

UTILIZZO DI SURFATTANTI PER IL RISANAMENTO DI SUOLI CONTAMINATI DA IDROCARBURI

Federica De Marines*, Daniele Di Trapani, Gaspare Viviani

Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Ingegneria

Sommario

Obiettivo del presente lavoro è stato quello di valutare l'effetto dell'utilizzo di un tensioattivo non-ionico, il *polyoxyethylene-(20)-sorbitan monooleate* 80 (Tween 80), e di uno anionico, il *Sodium Dodecyl Benzensulphonate* (SDBS), ai fini del risanamento di un suolo sabbioso contaminato artificialmente da idrocarburi (o Total Petroleum Hydrocarbons - TPH). L'attività sperimentale è stata condotta su un apparato sperimentale a scala di laboratorio che simula un intervento di Soil Flushing, testando gli effetti di diverse concentrazioni di tensioattivo e di diverse portate di lavaggio. Al termine di ciascun test sono state eseguite analisi per la determinazione delle concentrazioni residue degli idrocarburi sulla fase solida; inoltre, i campioni di suolo trattati sono stati sottoposti a test di fitotossicità mediante misura dell'indice di germinazione (IG). I risultati ottenuti hanno mostrato che l'utilizzo di entrambi i tensioattivi ha permesso di raggiungere elevati rendimenti di rimozione dei TPH dal suolo (~50% Tween 80 e ~70% SDBS). In particolare, con riferimento al Tween 80, l'efficienza di rimozione è aumentata all'aumentare sia della portata di lavaggio, sia della concentrazione di tensioattivo, fino a raggiungere valori prossimi al 51%. Tale risultato è apparso non in linea con quelli ottenuti nelle prove effettuate con l'SDBS in cui, superata una soglia di concentrazione ottimale del tensioattivo, si è osservata una riduzione delle efficienze di rimozione. Inoltre, i valori di IG ottenuti hanno mostrato che i due tensioattivi hanno effetti diversi in termini di fitotossicità residua del suolo trattato: il Tween 80 (IG=146.61%), infatti, contrariamente all'SDBS (IG=10.88%), noto per essere scarsamente biodegradabile e risultato tossico, sembrerebbe favorire la germinazione dei semi in quanto, contenendo carbonio potenzialmente biodisponibile, determinerebbe un più efficiente assorbimento dei nutrienti da parte dell'apparato radicale.

Parole chiave: *Surfattanti, Soil Flushing, Suoli Contaminati, Risanamento Ambientale, Idrocarburi Petroliferi.*

SURFACTANT-ENHANCED REMEDIATION OF SOIL CONTAMINATED BY TPHs

Abstract

The present study aimed to evaluate the effect of a non-ionic (*polyoxyethylene-(20)-sorbitan monooleate* - Tween 80) and an anionic (*Sodium Dodecyl Benzensulphonate* - SDBS) surfactants, in the remediation of soils contaminated by petroleum hydrocarbons using Soil Flushing, in terms of hydrocarbons removal efficiency and soil residual toxicity. Soil pollution by fuel hydrocarbons (TPH) is a serious and widespread environmental threat since they represent 50-60% of the main contaminants found in soils. Among the remediation interventions for the removal of hydrocarbons from the soil, one of the most effective is represented by washing techniques with surfactant solutions, both in-situ (Soil Flushing) and ex-situ (Soil Washing). The use of surfactants, in general, improves the applicability of the treatment as they facilitate the mechanisms of mobilization, solubilization and desorption of organic contaminants from the solid matrix, lowering the surface and the interface tension in a soil-water-NAPL system. In detail, once the concentration of a surfactant in aquatic media exceeds its critical micelle concentration (CMC), micelles generation occurs. These micelles can act as a hydrocarbon-like segment, thus promoting the mobilization of pollutants from the media. In this context, an experimental laboratory-scale apparatus was set up to study the effectiveness of two different surfactants. During the experimental campaign, several tests were conducted to simulate soil flushing remediation on sandy soil artificially contaminated by diesel fuel. At the end of the experiments, the removal efficiency obtained during each test was evaluated and phytotoxicity tests were performed using germination index (GI). In particular, the hydrocarbon removal efficiency was evaluated by washing the soil with only water and with a solution of water and surfactant at different flow rates and concentrations. Results showed that using both surfactants allows to reach high removal efficiency (~50% Tween 80 and ~70% SDBS) of

* Per informazioni: Viale Delle Scienze, 90128, Palermo
E-mail federica.demarines@unipa.it

Ricevuto il 29-5-2023. Correzioni richieste il 10-7-2023.
Accettazione il 4-10-2023.

hydrocarbons and that both the surfactant concentration and the contact time between surfactant and contaminant affect the removal efficiency.

On the other hand, the results on the germination index showed that the two surfactants have different effects on the phytotoxic characteristics of the treated soil. The behaviour of Tween 80, contrarily to SDBS (toxic and poorly biodegradable), seems to favour seed germination; indeed, since it contains potentially bioavailable carbon, it would lead to a more efficient absorption of nutrients by the root system. In particular, while the soil treated with SDBS led to a lowering of the GI (10.88%), the soil samples washed with Tween 80 were characterized by higher values (146.61%). The use of both surfactants in the washing solution allowed to obtain significantly higher removal rates compared to only water, confirming their important role in the remediation of hydrocarbon-contaminated soils. In addition, although the use of Tween 80 resulted in lower removal efficiencies than that of SDBS in long-term tests, it seems to improve the phytotoxicity characteristics of the soil after washing treatment, which would ensure better recoverability of treated soils in case of future agronomic purposes.

Keyword: *Surfactants, Soil Flushing, Contaminated Soils, Soil Remediation, TPHs*

1. Introduzione

La contaminazione dovuta a composti organici di origine petrolifera, tra cui gli idrocarburi petroliferi e i solventi clorurati, costituisce una delle principali forme di inquinamento di suoli e acque sotterranee (Babaei and Copt, 2019). Gli idrocarburi, in particolare, sono composti organici costituiti da atomi di carbonio e idrogeno, molti allo stato liquido a temperatura ambiente, caratterizzati in generale da una densità inferiore rispetto all'acqua, e scarsamente solubili in essa. Per questo motivo, se sversati in quantità elevate, possono percolare nel sottosuolo ed essere trattenuti nei pori del terreno anche come fase separata o NAPL (*Non-Aqueous Phase Liquid*), rappresentando una potenziale sorgente di contaminazione a lungo termine (Rogers and Logan, 2000; Zhong et al., 2016). Anche dopo i trattamenti, infatti, una parte residuale della fase separata può rimanere intrappolata all'interno della porosità del suolo. La scarsa solubilità ed il forte adsorbimento degli idrocarburi nel suolo, inoltre rappresenta una significativa limitazione nella bonifica, ed il lento desorbimento di quest'ultimi dal suolo è un aspetto che è necessario risolvere per limitare i tempi e migliorare l'efficienza del trattamento (Ni et al., 2014; Jadhao et al., 2023). Da tempo sono state sviluppate diverse tecnologie per la rimozione degli idrocarburi adsor-

biti sul suolo e in fase libera residuale; tra queste si ricordano l'ozonizzazione (Goi et al., 2006), la solidificazione e stabilizzazione (Knop et al., 2005), l'applicazione del reagente di Fenton (Xu et al., 2006), il bioventing e il compostaggio (Mao and Yue, 2010), la bioremediation (Mariano et al., 2007; Liu et al., 2008), il lavaggio (Zhou & Hua, 2004; Scullion, 2006). Di particolare interesse sono risultate le tecniche di lavaggio del suolo con acqua additivata con tensioattivi, mediante interventi sia in-situ (Soil Flushing), che ex-situ (Soil Washing) (Paria, 2008; Karthick et al., 2019). Da un punto di vista chimico, i tensioattivi sono sostanze caratterizzate da una struttura anfifilica formata da una parte idrofila ("testa" polare) che conferisce al tensioattivo solubilità in acqua e da una parte idrocarburica idrofoba ("coda" apolare) in grado di interagire con sostanze oleose (Paternina et al., 2023). In base ai gruppi nelle teste idrofile, quindi in base alla carica ionica, si distinguono tensioattivi non ionici, anionici, cationici e zwitterionici (Lamichhane et al., 2017; Moldes et al., 2021; Kumar et al., 2022). In generale, i tensioattivi hanno la capacità di modificare la tensione superficiale tra due fluidi non miscibili, come NAPL e acqua (Huo et al., 2020; Wang et al., 2023; Xu et al., 2023), favorendo il distacco delle molecole organiche adsorbite sul suolo o intrappolate nei pori, e promuovendone la solubilizzazione in acqua (Báez et al., 2023). A basse concentrazioni, le molecole di tensioattivi sono presenti come monomeri dispersi, che tendono ad accumularsi principalmente all'interfaccia suolo-acqua, provocando la repulsione tra la fase solida e il gruppo idrofilo della molecola di tensioattivo e favorendo così il desorbimento degli inquinanti (Cheng et al., 2017). Gradualmente, all'aumentare della loro concentrazione in soluzione, essi tendono ad unirsi, formando delle strutture complesse definite "micelle" (Majeed et al., 2020). Tali strutture possono agire come un segmento idrocarburico promuovendo la mobilitazione degli inquinanti (Fatin-Rouge, 2020; Kumar et al., 2022) e si formano al raggiungimento di una particolare concentrazione acquosa, unica per ogni tensioattivo, definita concentrazione micellare critica (CMC), che corrisponde al punto in cui il tensioattivo mostra il più basso valore di tensione superficiale della soluzione (Mulligan et al., 2001). Tuttavia, il trattamento di suoli contaminati da idrocarburi con tensioattivi richiede un'attenta indagine preliminare, al fine di individuare la tipologia di tensioattivo più adeguata, la concentrazione ottimale e valutare l'effetto dei diversi fattori che possono influenzare il processo, riducendone l'efficacia e comportando persino potenziali contaminazioni da tensioattivo.

L'efficacia dei tensioattivi è determinata da diversi fattori, quali la loro concentrazione, il loro equilibrio idrofilo-lipofilo, il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua degli inquinanti (K_{ow}), il pH e la salinità del suolo, la sostanza organica e la temperatura (Lamichhane et al., 2017). Nel lavoro condotto da Khalladi et al. (2009) è stato studiato l'effetto del tensioattivo anionico SDS (laurilsolfato di sodio) in un trattamento di soil washing sulla rimozione dei TPH dal suolo. I risultati hanno mostrato che, per una concentrazione di tensioattivo maggiore di 8 mM, un tempo di trattamento di 4 ore e una portata di $3,2 \text{ mL min}^{-1}$, la contaminazione da diesel nel terreno è stata rimossa del 97%. Inoltre, la capacità di rimozione dell'SDS è stata confrontata con quella di due biosurfattanti (rhamnolipidi e saponina), mostrando una maggiore efficacia dell'SDS nella rimozione dei TPH. Allo stesso modo, Lai et al. (2009) hanno confrontato due biosurfattanti, ovvero rhamnolipidi e surfattina, con tensioattivi artificiali (Tween 80 e Triton X-100) per la rimozione di idrocarburi da terreni contaminati. Mediante un processo di agitazione meccanica a 50 rpm e utilizzando lo 0,2% in massa di tensioattivi per il trattamento di risanamento, i risultati hanno mostrato che la capacità di rimozione degli idrocarburi dai terreni contaminati ($\sim 3000 \text{ mg kg}^{-1}$) è stata rispettivamente del 23%, 14%, 6% e 4%. Tien et al. (2000) hanno riportato una solubilizzazione del 90% dei contaminanti petroliferi da un terreno sabbioso utilizzando una combinazione del surfattante anionico SDBS (20000 mg L^{-1}) con alcol, quale il n-pentanololo. Zacarias-Salinas et al. (2013) hanno dimostrato che l'SDBS potrebbe essere utilizzato per il lavaggio del terreno nel trattamento in situ di siti industriali contaminati da olio motore. In particolare, hanno ottenuto una rimozione del 68% su un terreno argilloso contaminato trattato con una soluzione di tensioattivo a 1000 mg L^{-1} con un processo di agitazione meccanica a 200 rpm. Li et al. (2016) hanno raggiunto un rendimento di rimozione prossimo all'80% lavando un terreno argilloso contaminato da petrolio grezzo ($15.000 \text{ mg kg}^{-1}$) con una soluzione acquosa di Tween 20 a 100 mg L^{-1} , tramite un processo di agitazione meccanica a 160 rpm per 3600 secondi. Villa et al. (2010) hanno ottenuto una rimozione del 100% di diesel da un terreno limoso contaminato a un livello di 5000 mg kg^{-1} lavandolo per tre cicli con una soluzione acquosa di Triton X-100, a una concentrazione 12 volte superiore alla sua CMC. Yan et al. (2015) hanno studiato la rimozione del nitrobenzene ($47,3 \text{ mg kg}^{-1}$) da terreni contaminati utilizzando SDBS, Tween 80 e una miscela di SDBS-Tween 80. La maggiore rimozione di

nitrobenzene (76,8%) è stata ottenuta utilizzando l'SDBS rispetto all'uso sia di Tween 80 che della miscela SDBS-Tween 80. Inoltre, è stata riscontrata una maggiore efficienza di desorbimento del nitrobenzene per l'SDBS rispetto al Tween 80 alla stessa concentrazione. Diversi studi hanno dimostrato che i tensioattivi non ionici sono preferiti rispetto ai tensioattivi cationici e anionici per la bonifica dei suoli (Qin et al., 2007; Wang and Keller, 2008; Cheng et al., 2017). Infatti, i tensioattivi cationici possono avere effetti negativi sull'ambiente se non gestiti correttamente. A causa della loro carica positiva, possono interagire con le superfici a carica negativa presenti nei suoli e nei sedimenti, portando a potenziali fenomeni di assorbimento e accumulo in queste matrici (Zhu et al., 2003; Cheng et al., 2017). Inoltre, l'uso eccessivo o prolungato dei tensioattivi cationici può alterare la struttura del suolo, ridurre la permeabilità e influire su importanti funzioni del suolo, come la ritenzione idrica e il ciclo dei nutrienti. D'altro canto, i tensioattivi anionici possono reagire con i cationi presenti nel suolo, dando luogo alla formazione di complessi insolubili, limitando la disponibilità e l'estrazione dei contaminanti e influenzando anche la struttura e l'aggregazione del suolo, con conseguenti cambiamenti di porosità, ritenzione idrica e infiltrazione (Jafvert and Heath, 1991; Cheng et al., 2017). Al contrario, i tensioattivi non ionici mostrano tipicamente una maggiore capacità di solubilizzazione, una maggiore biodegradabilità e quindi un minore impatto sull'ambiente (Mulligan et al., 2001; Paria, 2008) e vantaggi economici (Alcántara et al., 2008; Cheng et al., 2017). In tale contesto, l'obiettivo del presente lavoro è stato quello di studiare l'effetto dell'utilizzo di un tensioattivo non ionico, il Tween 80, e di uno anionico, l'SDBS, in un impianto a scala di laboratorio atto a simulare un intervento di Soil Flushing per il risanamento di un suolo contaminato da idrocarburi petroliferi (gasolio). L'obiettivo è stato quello di valutare l'influenza sull'efficienza di rimozione degli idrocarburi dal suolo al variare della concentrazione di tensioattivo nella soluzione di lavaggio e della relativa portata di lavaggio, valutando inoltre le caratteristiche di fitotossicità del suolo dopo l'intervento.

2. Materiali e metodi

Al fine di simulare un intervento di Soil Flushing per il risanamento di un suolo sabbioso contaminato artificialmente da gasolio, è stata condotta una campagna sperimentale distinta in due fasi, una prima fase di prove di lavaggio di breve durata (Fase I); seguita da una seconda fase in cui, sulla base dei migliori risultati ottenuti nella fase precedente, sono state eseguite

Tabella 1. Principali caratteristiche della sabbia quarzifera utilizzata dopo contaminazione.

Parametro	U.d.M.	Valore
Idrocarburi (TPH)	mg/kg _{SS}	6240
Silice (SiO ₂)	%	83,4
Ferro (Fe ₂ O ₃)	%	2,1
Alluminio (Al ₂ O ₃)	%	6,5
Calcio (CaO)	%	1,2
Magnesio (MgO)	%	1,5
Sodio (Na ₂ O)	%	2,0
Potassio (K ₂ O)	%	2,1

prove di lavaggio di lunga durata (Fase II). Per ognuna delle prove sono stati determinati: (i) l'influenza della concentrazione di tensioattivo e della portata di lavaggio sull'efficienza di rimozione degli idrocarburi e (ii) l'indice di germinazione per la valutazione delle caratteristiche di fitotossicità per il suolo.

2.1. Caratteristiche del suolo

Il campione di suolo utilizzato era costituito da sabbia quarzifera del Ticino, caratterizzata da granulometria 0,5-1,5 mm, a cui è stato aggiunto un volume noto di gasolio, in modo da ottenere una concentrazione iniziale in termini di TPH di circa 6000 mg kg_{SS}⁻¹. In particolare, a 5 kg di sabbia è stato aggiunto un quantitativo di gasolio per autotrazione pari allo 0,6% in peso (30 g di gasolio). Dopo la contaminazione, e prima dell'inizio delle prove sperimentali, il campione è stato miscelato manualmente per 15 giorni al fine di consentire la volatilizzazione delle frazioni più volatili. In Tabella 1 si riportano i principali componenti della sabbia utilizzata e il livello iniziale di contaminazione.

2.2. Caratteristiche dei tensioattivi

I tensioattivi utilizzati per le prove di lavaggio del suolo (SDBS e Tween 80) sono stati acquistati da SigmaAldrich. L'SDBS è un tensioattivo anionico, con una massa molecolare di 348,48 g mol⁻¹ e una CMC di 0,612 mM (212,57 mg L⁻¹); il Tween 80, invece, è un tensioattivo non ionico, ha una massa molecolare di 1310 g mol⁻¹ e una CMC di 0,012 mM (13,1 mg L⁻¹). Le caratteristiche principali di entrambi i tensioattivi sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2. Principali caratteristiche di SDBS e Tween 80.

Nomenclatura chimica	Numero CAS	Formula chimica	Natura ionica	Massa molecolare [g mol ⁻¹]	CMC [mM]
Sodium Dodecyl Benzene-Sulfonate	25155-30-0	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	Anionico	348,48	0,612
Polisorbato 80	9005-65-6	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	Non-ionico	1310	0,012

2.3. Descrizione dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale (Figura 1a) era costituito da una colonna in vetro Pyrex, di diametro e altezza rispettivamente pari a 2,1 cm e 13 cm, al cui interno sono stati introdotti, per ciascuna prova, circa 80 g di sabbia contaminata. L'apparato sperimentale era completato da una pompa peristaltica e un serbatoio per l'accumulo della soluzione di lavaggio. Lo svolgimento di ciascuna prova prevedeva il flussaggio della soluzione di lavaggio attraverso il campione di sabbia contaminata in modalità ascendente. Tutte le soluzioni di lavaggio, durante la prova, sono state mantenute ad una temperatura di circa 30°C e miscelate in continuo per mezzo di un agitatore magnetico. Prima dell'inizio di ciascuna prova, per rimuovere l'aria contenuta nei pori, veniva flussata solamente acqua con una portata di 4 mL min⁻¹; non appena raggiunte le condizioni di saturazione, veniva attivata l'alimentazione della soluzione di lavaggio. In particolare, a partire da una stima del volume dei vuoti nella colonna, venivano flussati 15 mL di sola acqua. Non appena si raggiungeva la sommersione completa del suolo, si iniziava il flussaggio della soluzione di lavaggio con tensioattivo. I primi 100 mL di soluzione accumulati in un cilindro di raccolta (corrispondenti a circa 6,5 volte il volume dei pori, pV) venivano scaricati e non considerati ai fini analitici. La stessa procedura è stata mantenuta per tutti i test condotti con soluzioni di tensioattivo.

Per le prove di breve durata (variabile da 2 a 8 ore in funzione della portata alimentata) è stato flussato un volume di soluzione lavante pari a 1 litro effettuando test di lavaggio del suolo con sola acqua e con soluzioni a diversa concentrazione di tensioattivo (0,1, 0,2, 0,3 e 0,4% in peso) al variare della portata di lavaggio (2, 4, 6 e 8 mL min⁻¹). Le prove di lunga durata, invece, hanno avuto una durata di 48 ore ed i campioni di suolo sono stati prelevati, per essere analizzati, dopo 24 ore di lavaggio e al termine di ciascuna prova. Le condizioni operative delle prove di lunga durata (portata flussata e concentrazione di tensioattivo) sono state imposte sulla base dei migliori risultati ottenuti con le prove di breve durata, come meglio discusso nel seguito (Tabella 3). In Figura 1b è mostrato il layout schematico dell'apparato sperimentale.

2.4. Metodi analitici

Al termine di ogni prova di lavaggio, il campione di terreno è stato essiccato all'aria e successivamente

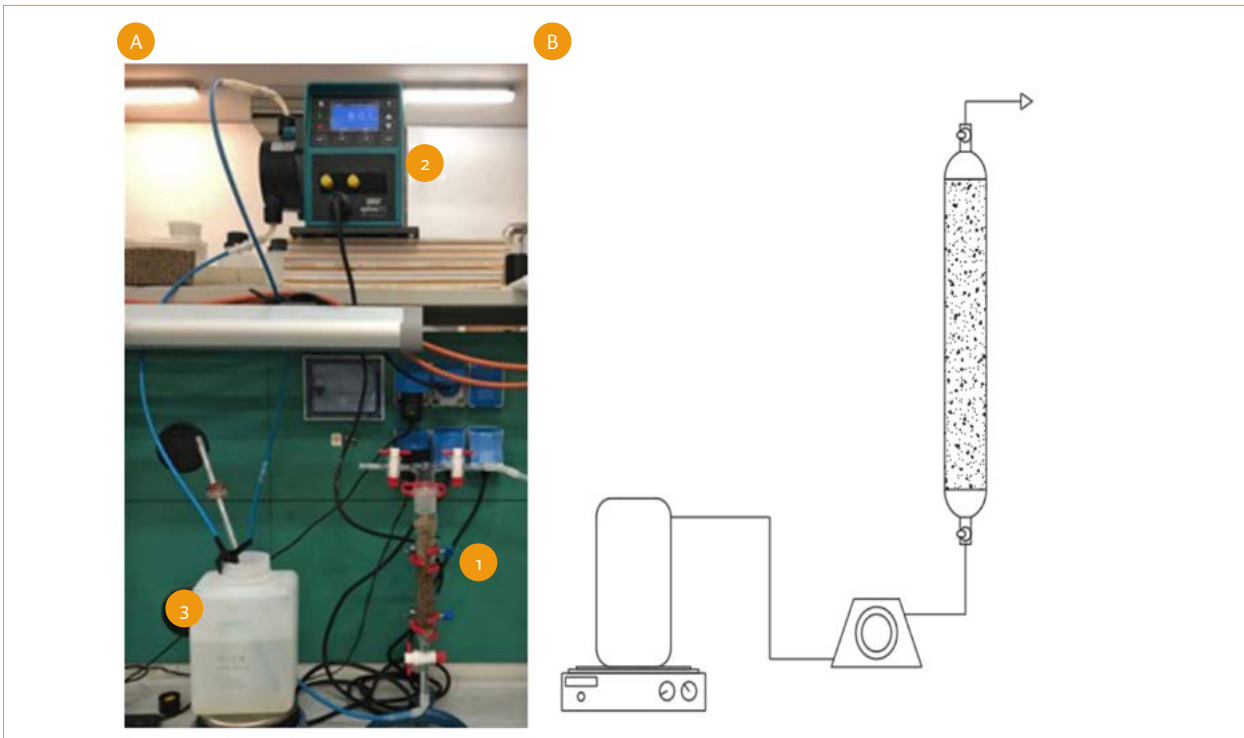


Figura 1. (a) Panoramica dell'apparato sperimentale: colonna in vetro (1), pompa peristaltica (2) e serbatoio di accumulo e alimentazione (3); (b) layout schematico dell'apparato sperimentale.

Tabella 3. Migliori condizioni operative e rendimenti di rimozione ottenuti dopo le prove di lavaggio di breve durata.

Soluzione di lavaggio	Portata di lavaggio	Concentrazione	Rendimento di rimozione
Acqua	2 mL min ⁻¹	-	25%
Tween 80	8 mL min ⁻¹	0,4%	51,7%
SDBS	4 mL min ⁻¹	0,2%	45%

sottoposto a (i) estrazione per la determinazione della concentrazione di idrocarburi totali (TPH) in fase solida e (ii) test di germinazione per la valutazione della fitotossicità. Per la procedura di estrazione è stata prelevata un'aliquota pari a 10 g del campione di terreno trattato. La misura delle concentrazioni di TPH sulla matrice solida è stata effettuata seguendo la "Procedura per l'analisi degli idrocarburi C>12 in suoli contaminati - Manuali e Linee Guida 75/11" proposta da ISPRA (2011), che prevede, a valle di una fase di estrazione e purificazione su Florisil, l'analisi mediante GC-FID. Nello specifico, la concentrazione di TPH è stata determinata mediante analisi gascromatografica dello spazio di testa utilizzando un gascromatografo (*Agilent 6890N Network GC System*) con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) e colonna *Agilent 7683 Series*; l'elio è stato utilizzato come gas-carrier, la temperatura del forno era di 170°C e quella d'iniezione di 250°C. La misura dell'umidità

è stata preliminare a quella dei TPH, ed è stata effettuata secondo le metodologie ufficiali per l'analisi del suolo (D.M.13/09/99). La fitotossicità è stata rilevata mediante indice di germinazione a seguito di test su *Lepidium sativum* (Crescita comune) secondo la procedura APAT (2004). I semi sono stati posizionati in capsule di Petri (diametro di 90 mm) con un foglio di carta filtro come supporto. Per ciascun campione da testare sono stati preparati un bianco di controllo, cioè una matrice che non conteneva sostanze che potessero influenzare la germinazione e l'allungamento della radice (nel presente studio si è utilizzata sabbia pulita), e varie diluizioni del campione con sabbia pulita; in particolare, sono state utilizzate percentuali di campione-sabbia del 25%, 50% e 100%, su un totale di 10 g di massa secca per ciascuna aliquota. Le capsule di Petri sono state incubate in una camera di crescita a 27°C per 72 ore; al termine di questo periodo, è stato conteggiato il numero di semi germinati e misurata la lunghezza delle radici. L'Indice di germinazione (IG) è stato calcolato moltiplicando il numero di semi germinati (G) e la lunghezza delle radici (L). I risultati dell'IG sono stati utilizzati per calcolare l'effetto, espresso in percentuale (IG%), rispetto al controllo utilizzando l'equazione seguente:

$$IG = \frac{G_S \cdot L_S}{G_C \cdot L_C} \cdot 100 \quad [\%]$$

in cui S rappresenta il campione e C il controllo.

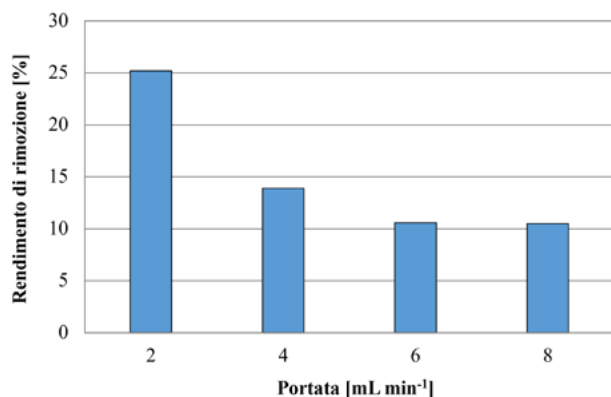


Figura 2. Rendimenti di rimozione degli idrocarburi C>12 dopo lavaggio del suolo di breve durata con sola acqua.

3. Risultati e discussione

3.1. Rimozione di idrocarburi

I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni di suolo dopo le prove di lavaggio di breve durata con sola acqua hanno permesso di apprezzare l'influenza della portata, e conseguentemente del tempo di contatto, sull'estrazione dei TPH dal suolo: il passaggio del contaminante in soluzione sembrerebbe favorito dalle minori portate di lavaggio corrispondenti a maggiori tempi di contatto tra suolo contaminato e soluzione estraente. In particolare, i risultati hanno mostrato una riduzione dell'efficienza di rimozione all'aumentare della portata di lavaggio (Figura 2); l'efficienza di rimozione più elevata, pari al 25%, è stata riscontrata per una portata di 2 mL min⁻¹, e si è ridotta fino al 10% per una portata di 8 mL min⁻¹. Questo risultato è in accordo con lo studio proposto da Yan et al. (2016) e, come riportato in altri studi (Khalladi et al., 2009; Chien et al., 2011), indica che l'acqua ha la capacità, seppur limitata, di mobilitare e rimuovere una parte degli idrocarburi.

I risultati ottenuti dalle prove di lavaggio di breve durata con Tween 80 hanno mostrato, in generale, un significativo incremento delle efficienze di rimozione sia all'aumentare della concentrazione di tensioattivo sia all'aumentare della portata di lavaggio (Figura 3a). Inoltre, ad eccezione delle prove effettuate per concentrazioni di Tween 80 allo 0,1% e 0,2% e portata di 2 mL min⁻¹, in tutte le prove i rendimenti di rimozione dei TPH sono risultati sensibilmente maggiori rispetto al caso di lavaggio con sola acqua. In particolare, i rendimenti più elevati (circa 51%) sono stati ottenuti per la concentrazione di Tween 80 dello 0,4% e per una portata pari a 8 mL min⁻¹. Questi risultati potrebbero essere dovuti a: (i) aumento della solubilità del contaminante, dovuta a un dosaggio di tensioattivo a concentrazioni maggiori rispetto alla CMC ($CMC_{\text{Tween80}} = 0,012\text{mM}$) e (ii) aumento dell'effetto lisciviante del contaminante favorito dall'aumento della portata di lavaggio e dalla presenza del tensioattivo.

Infatti, i tensioattivi in soluzione riducono la tensione interfacciale tra NAPL e acqua e, inoltre, maggiore è la concentrazione di tensioattivi al di sopra della CMC, maggiore è il numero di micelle e quindi maggiore la solubilità del contaminante (Attea et al., 2013). I risultati ottenuti hanno evidenziato che il Tween 80 ha mostrato un comportamento opposto all'SDBS nella rimozione degli idrocarburi. Nel caso di trattamento del suolo con SDBS, infatti, il più alto tasso di rimozione è stato ottenuto alla portata di 4 mL min⁻¹, indicando così come il tempo di contatto più lungo tra tensioattivo e contaminante avesse favorito il passaggio degli idrocarburi in soluzione. Inoltre, anche la concentrazione di tensioattivo ha avuto un impatto diverso sull'estrazione degli idrocarburi (Figura 3b). Con riferimento all'SDBS, i risultati ottenuti hanno evidenziato che aumentando la concentrazione dallo 0,1% allo 0,2%, per tutte e quattro le portate considerate, anche l'efficienza di rimozione è aumentata significativamente. Aumentando ulteriormente la concentrazione di tensioattivo, prima allo 0,3% e poi allo 0,4%, si è tuttavia verificata una leggera diminuzione dell'efficienza di rimozione. Questo è risultato in linea con quanto riportato in letteratura (Medjor et al., 2018), in cui è stata osservata la presenza di una soglia di concentrazione ottimale del tensioattivo, oltre la quale si riducono le efficienze di rimozione; in particolare, al di sopra della CMC l'efficienza di rimozione dovrebbe aumentare, ma alcuni autori (Zhao et al., 2014) han-

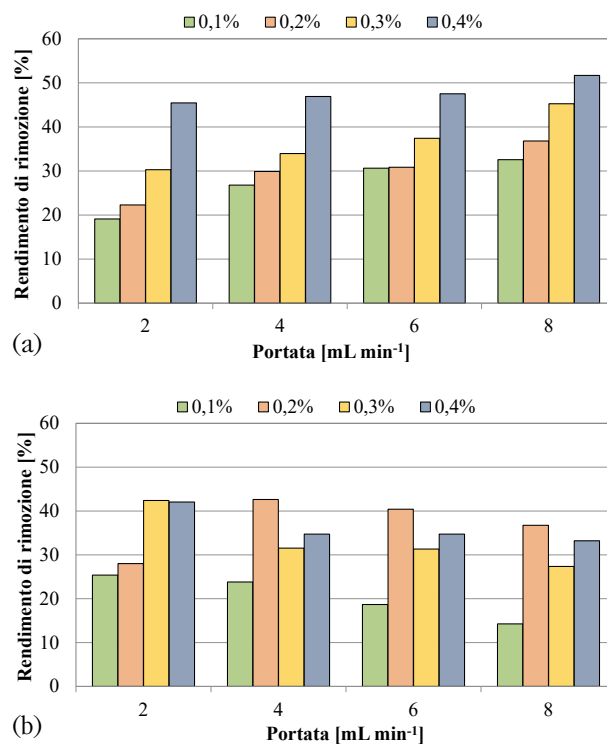


Figura 3. Rendimenti di rimozione dei TPH dopo trattamento di lavaggio di breve durata con Tween 80 (a) e SDBS (b).

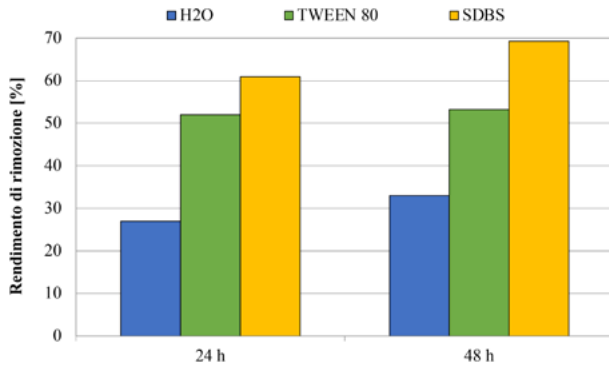


Figura 4. Rendimenti di rimozione dei TPH dopo lavaggio in continuo con sola acqua, Tween 80 e SDBS.

no riportato che il superamento della CMC può causare una riduzione della concentrazione di contaminante solubilizzato a causa dell'eccessiva presenza di micelle che inibiscono la solubilizzazione stessa.

In Tabella 3 sono riportate le condizioni operative relative alle migliori efficienze di rimozione ottenute; come discusso in precedenza, tali valori sono stati utilizzati nelle successive prove di lunga durata.

I risultati ottenuti con le prove di lavaggio di lunga durata sono riportati in Figura 4 e sostanzialmente confermano quanto osservato durante la Fase I.

Dal grafico riportato in Figura 4 si evince come il lavaggio con sola acqua abbia mostrato una modesta resa di estrazione degli idrocarburi, con solo un leggero aumento nel tempo dell'efficienza di rimozione, dovuto al maggior tempo di contatto tra acqua e contaminante, a conferma della scarsa capacità dell'acqua di mobilizzare da sola gli idrocarburi pesanti. Maggiori rese di rimozione sono state ottenute col lavaggio con SDBS (circa 70%), con un significativo incremento dell'efficienza al crescere del tempo di trattamento; nel caso del Tween 80, invece, le rimozioni massime ottenute si sono attestate a circa il 53%, senza un incremento significativo all'aumentare del tempo di contatto. Tale comportamento confermerebbe quanto osservato nella Fase I in cui era emerso che, nel caso del Tween 80, il ruolo predominante per la rimozione degli idrocarburi è legato alla concentrazione del tensioattivo, piuttosto che alla durata del lavaggio, al contrario di quanto osservato con l'SDBS.

3.2. Fitotossicità mediante indice di germinazione

In Figura 5 si riportano i valori medi dell'indice di germinazione ottenuti sui campioni di suolo dopo i test di lunga durata, unitamente al controllo negativo (sabbia pulita) e al campione contaminato non trattato (Fase II). Dai risultati ottenuti con i test di fitotossicità è emerso che l'utilizzo sia della sola acqua che dei

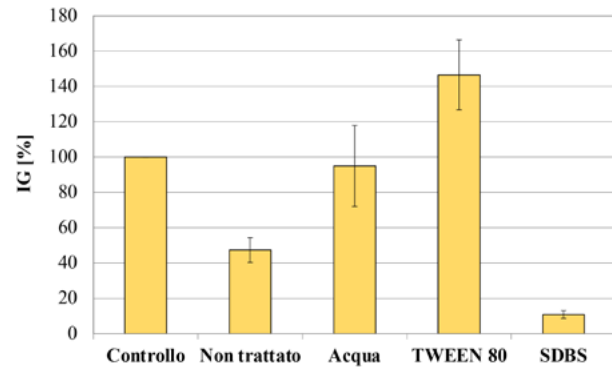


Figura 5. Indice di germinazione dei campioni di suolo dopo il trattamento di lavaggio di lunga durata, con evidenziata la deviazione standard su test in triplicato.

due tensioattivi ha avuto effetti sensibilmente diversi sulle caratteristiche di tossicità residua del suolo. I test eseguiti sul campione di sabbia sottoposto a lavaggio con sola acqua hanno mostrato un valore dell'indice di germinazione prossimo a quello del bianco di controllo. Al contrario, nei campioni di sabbia in cui è stato utilizzato l'SDBS è stato rilevato un valore dell'indice di germinazione molto basso (10,88%), anche in riferimento al campione di suolo contaminato non trattato, e confermato anche dal riscontro di una riduzione della crescita dei semi di *Lepidium sativum* (Figura 6). L'effetto fitotossico esercitato dall'SDBS sembrerebbe quindi più impattante rispetto a quello determinato dagli idrocarburi, dato che il valore dell'IG del suolo contaminato non trattato (47,35%) è risultato sensibilmente maggiore rispetto a quello ottenuto dopo lavaggio con SDBS. Questo risultato è in linea con gli studi proposti da Singh e John (2013), che identificano il tensioattivo SDBS come tossico e scarsamente biodegradabile. La presenza di Tween 80 ha invece favorito la germinazione dei semi; in questo caso, infatti, il valore medio dell'IG era significativamente più alto (146,61%) rispetto a quello del controllo. Tale risultato potrebbe essere dovuto al fatto che il Tween 80 possiede carbonio potenzialmente biodisponibile che tende a migliorare la crescita vegetale e, inoltre, il Tween 80 potrebbe aumentare la permeabilità delle radici, portando ad un assorbimento più efficiente dei nutrienti dal suolo (Cheng et al., 2017). Pertanto, l'uso di Tween 80 (nelle condizioni e alle concentrazioni valutate) per il trattamento di terreni destinati all'attività agricola non sembrerebbe compromettere le caratteristiche del suolo in termini di fitotossicità.

Per completezza, in Tabella 4 si riportano i valori dell'IG ottenuti per le diluizioni al 25, 50, 75 e 100%, rispettivamente sui campioni sottoposti a lavaggio con sola acqua e con le soluzioni di SDBS e Tween 80, relativamente alle prove di lunga durata.

Da un'analisi dei dati riportati in Tabella 4, si può

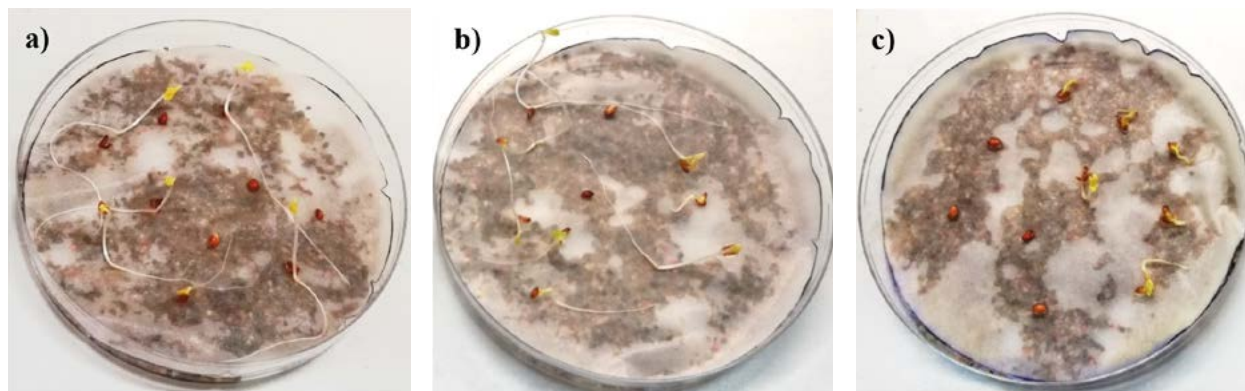


Figura 6. Confronto della crescita dei semi di *Lepidium sativum* sul bianco di controllo (a), sul terreno trattato con Tween 80 (b) e SDBS (c).

Tabella 4. Valori dell'indice di germinazione (IG%) ottenuti per le diverse diluizioni effettuate e per i diversi trattamenti di lavaggio (tra parentesi i valori di deviazione standard).

	DILUIZIONI			
	25%	50%	75%	100%
Acqua	116,1 ($\pm 15,01$)	113 ($\pm 15,53$)	81,1 ($\pm 13,94$)	70,8 ($\pm 22,22$)
TWEEN 80	169,2 ($\pm 19,93$)	162,1 ($\pm 23,73$)	140,3 ($\pm 20,90$)	126,8 ($\pm 2,51$)
SDBS	13,3 ($\pm 0,69$)	11,7 ($\pm 0,80$)	10,5 ($\pm 0,45$)	8,1 ($\pm 0,73$)

osservare come i risultati ottenuti per le diverse diluizioni e per i diversi trattamenti siano coerenti con quanto discusso in precedenza. Innanzitutto, si osserva come l'IG, come atteso, si riduca all'aumentare della percentuale di suolo contaminato nel campione. Inoltre, anche per le diverse diluizioni, i campioni trattati con SDBS hanno mostrato i minori valori dell'IG, sensibilmente inferiori rispetto a quelli ottenuti dopo lavaggio con Tween80, mostrando quindi un maggiore effetto fitotossico del suolo dopo trattamento.

4. Conclusioni

Il lavoro svolto ha permesso di valutare gli effetti, in termini di efficienze di estrazione dei TPH e fitotossicità residua del suolo, di due differenti tensioattivi utilizzati nell'ambito di un intervento di risanamento di un suolo contaminato da idrocarburi applicato a scala di laboratorio. In particolare, l'utilizzo di entrambe le tipologie di tensioattivo nella soluzione di lavaggio ha permesso, in funzione delle condizioni, di ottenere rendimenti di rimozione sensibilmente superiori rispetto al caso di lavaggio con sola acqua, confermando l'importante ruolo che questi ricoprono negli interventi di risanamento di suoli contaminati da idrocarburi. Inoltre, sebbene l'uso di Tween 80 abbia consentito di ottenere efficienze di rimozione sensibilmente inferiori (circa il 20%) rispetto a quello del SDBS nelle prove di lunga durata, esso sembrerebbe non solo non comportare fitotossicità sul suolo trattato, ma anzi migliorarne le caratteristiche, circo-

stanza che garantirebbe una migliore recuperabilità dei suoli trattati ai fini agronomici. ■

Riferimenti bibliografici

- Alcántara M.T., Gómez J., Pazos M., Sanromán M.A., 2008. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant-electrochemical degradation. *Chemosphere* 70, 1438-1444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.070>
- APAT, 2004. Guida tecnica su metodi di analisi per il suolo e i siti contaminati – Utilizzo di indicatori biologici ed ecotossicologici 72-81.
- Attea O., Del Campo Estrada E., Bertin H., 2013. Soil flushing: A review of the origin of efficiency variability. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 12, 379-389. <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9316-0>
- Babaei M., Coptly N.K., 2019. Numerical modelling of the impact of surfactant partitioning on surfactant-enhanced aquifer remediation. *J. Contam. Hydrol.* 221, 69-81. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.01.004>
- Báez M.E., Sarkar B., Peña A., Vidal J., Espinoza J., Fuentes E., 2023. Effect of surfactants on the sorption-desorption, degradation, and transport of chlorothalonil and hydroxy-chlorothalonil in agricultural soils. *Environ. Pollut.* 327. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121545>
- 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>
- Chien H.Y., Kao C.M., Surampalli R.Y., Huang W.Y., Hou F., 2011. Development of a Four-Phase Remedial Scheme to Clean Up Petroleum-Hydrocarbon Contaminated Soils. *J. Environ. Eng.* 137, 602-610. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000364](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000364)
 - D.M.13/09/99, 1999. Approvazione dei “Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo.”
 - Fatin-Rouge N., 2020. Contaminant Mobilization from Polluted Soils: Behavior and Reuse of Leaching Solutions. *Environ. Soil Remediat. Rehabil.* 4, 1-59. https://doi.org/10.1007/978-3-030-40348-5_1
 - Goi A., Trapido M., Kulik N., Palmorth M.R.T., Tuhnkanen T., 2006. Ozonation. *Sci Eng* 28, 37-46.
 - Huo L., Liu G., Yang X., Ahmad Z., Zhong H., 2020. Surfactant-enhanced aquifer remediation: Mechanisms, influences, limitations and the countermeasures. *Chemosphere* 252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126620>
 - ISPRA, 2011. Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C12 in suoli contaminati - Manuali e Linee Guida 75/11.
 - Jadhao P., Khare A., Patil M., Kumar A.R., 2023. Roles of surfactant, oxidant and activator on enhanced electrokinetic-persulfate technique for the removal of hydrophobic organic compounds in soil: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 109525. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109525>
 - Jafvert C.T., Heath J.K., 1991. Anionic Surfactant (Dodecylsulfate). 1. Precipitation 25, 1031-1038.
 - Karthick A., Roy B., Chattopadhyay, P., 2019. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 243, 187-205. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.092>
 - Khalladi R., Benhabiles O., Bentahar F., Moulai-Mostefa N., 2009. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *J. Hazard. Mater.* 164, 1179-1184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.024>
 - Knop A., Cruz R.C., Heineck K.S., Consoli N.C., 2005. Solidification/stabilization of a residual soil contaminated by diesel oil. *Proceedings of the International Conference on Deep Mixing Best Practice and Recent Advances* 1.2:363-367.
 - Kumar M., Bolan N., Jasemizad T., Padhye L.P., Sridharan S., Singh L., Bolan S., O'Connor J., Zhao H., Shaheen S.M., Song H., Siddique K.H.M., Wang H., Kirkham M.B., Rinklebe J., 2022. Mobilization of contaminants: Potential for soil remediation and unintended consequences. *Sci. Total Environ.* 839, 156373. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156373>
 - 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.017>
 - Lamichhane S., Bal Krishna K.C., Sarukkalgige R., 2017. Surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *J. Environ. Manage.* 199, 46-61. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.037>
 - Li G., Guo S., Hu J., 2016. The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil. *Chem. Eng. J.* 286, 191-197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.006>
 - Liu P.W.G., Whang L.M., Yang M.C., Cheng S.S., 2008. Biodegradation of diesel-contaminated soil: a soil column study. *J. Chin Inst Chem Eng* 39, 419-428.
 - Majeed T., Sjølling T.I., Kamal M.S., 2020. Foam stability: The interplay between salt-, surfactant- and critical micelle concentration. *J. Pet. Sci. Eng.* 187. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106871>
 - Mao L., Yue Q., 2010. Remediation of diesel-contaminated soil by bioventing and composting technology. *Int. Conf. Challenges Environ. Sci. Comput. Eng.*
 - Mariano A.P., Kataoka A.P.D.A.G., De Angelis D.D.F., Bonotto D.M., 2007. Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station. *Brazilian J. Microbiol.* 38, 346-353. <https://doi.org/10.1590/S1517-83822007000200030>
 - Medjor W.O., Akpoveta V.O., Egharevba F., 2018. Kinetics and physicochemical studies of surfactant enhanced remediation of hydrocarbons contaminated groundwater. *Egypt. J. Pet.* 27, 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.02.005>
 - Moldes A.B., Rodríguez-López L., Rincón-Fontán M., López-Prieto A., Vecino X., Cruz J.M., 2021. Synthetic and bio-derived surfactants versus microbial biosurfactants in the cosmetic industry: An overview. *Int. J. Mol. Sci.* 22, 1-23. <https://doi.org/10.3390/ijms22052371>
 - Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs, B.E., 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. *Eng. Geol.* 60, 371-380. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00117-4)
 - Ni H., Zhou W., Zhu L., 2014. Enhancing plant-microbe associated bioremediation of phenanthrene and pyrene contaminated soil by SDBS-Tween 80 mixed surfactants. *J.*

- Environ. Sci. (China) 26, 1071-1079.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60535-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60535-5)
- Paria S., 2008. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv. Colloid Interface Sci.* 138, 24-58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.11.001>
 - Paternina C.A., Quintero H., Mercado, R., 2023. Improving the interfacial performance and the adsorption inhibition of an extended-surfactant mixture for enhanced oil recovery using different hydrophobicity nanoparticles. *Fuel* 350, 128760. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128760>
 - Qin X.S., Huang G.H., Chakma A., Chen B., Zeng G.M., 2007. Simulation-based process optimization for surfactant-enhanced aquifer remediation at heterogeneous DNAPL-contaminated sites. *Sci. Total Environ.* 381, 17-37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.011>
 - Rogers B., Logan B.E., 2000. Bacterial Transport in NAPL-Contaminated Porous Media. *J. Environ. Eng.* 126, 657-666.
 - Scullion J., 2006. Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften* 93, 51-65. <https://doi.org/10.1007/s00114-005-0079-5>
 - Singh S.K., John S., 2013. Surfactant-enhanced remediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons. *Int. J. Environ. Waste Manag.* 11, 178-192. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2013.051843>
 - Tien T.H., Bettahar M., Kumagai S., 2000. Optimization of the surfactant/alcohol formulations for the remediation of oily contaminated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3977-3981. <https://doi.org/10.1021/es991379w>
 - Villa R.D., Trovó A.G., Nogueira R.F.P., 2010. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.* 174, 770-775. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.118>
 - Wang P., Keller A.A., 2008. Particle-size dependent sorption and desorption of pesticides within a water soil nonionic surfactant system. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3381-3387. <https://doi.org/10.1021/es702732g>
 - Wang Z., Yang Z., Hu R., Chen Y.F., 2023. Mass transfer during surfactant-enhanced DNAPL remediation: Pore-scale experiments and new correlation. *J. Hydrol.* 621, 129586. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129586>
 - Xu P., Achari G., Mahmoud M., Joshi R.C., 2006. Application of Fenton's reagent to remediate diesel contaminated soils. *Pr. Period Hazard Toxic Radioact Waste Manag.* 10, 19.
 - Xu Z., Cai L., Yang R., Zhou Z., Zeng G., Lyu S., 2023. Mechanistic insights into surfactant in enhanced reductive degradation of perchlorinated organic contaminants in Fenton system. *Sep. Purif. Technol.* 322, 124220. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124220>
 - Yan G., Ma W., Chen C., Wang Q., Guo S., Ma J., 2016. Combinations of Surfactant Flushing and Bioremediation for Removing Fuel Hydrocarbons from Contaminated Soils. *Clean - Soil, Air, Water* 44, 984-991. <https://doi.org/10.1002/clen.201500571>
 - Yan J., Gao W., Qian L., Han L., Chen Y., Chen M., Xu B., 2015. Remediation of nitrobenzene contaminated soil by combining surfactant enhanced soil washing and effluent oxidation with persulfate. *PLoS One* 10, 1-14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132878>
 - Zacarias-Salinas M., Vaca M., Flores M.A., Bandala E.R., Torres L.G., 2013. Surfactant-Enhanced Washing of Soils Contaminated with Wasted-Automotive Oils and the Quality of the Produced Wastewater. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* 04, 1495-1501. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.412171>
 - 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. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.034>
 - Zhong H., Zhang H., Liu Z., Yang X., Brusseau M.L., Zeng G., 2016. Sub-CMC solubilization of dodecane by rhamnolipid in saturated porous media. *Sci. Rep.* 6. <https://doi.org/10.1038/srep33266>
 - Zhou Q.X., Hua T., 2004. Bioremediation: a review of applications and problems to be resolved. *Prog Nat Sci* 14, 937-944.
 - Zhu L., Chen B., Tao S., Chiou C.T., 2003. Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4001-4006. <https://doi.org/10.1021/es026326k>

Ringraziamenti

Parte del lavoro è stato effettuato nell'ambito del Partenariato Esteso RETURN ed è stato finanziato dall'European Union Next-Generation EU (National Recovery and Resilience Plan – NRRP, Mission 4, Component 2, Investment 1.3 – D.D. 1243 2/8/2022, PE0000005). Gli Autori ringraziano sentitamente la Signora Rosa D'Addelfio per il supporto analitico e il Prof. Salvatore Nicosia per il supporto tecnico. Gli autori, inoltre, ringraziano sentitamente gli Ingegneri Pietro Greco Lucchina, Giulia Cirrito e Roberto Di Majo per il prezioso supporto fornito nelle attività sperimentali.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2023 è sostenuta da:



INGEGNERIA
DELL'AMBIENTE



N. 3/2023



Veolia Water Technologies Italia S.p.A.

