar, in particolare, i fenomeni di adsorbimento e sequestro nei micropori possono ridurre l'accessibilità degli idrocarburi ai microrganismi, influenzando i processi di degradazione. L'analisi dei risultati ha

inoltre evidenziato che la rimozione dei TPH non è sempre direttamente proporzionale alla frazione biodegradata, indicando il contributo di processi non biologici, quali trasferimenti tra le fasi.

I risultati dell'indice di germinazione hanno confermato una riduzione della tossicità residua nei sistemi trattati, con valori più elevati nella linea C, in accordo con i maggiori livelli di biodegradazione osservati.

Nel complesso, i risultati ottenuti dimostrano l'efficacia del trattamento bioslurry per la bonifica di sedimenti marini contaminati da idrocarburi, evidenziando il ruolo chiave dell'inoculo fungino nel migliorare le prestazioni del sistema.

Capitolo 6

PROPOSTA DI UN INDICE PER LA VALUTAZIONE DELLA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE

Negli ultimi anni, la valutazione della sostenibilità ambientale dei processi di bonifica ha assunto un ruolo centrale, in risposta alla crescente necessità di sviluppare tecnologie efficaci ma al contempo compatibili con i principi dello sviluppo sostenibile. In tale contesto, l'attenzione si è progressivamente spostata da approcci tradizionali, basati esclusivamente sull'efficienza di rimozione dei contaminanti, verso metodologie più integrate, in grado di considerare anche gli impatti ambientali complessivi dei trattamenti.

A tal fine, in letteratura sono stati sviluppati diversi approcci metodologici, tra cui l'analisi del ciclo di vita (Life Cycle Assessment, LCA) e l'impiego di indicatori compositi, finalizzati a supportare la valutazione comparativa tra tecnologie alternative (ISO 14040, 2006; Hellweg e Milà I Canals, 2014; Amato et al., 2026). Tali strumenti consentono di considerare in modo integrato gli effetti ambientali diretti e indiretti dei processi, fornendo un supporto alle decisioni nella selezione delle tecnologie più sostenibili.

Nei capitoli precedenti sono stati analizzati tre differenti trattamenti di bonifica applicati a campioni reali di sedimenti marini contaminati da idrocarburi: in particolare, sono stati applicati i processi di sediment washing, sediment oxidation e bioremediation in modalità slurry con utilizzo di colonie fungine. I risultati ottenuti hanno evidenziato differenze significative tra i trattamenti in termini di efficienza di rimozione degli idrocarburi e di riduzione della tossicità residua. Le efficienze di rimozione osservate variano in funzione della tecnologia e delle condizioni operative adottate. Tuttavia, un'analisi basata esclusivamente su tali parametri non consente di valutare in maniera esaustiva la sostenibilità complessiva dei processi. Pertanto, al fine di ottenere un confronto più oggettivo tra i trattamenti studiati, è stato sviluppato un indice, denominato Indice di Sostenibilità Ambientale (*Environmental Sustainability Index - ESI*), finalizzato a integrare i risultati ottenuti con le diverse tecnologie e a fornire una valutazione comparativa delle tecnologie in termini di beneficio ambientale, uso delle risorse

e impatti indiretti. Tale indice, seppur in fase iniziale di sviluppo, potrebbe costituire un utile riferimento in fase di screening per la individuazione delle possibili alternative applicabili.

6.1. Impostazione metodologica dell'indice

L'indice ESI è stato definito come combinazione di tre indicatori principali, secondo la relazione (6.1):

$$ESI = \alpha \cdot EB + \beta \cdot RU + \gamma \cdot CI \quad (6.1)$$

Ciascun dei tre indicatori considerati nell'indice è stato definito come combinazione di sub-indicatori. In particolare:

- *EB (Environmental Benefit)*: beneficio ambientale, quantificato considerando l'efficienza di rimozione degli idrocarburi (%) e la fitotossicità residua del sedimento trattato, espressa mediante indice di germinazione (%);
- *RU (Resource Use)*: uso delle risorse, valutato in termini di consumo di acqua (l/kg), consumo di reagenti chimici (g/kg) e consumo energetico (kWh/kg);
- *CI (Collateral Impacts)*: impatti indiretti, definiti considerando la durata del trattamento (ore) e il costo del processo (euro/kg).

I coefficienti α , β e γ rappresentano i pesi assegnati rispettivamente alle tre categorie e sono stati definiti in modo tale da soddisfare la condizione:

$$\alpha + \beta + \gamma = 1 \quad (6.2)$$

La scelta dei pesi costituisce un aspetto cruciale nella costruzione dell'indice, in quanto riflette le priorità adottate nella valutazione della sostenibilità. In particolare, valori più elevati di α attribuiscono maggiore rilevanza al beneficio ambientale, mentre valori più elevati di β e γ incrementano il peso attribuito, rispettivamente, all'efficienza nell'uso delle risorse e alla riduzione degli impatti indiretti. Al fine di valutare l'influenza della scelta dei pesi sui risultati dell'indice, sono stati definiti diversi scenari facendo variare il valore dei coefficienti α , β e γ , come riportato in Tabella 6.1. Tali valori sono stati assegnati in modo da rappresentare differenti priorità tra beneficio ambientale, uso delle

risorse e impatti indiretti nella costruzione dell'indice. In particolare, lo Scenario 1 rappresenta una condizione di equilibrio, in cui viene attribuita una leggera prevalenza al beneficio ambientale rispetto alle altre componenti. Questa impostazione riconosce che l'efficacia tecnica e biologica della bonifica resta il motore principale dell'azione, ma senza ignorare i costi ecologici e operativi necessari per ottenerla. Lo Scenario 2 è stato definito per rappresentare una condizione in cui il beneficio ambientale assume un ruolo predominante, privilegiando le tecnologie caratterizzate da elevate efficienze di rimozione e ridotta fitotossicità residua; questo scenario simula una situazione in cui l'obiettivo primario è il massimo ripristino dell'ecosistema, indipendentemente dalle risorse consumate o dai tempi richiesti. Lo Scenario 3 enfatizza invece l'importanza dell'uso delle risorse. Esso favorisce i trattamenti caratterizzati da minori consumi di acqua, reagenti ed energia, particolarmente critica su scala industriale dove i consumi si amplificano. Infine, lo Scenario 4 attribuisce maggiore rilevanza agli impatti indiretti, garantendo priorità a criteri di fattibilità logistica ed economica. Questo scenario privilegia soluzioni con tempi di trattamento ridotti e costi contenuti, simulando l'approccio tipico del gestore del sito o dell'investitore privato, per i quali la rapidità di esecuzione e la sostenibilità economica sono vincoli discriminanti. È opportuno evidenziare che l'attribuzione dei pesi presenta inevitabilmente una componente di soggettività, comune alla maggior parte degli approcci multicriterio utilizzati nella valutazione della sostenibilità ambientale (Belton e Stewart 2002). Infatti, differenti stakeholder possono attribuire importanza diversa ai criteri considerati, in funzione degli obiettivi perseguiti, del contesto territoriale e delle condizioni operative. Ad esempio, enti pubblici e autorità ambientali potrebbero privilegiare il beneficio ambientale e la riduzione della tossicità residua, mentre operatori industriali e soggetti privati potrebbero attribuire maggiore rilevanza agli aspetti economici e ai tempi di realizzazione degli interventi. Per tale motivo, i pesi adottati nel presente studio non devono essere interpretati come valori assoluti, ma come una proposta metodologica finalizzata a rappresentare differenti prospettive decisionali. L'utilizzo di più scenari di ponderazione consente infatti di ridurre il rischio di una valutazione eccessivamente dipendente da una specifica scelta dei coefficienti e permette di verificare la stabilità delle classificazioni ottenute.

Tale impostazione basata su scenari diversi ha consentito di effettuare un'analisi di sensitività strutturata, finalizzata a verificare la robustezza dell'indice al variare delle priorità adottate.

Tabella 6.1. Scenari di attribuzione dei pesi (α , β e γ) adottati nella costruzione dell'indice ESI

	α	β	γ
Scenario 1	0,4	0,3	0,3
Scenario 2	0,6	0,2	0,2
Scenario 3	0,2	0,6	0,2
Scenario 4	0,2	0,2	0,6

L'approccio adottato è stato quello di selezionare, per ciascun trattamento studiato, la configurazione sperimentale che ha restituito le migliori prestazioni in termini di rimozione degli idrocarburi; nel caso del sediment washing, la selezione è stata effettuata facendo riferimento alle prove relative alla seconda fase sperimentale, in quanto caratterizzate da livelli di contaminazione iniziale comparabili con quelli degli altri trattamenti considerati, al fine di garantire una valutazione omogenea e confrontabile tra le diverse tecnologie.

6.1.1. Valutazione del Beneficio Ambientale (BE)

Il beneficio ambientale è stato definito considerando sia l'efficienza di rimozione degli idrocarburi sia la tossicità residua del sedimento trattato, espressa mediante indice di germinazione. La relazione adottata è stata:

$$EB = w_1 \cdot \eta + w_2 \cdot IG \quad (6.3)$$

in cui η rappresenta l'efficienza di rimozione degli idrocarburi e IG l'indice di germinazione. I coefficienti w_1 e w_2 sono i pesi assegnati ai due parametri e riflettono la loro importanza nella valutazione del beneficio ambientale, nel presente lavoro sono stati posti rispettivamente pari a 0,7 e 0,3. Tale scelta è stata effettuata attribuendo maggiore rilevanza all'efficienza di rimozione dei contaminanti, in quanto rappresenta il principale obiettivo dei processi di bonifica, pur mantenendo un contributo significativo dell'indice di germinazione,

considerato indicatore della qualità residua del sedimento in termini di fitotossicità.

6.1.2 Valutazione dell'Uso delle Risorse (RU)

La categoria relativa all'uso delle risorse è stata definita considerando il consumo di acqua (W), il consumo di reagenti (C) e il consumo energetico (E):

$$RU = w_1 \cdot W + w_2 \cdot C + w_3 \cdot E \quad (6.4)$$

I coefficienti w_1 , w_2 e w_3 rappresentano i pesi assegnati ai tre parametri e riflettono la loro importanza relativa nella valutazione dell'uso delle risorse; tali pesi sono stati posti rispettivamente a pari 0,3, 0,4 e 0,3. Tale scelta è stata effettuata attribuendo un peso leggermente maggiore al consumo di reagenti chimici, in quanto direttamente associato all'impiego di sostanze potenzialmente impattanti e alla generazione di sottoprodotti, risultando quindi una delle componenti più critiche dal punto di vista ambientale. Il consumo di acqua e il consumo energetico sono stati invece considerati di pari rilevanza, in quanto entrambi contribuiscono in modo significativo agli impatti complessivi del processo, seppur con modalità differenti.

Il consumo di acqua e il consumo di reagenti sono stati determinati sulla base dei consumi ottenuti nel corso delle prove sperimentale, in funzione delle condizioni operative adottate per ciascun trattamento. Il consumo energetico, invece, non essendo stato direttamente misurato durante la sperimentazione, è stato stimato a partire da dati di letteratura. In particolare, per le diverse tecnologie considerate sono stati assunti valori medi rappresentativi dei consumi energetici tipici riportati in letteratura, pari a circa 0,25 kWh/kg di sedimento trattato per il sediment washing (EMIS Vito, Wang et al., 2025), 0,05 kWh/kg per la sediment oxidation (Sang et al., 2026) e 36 kWh/kg per il trattamento biologico (Ambaye et al., 2023).

6.1.3. Valutazione degli Impatti Indiretti (CI)

Gli impatti indiretti sono stati valutati considerando il tempo di trattamento (T) e il costo del trattamento (C), in accordo alla relazione:

$$CI = w_1 \cdot T + w_2 \cdot C \quad (6.5)$$

I coefficienti w_1 e w_2 rappresentano i pesi assegnati ai due parametri, posti entrambi pari a 0,5. Tale scelta è stata effettuata attribuendo pari rilevanza ai due parametri, in quanto entrambi rappresentano aspetti fondamentali nella valutazione degli impatti indiretti dei processi di bonifica. Il tempo di trattamento influisce infatti sulla durata complessiva dell'intervento e sulla sua fattibilità operativa, mentre il costo del processo rappresenta un elemento chiave nella selezione delle tecnologie su scala reale. L'assegnazione di pesi equivalenti consente quindi di considerare in modo bilanciato sia gli aspetti tecnico-operativi sia quelli economici.

Il tempo di trattamento è stato determinato sulla base delle condizioni operative adottate nelle prove sperimentali; invece, i costi sono stati stimati facendo riferimento a dati di letteratura relativi a trattamenti analoghi. In particolare, per le diverse tecnologie considerate sono stati assunti valori medi rappresentativi dei costi unitari, pari a 0,125 €/kg per il sediment washing (Ahmed et al., 2022; USEPA, 2023), 0,15 €/kg per la sediment oxidation (Siegrist et al., 2011; Ahmed et al., 2022) e 0,08 €/kg per il trattamento biologico (USEPA 1995; USEPA 2023). L'adozione di valori medi ha consentito di ottenere una stima omogenea e confrontabile tra le diverse tecnologie analizzate.

6.1.4. Normalizzazione dei parametri

I parametri considerati nelle tre categorie dell'indice di sostenibilità presentano unità di misura differenti e ordini di grandezza non confrontabili tra loro; quindi, prima del calcolo, è stata necessaria una fase preliminare di normalizzazione, finalizzata a trasformare tutti gli indicatori in grandezze adimensionali comprese tra 0 e 1. Nel caso del beneficio ambientale, i due parametri considerati, ovvero l'efficienza di rimozione degli idrocarburi (η) e l'indice di germinazione (IG), sono già espressi in termini percentuali. Per tale ragione, la normalizzazione è stata effettuata rapportando ciascun valore a 100. In questo modo, entrambi i parametri risultano espressi su una scala compresa tra 0 e 1, nella quale valori più elevati corrispondono a prestazioni ambientali migliori.

Diversamente, per i parametri associati all'uso delle risorse e agli impatti indiretti, valori più elevati corrispondono a prestazioni peggiori, in quanto indicano maggior consumo di risorse, maggiore durata del trattamento o maggior costo del processo. Per tali indicatori è stata pertanto adottata una

normalizzazione di tipo inverso, basata sui valori minimo e massimo osservati tra i trattamenti considerati, secondo la relazione (6.6):

$$X_{norm} = \frac{X_{max} - X_i}{X_{max} - X_{min}} \quad (6.6)$$

dove X_i rappresenta il valore del parametro per il trattamento considerato, mentre X_{min} e X_{max} corrispondono, rispettivamente, al valore minimo e massimo osservati per quel parametro nei tre trattamenti analizzati.

Tale formulazione consente di attribuire valore pari a 1 alla condizione più favorevole, corrispondente al minimo consumo o al minimo impatto, e valore pari a 0 alla condizione meno favorevole, corrispondente al massimo consumo o al massimo impatto. In questo modo, tutti i parametri normalizzati risultano coerenti tra loro, poiché a valori più elevati corrispondono sempre prestazioni migliori.

6.2. Classificazione dell'Indice di Sostenibilità Ambientale

I valori dell'ESI sono stati associati a classi qualitative di sostenibilità ambientale. In particolare, sono state individuate cinque classi, corrispondenti a differenti intervalli dell'indice compresi tra 0 e 1 (Tabella 6.2).

Questa classificazione consente di tradurre il valore numerico dell'indice in una valutazione qualitativa di più immediata lettura, utile ai fini del confronto tra le diverse tecniche di bonifica applicate.

Tabella 6.2. Classi di sostenibilità ambientale definite in funzione dei valori dell'indice ESI

CLASSI DI SOSTENIBILITÀ		
0-0,20		Trattamento non sostenibile
0,21-0,40		Trattamento poco sostenibile
0,41-0,60		Trattamento mediamente sostenibile
0,61-0,80		Trattamento sostenibile
0,81-1		Trattamento altamente sostenibile

6.3. Risultati dell'applicazione dell'Indice di Sostenibilità Ambientale

Sulla base della metodologia descritta nei paragrafi precedenti, l'indice di sostenibilità ambientale ESI è stato applicato ai tre trattamenti di bonifica applicati ai sedimenti marini, ovvero sediment washing, sediment oxidation e bioslurry, utilizzando per ciascuno di essi i dati sperimentali relativi alle condizioni operative selezionate.

In particolare, per ciascun trattamento sono stati calcolati i valori dei tre indicatori, relativi al beneficio ambientale (EB), all'uso delle risorse (RU) e agli impatti indiretti (CI), a partire dai parametri sperimentali e dai dati di letteratura, successivamente normalizzati secondo le procedure descritte. Tali valori sono stati quindi combinati, mediante l'applicazione dei coefficienti di ponderazione α , β e γ , al fine di ottenere il valore complessivo dell'indice ESI per ciascun scenario considerato. L'analisi è stata condotta considerando i diversi scenari di attribuzione dei pesi riportati in Tabella 6.1, al fine di valutare l'influenza delle priorità adottate nella costruzione dell'indice sulla classificazione finale dei trattamenti.

6.3.1 Applicazione dell'indice al trattamento di Sediment Washing

Per il trattamento di sediment washing, il calcolo dell'indice ESI è stato effettuato considerando il test condotto con miscela di tensioattivi costituita da Tween 0,3% e SDBS 0,1%, selezionato tra le prove della seconda fase sperimentale in quanto caratterizzato dalle migliori prestazioni in termini di rimozione degli idrocarburi. La scelta di fare riferimento alla seconda fase sperimentale è stata motivata dalla necessità di considerare condizioni iniziali di contaminazione comparabili con quelle degli altri trattamenti analizzati, al fine di garantire una valutazione omogenea e confrontabile. I risultati ottenuti per il trattamento di sediment washing sono riportati in Tabella 6.3. Nella Tabella sono riassunti i valori dei parametri considerati, i relativi valori normalizzati e il contributo delle tre categorie all'indice complessivo.

Tabella 6.3. Valutazione degli indicatori EB, RU e CI per il sediment washing: parametri, pesi e normalizzazione.

WASHING (Tween 0.3 + SDBS 0.1)	EB	U.M.	Peso	Valore	Min	Max	Normalizzato	EB
	Rendimento di rimozione	%	0.7	59.52	0	100	0.60	0.46
	Fitotossicità	%	0.3	14.196	0	100	0.14	
	RU							RU
	Acqua	l/kg	0.3	2.667	2.667	8	1	0.76
	Reagenti Chimici	g/kg	0.4	26.67	0	45	0.41	
	Energia	kWh/kg	0.3	0.245	0.042	36	0.99	
	CI							CI
	Tempo	ore	0.5	24	24	1440	1	0.68
	Costi	€/kg	0.5	0.125	0.080	0.150	0.36	

I valori degli indicatori relativi al trattamento di sediment washing hanno evidenziato un contributo non uniforme. Con riferimento al beneficio ambientale, il valore relativamente contenuto (0,46) è principalmente attribuibile al basso valore normalizzato dell'indice di germinazione, pari a 0,14, a fronte di un'efficienza di rimozione degli idrocarburi più elevata.

L'indicatore relativo all'uso delle risorse ha dato un valore più elevato (0,76), risultato della combinazione di contributi differenziati dei singoli parametri. In particolare, il consumo di acqua e il fabbisogno energetico presentano valori normalizzati prossimi all'unità, mentre il consumo di reagenti rappresenta la componente più penalizzante. Per quanto riguarda gli impatti indiretti, il valore dell'indicatore CI (pari a 0,68) deriva da un comportamento differenziato dei due parametri considerati. Il tempo di trattamento presenta infatti un valore normalizzato pari a 1, corrispondente alla condizione più favorevole, mentre il costo del processo assume un valore normalizzato inferiore (0,36), risultando quindi la componente più limitante.

In Tabella 6.4 sono riportati i valori ottenuti per l'indice di sostenibilità ambientale, ottenuti attraverso l'espressione 6.1. variando opportunamente i valori di α , β e γ secondo i valori riportati in Tabella 6.1.

Tabella 6.4. Valori dell'indice ESI per il trattamento di sediment washing (Tween 0,3% + SDBS 0,1%) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi

ESI 1	ESI 2	ESI 3	ESI 4
0.62	0.56	0.68	0.65

L'applicazione dell'indice ESI al trattamento di sediment washing evidenzia valori compresi tra 0,56 e 0,68 nei diversi scenari di attribuzione dei pesi, indicando una variabilità tutto sommato moderata del risultato complessivo al variare delle priorità adottate nella costruzione dell'indice. Nello scenario 1 ($\alpha = 0,4$, $\beta = 0,3$, $\gamma = 0,3$), il valore dell'indice risulta pari a 0,62, collocando il trattamento nella classe di trattamento sostenibile secondo le classi riportate in Tabella 6.2. Un valore analogo si osserva nello scenario 4 ($\alpha = 0,2$, $\beta = 0,2$, $\gamma = 0,6$), in cui l'ESI assume un valore pari a 0,65, confermando una buona sostenibilità complessiva. Nello scenario 3 ($\alpha = 0,2$, $\beta = 0,6$, $\gamma = 0,2$), in cui l'uso delle risorse assume un ruolo predominante, l'indice raggiunge il valore massimo pari a 0,68; questo risultato è coerente con i valori elevati dell'indicatore RU. Al contrario, nello scenario 2 ($\alpha = 0,6$, $\beta = 0,2$, $\gamma = 0,2$), in cui il beneficio ambientale assume maggiore rilevanza, l'indice si riduce fino a 0,56, collocando il trattamento nella classe di trattamento mediamente sostenibile. Tale comportamento è direttamente riconducibile al valore relativamente contenuto dell'indicatore EB. Nel complesso, i risultati evidenziano che il trattamento di sediment washing presenta una sostenibilità compresa tra mediamente sostenibile e sostenibile, in funzione dello scenario di ponderazione considerato. In particolare, la classificazione risulta influenzata principalmente dal contributo del beneficio ambientale, che rappresenta la componente più limitante dell'indice. Al fine di quantificare la variabilità dei risultati ottenuti nei diversi scenari, è stato calcolato il coefficiente di variazione (CV), definito come:

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \quad (6.7)$$

in cui σ rappresenta la deviazione standard e μ il valore medio dell'indice ESI. Il valore del coefficiente di variazione ottenuto risulta pari a circa 0,07, indicando

una variabilità contenuta dei risultati; infatti, valori del coefficiente di variazione inferiori a 0,5 sono generalmente associati a una buona stabilità rispetto alle variazioni dei pesi adottati. Tale evidenza supporta la robustezza del trattamento di sediment washing rispetto alle diverse condizioni di ponderazione considerate.

6.3.2 Applicazione dell'Indice al trattamento di Sediment Oxidation

Per il trattamento di sediment oxidation, il calcolo dell'indice ESI è stato effettuato considerando il test condotto con KMnO_4 0,5% e SDBS 0,4%, selezionato tra le prove in quanto caratterizzato dalle migliori prestazioni in termini di rimozione degli idrocarburi. I risultati ottenuti per il trattamento di sediment oxidation sono riportati in Tabella 6.5, nella quale sono riassunti i valori dei parametri considerati, i relativi valori normalizzati e il contributo delle tre categorie all'indice complessivo.

Tabella 6.5. Valutazione degli indicatori EB, RU e CI per la sediment oxidation: parametri, pesi e normalizzazione

OXIDATION (KMnO4 0.5 + SDBS 0.4)	EB	U.M.	Peso	Valore	Min	Max	Normalizzato	EB
	Rendimento di rimozione	%	0.7	54.1	0	100	0.54	0.42
	Fitotossicità	%	0.3	12.76	0	100	0.13	
	RU							RU
	Acqua	l/kg	0.3	5	2.667	8	0.56	0.47
	Reagenti Chimici	g/kg	0.4	45	0	45	0	
	Energia	kWh/kg	0.3	0.042	0.042	36	1.00	CI
	CI							
	Tempo	ore	0.5	48	24	1440	0.98	
	Costi	€/kg	0.5	0.15	0.080	0.150	0.00	

I valori degli indicatori relativi al trattamento di sediment oxidation risultano tendenzialmente più bassi rispetto al trattamento del sediment washing. Con riferimento al beneficio ambientale, il valore dell'indicatore risulta pari a 0,42, valore relativamente contenuto e attribuibile, analogamente al caso precedente, al basso contributo dell'indice di germinazione, il cui valore normalizzato risulta pari a circa 0,13, a fronte di un'efficienza di rimozione degli idrocarburi più elevata. Questo evidenzia come anche per questo trattamento la fitotossicità residua rappresenti un fattore limitante.

L'indicatore relativo all'uso delle risorse (RU) assume un valore pari a 0,47, inferiore rispetto a quello osservato per il sediment washing. Tale risultato è fortemente influenzato dal consumo di reagenti chimici, che presenta un valore normalizzato pari a 0, corrispondente alla condizione meno favorevole tra quelle considerate. Nonostante il consumo energetico risulti molto contenuto (valore normalizzato pari a 1) e il consumo di acqua assuma un valore intermedio (circa 0,56), il peso attribuito ai reagenti (0,4) determina una significativa riduzione del valore complessivo dell'indice RU. Per quanto riguarda gli impatti indiretti, l'indicatore CI assume un valore pari a 0,49, risultante dalla combinazione di un tempo di trattamento relativamente favorevole (valore normalizzato pari a circa 0,98) e di un costo del processo particolarmente elevato, che presenta un valore normalizzato pari a 0, rappresentando quindi la componente più penalizzante. L'assegnazione di pesi uguali ai due parametri comporta un valore finale dell'indice CI intermedio, ma comunque inferiore rispetto a quello osservato per il sediment washing. In Tabella 6.6 sono riportati i valori dell'indice di sostenibilità ambientale ESI ottenuti applicando l'espressione (6.1) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi.

Tabella 6.6. Valori dell'indice ESI per il trattamento di sediment oxidation (KMnO_4 0,5% + SDBS 0,4%) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi

ESI 1	ESI 2	ESI 3	ESI 4
0.45	0.44	0.46	0.47

L'applicazione dell'indice al trattamento di sediment oxidation evidenzia valori compresi tra 0,44 e 0,47, con una variabilità molto limitata al variare dei coefficienti α , β e γ . I valori ottenuti collocano il trattamento in tutti i casi nella classe di trattamento mediamente sostenibile, secondo la classificazione riportata in Tabella 6.2. Nel complesso, i risultati indicano che il trattamento presenta una sostenibilità limitata principalmente attribuibile al contributo negativo associato al consumo di reagenti e ai costi di processo, che rappresentano le componenti più penalizzanti dell'indice. Anche in questo caso è stato calcolato il coefficiente di variazione (CV), secondo la relazione (6.7), considerando i valori dell'indice nei diversi scenari. Il valore medio dell'ESI risulta pari a 0,45, mentre la

deviazione standard è pari a circa 0,011, da cui si è ottenuto un coefficiente di variazione pari a circa 0,02. Tale valore conferma una variabilità estremamente contenuta e quindi un'elevata stabilità dell'indice rispetto alle diverse condizioni di ponderazione adottate.

6.3.3 Applicazione dell'Indice al Trattamento biologico

Per il trattamento biologico, il calcolo dell'indice ESI è stato effettuato considerando il reattore C, selezionato sulla base delle migliori prestazioni osservate. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 6.7, nella quale sono sintetizzati i valori dei parametri considerati, i corrispondenti valori normalizzati e il contributo delle tre categorie all'indice complessivo.

Tabella 6.7. Valutazione degli indicatori EB, RU e CI per il bioslurry: parametri, pesi e normalizzazione

Trattamento biologico (reattore C)	EB	U.M.	Peso	Valore	Min	Max	Normalizzato	EB
	Rendimento di rimozione	%	0.7	68.86	0	100	0.69	0.71
	Fitotossicità	%	0.3	75.1	0	100	0.75	
	RU							RU
	Acqua	l/kg	0.3	8	2.667	8	0	0.40
	Reagenti Chimici	g/kg	0.4	0	0	45	1	
	Energia	kWh/kg	0.3	36	0.042	36	0	
	CI							CI
	Tempo	ore	0.5	1440	24	1440	0	0.50
	Costi	€/kg	0.5	0.08	0.080	0.150	1	

I valori degli indicatori relativi al trattamento bioslurry evidenziano un comportamento significativamente diverso rispetto ai trattamenti precedentemente analizzati, con un contributo particolarmente elevato del beneficio ambientale. In particolare, l'indicatore assume un valore pari a 0,71, risultante da valori normalizzati elevati sia per l'efficienza di rimozione degli idrocarburi (0,69) sia per l'indice di germinazione (0,75), che risulta il più alto rispetto a tutti e tre i trattamenti. Questo evidenzia come il trattamento biologico consenta non solo una buona rimozione dei contaminanti, ma anche un significativo recupero della qualità ecotossicologica della matrice. L'indicatore relativo all'uso delle risorse (RU) assume invece un valore pari a 0,40, inferiore rispetto a quello osservato sia per il sediment che per la sediment oxidation. Tale

risultato è attribuibile al contributo penalizzante di alcuni parametri. In particolare, il consumo di acqua e il fabbisogno energetico presentano valori normalizzati pari a 0, corrispondenti alle condizioni meno favorevoli. Al contrario, il consumo di reagenti assume un valore normalizzato pari a 1, ciò indica come l'impiego di sostanze chimiche sia stato nullo nel processo biologico. Tuttavia, il peso attribuito agli altri parametri comporta una riduzione significativa del valore complessivo dell'indicatore.

L'indicatore CI mostra un valore pari a 0,50, risultante da un comportamento opposto dei due parametri considerati. Il costo del processo presenta infatti un valore normalizzato pari a 1, indicando una condizione favorevole, mentre il tempo di trattamento assume un valore normalizzato pari a 0, rappresentando la principale criticità del sistema. L'assegnazione di pesi equivalenti ai due parametri determina un valore complessivo intermedio dell'indice CI. In Tabella 6.8 sono riportati i valori dell'indice di sostenibilità ambientale ESI ottenuti nei diversi scenari.

Tabella 6.8. Valori dell'indice ESI per il trattamento di bioslurry (reattore C) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi

ESI 1	ESI 2	ESI 3	ESI 4
0.55	0.60	0.48	0.52

I risultati evidenziano valori compresi tra 0,48 e 0,60. In particolare, nello scenario 2 ($\alpha = 0,6$, $\beta = 0,2$, $\gamma = 0,2$), in cui il beneficio ambientale assume maggiore rilevanza, l'indice raggiunge il valore massimo pari a 0,60, collocando il trattamento al limite superiore della classe di trattamento mediamente sostenibile secondo la classificazione riportata in Tabella 6.2. Nel complesso, i risultati evidenziano che il trattamento di bioslurry presenta una sostenibilità complessiva mediamente sostenibile, fortemente influenzata dal contributo positivo del beneficio ambientale; al contrario, risulta penalizzata dal consumo di risorse e dalla durata del trattamento. La variabilità dell'indice nei diversi scenari considerati indica, inoltre, una certa sensibilità all'attribuzione dei pesi, evidenziando come il trattamento risulti più competitivo quando viene attribuita

una maggiore importanza alla componente ambientale. Anche in questo caso è stato calcolato il coefficiente di variazione (CV), secondo la relazione (6.7), considerando i valori dell'indice nei diversi scenari. Il valore medio risulta pari a circa 0,54, mentre la deviazione standard è pari a circa 0,046, da cui si ottiene un coefficiente di variazione pari a circa 0,08. Tale valore indica una variabilità contenuta, sebbene leggermente superiore rispetto agli altri trattamenti analizzati.

6.4. Confronto tra i trattamenti

Al fine di effettuare un confronto diretto tra i trattamenti analizzati, è stata condotta un'analisi comparativa dei valori dell'indice di sostenibilità ambientale (ESI) nei diversi scenari di attribuzione dei pesi, al fine di valutare la sensitività dei risultati rispetto alle priorità adottate nella costruzione dell'indice. La Tabella 6.9 riporta una rappresentazione dei valori dell'indice ESI per i tre trattamenti nei diversi scenari considerati.

Tabella 6.9. Valori dell'indice ESI per i diversi trattamenti nei diversi scenari considerati

Trattamento	ESI_1	ESI_2	ESI_3	ESI_4	ESI_medio
Sediment Washing	0.62	0.56	0.68	0.65	0.6275
Sediment Oxidation	0.45	0.44	0.46	0.47	0.455
Bioslurry	0.55	0.6	0.48	0.52	0.5375

I risultati evidenziano differenze significative tra le tecnologie considerate. In particolare, il trattamento di sediment washing presenta i valori più elevati dell'indice, compresi tra 0,56 e 0,68, collocandosi tra le classi di trattamento mediamente sostenibile e sostenibile. Tale comportamento indica una buona capacità del trattamento di mantenere prestazioni complessivamente favorevoli anche al variare dei coefficienti di ponderazione, evidenziando una discreta robustezza, confermata da un coefficiente di variazione pari a circa 0,07. Il trattamento di sediment oxidation mostra invece valori più contenuti e compresi

in un intervallo ristretto (0,44–0,47), risultando costantemente classificato come mediamente sostenibile. La limitata variabilità osservata evidenzia un'elevata stabilità del risultato rispetto alle variazioni dei pesi, confermata anche dal valore molto basso del coefficiente di variazione ($CV \approx 0,02$). Tuttavia, tali valori indicano una sostenibilità complessiva inferiore rispetto agli altri trattamenti. Il trattamento biologico (bioslurry) presenta valori intermedi, compresi tra 0,48 e 0,60, evidenziando una maggiore variabilità rispetto agli altri trattamenti, come confermato dal coefficiente di variazione pari a circa 0,08. L'analisi dei valori ottenuti evidenzia come il trattamento di sediment oxidation risulta il più robusto rispetto alle variazioni dei pesi, seguito dal sediment washing, mentre il bioslurry mostra una maggiore dipendenza dalle priorità adottate.

6.5. Conclusioni

L'applicazione dell'indice di sostenibilità ambientale (ESI) ai tre trattamenti analizzati ha consentito di effettuare una valutazione comparativa integrata delle tecnologie di bonifica, considerando simultaneamente il beneficio ambientale, l'uso delle risorse e gli impatti indiretti. I risultati ottenuti evidenziano differenze significative tra i trattamenti, che emergono quando si analizzano i valori dell'indice nei diversi scenari di attribuzione dei pesi. In particolare, il trattamento di sediment washing presenta valori dell'ESI compresi tra 0,56 e 0,68, collocandosi tra le classi di trattamento mediamente sostenibile e sostenibile. Questi valori sono principalmente influenzati dal contributo limitato del beneficio ambientale, a fronte di prestazioni più favorevoli in termini di uso delle risorse e impatti indiretti.

Il trattamento di sediment oxidation mostra valori dell'indice più contenuti, compresi tra 0,44 e 0,47, risultando in tutti i casi classificato come mediamente sostenibile. Tale risultato è riconducibile principalmente all'elevato consumo di reagenti e ai costi di processo.

Il trattamento di bioslurry presenta valori intermedi, compresi tra 0,48 e 0,60, risultando anch'esso classificato come mediamente sostenibile, ma con valori che si avvicinano alla classe superiore nei casi in cui viene attribuita maggiore importanza al beneficio ambientale. Questo comportamento riflette l'elevato contributo dell'indice EB, associato a buone prestazioni sia in termini di rimozione degli idrocarburi sia di riduzione della tossicità.

Dal confronto tra i tre trattamenti emerge come il sediment washing rappresenti la soluzione complessivamente più performante in termini di sostenibilità, seguito dal bioslurry e, infine, dalla sediment oxidation. Tuttavia, tale classificazione risulta fortemente influenzata dal bilanciamento tra le diverse componenti dell'indice. In particolare, il bioslurry mostra prestazioni comparabili o superiori al washing nei casi in cui viene attribuita maggiore rilevanza al beneficio ambientale.

Nel complesso, l'analisi condotta evidenzia come nessuna tecnologia risulti ottimale sotto tutti gli aspetti considerati, ma come ciascun trattamento presenti specifici punti di forza e criticità. L'approccio basato sull'indice ESI si dimostra uno strumento efficace per effettuare una valutazione comparativa delle tecnologie di bonifica. In particolare, il sediment washing può rappresentare una soluzione efficace nei casi in cui si richiedano tempi di intervento ridotti e buone prestazioni complessive, mentre il bioslurry risulta maggiormente indicato in contesti in cui la priorità è il recupero della qualità ambientale e la riduzione della tossicità residua. La sediment oxidation, pur mostrando alcune potenzialità, richiede un'attenta ottimizzazione delle condizioni operative al fine di ridurre l'impatto in termini di consumo di reagenti e costi. Pertanto, l'approccio metodologico sviluppato nel presente lavoro, basato sull'utilizzo dell'indice ESI, si configura come uno strumento utile non solo per l'analisi comparativa delle tecnologie in ambito di ricerca, ma anche come supporto alle decisioni nella gestione e pianificazione degli interventi di bonifica su scala reale, consentendo di orientare la scelta verso soluzioni più sostenibili in funzione delle specifiche esigenze ambientali, tecniche ed economiche.

Capitolo 7

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Il presente lavoro ha affrontato in maniera multidisciplinare il tema della contaminazione dei sedimenti marini, ponendo particolare attenzione alla valutazione comparativa di diverse tecnologie di bonifica. Tale problematica si inserisce in un contesto ambientale di crescente complessità, caratterizzato da una forte pressione antropica sugli ecosistemi costieri e portuali, che ha determinato nel tempo un accumulo significativo di contaminanti nei sedimenti, con potenziali ripercussioni sulla qualità ambientale e sulla salute umana.

L'obiettivo principale della ricerca è stato quello di analizzare e confrontare tre differenti tecniche di trattamento, ovvero il sediment washing, l'ossidazione chimica e la mycoremediation, attraverso attività sperimentali condotte sia su scala di laboratorio che su scala pilota. I risultati ottenuti hanno evidenziato come ciascuna tecnologia presenti specifici punti di forza e criticità.

Il sediment washing si è dimostrato una tecnica particolarmente efficace per la rimozione degli idrocarburi, soprattutto in presenza di tensioattivi in grado di favorire il desorbimento dei contaminanti dalla matrice solida.

L'ossidazione chimica ha mostrato risultati significativi in termini di degradazione degli inquinanti organici, grazie all'impiego di agenti ossidanti quali il ferrato e il permanganato di potassio. Questa tecnologia si distingue per la rapidità dei processi e per l'elevata capacità di abbattimento delle concentrazioni di contaminanti; tuttavia, richiede un'attenta ottimizzazione delle condizioni operative al fine di minimizzare possibili effetti indesiderati sulla matrice sedimentaria.

La mycoremediation, infine, ha evidenziato il potenziale delle tecnologie biologiche nella bonifica dei sedimenti contaminati, grazie all'azione degradativa dei microrganismi fungini nei confronti di composti organici. Sebbene i tempi di trattamento risultino generalmente più lunghi rispetto alle tecnologie chimico-fisiche, questo approccio si caratterizza per una maggiore compatibilità ambientale e per la possibilità di essere integrato in strategie di bonifica sostenibili.

Un elemento di particolare rilevanza emerso nel corso della ricerca riguarda la valutazione della fitotossicità dei sedimenti trattati. Le analisi hanno consentito di ottenere una visione più completa dell'efficacia dei trattamenti, evidenziando come la sola riduzione delle concentrazioni di contaminanti non sia sempre sufficiente a garantire un miglioramento della qualità ambientale. In alcuni casi, infatti, la persistenza di effetti tossici residui ha messo in luce la complessità delle interazioni tra contaminanti e matrice sedimentaria.

Un ulteriore contributo significativo del lavoro è rappresentato dalla proposta di un indice di sostenibilità ambientale (ESI), finalizzato alla valutazione comparativa delle diverse tecnologie di trattamento. Tale indice ha permesso di integrare diversi aspetti, quali il beneficio ambientale, l'uso delle risorse e gli impatti indiretti, offrendo uno strumento utile per supportare la scelta delle strategie di bonifica più appropriate. I risultati ottenuti confermano come la valutazione della sostenibilità rappresenti un elemento imprescindibile nei processi decisionali relativi alla gestione dei sedimenti contaminati.

Nel complesso, il lavoro svolto evidenzia come la selezione della tecnologia di bonifica più idonea non possa prescindere da un approccio integrato, in grado di considerare simultaneamente l'efficacia del trattamento, la sostenibilità ambientale e le condizioni operative.

Alla luce dei risultati ottenuti, emergono numerosi spunti per lo sviluppo di future attività di ricerca, finalizzate a migliorare l'efficacia e la sostenibilità delle tecnologie di bonifica dei sedimenti marini contaminati.

Un primo ambito di approfondimento riguarda lo sviluppo di approcci integrati di trattamento, basati sulla combinazione di tecnologie differenti. L'integrazione di processi chimico-fisici e biologici potrebbe consentire di sfruttare i vantaggi di ciascun metodo, migliorando l'efficienza complessiva e riducendo al contempo gli impatti ambientali. In questo contesto, l'utilizzo del sediment washing come fase preliminare, seguito da trattamenti biologici, rappresenta una possibile strategia da investigare ulteriormente.

Un ulteriore aspetto di interesse è legato all'ottimizzazione delle condizioni operative dei singoli trattamenti. In particolare, risulta fondamentale approfondire la selezione di reagenti e materiali a minore impatto ambientale, nonché migliorare le prestazioni dei sistemi ossidativi e biologici attraverso lo studio di nuovi agenti ossidanti e consorzi microbici o fungini più efficienti.

La transizione dalla scala sperimentale a quella applicativa rappresenta un'altra sfida rilevante. Sarà quindi necessario sviluppare studi di scale-up che consentano di valutare la fattibilità tecnica ed economica delle tecnologie analizzate in

contesti reali, caratterizzati da elevata variabilità e complessità. In questo senso, l'applicazione su scala industriale in aree portuali o siti contaminati di grandi dimensioni costituisce un passaggio fondamentale per la validazione dei risultati ottenuti.

Dal punto di vista metodologico, ulteriori sviluppi potrebbero riguardare l'ampliamento dell'indice di sostenibilità proposto, includendo anche aspetti sociali, al fine di fornire uno strumento ancora più completo per il supporto alle decisioni. L'integrazione di tali informazioni risulta coerente con i principi della gestione sostenibile delle risorse e con le più recenti politiche ambientali a livello europeo e nazionale.

In conclusione, il presente lavoro fornisce un contributo significativo alla comprensione delle potenzialità e dei limiti delle principali tecnologie di bonifica dei sedimenti marini contaminati, ponendo le basi per ulteriori sviluppi scientifici e applicativi orientati verso soluzioni sempre più efficaci e sostenibili.

Bibliografia

Adam, G., e Duncan, H. (2002). Influence of diesel fuel on seed germination. *Environmental Pollution*, 120(2), 363–370.

Adejori, A. A., Akinnagbe, O. M., (2022). Assessment of farmers' utilization of approved pesticides in cocoa farms in Ondo state, Nigeria *Heliyon*, 8 (9), Article e10678, [10.1016/j.heliyon.2022.e10678](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10678).

Afolayan, A., Černý, R., Fořt, J. (2025). Review of treatment techniques for dredged sediments in the context of valorization as secondary raw materials. *Buildings*, 15(10), 1639. <https://doi.org/10.3390/buildings15101639>.

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.

Ahn, C. K., Kim, Y. M., Woo, S. H., Park, J. M. (2008). Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 153–160.

Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F., 2015. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal on Cleaner Production*. prod. 86, 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.009>.

Albarano, L., Costantini, M., Zupo, V., Lofrano, G., Guida, M., Libralato, G., 2020. Marine sediment toxicity: a focus on micro- and mesocosms towards remediation. *Sci. Total Environ.* 708, 134837.

Alexander, M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology*, 34(20), 4259–4265. <https://doi.org/10.1021/es001069>.

Akcil, A.; Erust, C.; Ozdemiroglu, S.; Fonti, V.; Beolchini, F. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: Metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *J. Clean. Prod.* 2015, 86, 24–36

Amar, M.; Benzerzour, M.; Kleib, J.; Abriak, N.E. From dredged sediment to supplementary cementitious material: Characterization, treatment, and reuse. *Int. J. Sediment Res.* 2021, 36, 92–109.

Amato, A., Becci, A., Merli, G., Beolchini, F., Dell'Anno, A., Environmental sustainability assessment of remediation alternatives for highly contaminated marine sediments, *Journal of Environmental Sciences* (2026), <https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.04.084>.

Ambaye, T., Vaccari, M., Prasad, S., Rtimi, S., 2021. Preparation, characterization and application of biosurfactant in various industries: A critical review on progress, challenges and perspectives. *Environ. Technol. Innov.* 24, 102090.

Ambaye, T., Formicola, F., Sbaiffoni, S., Franzetti, A., Vaccari, M. (2023). Life cycle assessment of bioslurry and bioelectrochemical processes for sustainable remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons: An experimental study. *Sustainable Production and Consumption*, 36, 416-424. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.01.021>.

Ahmed, I. B., Nwaichi, E. O., Ugwoha, E., Ugbebor, J. N., & Arokoyu, S. B. (2022). Cost reduction strategies in the remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Open Research Africa*, 5, 21. <https://doi.org/10.12688/openresafrica.13383>.

APAT (2004). Utilizzo di indicatori biologici ed ecotossicologici.

Ariman, S., Balkaya, N., (2025). Spatial and seasonal assessment of heavy metal contamination in Golden Horn sediments, İstanbul, Türkiye: Ecological impacts, human health risks, and environmental monitoring. *Journal of Contaminant Hydrology*. 104696. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2025.104696>.

Armiento, G., Caprioli, R., Cerbone, A., Chiavarini, S., Crovato, C., De Cassan, M., et al., 2020. Current status of coastal sediments contamination in the former industrial area of Bagnoli-Coroglio (Naples, Italy). *Chem. Ecol.* 36, 579–597.

Avona, A., Capodici, M., Di Trapani, D., Giustra, M. G., Lucchina, P. G., Lumia, L., Di Bella, G., Viviani, G., 2022. Preliminary insights about the treatment of contaminated marine sediments by means of bioslurry reactor: Process evaluation and microbiological characterization. *Science of the Total Environment* 806, 150708.

Avona, A., Capodici, M., Di Trapani, D., Giustra, M. G., Greco Lucchina, P., Lumia, L., Di Bella, G., Rossetti, S., Tonanzi, B., Viviani, G. (2022). Hydrocarbons removal from real marine sediments: Analysis of degradation pathways and microbial community development during bioslurry treatment. *Science of the Total Environment*, 838, 156458. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156458>

Azevedo, M.A., Teixeira, J.A., Pastrana, L., Cerqueira, M.A., 2024. Rhamnolipids: A biosurfactant for the development of lipid-based nanosystems for food applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 23, 1–21. 10.1111/1541-4337.13252.

Belton, V., Stewart, T. J. (2002). Multiple criteria decision analysis: An integrated approach. Kluwer Academic Publishers.

Bajagain, R., Gautam, P., & Jeong, S.-W. (2019). Degradation of petroleum hydrocarbons in unsaturated soil and effects on subsequent biodegradation by potassium permanganate. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(6), 1705–1714. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00346-y>

Baldrian, P. (2006). Fungal laccases – occurrence and properties. *FEMS Microbiology Reviews*, 30(2), 215–242. <https://doi.org/10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x>.

Baldrian, P., Valášková, V. (2008). Degradation of cellulose by basidiomycetous fungi. *FEMS Microbiology Reviews*, 32(3), 501–521. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2008.00106.x>.

- Barbati, B., Moscatelli, G., Bellagamba, M., Caiazzo, L., Papini, M. P., Lorini, L. (2024). Surfactant-enhanced mobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from an historically contaminated marine sediment: Study of surfactants' concentration effect and continuous test for sediment flushing simulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (5), 113820. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113820>.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). Wiley.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5), 765–776. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170501>.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158(6), 2282–2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>.
- Benamar, A., Ammami, M. T., Song, Y., Portet-Koltalo, F. (2020). Scale-up of electrokinetic process for dredged sediments remediation. *Electrochimica Acta*, 352, 136488. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136488>.
- Bernstein, A. G., Bonsembiante, E., Brusatin, G., Calzolari, G., Colombo, P., Dall'Igna, R., Hreglich, S., Scarinci, G., (2002). Inertization of hazardous dredging spoils. *Waste Management*, 22(8), 865–869. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00076-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00076-4).
- Besalatpour, A., Khoshgoftarmanesh, A. H., Hajabbasi, M. A., Afyuni, M. (2008). Germination and growth of selected plants in a petroleum-contaminated

calcareous soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 17(6), 665–676. <https://doi.org/10.1080/15320380802425113>.

Bolan, S., Padhye, L.P., Mulligan, C.N., Alonso, E.R., Saint-Fort, R., Jasemizad, T., Wang, C., Zhang, T., Rinklebe, J., Wang, H., 2023. Surfactant-enhanced mobilization of persistent organic pollutants: potential for soil and sediment remediation and unintended consequences. *J. Hazard. Mater.* 443, 130189.

Cabrol, L., Quéméneur, M., Misson, B. (2017). Inhibitory effects of sodium azide on microbial growth in experimental resuspension of marine sediment. *Journal of Microbiological Methods*, 133, 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2016.12.021>.

Caetano, G., Machado, R. de M., Correia, M.J.N., Marrucho, I.M., 2024. Remediation of soils contaminated with total petroleum hydrocarbons through soil washing with surfactant solutions. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 45, 2969–2982. doi:10.1080/09593330.2023.2198733.

Campbell P.G., Lewis, A. G., Chapman, P.M., Crowder, A., Fletcher, W. K., Imber, B., Luoma, S.N., Stokes, P.M., Winfrey M., “Biologically Available Metals in Sediments”, No. NRCC 27694, National Research Council of Canada, Ottawa, 1988, p. 298.

Cañas, A. I., Camarero, S. (2010). Laccases and their natural mediators: Biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes. *Biotechnology Advances*, 28(6), 694–705. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.05.002>.

Careghini, A., Gardner, K. H., Greenwood, S., Mastorgio, A. F., Saponaro, S., & Sezenna, E. (2014). Trattamenti di ossidazione e di riduzione chimica per la bonifica di sedimenti contaminati. *Ingegneria dell’Ambiente*, 1(1), 241

Carvalho, P., 2017. Pesticides, environment, and food safety *Food Energy Secur.*, 6 (2) (2017), pp. 48-60.

Cassidy D. P., Irvine R. I. (2001). The effect of operating conditions on the performance of soil slurry-SBRs. *Wat. Sci. Tech.*, 43:223-230.

Cerniglia, C. E. (1997). Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 19(5–6), 324–333. [10.1038/sj.jim.2900459](https://doi.org/10.1038/sj.jim.2900459).

Chakraborty, D., Ghosh, S., Mandal, A. H., Roy, T., Sadhu, A., Paria, D. S., Saha, N. C., Sopjani, M., Saha, S., & Faggio, C. (2025). Sodium dodecylbenzenesulfonate-induced oxidative stress and tissue damage in *Tubifex tubifex*: A comprehensive toxicological study. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 118, 104778. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2025.104778>.

Chapman C. M. (1981). *Studies of Gas-Liquid-Particle Mixing in Stirred Vessels*. PhD Thesis, University College London.

Chen, C.W., Binh, N.T., Hung, C.M., Chen, C.F., Dong, C.D., 2015. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Sediments using Chemical Oxidation Processes. *J. Adv. Oxid. Technol.* 18.

Chen, K., Li, F., Huang, H., 2017. Desorption of petroleum pollutants from soil in presence of surfactants. *Environ. Protect. Chem. Indust.* 37, 497–502.

Chen, W., Qu, Y., Xu, Z., He, F., Chen, Z., Huang, S., Li, Y. (2017). Heavy metal (Cu, Cd, Pb, Cr) washing from river sediment using biosurfactant rhamnolipid. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 16344–16350. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9272-2>.

Chen, H. Y., Tian, Y. X., Cai, Y. X., Liu, Q. Y., Ma, J., Wei, Y., Yang, A. F. (2023). A 50-year systematic review of bioavailability application in soil environmental criteria and risk assessment. *Environmental Pollution*, 335, 122272. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122272>.

Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Yang, C., Lai, C., Zhang, C., Liu, Y., 2017. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chem. Eng. J.* 314, 98–113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.135>.

Chettri, D., Verma, A. K., & Verma, A. K. (2024). Bioaugmentation: An approach to biological treatment of pollutants. *Biodegradation*, 35(2), 117–135. <https://doi.org/10.1007/s10532-023-10050-5>.

Chiavola, A., Baciocchi, R., Gavasci, R. (2010). Biological treatment of PAH-contaminated sediments in a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.010>.

Chikere, C. B., Okpokwasili, G. C., Chikere, B. O. (2012). Bioreactor-based bioremediation of hydrocarbon-polluted Niger Delta marine sediment, Nigeria. *Biotechnology Reports*, 2, 53–66.

Choi, H., Kim, Y.-Y., Lim, H., Cho, J., Kang, J.-W., & Kim, K.-S. (2001). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. *Water Science & Technology*, 43(5), 349–356. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0323>.

CNR – IRSA (1984). *Metodi analitici per le acque: residuo fisso a 105°C*. CNR – IRSA, Quaderno 64, Vol. 2. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca sulle Acque, Roma.

Coulon, F., Whelan, M. J., Paton, G. I., Semple, K. T., Villa, R., Pollard, S. J. T., 2010. Multimedia fate of petroleum hydrocarbons in the soil: Oil matrix of constructed biopiles, *Chemosphere*, vol. 81, no. 11, pp. 1454–1462.

Crimi, M., Ko, S. 2009. Control of manganese dioxide particles resulting from in situ chemical oxidation using permanganate. *Chemosphere*, 74(6), 847–853. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.074>.

Crimi, M., Quickel, M., Ko, S. 2009. Enhanced permanganate in situ chemical oxidation through MnO₂ particle stabilization: Evaluation in 1-D transport systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 105(1–2), 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.11.007>.

Dahrazma, B., Mulligan, C. N. (2007). Investigation of the removal of heavy metals from sediments using rhamnolipid in a continuous flow configuration. *Chemosphere*, 69(5), 705–711. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.037>.

Daly G.L., Wania F. 2005. Organic contaminants in mountains. *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 385-398.

Dar, A. A., Pan, B., Qin, J., Zhu, Q., Lichtfouse, E., Usman, M., & Wang, C. (2021). Sustainable ferrate oxidation: Reaction chemistry, mechanisms and removal of pollutants in wastewater. *Environmental Pollution*, 290, 117957. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117957>.

Das N., Chandran P. (2011). Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. SAGE-Hindawi Access to Research; Biotechnology Research International Volume 2011, 13 pages.

Davila B. (1996). Emerging technology bulletin: innovative methods for bioslurry treatment. EPA/540/F-96/505, 1996.

De Boer, W., Folman, L. B., Summerbell, R. C., Boddy, L. (2005). Living in a fungal world: impact of fungi on soil bacterial niche development. *FEMS Microbiology Reviews*, 29(4), 795–811. <https://doi.org/10.1016/j.femsre.2004.11.005>.

De Marines, F., Di Bella, G., Laudicina, V. A., Pialiaga, S., Di Trapani, D., 2025. Remediation of a diesel contaminated soil by means of anionic and non-ionic surfactants: Effect on soil phosphorus availability and Vicia Faba L. growth. *Science of the Total Environment* 958.17799.

Decreto Ministeriale 13 settembre 1999, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale (Supplemento n. 248) del 21 ottobre 1999 “Approvazione dei “Metodi ufficiali per l’analisi chimica del terreno”.

Dell’Anno, A., Beolchini, F., Rocchetti, L., Roberto Danovaro, R. (2009). High bacterial diversity and biodegradation activity in chronically hydrocarbon-contaminated marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 58(5), 725–733.

Deng, Z., Li, X., Chen, C., Zhang, N., Zhou, H., Wang, H., Han, X., Zhang, C. 2020. Distribution characteristics and environmental fate of PCBs in marine sediments at different latitudinal regions: Insights from congener profiles. *Marine Pollution Bulletin*. Volume 161, Part A, 111710 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111710>.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Laflèche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1-31.

Desai, J. D., & Banat, I. M. (1997). Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61(1), 47–64. [10.1128/membr.61.1.47-64.1997](https://doi.org/10.1128/membr.61.1.47-64.1997).

Desiato R., Bertolini S., Baioni E., Crescio M.A., Scortichini G., Ubaldi A., Sparagna B., Cuttica G., Ru G. 2014. Data on milk contamination linked with location of fodder croplands allow to hypothesize the origin of the pollution source in an Italian Valley *Sci. Total Environ.*, 499, pp. 248-256.

Deshpande, S., Shiau, B. J., Wade, D., Sabatini, D. A., Harwell, J. H. (1999). Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Research*, 33(2), 351–360.

Dib, S., Veerasingam, S., Alyafei, T., Abou Assali, M., Al-Khayat, J., & Vethamony, P. (2024). PAHs and hopanes in the surface sediments of Qatar coast and their ecological risks: Comparison with regional and global coastal regions. *Marine Pollution Bulletin*, 203, 116494.

Di Palma, L., Gonzini, O., Mecozzi, R., 2011. Use of different chelating agents for heavy metal extraction from contaminated harbour sediment. *Chem. Ecol.* 27, 97–106.

Di Trapani, D., De Marines, F., Greco Lucchina, P., Viviani, G., 2023. Surfactant-enhanced mobilization of hydrocarbons from soil: Comparison between anionic and nonionic surfactants in terms of remediation efficiency and residual phytotoxicity. *Process Saf. Environ. Prot.* 180, 1–9.

Doni, S., Macci, C., Martinelli, C., Iannelli, R., Brignoli, P., Lampis, S., Andreolli, M., Vallini, G., Masciandaro, G. (2018). Combination of sediment washing and bioactivators as a potential strategy for dredged marine sediment recovery. *Ecological Engineering*, 125, 26-37. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.10.009>.

Doublet, J., Francou, C., Poitrenaud, M., Hout, S., 2011. Influence of bulking agents on organic matter evolution during sewage sludge composting; consequences on compost organic matter stability and N availability. *Bioresource Technology*, 102 (2):1298-307.

EEA, 2022. European Environment Agency [WWW Document]. <https://www.eea.europa.eu/publications/environmental-statement-report-2022>.

Eggleton, J., Thomas, K.V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*.

El Fantroussi S., Mahillon J., Naveau H., Agathos S.N. (1997). Introduction of anaerobic dechlorinating bacteria into soil slurry microcosms and nested-PCR monitoring. *Applied and environmental microbiology*. 63. 806-11.

Elghali, A., Benzaazoua, M., Couvidat, J., Taha, Y., Neculita, C. M., Chatain, V. (2022). Stabilization/solidification of contaminated sediments: challenges and novelties. *Sustainable Management of Contaminated Sediments* (Elsevier).

Eljarrat, E., Barceló, D., Toxicity Potency Assessment of Persistent Organic Pollutants in Sediments and Sludges, *Handb. Environ. Chem.*, vol. 5, no. January 2015, pp. 99–140, 2004.

ElSayed E M, Prasher S O, Patel R M., 2013. Effect of nonionic surfactant Brij 35 on the fate and transport of oxytetracycline antibiotic in soil. *J Environ Manage*.

EN 1484, 1997 – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) in water.

EN 15936, 2012. Sludge, treated biowaste, soil and waste — Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion.

Enfeng, L., Ji, S., Jianjun, W., Hezhong, Y., (2010). Chemical forms of the heavy metals in surface sediment from Nansihu Lake and their diffusion flux at the sediment-water interface. *Environ. Chem.*, 29 (5), pp. 870-874.

EPA (1992). Sediment classification methods compendium. Washington, D.C: United States Environmental Protection Agency, Office of Water; 1992.

Eras-Muñoz, E., Farré, A., Sánchez, A., Font, X., Gea, T. (2022). Microbial biosurfactants: a review of recent environmental applications. *Bioengineered*, 13(5), 12365–12391. <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2074621>.

Esmaeilzadeh, M., Mehdinia, A. (2025). Analysis of PAHs content, source identification and ecological risk assessment in surface sediments from the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, vol.211, 117472. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.117472>.

European Commission, 2023. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on Soil Monitoring and Resilience (Soil Monitoring Law).

Falciglia, P.P.; Lumia, L.; Giustra, M.G.; Gagliano, E.; Roccaro, P.; Vagliasindi, F.G.A.; Di Bella, G. Remediation of petrol hydrocarbon-contaminated marine sediments by thermal desorption. 2020. *Chemosphere*, 260, 127576.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations FAOSTAT - Pesticide Use (2023). <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>.

Federal Remediation Technologies Roundtable (2000), In-Situ Biological Treatment. Remediation technologies screening matrix and reference guide, Version 4.0. Federal Remediation Technologies Roundtable, www.frtr.gov/matrix2/section4/4_1.html.2004/04/07.

Federal Remediation Technologies Roundtable (2019). Soil Washing. <https://frtr.gov/matrix/Soil-Washing/>.

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR) (2023). Remediation Technologies Screening Matrix. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA).

Feng, D., Lorenzen, L., Aldrich, C., Maré, P. W., 2001x situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods, *Miner. Eng.*, vol. 14, no. 9, pp. 1093–1100.

- Feng, M., Wang, X., Chen, J., Qu, R., Sui, Y., Cizmas, L., Wang, Z., Sharma, V. K., 2016. Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): Effects of water constituents and oxidized products. *Water Research*, 103, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.014>.
- Feng, X., Liu, Y., Li, X., Liu, H., 2022. RSM, ANN-GA and ANN-PSO modeling of SDBS removal from greywater in rural areas via Fe₂O₃-coated volcanic rocks. *RSC Adv.* 12, 6265–6278. doi:10.1039/d1ra09147f.
- Farrington, J. W., Overton, E. B., Passow, U. (2021). Biogeochemical processes affecting the fate of discharged Deepwater Horizon gas and oil. *Oceanography*, 34(1), 76–97. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2021.118>.
- Ferrans, L., Schmieder, F., Mugwira, R., Marques, M., Hogland, W., Dredged sediments as a plant-growing substrate: Estimation of health risk index. 2022. *Science of The Total Environment*. Volume 846, 157463.
- Ferrarese E. Andreottola G., Oprea I.A. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 128–139.
- Flemming, H.C., Wingender, J. (2010). The biofilm matrix. *Nature Reviews Microbiology*, 8(9), 623–633. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2415>.
- Forján, R., Lores, I., Sierra, C., Baragaño, D., Gallego, J. L. R., Peláez, A. I. (2020). Bioaugmentation treatment of a PAH-polluted soil in a slurry bioreactor. *Applied Sciences*, 10(8), 2837; <https://doi.org/10.3390/app10082837>.
- Förstner, U., Wittmann, G. T. W. (2012). Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69385-4>.
- Gadd, G. M. (2007). Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi. *Mycological Research*, 111(1), 3–49. <https://doi.org/10.1016/j.mycres.2006.12.001>.

Gaur, V. K., Tripathi, V., Manickam, N. (2022). Bacterial-and fungal-mediated biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil. In Development in wastewater treatment research and processes (pp. 407-427). Elsevier.

Gazzetta Ufficiale. (1999). Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo (n. 248, 21 ottobre).

Gkorezis, P., Daghighi, M., Franzetti, A., Van Hamme, J. D., Sillen, W., Vangronsveld, J. (2016). The interaction between plants and bacteria in the remediation of petroleum hydrocarbons: An environmental perspective. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1836. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01836>.

Gomes, A. L., Costa, A.L.R., Cunha, R., (2018). Impact of oil type and WPI/Tween 80 ratio at the oil–water interface: adsorption, interfacial rheology and emulsion features. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 164, 272–280.

Gomez-Gutierrez A., Garnacho E., Bayina Josep M., Albaiges J. (2007) Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants, *Environmental Pollution*, 148, pp. 396-408.

Greco, G., Capello, M., Cecchi, G., Cutroneo, L., Di Piazza, S., Zotti, M., (2017) Another possible risk for the Mediterranean Sea? *Aspergillus sydowii* discovered in the Port of Genoa (Ligurian Sea, Italy). *Marine Pollution Bulletin*. 122, 470-475.

Guo H., Liu Z., Yang S., Sun C., 2009. The feasibility of enhanced soil washing of p-nitrochlorobenzene (pNCB) with SDBS/Tween80 mixed surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1236–1241. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.101>.

Guzmán, E., Ortega, F., Rubio, R. G. (2024). Exploring the world of rhamnolipids: A critical review of their production, interfacial properties, and potential application. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 64, 101701.

Haider, F. U., Liqun, C., Coulter, J. A., Cheema, S. A., Wu, J., Zhang, R., Wenjun, M., & Farooq, M. (2021). Phytotoxicity of petroleum hydrocarbons:

Sources, impacts and remediation strategies. *Environmental Research*, 197, 111031. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111031>.

Han, W., Tan, J., Peng, L., Liu, L., Zhou, X., Zhang, W., Shi, B. (2019). Ecotoxicity and micellization behavior of anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and its mixtures with nonionic surfactant fatty alcohol-polyoxyethylene ether (AEO). *Aquatic Toxicology*, 216, 105313.

Harikrishnan, N., Ravisankar, R., Chandrasekaran, A., Gandhi, M. S., Kanagasabapathy, K. V., Prasad, M. V. R., Satapathy, K. K., (2017). Assessment of heavy metal contamination in marine sediments of east coast of Tamil Nadu affected by different pollution sources. *Mar. Pollut. Bull.*, 121 (1–2), pp. 418–424.

Haritash, A. K., Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 1–15. [10.1016/j.jhazmat.2009.03.137](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137)

Harms, H., Schlosser, D. Wick, L., 2011. Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals. *Nature Reviews Microbiology*, 9, 177–192. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2519>.

Hellweg, S., Milà i Canals, L. (2014). Emerging approaches, challenges and opportunities in life cycle assessment. *Science*, 344(6188), 1109–1113. <https://doi.org/10.1126/science.1248361>

Himmelheber, D. W., Pennell, K. D., Hughes, J. B., Natural attenuation processes during in situ capping, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 15, pp. 5306–5313, 2007.

Horowitz, A. J. (1991). A primer on sediment-trace element chemistry. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr9176>.

Hu, X., Li, Q., Lin, X., Cheng, B., Cheng, Z., Yuan, X., Hou, J., Shen, C., Sha, C. 2025. Catalyzation of chlorine dioxide by manganese dioxide for efficient PAHs removal in industrial soil: New insight from relative reactive oxygen species generation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(4), 117843.

Huang, K.C., Couttenye, R.A., Hoag, G.E., 2002. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE), *Chemosphere*, 49, pp. 413-420.

Huang, S., Zhao, X. (2023). Treatment of permanganate oxidation and bioremediation on petroleum hydrocarbons contaminated soil and the effect on soil function. *Earth Sciences*, 12(6). <https://doi.org/10.11648/j.earth.20231206.12>.

Huling, S. G., Pivetz, B. E. 2006. In-situ chemical oxidation. U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory.

Huo, L., Liu, G., Yang, X., Ahmad, Z., Zhong, H., 2020. Surfactant-enhanced aquifer remediation: mechanisms, influences, limitations and the countermeasures. *Chemosphere* 252, 126620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126620>.

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

ICRAM 2008. Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata Al Mare. Progetto preliminare di bonifica della rada di Augusta inclusa nel sito di bonifica di interesse nazionale di Priolo fase I e II elaborazione definitiva Giugno 2008.

International Maritime Organization (1972). Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter. London: IMO.

International Maritime Organization (1996). Protocol to the Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter, 1972 (London Protocol 1996). London: IMO.

ISO 11265, 1994. Soil quality – Determination of electrical conductivity. International Organization for Standardization. ISO 16703, 2004. Soil quality —

Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography.

ISO 14040 (2006). Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISPRA (2010). Istituto Superiore per la protezione e la Ricerca Ambientale. Elaborazione e Valutazione Dei Risultati Della Caratterizzazione Ai Fini Della Individuazione Degli Opportuni Interventi Di Messa In Sicurezza E Bonifica Del Litorale Di Priolo Dalla Diga Foranea Della Rada Di Augusta Al Porto Grande Di Siracusa.

ISPRA (2011). “Procedura per le analisi degli idrocarburi >C12 in suoli contaminati– Manuali e Linee Guida 75/11”.

ISPRA. Quaderni delle emergenze ambientali in mare. Sversamento di idrocarburi in mare: stima delle conseguenze e valutazione della tipologia di intervento, (2014).

ISPRA, 2015. LA RADA DI AUGUSTA: Contaminazione dei sedimenti e effetti sugli organismi marini.

ISPRA. Siti di Interesse Nazionale (SIN), 2024.

Ji, W., Abou Khalil, C., Jayalakshamma, M. P., Zhao, L., & Boufadel, M. C. (2021). Behavior of surfactants and surfactant blends in soils during remediation: A review. *Environmental Challenges*, 2, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2020.100007>.

Jiang, J.Q., Lloyd, B. (2002). Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*.

Jiang, T., Lin, W. W., Cao, Y. J., Li, K., Xuan, Y. X., Li, R., Chen J. Y., (2020). Pollution and ecological risk assessment and source apportionment of heavy

metals in sediments of Qingliangshan reservoir in the Meijiang Basin. *Environ. Sci.*, 41 (12), pp. 5410-5418.

Jin, Y., Huang, S., Wang, Q., Gao, M., & Ma, H. (2019). Ceramsite production from sediment in Beian River: Characterization and parameter optimization. *Royal Society Open Science*, 6(8), 190197. <https://doi.org/10.1098/rsos.190197>

Juwarkar A. A., Singh S. K., Mudhoo A. (2010). A comprehensive overview of elements in bioremediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 9, 215.

Kafle, A., Timilsina, A., Gautam, A., Adhikari, K., Bhattarai, A., Aryal, N. (2022). Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents. *Environmental Advances*, 8, 100203.

Kang, C.; Kim, D.; Khan, M.; Kumar, R.; Ji, S.; Choi, K.; Paeng, K.; Park, S.; Jeon, B. 2020. Pyrolytic remediation of crude oil-contaminated soil. *Sci. Total Environ.* 713, 136498.

Khalladi, R., Benhabiles, O., Bentahar, F., & Moulai-Mostefa, N. (2009). Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1179–1184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.024>.

Khan F.I., Husain T., Hejazi R. (2004). An overview and analysis of site remediation technologies. *J Environ Manag* 71:95–122. doi:10.1016/j.jenvman.2004.02.003.

Kopanichuk, I, Vedemchuk, E, Koneva, A, Vanin, A, (2018). Structural Properties of Span 80/Tween 80 Reverse Micelles by Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122 (33), 8047–8055.

Korda, A., Santas, P., Tenente, A. and Santas, R. (1997). Petroleum Hydrocarbon Bioremediation: Sampling Analytical Techniques, in *Situ Treatment and Commercial Microorganisms Currently Used*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, 677-686. <https://doi.org/10.1007/s002530051115>.

Kovalakova, P., Cizmas, L., Feng, M., McDonald, T. J., Marsalek, B., Sharma, V. K. (2021). Oxidation of antibiotics by ferrate(VI) in water: Evaluation of their removal efficiency and toxicity changes. *Chemosphere*, 277, 130365. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130365>.

Kumar, S., Rakshit, P. J.C, D., Satpathy, K., (2014). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in soils and sediments. *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*, [10.5772/57295](https://doi.org/10.5772/57295).

Kuppusamy, S., Palanisami, T., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., & Naidu, R. (2016). Ex-situ remediation technologies for environmental pollutants: A critical perspective. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 236, 117-192. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20013-2_2

Labianca, C., De Gisi, S., Todaro, F., Notarnicola, M., Bortone, I., (2022). A review of the in-situ capping amendments and modeling approaches for the remediation of contaminated marine sediments. *Science of The Total Environment*, vol. 806, Part. 3. 151257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151257>.

Lai, C.C., Huang, Y.C., Wei, Y.H., Chang, J.S., 2009. Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 167, 609–614. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.017.

Lee, Y., Cho, M., Kim, J. Y., Yoon, J. (2004). Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1), 161–171.

Lee, J. F., Chang, Y. T., Chao, H. P., Huang, H. C., Hsu, M. H. (2006). Organic compound distribution between nonionic surfactant solution and natural solids: applicability of a solution property parameter. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.005>.

Lee, D. I., K. H. Eom, K. H., Kim, G. Y., Baeck, G. W., Scoping the effective marine environmental assessment of dredging and ocean disposal of coastal sediments in Korea, *Mar. Policy*, vol. 34, no. 5, pp. 1082–1092, 2010.

Lehmann, J., Joseph, S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge.

Li, Z., Hanlie, H. (2008). Combination of surfactant solubilization with permanganate oxidation for DNAPL remediation. *Water Research*, 42(3), 605–614. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.010>.

Li, Q., Lu, Y., Wang, P., Wang, T., Zhang, Y., Suriyanarayanan, S., Liang, R., Baninla, Y., Khan, K., (2018). Distribution, source, and risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban and rural soils around the Yellow and Bohai Seas, China *Environ. Pollut.*, 239, pp. 233-241, [10.1016/j.envpol.2018.03.055](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.055).

Liao, X., Zhao, D., Yan, X., 2011. Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 164–170.

Liu, J.W.; Wei, K.H.; Xu, S.W.; Cui, J.; Ma, J.; Xiao, X.L.; Xi, B.D.; He, X.S., 2021. Surfactant-Enhanced Remediation of Oil-Contaminated Soil and Groundwater: A Review. *Science of the Total Environment* 756, 144142. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144142>.

Liu, X., Ding, C., Qin, H., Zhang, Y., Jiang, Y., Li, Z., Wu, J.,H. Cheng, J. H., (2024). Pollution characteristics, distribution and risk level of heavy metals in sediments of the Yangtze River estuary. *Heliyon*, 10 (7) (2024), [10.1016/j.heliyon.2024.e28796](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28796).

Liu, S. S., Ming Song, J., Li, X. G., Yuan, H. M., Duan, L. Q., Ma, J., Pan, F. M., Xing, J. W., Feng, C. L., Tian, D. T., Wang, Z. B., Wang, R., (2025). Performance of heavy metals in the intertidal zone surface sediments of the Yellow River Estuary under water-sediment regulation scheme. *Marine Pollution Bulletin*, 221, 118592. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.118592>.

Lu, J. (2015). Effect of rhamnolipid biosurfactant on solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Pollution Bulletin*, 101(1), 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.059>.

EN 15936, 2012. Sludge, treated biowaste, soil and waste — Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion.

Lai, C.C., Huang, Y.C., Wei, Y.H., Chang, J.S., 2009. Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 167, 609–614. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.017.

Li, S., Kang, S., Liu, P., Wang, W., Li, G., 2019. Surfactant desorption and purification effect on petroleum contaminated aquifer medium. *Chinese J. Environ. Eng.* 13, 1662–1669.

Licitra, E., Di Trapani, D., Russo Tiesi, M., Volpe, M., Messineo, A., Di Bella, G. (2025). Desorbimento termico a basse temperature di sedimenti marini contaminati: valutazioni operative e gestionali. *Ingegneria dell’Ambiente*.

Liu, Z., Laha, S., Luthy, R. G. (1991). Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil–water suspensions. *Water Science and Technology*, 23(1–3), 475–485. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0447>.

Liu, J.W., Wei, K.H., Xu, S.W., Cui, J., Ma, J., Xiao, X.L., Xi, B.D., He, X.S., 2021. Surfactant-enhanced remediation of oil-contaminated soil and groundwater: A review. *Sci. Total Environ.* 756.

Lofrano, G., Libralato, G., Minetto, D., De Gisi, S., Todaro, F., Conte, B., Calabrò, D., Quatraro, L., Notarnicola, M. (2017). In situ remediation of contaminated marine sediment: an overview. *Environmental Science and Pollution Research International*, Vol. 24(6), 5189–5206. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8281-X>.

Lu, Y., Zeng, Y., Wang, W., (2023). Relation disentanglement, the potential risk assessment, and source identification of heavy metals in the sediment of the Changzhao reservoir, Zhejiang Province. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 30 (34) (2023), pp. 82625–82636, [10.1007/s11356-023-28149-w](https://doi.org/10.1007/s11356-023-28149-w).

Lu, X. M., Zhang, Z.Z., Xiao, M.Y., Meng, B., Kolodeznikov, V. E., Petrova, N. N., Mukhin, V. V., Liu, B. F., Zhang, Z. F., (2024). Screening and quantification

of pesticides in wetland water, ice, sediment and soil: Occurrence, transport and risk assessment. *Environmental Research*, 263 (Pt 2), 120143. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120143>.

Lumia L., Giustra M. G., Viviani G., Di Bella G., (2018). Caratterizzazione e trattamento dei sedimenti marini contaminati: valutazioni sui sedimenti della rada di Augusta (SR). *Ingegneria dell'Ambiente* <https://doi.org/10.32024/ida.v5i3.p02> Vol. 5 n. 3/2018.

Lumia, L., Giustra, M. G., Viviani, G., Di Bella, G. (2020). Washing Batch Test of Contaminated Sediment: The Case of Augusta Bay (SR, Italy). *Applied Sciences*, 10(2), 473. <https://doi.org/10.3390/app10020473>.

Lumia, L., Rabbeni, G., Giustra, M.G., Giumento, S., Gallo, G., Di Bella, G., 2020, Treatment of Contaminated Sediments by Bio-slurry Reactors: Study on the Effect of Erythromycin Antibiotic, *Chemical Engineering Transactions*, 79, 391-396.

Luthy, R. G., Aiken, G. R., Brusseau, M. L., Cunningham, S. D., Gschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber, W. J., Westall, J.C. (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science & Technology*, 31(12), 3341–3347.

Luz, A. M., Barbosa, G., Manske, C., & Tavares, F. W. (2023). Tween-80 on water/oil interface: Structure and interfacial tension by molecular dynamics simulations. *Langmuir*, 39(9), 3255–3265. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03001>.

Ma, S., Chen, H., Yue, C., Liu, R., Tang, J., Lin, M., Li, G., Yang, Y., Yu, Y., An, T. (2022). Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons from electronic waste dismantling activities: A critical review from environmental pollution to human health. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 127683.

Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K. C., Lee, S. C. (2006). *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. <https://doi.org/10.1201/9781420044393>.

- MacKinnon, L. K., & Thomson, N. R. (2002). Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchloroethylene pool using permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology*, 56(1–2), 49–74. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00203-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00203-0).
- Magar, V. S., Wenning, R. J., Sorensen, M. (2006). Importance of implementation and residual risk analyses in sediment remediation. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2(1), 59-65. DOI: 10.1897/1551-3793(2006)2[59:IOIARR]2.0.CO;2.
- Magar, V. (2015). Natural recovery of contaminated sediments. Battelle, Columbus, OH.
- Mahmud, T., Sabo, I. A., Lambu, Z. N., Danlami, D., Shehu, A. A. (2022). Hydrocarbon degradation potentials of fungi: A review. *Journal of Environmental Bioremediation and Toxicology*, 5(1), 50-56.
- Maldonado, M. B., Lesik, D., Giorlando, P., Lisanti, L., Boscariol, A., Contreras, S., Enriquez Tellez, V., & Zaragoza, C. (2022). Effect of biostimulation in the bioremediation of waters coming from debittering olives process. *Environmental Advances*, 10, 100321.
- Maletić S. P., Beljin J. M., Rončević S. D., Grgić M. G., Dalmacija B, D. (2019). State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 365, pp. 467–482.
- Mansour Baziar, M., Mehresebi, M. R., Assadi, A., Mohammadian Fazli, M., Maroosi, M., & Rahimi, F. (2013). Efficiency of non-ionic surfactants-EDTA for treating TPH and heavy metals from contaminated soil. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 11(41). <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC3932998>.
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W., & Yu, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 419–435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.009>.

Marchant, R., Banat, I. M. (2012). Microbial biosurfactants: challenges and opportunities for future exploitation. *Trends in Biotechnology*, 30(11), 558–565. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.07.003>.

Martínez-Jerónimo, F., J. L. Cruz-Cisneros, J. L., García-Hernández, L., 2008. A comparison of the response of *Simocephalus mixtus* (Cladocera) and *Daphnia magna* to contaminated freshwater sediments, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 71, no. 1, pp. 26–31.

Masi, M., Iannelli, R. (2015). Trattamento elettrocinetico di sedimenti di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti: il progetto LIFE+ “SEKRET”. *Ingegneria dell’Ambiente*, Vol. 2, N. 2.

Matos-Barbosa, T., Lourenço, R. A., Bosco Gusmão, J., Bispo dos Santos Nossol, A., Combi, T., 2025. Acute and Chronic Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Sediments Impacted by the 2019–2020 Oil Spill in NE Brazil. *Regional Studies in Marine Science*. Vol. 89, 104330.

Mattei, P., Renella, G. (2015). Co-compostaggio di sedimenti e scarti di potatura come tecnica sostenibile per la produzione di un substrato di crescita peat-free. *Acta Italus Hortus*, 18, 26–31.

Mattei, P., Cincinelli, A., Martellini, T., Natalini, R., Pascale, E., & Renella, G. (2016). Reclamation of river dredged sediments polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by co-composting with green waste. *Science of the Total Environment*, 566–567, 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.140>

Matturro, B., Di Lenola, M., Ubaldi, C., & Rossetti, S. 2016. First evidence on the occurrence and dynamics of *Dehalococcoides mccartyi* PCB-dechlorinase genes in marine sediment during Aroclor1254 reductive dechlorination. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 112, 189–194.

Matturro B., Frascadore E., Rossetti S. (2017). High-throughput sequencing revealed novel *Dehalococcoidia* in dechlorinating microbial enrichments from PCB-contaminated marine sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 93:fix134.

Maynard, J. I., Hadley, P. W., —Sustainable remediation white paper— Integrating sustainable principles, practices, and metrics into remediation projects, *Remediation*, vol. 19, no. 3, pp. 5–114, 2009.

Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Marengo, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Elemental composition and source apportionment of particulate matter near a steel plant in Genoa (Italy). 2006. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. vol. 249. 548-551.

Meckenstock R.U., Boll M., Mouttaki H., Koelschbach J.S., Tarouco P.C., Weyrauch P., Dong X., Himmelberg A.M., (2016). Anaerobic degradation of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 26, 92–118.

Meffe R., Felli A., Forte T., Cicerone C., Cavalli D., Marasco F., 2007. Caratterizzazione e risanamento dei sedimenti contaminati. ISPRA.

Megharaj, M., Ramakrishnan, B., Venkateswarlu, K., Sethunathan, N., Naidu, R. (2011). Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective. *Environment International*, 37(8), 1362–1375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.06.003>.

Meric, D., Barbuto, S.M., Alshawabkeh, A.N., Shine, J.P., Sheahan, T.C., 2012. Effect of reactive core mat application on bioavailability of hydrophobic organic compounds. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.042>.

Mirzaee, E., Sartaj, M., (2022). The application of surfactant-enhanced soil washing process combined with adsorption using a recoverable magnetic granular activated carbon for remediation of PAH-contaminated soil. *Environmental Advances*, Volume 9, 100274.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., Pittman, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>.

Monfort, O., Usman, M., Soutrel, I., Hanna, K. (2019). Ferrate(VI) based chemical oxidation for the remediation of aged PCB contaminated soil: Comparison with conventional oxidants and study of limiting factors. *Chemical Engineering Journal*, 355, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.116>.

Monfort, O., Usman, M., & Hanna, K. (2020). Ferrate(VI) oxidation of pentachlorophenol in water and soil. *Chemosphere*, 253, 126550. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126550>.

Mousset, E., Oturan, M. A., Van Hullebusch, E. D., Guibaud, G., Esposito, G. (2014). Soil washing/flushing treatments of organic pollutants enhanced by cyclodextrins and integrated treatments: State of the art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(7), 705–795.

Myers, D. (2006). *Surfactant science and technology* (3rd ed.). Wiley-Interscience. <https://doi.org/10.1002/047174607X>.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. (2001). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*. Volume 60, Issues 1–4. Pp. 371-380.

Mulligan, C. N. (2005). Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution*, 133, 183–198.

Naidu, R., Biswas, B., Willett, I.R., Cribb, J., Kumar Singh, B., Paul Nathanail, C., Coulon, F., Semple, K.T., Jones, K.C., Barclay, A., Aitken, R.J., 2021. Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity. *Environ. Int.* 156, 106616.

Namihira-Santillán, P. E., Olivares Rubio, H. F., Velandia-Aquino, L. B., & Ponce-Vélez, G. (2025). PAHs in sediments and shrimps: Levels, sources, and risk estimation in a tropical coastal lagoon system near oil industry. *Marine Pollution Bulletin*, 214, 117812. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.117812>.

Newell, R. C., Seiderer, L. J. & Hitchcock, D. R. 1998. The impact of dredging works in coastal waters: a review of the sensitivity to disturbance and subsequent

recovery of biological resources on the sea bed. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.*, 36, 127-178.

Nguyen, T. T., Youssef, N. H., McInerney, M. J., & Sabatini, D. A. (2008). Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation. *Water Research*, 42(6–7), 1735–1743. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.038>.

Norcross, B.E., Lewis, W.C., Gai, H., Noureldin, N.A., Lee, D.G., 1997. The oxidation of secondary alcohols by potassium tetroxoferrate(VI). *Canad J Chem.* 75(2):129–39. doi: 10.1139/v97-017.

NSW EPA, (2014), Best Practice Note: Landfarming, Environmental Guidelines and Codes of Practice, Technical Press, New South Wales, Australia.

Oleszczuk, P. (2008). Phytotoxicity of municipal sewage sludge composts related to physico-chemical properties, PAHs and heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69(3), 496–505. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.04.006>.

Olson, K.R., Morton, L. W., 2019. Long-term fate of agent Orange and dioxin TCDD contaminated soils and sediments in Vietnam hotspots. *Open J. Soil Sci.*, 9, pp. 1-34.

Ossai, I.C., Ahmed, A., Hassan, A., Hamid, F.S. (2020). Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100526. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>.

Pal, D.; Hogland, W. An overview and assessment of the existing technological options for management and resource recovery from beach wrack and dredged sediments: An environmental and economic perspective. *J. Environ. Manag.* 2022, 302, 113971.

Paria S, Khilar K C. 2004. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. *Adv Colloid Interface Sci.* 110: 75–95.

Paria, S. (2008). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, 138(1), 24–58.

Parnis, J. M., Mackay, D. (2020). *Multimedia environmental models: The fugacity approach* (3rd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9780367809829>

Pavel, L. V., Gavrilescu, M. (2008). Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6), 815–824.

Perelo, L. W., Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments, *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 81–89.

Pereira, P. C. G., Parente, C. E. T., Guida, Y., Capella, R., Carvalho, G. O., Karásková, P., Kohoutek, J., Pozo, K. A., Příbylová, P., Klánová, J., Torres, J. P. M., Dorneles, P. R., & Meire, R. O. (2025). Occurrence of current-use pesticides in sediment cores from lakes and peatlands in pristine mountain areas of Brazilian national parks. *Environmental Pollution*, 372, 126005.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.126005>.

Pekdemir, T., Çopur M., Urum, K., 2005. Emulsification of crude oil-water system using biosurfactant, *Process Safety Environ. Prot.* 83, (38–46.)

Petri, B. G., Thomson, N. R., Urynowicz, M. A., 2011. Fundamentals of ISCO using permanganate. In R. Siegrist, M. Crimi, & T. Simpkin (Eds.), *In situ chemical oxidation for groundwater remediation. SERDP/ESTCP environmental remediation technology* (Vol. 3, pp. 89–146). New York: Springer.

Pignatello, J. J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–11.

Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.

- Pino-Herrera D. O., Pechaud Y., Huguenot D., Esposito G., Eric D. van Hullebusch E. D., Mehmet A., Oturan M. A. (2017). Removal mechanisms in aerobic slurry bioreactors for remediation of soils and sediments polluted with hydrophobic organic compounds: An overview. *J Hazard. Mater.* 339, 427–449.
- Pointing, S. B. (2001). Feasibility of bioremediation by white-rot fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57(1–2), 20–33. <https://doi.org/10.1007/s002530100745>.
- Porcino, N., Crisafi, F., Catalfamo, M., Denaro, R., Smedile, F. (2024). Electrokinetic remediation in marine sediment: A review and a bibliometric analysis. *Sustainability*, 16(11), 4616. <https://doi.org/10.3390/su16114616>
- Prashant S., Kulkarni J.G.C., Afonso C.A.M. 2008. Dioxins sources and current remediation technologies – a review. *Environ. Int.*, 34, pp. 139-153
- Prince, R. C. (1997). Bioremediation of marine oil spills. *Marine Biotechnology*, 15(5), 158–160. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(97\)01033-0](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(97)01033-0).
- Proietto, F., D'Agostino, F., Bonsignore, M., Del Core, M., Sprovieri, M., Galia, A., Scialdone, O., 2024. Electrochemical remediation of synthetic and real marine sediments contaminated by PAHs, Hg and As under low electric field values. *Chemosphere* 350, 141009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141009>.
- Queb-Suarez, J. E., Ruiz-Marin, A., Canedo-Lopez, Y., Aguilar-Ucan, C. A., Montalvo-Romero, C., Flores-Trujillo, J. G., Perez-Morga, N. (2022). Source identification, toxicity, and persistence of PAHs in sediment core from a natural protected area in Mexico. *Energies*, 15, 7116.
- Quero G.M., Cassin D., Botter M., Perini L., Luna G.M. 2015. Patterns of benthic bacterial diversity in coastal area contaminated by heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs). *Front. Microbiol.*, 13, p. 1053.
- Qiu, Y., Xu, M., Sun, Z., & Li, H. (2019). Remediation of PAH-Contaminated Soil by Combining Surfactant Enhanced Soil Washing and Iron-Activated Persulfate Oxidation Process. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(3), 441.

Qiu, M., Liu, L., Ling, Q., Cai, Y., Yu, S., Wang, S., Fu, D., Hu, B., Wang, X. (2022). Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review. *Biochar*, 4(19). <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00146-1>

Quilliam, R. S., Rangecroft, S., Emmett, B. A., DeLuca, T. H., Jones, D. L. (2012). Is biochar a source or sink for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in agricultural soils? *GCB Bioenergy*, 5(2), 96–103. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12007>.

Quina, M.; Bordado, J.; Quinta-Ferreira, R. 2008 Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. *Waste Manag.* 28, 2097–2121.

Radhakrishnan, K., Prakasheswar, P., Pradhap, D., Akramkhan, N., Rajkumar, A., Maheswaran, S. P., Hussain, S. M., Sanjai Gandhi, K., Krishnakumar, S., (2023). A baseline study on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in surface sediments, Kerala estuaries, west coast of India. *Total Environment Research Themes.*, Vol. 6, Article 100055.

Rai, P. K., Lee, J., Kailasa, S. K., Kwon, E. E., Tsang, Y. F., Ok, Y. S., & Kim, K.-H., 2018. A critical review of ferrate(vi)-based remediation of soil and groundwater. *Environmental Research*, 160, 420–448.

Rajabi, H., Sharifipour, M., 2018. Geotechnical properties of hydrocarbon-contaminated soils: a comprehensive review. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 78(5). [10.1007/s10064-018-1343-1](https://doi.org/10.1007/s10064-018-1343-1)

Rani, L., Thapa, K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., Grewal, A. S., Srivastav, A. L., Kaushal J., (2021). An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *J. Clean. Prod.*, 283, Article 124657, [10.1016/j.jclepro.2020.124657](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124657).

Reible, D.D., Lampert, D.J. (2016). Capping for remediation of contaminated sediments. In *Contaminated Sediments in the Ocean*. Cambridge University Press.

- Reid, B. J., Jones, K. C., Semple, K. T. (2000). Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments—A perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution*, 108(1), 103–112. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00206-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00206-7).
- Reis E., Lodolo A., Miertus S. (2007). *Survey of Sediment Remediation Technologies*. International Centre for Science and High Technology, 2007.
- Ritoré, E., Morillo, J., Arnaiz, C., Coquelet, B., Usero, J., 2023. Chemical oxidation of hydrocarbon-contaminated soil: Oxidant comparison study and soil influencing factors, *Environmental Engineering Research*, 28(6), pp. 220610–0. doi:10.4491/eer.2022.61.
- Ritoré, E., Arnaiz, C., Morillo, J., Egea-Corbacho, A. & Usero, J., 2026. Optimising Hydrocarbon Extraction from Soil Using Mixed-Surfactant Systems. *Toxics*, 14(2), 153. <https://doi.org/10.3390/toxics14020153>.
- Robles-González, I. V., Fava, F., & Poggi-Varaldo, H. M. (2008). A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments. *Microbial Cell Factories*, 7, Article 5. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-7>.
- Rocha, D. A. M., Torres, J. P. M., Reichel, K., Novotny, E. H., Estrella, L. F., Medeiros, R. O., Pereira Netto, A. D. 2016. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Brazilian cow milk. *Science of the Total Environment*, 572, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.179>.
- Ron, E. Z., Rosenberg, E. (2002). Biosurfactants and oil bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology*, 13(3), 249–252. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(02)00316-6).
- Rosas, J. M., Vicente, F., Santos, A., Romero, A. (2013). Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation. *Chemical Engineering Journal*, Volume 220, pp 125-132.
- Rosen, M. J., Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th ed.). Wiley

Ruggieri, N., Castellano, M., Capello, M., Maggi, S., Povero, P. (2011). Seasonal and spatial variability of water quality parameters in the Port of Genoa, Italy, from 2000 to 2007. *Marine Pollution Bulletin*, 62(2), 340-349. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.10.006>.

Rukijkanpanich, J., & Thongchai, N. (2019). Burned brick production from residues of quarrying process in Thailand. *Journal of Building Engineering*, 25, 100811. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100811>.

Russo, L., Rizzo, L., & Belgiorno, V. (2010). PAHs contaminated soils remediation by ozone oxidation. *Desalination and Water Treatment*, 23(1-3), 161-172. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1990>

Russo Tiesi, M., Di Bella, G., Licitra, E., Oleszczuk, P., Vinti, G., & Di Trapani, D. (2025). Role of mixed surfactants for hydrocarbons removal from real marine sediments: Removal efficiency and residual phytotoxicity after sediment washing treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(6), 119873. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.119873>.

Salmeri, A., Piccione, M. E. (2021). T1.5.5 – Sistemi di monitoraggio nelle attività di movimentazione. Coordinato da S. Macchia. Progetto SEDRIPORT – Azione T1. ISPRA.

Salehian, E., Khodadadi A., Hosseini, B., (2012). Remediation of Diesel Contaminated Soils Using Surfactants: Column Study. *American Journal of Environmental Science*, 8 (4), 352-359.

Sang, C., Yang, X., Zhang, H., Zhang, C., Zhu, M., Li, X., Jia, Y., Nie, Y., Dong, J., Xia, F. (2026). Integrating environmental footprint analysis and analytic hierarchy process for sustainable decision-making for in situ groundwater remediation. *Journal of Cleaner Production*, 543, 147625. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2026.147625>.

Saxena, N., Islam, M.M., Baliyan, S., Sharma, D., 2023. A comprehensive review on removal of environmental pollutants using a surfactant based remediation process. *RSC Sustain.* 1, 2148–2161. doi:10.1039/d2su00069e.

Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. (1993). *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons: New York.

Schmidt, N., Dellapenna, T., Lin, P. (2021). $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ ratio-derived age and residence time of suspended sediments in Galveston Bay. *Frontiers in Marine Science*, 8, Article 703945. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.703945>.

Semple, K. T., Morriss, A. W. J., Paton, G. I. (2003). Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science*, 54(4), 809–818. <https://doi.org/10.1046/j.1351-0754.2003.0564.x>.

Shabani, N., Sayadi, M. (2012). Evaluation of heavy metals accumulation by two emergent macrophytes from the polluted soil: An experimental study. *Environment*, 32, 91–98.

Sharma, V. K., 2002. Potassium ferrate VI: an environmentally friendly oxidant. In *Advances in Environmental Research* (Vol. 6).

Sharma, H., Reddy, K., (2004). *Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies*.

Sharma, V. K. (2011). Ferrate as green oxidant. *Journal of Water and Health*, 9, 639–653.

Sharma, V. K. 2013. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 495–510. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.014>.

Shih, Y.J., Binh, N.T., Chen, C.W., Chen, C.F., Dong, C., 2016. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes. *Chemosphere* 2016;150:294–303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.014>.

Shih Y.J., Wu P., Chen C.W., Chen C.F., Dong C., 2020. Nonionic and anionic surfactant-washing of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments around an industrial harbor in southern Taiwan. *Chemosphere* 2020;256:127044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127044>.

Shrestha, P., Meisterjahn, B., Klein, M., Mayer, P., Birch, H., Hughes, C. B., Hennecke, D. (2023). Biodegradation of volatile chemicals in soil: Separating volatilization and degradation in an improved test setup. *Environmental Science & Technology*, 57(1). <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05079>.

Siegrist, R. L., Crimi, M., Simpkin, T. J. (2011). Critical analysis of the field-scale application of in situ chemical oxidation for the remediation of contaminated groundwater. In: *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. Springer.

Siegrist, R. L., Crimi, M., Simpkin, T. J. (2011). *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. Springer.

Silvani, L., Di Palma, P. R., Riccardi, C., Eek, E., Hale, S. E., Viotti, P., & Petrangeli Papini, M. (2017). Use of biochar as alternative sorbent for the active capping of oil contaminated sediments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 5241-5249. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.004>.

Singh, H. (2006). *Mycoremediation: Fungal Bioremediation*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0470050594>.

Snellings, R., Cizer, Ö., Horckmans, L., Durdziński, P. T., Dierckx, P., Nielsen, P., Van Balen, K., & Vandewalle, L. (2016). Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments. *Applied Clay Science*, 129, 35-39. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.019>.

Soares, M. O., E.F. Rabelo, E.F., (2023). Severe ecological impacts caused by one of the worst orphan oil spills worldwide Mar. Environ. Res., 187, Article 105936, [10.1016/j.marenvres.2023.105936](https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2023.105936)

Soria, A. C., Rodríguez-Sánchez, S., Sanz, J., Martínez-Castro, I. (2014). Gas Chromatographic Analysis of Food Bioactive Oligosaccharides. *Food Oligosaccharides: Production, Analysis and Bioactivity*. (pp.370-398). Chapter: 20

Souza, E.C., Vessoni-Penna, T.C., Oliveira, R.P.D.S., (2014). Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: an overview. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 89, 88– 94.

- Sprovieri, M., Bagnato, E., Barra, M., Bonanno, A., Bonsignore, M., Bulfamante, F., Buffa, G., Buscaino, C., Di Stefano, V., Falco, F., Oliveri, E., Patti, C., Salvagio Manta, D., Traina, A., Tranchida, G., Mazzola, S. (2014). Dinamica dei processi di erosione, trasporto e deposizione del mercurio nell'area industrializzata della Rada di Augusta e definizione delle mappe di rischio sanitario per le popolazioni residenti. Istituto per l'Ambiente Marino Costiero (IAMC) – CNR. <https://hdl.handle.net/20.500.14243/320125>.
- Sun, S., Jiang, J., Qiu, L., Pang, S., Li, J., Liu, C., Wang, L., Xue, M., & Ma, J. (2019). Activation of ferrate by carbon nanotube for enhanced degradation of bromophenols: Kinetics, products, and involvement of Fe(V)/Fe(IV). *Water Research*, 156, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.057>.
- Suresh, A. K., Pan, C., Ng, W. J. (2020). Sodium azide inhibition of microbial activities and impact on sludge floc destabilization. *Chemosphere*, 244, 125452. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125452>.
- Tadros T., 2013. Sedimentation of particles in suspensions. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 12–16.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
- Taylor, M., Langdon, K. A., Smith J. A., Stevenson, G., Edge, K., (2024). Polychlorinated dibenzodioxins/furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in fish and crustaceans of a recreationally fished estuary, following targeted remediation. *Science of The Total Environment*, 921, 171089.
- Thies, J. E., Rillig, M. C. (2009). Characteristics of biochar: biological properties. In J. Lehmann & S. Joseph (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 85–105).
- Thompson, I. P., Van Der Gast, C. J., Ciric, L., & Singer, A. C. (2005). Bioaugmentation for bioremediation: The challenge of strain selection. *Environmental Microbiology*, 7(7), 909–915.

Todaro, F., De Gisi, S., Notarnicola, M., (2016). Contaminated marine sediments: Waste or resource? An overview of treatment technologies. *Procedia of environmental science, engineering and management*. 3. 157-164.

Todaro, F., De Gisi, S., & Notarnicola, M. (2020). Contaminated marine sediment stabilization/solidification treatment with cement/lime: leaching behaviour investigation. *Environmental Science and Pollution Research*. 27 (21407-21415) <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08562-1>.

Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19, 191–215.

Tong, Y., McNamara, P. J., & Mayer, B. K. (2019). Adsorption of organic micropollutants onto biochar: A review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5(5), 821–838. <https://doi.org/10.1039/C8EW00938D>.

Tortella, G. R., Diez, M. C., Duran, N. (2005). Fungal diversity and use in decomposition of environmental pollutants. *Critical Reviews in Microbiology*, 31(4), 197–212. <https://doi.org/10.1080/10408410500304066>.

Tsai, T. T., Kao, C. M., Yeh, T. Y., Liang, S. H., Chien, H. Y. 2009. Application of surfactant enhanced permanganate oxidation and biodegradation of trichloroethylene in groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.061>.

Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1), 55–91. <https://doi.org/10.1080/10643380802039303>.

Udume, O. A., Abu, G. O., Stanley, H. O., Vincent-Akpu, I. F., Momoh, Y., Eze, M. O. (2023). Biostimulation of petroleum-contaminated soil using organic and inorganic amendments. *Plants*, 12(3), 431.

UNICHIM (2003). Metodo n. 1651: Determinazione dell'inibizione della germinazione e dell'allungamento radicale con *Lepidium sativum* L.

UNI. EN 16170:2016 – Nuclear technology – Radiological protection – Test method for measuring of radionuclides in food by gamma-ray spectrometry. Milan: Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), 2016.

UNI. EN ISO 16703:2011 – Soil quality — Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography. Milan: Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI), 2011.

Urum, K., Pekdemir, T. 2004. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. *Chemosphere*, 57, 1139–1150.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1995). Bioremediation of Hazardous Wastes: Bioslurry Reactors. EPA/540/R-95/504. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.

US Environmental Protection Agency (US EPA), April 1998. EPA's contaminated sediment management strategy. EPA-823-R-98-001.

U.S. EPA (2007). Method 8015C: Nonhalogenated organics using GC/FID.

U.S. EPA (2014). Method 5021A: Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis.

Usman M., Hanna K., Faure P. (2018). Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation. *Sci. Total Environ.* 634 (2018) 1100–1107.

Van Hamme, J. D., Singh, A., Ward, O. P. (2006). Physiological aspects: Part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology. *Biotechnology Advances*, 24(6), 604–620. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.08.001>.

Varjani, S. J. (2017). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, 223, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.037>.

Vidali, M. (2001). Bioremediation. An overview. *Pure and Applied Chemistry*, 73(7), 1163–1172. <https://doi.org/10.1351/pac200173071163>.

Venny, M. A., Lee, C. W., Lee, S. H. (2012). Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Science of the Total Environment*, 419, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.053>.

Venkata Mohan S., Ramakrishna M., Shailaja S., Sarma P. (2007). Influence of soil-water ratio on the performance of slurry phase bioreactor treating herbicide contaminated soil. *Bioresour. Technol.* 98. 2584–2589, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.018>.

Venkata Mohan S., Prasanna D., Purushotham Reddy B., Sarma P.N. (2008). Ex situ bioremediation of pyrene contaminated soil in bio-slurry phase reactor operated in periodic discontinuous batch mode: influence of bioaugmentation, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 62. 162–169, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.01.006>.

Vidali M. (2001). Bioremediation an overview. *Pure Appl. Chem.* 73, 1163–1172.

Vidonish, J.; Alvarez, P.; Zygorakis, K. 2018. Pyrolytic Remediation of Oil-Contaminated Soils: Reaction Mechanisms, Soil Changes, and Implications for Treated Soil Fertility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 3489–3500.

Viganò, L., Assessment of the toxicity of River Po sediments with *Ceriodaphnia dubia*, *Aquat. Toxicol.*, vol. 47, no. 3–4, pp. 191–202, 2000.

VITO – Flemish Institute for Technological Research (s.d.). Concept of ex situ soil remediation. EMIS – Environmental Management Information System. <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/concept-ex-situ-soil-remediation>.

Walker C.H., (2006). *Principles of Ecotoxicology*. CRC, Taylor and Francis, Boca Raton, U.S.A.

Wang L. K., Li Y., (2007), Chemical Reduction/Oxidation, In: *Handbook of Environmental Engineering, Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Edited by: Wang L. K., Hung Y.T., Shammas N. K., The Humana Press Inc., Totowa, NJ.

- Wang, S., Li, K., & Zhang, X. (2007). Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) by montmorillonite and its environmental implications. *Environmental Pollution*, 145(2), 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.024>.
- Wang, D., Abriak, N. E., Zentar, R., & Xu, W. (2012). Solidification/stabilization of dredged marine sediments for road construction. *Environmental Technology*, 33(1), 95–101.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wang, P., Shang, H., Li, H., Wang, Y., Li, Y., Zhang, H., Zhang, Q., Liang, Y., Jiang, G., 2016. PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: occurrence, congener profile and spatial tendency *Chemosphere*, 144, pp. 13-20, [10.1016/j.chemosphere.2015.08.045](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.045).
- Wang, G., Zhang, S., Zhong, Q., Xu, X., Li, T., Jia, Y., Zhang, Y., Peijnenburg, W. J. G. M., Vijver, M. G. (2018). Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties. *Science of the Total Environment*, 625, 1021-1029. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.019>.
- Wang, G., Han, B., Wang, Y., Liu, J., Zheng, Y., Zheng, L., & Lu, Z. 2023. Distribution, source, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Dingzi Bay, China. *Journal of Sea Research*, 102387. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2023.102387>.
- Wang, D., Xu, H., Cao, Y., Zhang, W., Gao, A., Liu, Y., Bao, H., Dong, G., Mao, D., & Tan, Y. (2025). Pilot Test of Soil Washing for Arsenic-Contaminated H_2SO_4 Plant Soil Using Discarded H_2SO_4 . *Processes*, 13(7), 2171. <https://doi.org/10.3390/pr13072171>.
- Wang, Z., Ling, Y., Qu, X., Yao, P., Wang, W., Bin Wang, B., (2025). Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metals in sediments of a

typical marine reservoir in the East China Sea: A case study of xuanmen bay marine reservoir. *Journal of Sea Research*, 206, 102604.

Watts, R. J., Stanton, P. C., Howsawheng, J., & Teel, A. L. (2002). Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, 36(12), 4283–4292. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00142-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00142-2)

Wei, Y., Liang, X., Lin, W., Guo, C., & Dang, Z. (2015). Clay mineral dependent desorption of pyrene from soils by single and mixed anionic–nonionic surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 264, 807–814. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.019>.

Wen, D., Fu, R., Li, Q. (2021). Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123345>.

Wu, L., Liu, Y., Wang, X., Li, M., Li, J., Zhang, X., Gao, D., Li, H., 2024. Recognizing Functional Groups of MES/APG Mixed Surfactants for Enhanced Solubilization toward Benzo[a]pyrene. *Environ. Sci. Technol.* 58, 8565–8575. doi:10.1021/acs.est.3c10633.

Xiao, Y.; Oorsprong, M.; Yang, Y.; Voncken, J. Vitrification of bottom ash from a municipal solid waste incinerator. 2008. *Waste Manag.* 28, 1020–1026.

Xu, R., Lau, A. N. L., Lim, Y. G., & Obbard, J. P. (2005). Use of slow-release fertilizer and biopolymers for stimulating hydrocarbon biodegradation in oil-contaminated beach sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 51(8–12), 1101–1110. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.02.03>.

Xu, Y., Sun, E. (2021). Contaminated soil remediation through thermal desorption: Synthesis of case histories and comparison of in-situ and ex-situ applications. *Geoengineer.org*. <https://www.geoengineer.org/education/web-class-projects/ce-176-environmental-geotechnics/assignments/contaminated-soil-remediation-through-thermal-desorption>.

- Yadav, I. C., Devi, N. L., Syed, J. H., Cheng, Z., Li, J., Zhang, G., K.C. Jones K. C., (2015). Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: a comprehensive review of India. *Sci. Total Environ.*, 511, pp. 123-137, [10.1016/j.scitotenv.2014.12.041](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.041).
- Yang K, Zhu L, Xing B. 2006. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS. *Environ Sci Technol.* 40: 4274–4280.
- Ying, Z., Yecheskel, Y., Huo, M., Hübner, U., & Zucker, I. (2021). Ozone consumption by soils: A critical factor in in situ ozonation processes. *ACS ES&T Water*, 1(11), 2403-2411. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00236>
- Younis, A. M., Hanafy, S., Elkady, E. M., Ghandour, M. A., El-Sayed, A.-A. Y., Alminderej, F. M. (2023). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Egyptian Red Sea sediments: Seasonal distribution, source identification, and toxicological risk assessment. *Arabian Journal of Chemistry*. 16, 104999.
- Yu, J., Sumita, K., Zhang, K., Zhu, Q., Wu, C., Huang, S., Zhang, Y. & Yao, S. (2023). A Review of Research Progress in the Preparation and Application of Ferrate(VI). *Water*, 15(4), 699.
- Zeller C., Cushing B. (2005). Panel discussion: remedy effectiveness: what works, what doesn't, *Integr. Environ. Assess. Manage.* 2 (2005) 75–79.
- Zhang M., Zhu L., 2010. Effect of SDBS–Tween 80 mixed surfactants on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil–water system. *J Soils Sediments*.
- Zhang, C., Ying Zhu, M., Ming Zeng, G., Gang Yu, Z., Cui, F., Yang, Z., Qing Shen, L., (2016). Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23 (2016), pp. 4370-4386, [10.1007/s11356-016-6076-8](https://doi.org/10.1007/s11356-016-6076-8).
- Zhang, D., Liu, X., Huang, W., Li, J.J., Wang, C. S., Zhang, D., Zhang, C.F., 2020. Microplastic pollution in deep-sea sediments and organisms of the Western Pacific Ocean *Environ. Pollut.*, 259, 113948, [10.1016/j.envpol.2020.113948](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113948).

- Zhang, Y., Labianca, C., Chen, L., De Gisi, S., Notarnicola, M., Guo, B., Sun, J., Ding, S., Wang, L., 2021. Sustainable ex-situ remediation of contaminated sediment: A review. *Environ. Pollut.* 287, 117333.
- Zhang, D., Jiang, J., Shi, H., Lu, L., Zhang, M., Lin, J., Lu, T., Huang, J., Zhong, Z., Zhao, H., 2024. Nonionic surfactant Tween 80-facilitated bacterial transport in porous media: A nonmonotonic concentration-dependent performance, mechanism, and machine learning prediction. *Environmental Research*, Volume 251, Part 2, 118670.
- Zhao B W, Zhu L Z, Li W, Chen B L. 2005. Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic–nonionic surfactant solutions. *Chemosphere*. 58: 33–40.
- Zhao Z., Selvam A., Woon-Chung Wong J. (2011). Synergistic effect of thermophilic temperature and biosurfactant produced by *Acinetobacter calcoaceticus* BU03 on the biodegradation of Phenanthrene in bioslurry system, *Journal of Hazardous Materials* 190: 345-350, 2011.
- Zhao, Y.S., Li, L.L., Su, Y., Qin, C.Y., 2014. Laboratory evaluation of the use of solvent extraction for separation of hydrophobic organic contaminants from surfactant solutions during surfactant-enhanced aquifer remediation. *Sep. Purif. Technol.* 127, 53–60. doi:10.1016/j.seppur.2014.02.034.
- Zhao, C.; Dong, Y.; Feng, Y.; Li, Y.; Dong, Y. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review. 2019. *Chemosphere*, 221, 841–855
- Zhang, W.-L., Zhao, L.-Y., McCabe, B. A., Chen, Y.-H., & Morrison, L. (2020). Dredged marine sediments stabilized/solidified with cement and GGBS: Factors affecting mechanical behaviour and leachability. *Science of the Total Environment*, 733, 138551. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138551>.
- Zhang, H., Xu, Y., Kanyerere, T., Wang, Y.-s., & Sun, M. (2022). Washing reagents for remediating heavy-metal-contaminated soil: A review. *Frontiers in Earth Science*, 10, 901570. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.901570>.
- Zhang, D., Jiang, J., Shi, H., Lu, L., Zhang, M., Lin, J., Lu, T., Huang, J., Zhong, Z., Zhao, H., 2024. Nonionic surfactant Tween 80-facilitated bacterial transport

in porous media: A nonmonotonic concentration-dependent performance, mechanism, and machine learning prediction. *Environmental Research*, Volume 251, Part 2, 118670.

Zhou, W., Zhu, L. (2007). Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil–surfactant–PAHs system. *Environmental Pollution*, 147(1), 66–73.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.018>.

Zhou, R., Qin, X., Peng, S., Deng, S., 2014. Total petroleum hydrocarbons and heavy metals in the surface sediment of Bohai Bay, China: long-term variations in pollution status and adverse biological risk. *Mar. Pollut. Bull.* 83, 290–297.

Zhou, Z. & Jiang, J.Q., 2015. Treatment of selected pharmaceuticals by ferrate (VI): performance, kinetic studies and identification of oxidation products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 106, pp.37–45.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.06.032>.

Zoghi, P., Mafigholami, R., (2023). Optimisation of soil washing method for removal of petroleum hydrocarbons from contaminated soil around oil storage tanks using response surface methodology. *Scientific Reports* 13, 15457.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-42777-9>.

Zimmerman, A. R., Gao, B., Ahn, M.Y. (2011). Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1169–1179.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.005>.