



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN

RISCHIO AMBIENTALE E PROTEZIONE CIVILE

Valutazione della sostenibilità ambientale di diverse strategie di gestione di sedimenti marini contaminati del Sito di Bonifica di Interesse Nazionale Bagnoli-Coroglio (Napoli)

Evaluation of the environmental sustainability of different management strategies of contaminated marine sediments of the Reclamation Site of National Interest Bagnoli-Coroglio (Naples)

Tesi di Laurea Magistrale di:

Camilla Vitturini

Relatore:

Prof. Antonio Dell'Anno

Correlatori:

Prof.ssa Alessia Amato

Prof.ssa Francesca Beolchini

Sessione straordinaria

AA 2021/2022

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	pag. 2
1.1 Il problema della contaminazione dei sedimenti marini	pag. 2
1.2 Strategie di recupero di sedimenti marini contaminati.....	pag. 6
1.2.1 Tecnologia di bonifica <i>Ekogrid</i>	pag. 27
1.3 Analisi della sostenibilità ambientale di processo con metodo LCA	pag. 29
2. SCOPO DEL LAVORO.....	pag. 39
3. MATERIALI E METODI.....	pag. 41
3.1 Area di studio.....	pag. 41
3.2 Metodi per l'analisi di sostenibilità ambientale	pag. 47
4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	pag. 49
4.1 ANALISI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE.....	pag. 49
4.1.1 Scopo dell'analisi.....	pag. 49
4.1.2 Analisi dell'inventario.....	pag. 59
4.1.3 Classificazione e caratterizzazione.....	pag. 61
4.1.4 Normalizzazione e pesatura.....	pag. 70
5. CONCLUSIONE.....	pag. 75
6. BIBLIOGRAFIA.....	pag. 77

1. INTRODUZIONE

1.1 Il problema della contaminazione dei sedimenti marini

I sedimenti marini rappresentano il principale serbatoio di accumulo di un'ampia varietà di contaminanti provenienti sia attraverso i processi di sedimentazione dalla colonna d'acqua sia attraverso processi advettivi e/o di risospensione in grado di determinarne la loro ridistribuzione (Roeters, 1998; Trannum et al., 2004). La contaminazione dei sedimenti ha effetti a diversi livelli della rete trofica marina, con ricadute a cascata sia a livello ecologico sia sulla salute umana. Pertanto, il raggiungimento di adeguati standard di qualità dei sedimenti è essenziale non solo da un punto di vista ecologico ma anche per il benessere umano. In Italia, come in Europa, molte aree marino-costiere coesistono con grandi insediamenti industriali e portuali che hanno, nel tempo, compromesso la qualità dei fondali antistanti. Alcune di esse sono state identificate dal Programma Nazionale di bonifica e ripristino ambientale come Siti di Interesse Nazionale (SIN) su cui avviare attività di recupero (Gabellini et al. 2011).

Ad oggi risultano presenti sul territorio nazionale 59 Siti di Interesse Nazionale (Fig.1.1). La superficie complessiva a terra dei SIN è pari a 171.198 ettari e rappresenta lo 0,57% della superficie del territorio italiano. L'estensione complessiva delle aree a mare ricomprese nei SIN è pari a 77.733 ettari. La

problematica interessa, ad eccezione del Molise, tutte le regioni italiane (fonte ISPRA 2021).

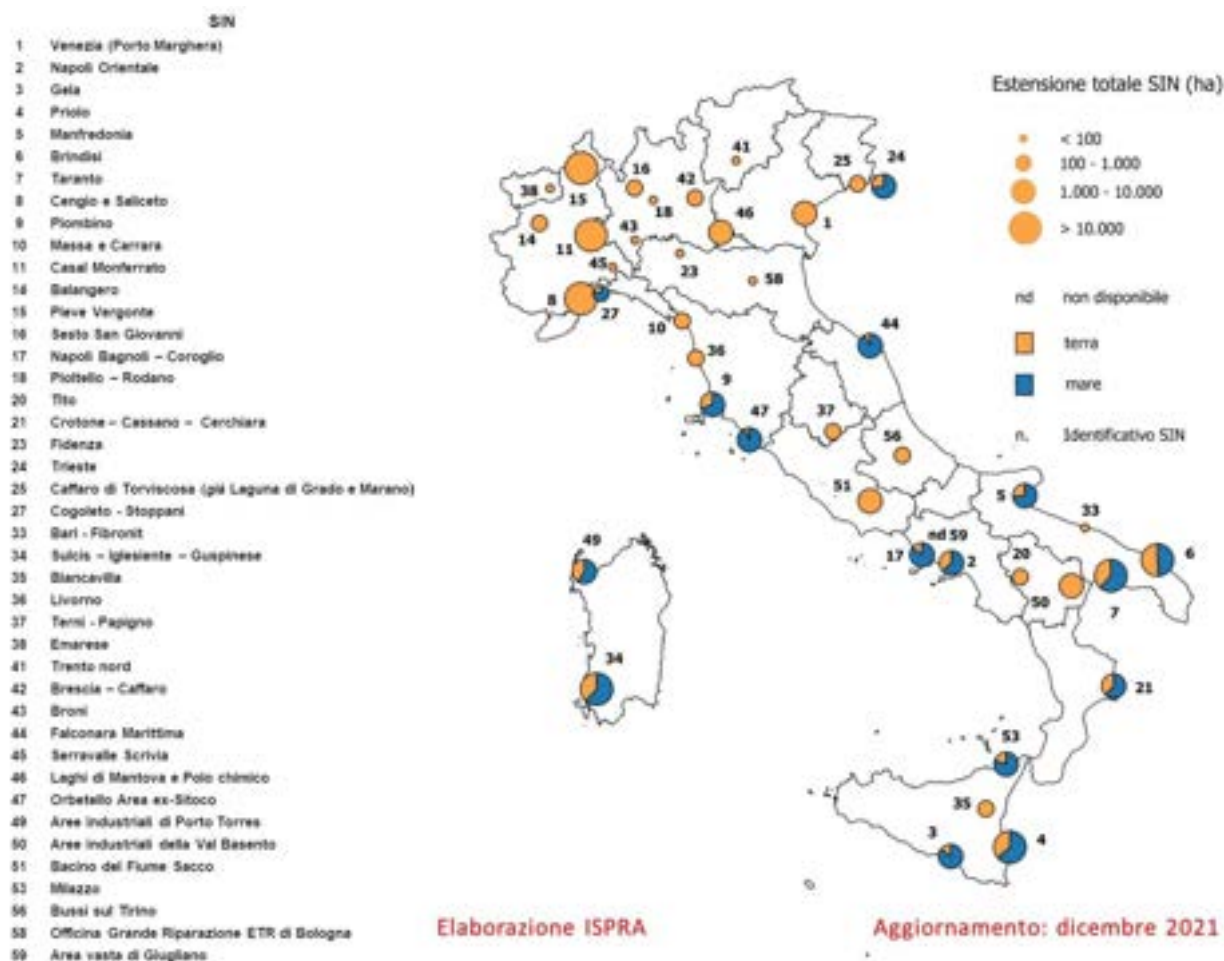


Fig. 1.1 Siti di interesse nazionale a terra ed in mare e relativa estensione, aggiornamento dicembre 2021 (fonte ISPRA).

I SIN generalmente presentano contaminazione da parte di una varietà di composti chimici, tra cui gli idrocarburi che spesso rappresentano la componente quantitativamente più rilevante. La contaminazione da idrocarburi in ambiente

marino deriva da una molteplicità di sorgenti, definite puntiformi e diffuse. Le principali sorgenti puntiformi sono rappresentate da scarichi fognari ed industriali, attività estrattive a mare, lavaggio di cisterne delle navi, scarico di acque di zavorra e di sentina. Le principali sorgenti diffuse includono il trasporto di idrocarburi veicolato dalla rete fluviale e la deposizione atmosferica di tali contaminanti sia come deposizione secca, sia come deposizione umida (Clark, 2001). Accanto a tali sorgenti è necessario considerare nel bilancio complessivo degli idrocarburi che vengono immessi in mare anche quelli derivanti da cause accidentali quali affondamenti di petroliere. Stime effettuate su scala globale hanno evidenziato che circa 10 milioni di tonnellate di petrolio e suoi derivati sono immessi annualmente nell'ecosistema marino (Burger, 1997).

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 dell'interfaccia acqua-sedimento e delle acque interstiziali (pH, Eh, alcalinità, forza ionica, salinità, temperatura) (Gaward et al., 2008; Gomez-Gutierrez et al., 2007; Yu et al., 2006).

Oltre agli idrocarburi alifatici e policiclici aromatici, i sedimenti possono essere caratterizzati dalla presenza di elevate concentrazioni di altri contaminanti organici quali i policlorobifenili (PCB) e di metalli.

La maggior parte delle conoscenze e strategie di intervento in grado di mitigare gli effetti della contaminazione e di permettere il recupero di aree compromesse, proviene da casi di contaminazione dei suoli e delle acque di falda. Per quanto riguarda invece i sedimenti marini gli studi sono ancora alquanto limitati (Roeters, 1998; Trannum et al., 2004).

1.2 Strategie di recupero di sedimenti contaminati

Le tecnologie di bonifica di matrici contaminate consistono di trattamenti chimico/fisici, chimico-biologici e termici; vengono suddivise in due categorie relativamente al luogo in cui avviene la decontaminazione:

- In situ
- Ex situ

Le prime prevedono il trattamento della matrice contaminata senza rimozione dal sito, mentre le tecniche ex situ si basano su un preliminare intervento di escavo dei suoli contaminati o dragaggio nel caso dei sedimenti marini inquinati, seguito da un trattamento per la rimozione dei contaminanti che può avvenire “on site”, ovvero in prossimità del sito o “off site”, ovvero in luogo diverso dal sito di provenienza.

La bonifica dei sedimenti contaminati, utilizzando tecnologie di trattamento in situ, è una procedura molto complessa a causa della natura dinamica dei sistemi acquatici e quindi della mobilizzazione, risospensione, trasporto e sedimentazione delle specie inquinanti. La particolarità del trattamento in situ risiede nel fatto che non è necessaria una rimozione del sedimento contaminato e quindi rappresenta una buona soluzione dal punto di vista sia economico che ecologico. Gli svantaggi, al di là dei limiti ambientali, riguardano soprattutto la difficoltà di assicurare la completa miscelazione con il sedimento dei reagenti eventualmente

utilizzati nel trattamento, controllare i parametri di processo, prevedere i tempi d'intervento e la possibilità, nel caso di trattamento chimico o biologico, di una contaminazione secondaria (Gabellini et al. 2011).

Un altro metodo di bonifica applicabile riguarda il recupero naturale monitorato (MNR) che consiste nel lasciare il sedimento contaminato in loco attendendo che i processi naturali chimici, fisici e biologici agiscano per ridurre la contaminazione, monitorando periodicamente l'estensione dell'inquinamento. Il metodo può essere adatto nel caso in cui i sedimenti non necessitano di essere dragati (come nel caso dei porti), nel caso in cui il rischio derivante dalla contaminazione presente sia relativamente ridotto e nel caso in cui gli effetti ambientali di altre tecniche di bonifica sono più dannosi del lasciare il sedimento in loco. L'uso della MNR per la bonifica di sedimenti contaminati richiede una conoscenza approfondita delle fonti inquinanti e dei possibili recettori, ovvero dell'intero ecosistema. È inoltre necessario riuscire a garantire che le concentrazioni di inquinanti scendano sotto il valore limite entro uno specifico periodo di tempo. Se tutto ciò non viene garantito, la MNR non è la soluzione adatta come metodologia di bonifica (Suter et al. 2000).

Il *Capping* costituisce un'altra tecnica di bonifica utilizzabile per sedimenti contaminati, che consiste nel posizionamento di una copertura sulla superficie del sedimento.

La funzione primaria del capping è quella di isolare fisicamente il sedimento contaminato dalla colonna d'acqua sovrastante, riducendo quindi la possibilità che i contaminanti presenti nel sedimento siano dispersi in colonna d'acqua attraverso fenomeni di risospensione.

In relazione al tipo di materiale utilizzato, il Capping può essere:

-capping reattivo che utilizza come strati di copertura materiali reattivi/adsorbenti, che agiranno per ritardare il flusso di contaminanti attraverso il rivestimento, come: carboni attivi, apatite, Fe zero valente, zeolite, argilla (Chang Zhang et al. 2016).

-capping tradizionale: nel quale vengono utilizzati materiali come, sabbie miste o geotessili che hanno la medesima funzione di ridurre lo spostamento e il potenziale di ri-sospensione del sedimento ma non reagiscono con esso.

Le tecnologie di recupero in situ sono state per lo più sviluppate per suoli contaminati ed includono:

- **Solidificazione e stabilizzazione:** La solidificazione garantisce una stabilità dal punto di vista fisico e dimensionale, confinando i contaminanti nella massa trattata e riducendone la permeabilità, al fine di evitare la lisciviazione da parte delle acque meteoriche (Reddy 2019); la stabilizzazione, invece, effettua un'immobilizzazione di tipo chimico

riducendo la solubilità dei contaminanti e la loro tossicità e mobilità all'interno del terreno e promuovendo la formazione di legami chimici tra contaminanti e reagenti adoperati (Reddy 2019, Liu 2019).

- **Separazione elettrocinetica:** La decontaminazione elettrocinetica è considerata una delle più efficienti tecniche di trattamento in situ di suoli contaminati sia da metalli pesanti sia da inquinanti di tipo organico (Acar et al. 1993; Pazos et al. 2010, 2013). La tecnica è fondamentalmente basata sull'applicazione alla matrice contaminata di una differenza di potenziale tramite elettrodi infissi ad una profondità compatibile con lo stato di contaminazione. Il campo elettrico che viene generato è in grado di innescare fenomeni elettrocinetici, ovvero il moto di ioni, acqua e particelle cariche elettricamente (Acar & Alshawabkeh 1993). In questo modo si possono concentrare i contaminanti in una piccola zona, da cui possono essere rimossi.
- **Fitorimedia:** Il fitorimedia è una tecnologia di bonifica che sfrutta l'azione delle piante e dei microrganismi del suolo ad esse associati per attenuare la contaminazione nei suoli; è un sistema indicato nel caso in cui la contaminazione sia molto estesa e principalmente presente nella porzione superficiale dei suoli. Rispetto ad altre tecniche tradizionali, presenta dei vantaggi interessanti dal punto di vista della sostenibilità: è

un tipo di intervento meno invasivo, si realizza in situ con costi di gestione bassi, offre benefici dal punto di vista paesaggistico e in termini di sottrazione di CO₂ dall'atmosfera, in quanto vengono impiegati organismi fotosintetici e l'impatto dovuto ai trasporti e all'utilizzo di macchinari è minimo.

Il fitorimedio si fonda sui meccanismi distinguibili in fitoestrazione (assorbimento del contaminante attraverso il sistema radicale, traslocazione verso gli organi aerei, estrazione post-raccolta), fitostabilizzazione (totale o parziale immobilizzazione dei contaminanti per assorbimento e adsorbimento radicale e/o precipitazione nella rizosfera), fitovolatilizzazione (estrazione dal suolo e rilascio nell'atmosfera attraverso trasformazione e volatilizzazione), fitofiltrazione (assorbimento di contaminanti da acque stagnanti o flussi di rifiuti acquosi da parte dei sistemi radicali) (Salt et al., 1995).

Trattamenti di bioremediation: Il termine bioremediation (Brown, R. A., & Norris, 1994) definisce l'insieme dei processi per la riduzione della concentrazione degli inquinanti in una matrice ambientale, ad opera di microrganismi, funghi o piante con opportune capacità metaboliche. I microrganismi coinvolti nel biorisanamento delle matrici ambientali contaminate possono essere autoctoni o essere aggiunti, dopo

isolamento e crescita su opportuni terreni di coltura (Vidali, 2001). I composti inquinanti sono così trasformati attraverso reazioni che si svolgono come parte dei loro processi metabolici. Le tecniche sono impiegate principalmente per interventi di bonifica dei suoli e fanghi risultanti da processi industriali o di depurazione, nonché per il risanamento delle acque reflue o di falda. Il biorisanamento prevede, quindi, di sfruttare le componenti biologiche, per lo più microrganismi, per la decontaminazione di matrici contaminate, rappresentando una soluzione più sostenibile da un punto di vista economico ed ambientale (Jorf et al. 2014; Kalantary et al. 2014).

Fanno parte del biorisanamento i processi di:

- Biostimulation

- Bioaugmentation

La Biostimulation consiste nell'iniezione di nutrienti e/o altri composti al fine di stimolare i processi di degradazione dei contaminanti organici o di riduzione della mobilità dei metalli, con conseguente riduzione della loro tossicità, da parte della comunità microbica autoctona. Alcuni approcci di biostimolazione hanno proposto l'aggiunta di ossigeno e/o di nutrienti organici/inorganici (Chen et al. 2017; Haque and Kwon 2017; Kalantary et al. 2014) e l'aggiunta di biosurfattanti (Ammami et al. 2015; Lee et al. 2018; Raddadi et al. 2017), che rappresentano

una alternativa più eco-compatibile rispetto a trattamenti con surfattanti chimici. Generalmente, i microrganismi autoctoni, se opportunamente bio-stimolati, sono più efficienti per la degradazione dei contaminanti organici, in quanto non si devono adattare alle condizioni ambientali rispetto a strategie basate sull'aggiunta di consorzi microbici alloctoni opportunamente selezionati (bioaugmentation, Mapelli et al. 2017). La prima applicazione di strategie biologiche per il recupero di ecosistemi contaminati da petrolio è stata condotta lungo le coste dell'Alaska nel 1989 in seguito al naufragio della petroliera Exxon Valdez. Al fine di aumentare i processi di biodegradazione del greggio spiaggiato furono applicati vari tipi di composti a lento rilascio, tra cui fertilizzanti oleofili. I sedimenti trattati con tali composti mostravano un incremento significativo dell'abbondanza microbica totale (3-4 volte) che si rifletteva in un aumento significativo del processo di biodegradazione del petrolio (da 2 a 7 volte; Swannel, 1996). La biodegradazione degli idrocarburi da parte dei microrganismi fornisce da un lato energia per la loro crescita e nello stesso tempo permette la conversione di tali inquinanti a CO₂ e H₂O.

In natura non esiste nessun microrganismo con un corredo enzimatico capace di degradare più di due o tre classi di composti che si rinvengono all'interno del petrolio. Pertanto, alcuni autori hanno ipotizzato che l'efficienza di biodegradazione del petrolio dipenda dall'azione sinergica di un consorzio di

microrganismi in grado di biotrasformare composti diversi in esso contenuti (Dell'Anno et al., 2012). La biodegradazione del petrolio e dei suoi derivati può avvenire sia in condizioni aerobiche, sia in condizioni anaerobiche, ma i processi di biodegradazione in condizioni aerobiche che utilizzano l'ossigeno come accettore terminale di elettroni sono più veloci rispetto a quelli che avvengono in condizioni riducenti attraverso l'attività metabolica di batteri solfato riduttori (e.g. *Desulfobacula*, *Desulfobacterium*), nitrato riduttori (e.g. *Azoarcus*) e ferro riduttori (e.g. *Geobacter*; Van Hamme et al., 2003).

Batteri eterotrofi appartenenti ai generi *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Bacillus* e *Flavobacterium* in grado di biodegradare gli idrocarburi sono stati isolati da numerosi ecosistemi marini costieri e di mare aperto. Sono stati anche isolati batteri marini capaci di utilizzare idrocarburi sia alifatici sia aromatici come unica sorgente di carbonio. Questi microrganismi, definiti batteri idrocarburoclastici includono: *Cycloclasticus oligotrophus* (Wang et al., 1996), *Pelagibacter ubique* (Rappe et al., 2002), *Alcanivorax borkumensis* (Yakimov et al., 1998), *Marinobacter idrocarburoclasticus* (Gauthier et al., 1992).

Esistono numerosi generi di batteri capaci di degradare molecole aromatiche a basso peso molecolare come naftalene e fenantrene. Tuttavia, si conoscono pochi generi in grado di degradare molecole con più di 5 anelli aromatici e gran parte di questi sono per lo più conosciuti in ambiente terrestre (*Nocardia*, *Rhodococcus*,

Mycobacterium, *Gordona*) dove rivestono un ruolo fondamentale nella biodegradazione degli IPA ad alto peso molecolare nel suolo (Kastner et al., 1994). Tuttavia, è noto che batteri marini appartenenti al genere *Pseudomonas* sono in grado di degradare molecole aromatiche costituite da 4 o 5 anelli così come alcuni cianobatteri (Cerniglia, 1992). La degradazione di composti con più di un anello aromatico avviene secondo una modalità per cui solo quando è degradato completamente il primo anello aromatico potrà essere idrossilato il secondo e così via (Atlas & Bartha, 1981). Molecole aromatiche ad alto peso molecolare ed a bassa solubilità tendono ad essere più refrattarie alla degradazione.

La biodegradazione dei contaminanti organici è spesso limitata dalla bassa presenza di specie chimiche che fungono da accettori di elettroni necessari per ossidare/degradare i contaminanti organici come gli IPA (Foshtomi et al., 2018; Fernando et al., 2019). Alcuni batteri (es. *Rhodopseudomonas palustris*, *Geobacter sulfurreducens*, *Pseudomonas aeruginosa*) possono trasferire gli elettroni generati durante il processo di ossidazione ad un accettore esterno (Rojas. et al., 2017). Pertanto, un approccio più recente di biostimolazione delle comunità microbiche autoctone è rappresentato da un sistema bioelettrochimico che impiega elettrodi inerti infissi nei suoli/sedimenti contaminati per promuovere la degradazione degli IPA (Hamdan & Salam 2020). Il processo di

biodegradazione si basa su batteri elettroattivi in grado di trasferire elettroni direttamente agli elettrodi inerti. L'elettrodo infisso fungendo da anodo si comporta da accettore finale di elettroni nei sedimenti anossici e quindi migliora l'ossidazione dei contaminanti organici. L'anodo è collegato ad un catodo posto nelle acque ossigenate sovrastanti in maniera tale da formare un circuito elettrico (Logan et al. 2006; et al. 2017; Kronenberg et al. 2017; Beolchini et al., 2021; Fig.1.2).

Nel loro insieme, i sistemi SMFC (Soil microbial fuel cells) e BMFC (benthic microbial fuel cell) sono generalmente utilizzati per descrivere dispositivi bioelettrochimici che utilizzano batteri elettroattivi presenti nell'ambiente contaminato per ossidare il contaminante organico e nel processo generano anche elettricità (Logan et al. 2006). I sistemi SMFC (Bass et al. 2007; Wang et al. 2014a; Santoro et al. 2017;) risultano essere adatti per la bonifica in situ e potrebbero evitare le criticità legate alle attività di dragaggio. Per questa tecnologia di bonifica la selezione del design e la scelta di materiali e strutture anodiche svolgono un ruolo essenziale sull'efficienza di decontaminazione (Wang et al. 2015b).

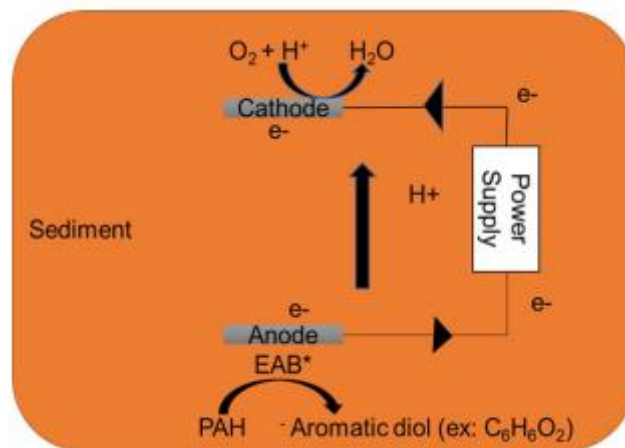


Fig. 1.2. Rappresentazione schematica di un sistema bioelettrochimico

(Beolchini et al. 2021).

Bioaugmentation: Questa tecnica consiste nell'utilizzo di colture microbiche appositamente selezionate per la degradazione di specifici contaminanti o gruppi di contaminati. I microrganismi vengono isolati e fatti crescere in condizioni ottimali in laboratorio fino alla loro produzione industriale per poi essere aggiunti nel sito contaminato al fine di aumentare i processi di degradazione (Tyagi et al. 2011). Diversi studi hanno dimostrato il potenziale di specifici ceppi microbici nella degradazione degli IPA nelle matrici ambientali, compresi i sedimenti (Mapelli et al. 2017; Mercer & Tre Vors 2011; Perelo 2010). Generalmente i batteri sono gli organismi più comunemente utilizzati negli approcci di bioaugmentation; in quanto sono presenti in tutti gli ambienti naturali e possiedono capacità di adattamento alle condizioni ambientali più ostili, come estreme temperature, elevate pressioni ed elevati livelli di salinità (Ryan et al.

2009; Füssel et al. 2017). I ceppi più utilizzati sono *Pseudomonas* e *Bacillus*, entrambi possono vivere in ambienti contaminati da IPA; molte specie di *Pseudomonas* sono state isolate da diverse matrici contaminate e alcune specie di *Bacillus* sono in grado di resistere a temperature estreme, rendendoli candidati promettenti per la bonifica di ambienti ostili. Inoltre, *Pseudomonas* può anche essere sfruttato per la capacità di produrre biosurfattanti ramnolipidi, che favoriscono la solubilizzazione degli IPA (idrofobici) dalle particelle di suolo/sedimento contaminate rendendoli più biodisponibili per la degradazione microbica (Randhawa et al. 2014; Liu et al. 2018a;). In alternativa ai batteri, sono stati sviluppati diversi brevetti basati sull'uso di lieviti e alcune specie di funghi, a volte insieme ai loro prodotti metabolici, come i biosurfattanti (Adams et al. 2018).

Le principali tecnologie di recupero dei sedimenti ex-situ sono:

- **Soil washing:**

Questa tecnologia utilizza acqua ad alta pressione, talvolta con l'aggiunta di additivi (es. chelanti, tensioattivi) il cui scopo è quello di trasferire la contaminazione dalla fase solida alla fase liquida; questa tecnologia ex-situ ha generalmente un'efficienza migliore rispetto al trattamento *in situ* perché nel primo caso l'interazione liquido/matrice solida può essere

controllata in maniera più adeguata. Nel soil washing è importante considerare la taglia delle particelle in quanto la residenza del contaminante è direttamente correlata ad essa.

I principali processi utilizzati in questa tecnica sono: separazione fisica e estrazione con acqua e/o acqua ed additivi. La separazione fisica (PS) consiste nel concentrare i contaminanti in un volume minore di suolo/sedimento, ovvero separare la frazione a granulometria maggiore da quella a granulometria minore, tipicamente con livelli di contaminazione molto più elevata (maggiore rapporto superficie volume). Il materiale successivamente vagliato maggiormente contaminato viene poi trattato con soluzioni acquose contenenti generalmente composti chimici come acidi, agenti chelanti, detergenti (Dermont et al. 2008). La procedura del soil washing prevede studi di trattabilità del terreno, prelevando campioni di suolo per fare una caratterizzazione del suolo stesso e dei contaminanti presenti. Una volta valutata l' idoneità del suolo per il medesimo processo vengono svolti ulteriori studi (es. flottazione) per identificare le migliori portate da utilizzare e la quantità di composti da aggiungere.

- **Trattamenti biologici:**

- Il landfarming: consiste nella realizzazione di un bacino di trattamento confinato e provvisto di fondo drenante. Il bacino viene riempito con uno

strato di materiale da trattare non superiore a 1,5 m e l'attività microbica all'interno dello strato può essere stimolata mediante l'aggiunta di nutrienti. L'umidità della matrice viene mantenuta costante irrigando in modo controllato il sedimento; la velocità di degradazione dei contaminanti può variare fortemente a seconda della stagione. Particolarmente importante è l'attività dissodativa dello strato di sedimento contaminato che usualmente viene realizzata con cadenza giornaliera e che ha un effetto favorevole sulla biodegradazione aerobica (USEPA, 1998; Hejazi, 2002). Questa tecnica è applicabile con successo a sedimenti contaminati da idrocarburi e oli minerali degradabili, con percentuale di rimozione maggiore dell'80% e con tempi di bonifica dell'ordine di mesi (Khan et al., 2004; Smith et al., 2015).

- Bioslurry: I bioreattori in fase di slurry (Fig. 1.3) consistono nel trattamento biologico del suolo o dei sedimenti contaminati all'interno di un reattore in cui sono garantite le condizioni ottimali atte a incrementare la naturale degradazione di un'ampia varietà d'inquinanti (Davila, 1996; Pino-Herera et al., 2017). In generale, i bioreattori sono scelti come trattamento di bonifica dei suoli quando è necessario un intervento rapido e quando non sono presenti le condizioni adeguate per i trattamenti biologici convenzionali, ad esempio nel caso della presenza

di sostanze inquinanti recalcitranti, di livelli elevati di tossicità e di bassa permeabilità dei suoli (Khan et al., 2004). Questi sistemi favoriscono, innanzitutto, i fenomeni di superficie, come il trasferimento di massa da solido a liquido e da gas a liquido, determinando un incremento della biodisponibilità di contaminanti; in secondo luogo, se nel suolo è presente una concentrazione tossica d'inquinanti, l'aggiunta di acqua può ridurla, garantendo un ambiente meno ostile per la biodegradazione. Inoltre, utilizzando i bioreattori, è possibile controllare e ottimizzare il processo regolando accuratamente i parametri critici .

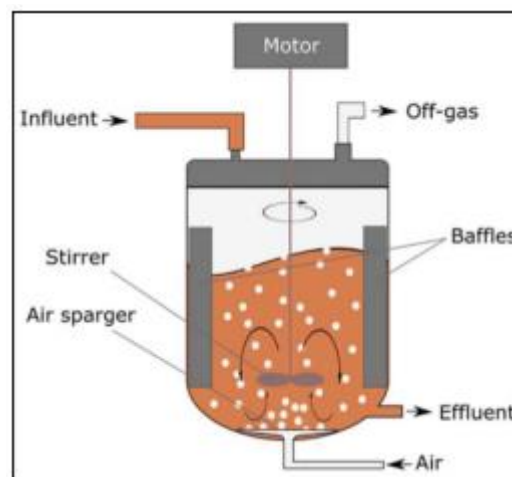


Figura 1.3. Bioreattore slurry (Pino-Herera et al., 2017).

- **Tecnologie di stoccaggio/confinamento del sedimento dragato**

Lo stoccaggio è la disposizione del materiale in un sito, una struttura o un bacino permanente. Lo stoccaggio può riguardare sia i sedimenti

dragati sia i residui da trattamenti preliminari e/o trattamenti dei sedimenti stessi (APAT- ICRAM, 2006).

Il confinamento consiste nel collocare il materiale in siti o strutture progettate per contenere e controllare i sedimenti contaminati. Esistono due tipologie di stoccaggio confinato:

1. Discariche: I sedimenti essiccati o i residui di pretrattamenti e trattamenti possono essere abbancati in discariche commerciali in modeste quantità ma non tutti i rifiuti possono essere ammessi in discarica (es. rifiuti allo stato liquido, rifiuti esplosivi, comburenti, infiammabili). Prima del conferimento è opportuno valutare:

- la concentrazione dei contaminanti;
- costo del trasporto;
- la capacità residua della discarica;
- il contenuto di solidi dei sedimenti.

Le discariche vengono classificate in tre categorie in relazione al tipo di rifiuto per le quali sono adibite:

- discarica per rifiuti inerti

- discarica per rifiuti non pericolosi
- discarica per rifiuti pericolosi

2. Vasche di colmata o CDF (Confined disposal facility)

Consiste nello stoccaggio, per un tempo indefinito, dei sedimenti maggiormente contaminati, seguito dal monitoraggio per la valutazione della potenziale fuoriuscita dei contaminanti. Una vasca di colmata deve anche provvedere all'essiccamento dei sedimenti per avere una maggiore compattazione e massimizzare lo spazio. Nel caso di sedimenti dragati e trasportati meccanicamente il progetto di un CDF è realizzato sulla base del volume di materiale da stoccare; se si hanno invece dragaggio e trasporto idraulici il progetto deve tener conto di molte più variabili, come la produttività del dragaggio, l'area superficiale, la qualità dell'effluente. Esistono diversi tipi di CDF:

CDF su terra (UCDF)

Un CDF su terra è una struttura in cui il materiale dragato viene immagazzinato al di sopra del piano campagna. Questo tipo di struttura è caratterizzato da una buona visibilità, che è un vantaggio dal punto di vista della sicurezza, d'altra parte però l'elevato impatto visivo crea scontento nell'opinione pubblica. È fondamentale prevedere misure d'isolamento per ridurre il trasporto avvevivo dei contaminanti, nonché il rischio di lisciviazione; inoltre è opportuno garantire la

presenza d'acqua nella vasca di colmata in modo da preservare condizioni anossiche in grado di impedire la mobilizzazione dei contaminanti. Il riempimento di questo tipo di CDF risulta piuttosto costoso, non si possono infatti usare sistemi idraulici, ma devo ricorrere a delle chiatte; d'altra parte, però il monitoraggio è relativamente agevole.

CDF isola/vicino costa (NICDF)

Questo tipo di vasca di colmata garantisce una discreta visibilità, cui si associa però un elevato impatto visivo, inoltre se viene realizzato in un tratto di mare, fiume o lago aperto può determinare la chiusura di tale area alla navigazione. Finché l'acqua copre i sedimenti stoccati si hanno condizioni anossiche che impediscono la mobilizzazione dei metalli pesanti; si ha poi meno dispersione nell'acqua superficiale grazie alla presenza delle dighe laterali, l'unico scarico è costituito dall'effluente che deve essere opportunamente trattato. Si ha inoltre la possibilità di controllare la massa d'acqua sovrastante i sedimenti che è quella che regola il trasporto avvertivo dei contaminanti. Per quanto riguarda i costi: quelli del riempimento risultano inferiori rispetto al CDF su terra, quelli dello scavo risultano inferiori rispetto a quelli per il CDF subacqueo ed anche il monitoraggio è più agevole ed economico.

CDF subacqueo (SCDF)

L'essere invisibile rende questo tipo di vasca di colmata più tollerato dall'opinione pubblica, anche se la non visibilità può essere causa d'abbandono dell'opera, inoltre non provoca limiti alla navigabilità dell'area; subisce però fenomeni d'erosione da parte delle correnti marine. Grande vantaggio di questo tipo di CDF è che i sedimenti stoccati si trovano sempre in condizioni anossiche che fanno sì che i metalli pesanti rimangano immobili, annullando il pericolo di lisciviazione; d'altra parte, però la superficie superiore a contatto con l'acqua costituisce un'ulteriore via di fuoriuscita dei contaminanti e inoltre non si ha la possibilità di controllare la forza dell'acqua attraverso il battente idrico sovrastante. Per quanto concerne i costi quelli legati allo scavo sono senza dubbio superiori rispetto agli altri tipi di CDF, mentre quelli relativi al riempito e al mantenimento risultano più contenuti. Nel definire il progetto di una vasca di colmata è importante tener conto di:

- quantità di materiale da stoccare;
- modalità di dragaggio, trasporto e riempimento;
- proprietà fisiche dei sedimenti;
- contaminanti presenti e relativo potenziale di rilascio.

Per stimare l'impatto ambientale di un CDF bisogna valutare la qualità dell'acqua interstiziale dei sedimenti, i flussi in uscita dal CDF e infine dopo un certo tempo, attraverso criteri di dispersione, il volume dell'area circostante al CDF interessata dalla contaminazione per valutare l'impiego di misure di confinamento. Le principali misure di confinamento consistono nella riduzione del battente idraulico in modo da prevenire l'infiltrazione ed il trasporto avvevativo; nel rivestimento del fondo del CDF con materiale argilloso ricco di sostanza organica; nel rivestimento del fondo e delle pareti del CDF con uno strato sabbioso con elevato contenuto di sostanza organica. L'effluente proveniente dalle operazioni di trasporto e/o pompaggio e quello originato dall'essiccamento e dal consolidamento dei sedimenti nel CDF, presenta una contaminazione soprattutto sotto forma di particelle in sospensione, ricorrendo quindi a bacini di sedimentazione o ad impianti di flocculazione si riesce a ridurre significativamente il livello di contaminazione. Nell'effluente va tenuta sotto controllo anche la concentrazione di nutrienti, i quali provengono dal contatto con sabbia e argilla con elevato contenuto di sostanza organica e dal prolungato ristagno nella vasca di colmata. E' necessario ridurre la concentrazione di nutrienti nell'effluente al fine di evitare l'eccessivo consumo di ossigeno nelle acque circostanti, ciò avviene in appositi impianti di nitrificazione.

Di seguito si riporta una sintesi basata su un'estensiva analisi della letteratura delle tecniche applicate a sedimenti/suoli contaminati e della loro efficienza effettuata per estrarre i dati necessari all'analisi LCA condotta nella presente tesi (Tabella 1.1).

Tabella 1.1. Stato dell'arte sulle tecnologie elencate per la ricerca dati necessari all'analisi LCA.

TIPO DI TECNICA	TIPO INQ.	CONC. INQUINANTE	RESA ABBATTIMENTO	REFERENZA
BIORIMEDIO	BaP	219.51 ng/g	42.15%	Qian, Z., Peng, T., Huang, T., & Hu, Z. (2022).
BIORIMEDIO	DEHP	10 mg/g	97%	Di Gennaro, P., Collina, E., Franzetti, A., Lasagni, M., Luridiana, A., Pitea, D., & Bestetti, G. (2005).
BIORIMEDIO	IPA	3500 mg/kg	45%	Ambaye, T. G., et al. (2022).
BIORIMEDIO	TPH	1001 mg/kg	50%	Avona, A., et al. (2022).
SOIL WASHING	TPH	9000 mg/kg	63%	Lai, C. C., Huang, Y. C., Wei, Y. H., & Chang, J. S. (2009).
ELETTROCHIMICO	TPH	4500 mg/kg	72,5%	Ambaye, Teklit Gebregiorgis, et al. (2022).
ELETTROCHIMICO	PHE	1,23 mg/kg	40%	Liang, Yinxiu, et al. (2020).
ELETTROCHIMICO	IPA	7-10 mg/kg	75-80%	Ammami, Mohamed Tahar, et al. (2014).

1.2.1 Tecnologia di bonifica Ekogrid

EKOGRID è una nuova tecnologia che è stata sviluppata per il trattamento in situ di suoli contaminati ed applicabile anche a sedimenti marini contaminati. Questa tecnologia prevede la creazione, nel sottosuolo contaminato, di un campo elettrico attraverso l'applicazione di una differenza di potenziale a basso voltaggio, tramite una rete di elettrodi, disposti secondo una griglia regolare e collegati ad una o più centraline di controllo (Fig.1.4). È un metodo differente dalla classica bonifica elettrocinetica; permettere di evitare il campo elettrico in corrente continua ad alta tensione con problemi come un elevato consumo di energia, una eccessiva formazione di ioni H^+ con conseguente diminuzione del pH e la generazione di condizioni alcaline al catodo. Può essere utilizzata per la produzione di ossigeno (O_2) e radicali ossidrilici ($\cdot OH$), che agiscono sia come ossidanti diretti delle sostanze idrocarburiche (permettendo la rottura degli anelli e delle catene idrocarburiche in frazioni più piccole e più facilmente degradabili) sia come acceleratori dei processi di biodegradazione ad opera delle componenti microbiche autoctone, sostenute proprio dall'ossigeno prodotto dai processi di elettrolisi innescati; l'ossigeno ed i radicali vengono creati dal campo elettrico (soggetto a continua e rapida inversione di polarità) il quale determina anche il trasporto di soluti presenti negli interstizi dei pori (Fig. 1.4). La tecnologia è in grado di trattare un'ampia gamma di contaminanti organici presenti in fase

disciolta o adsorbita, tra cui: idrocarburi leggeri e pesanti; BTEX, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), clorofenoli; sostanze alogenate.

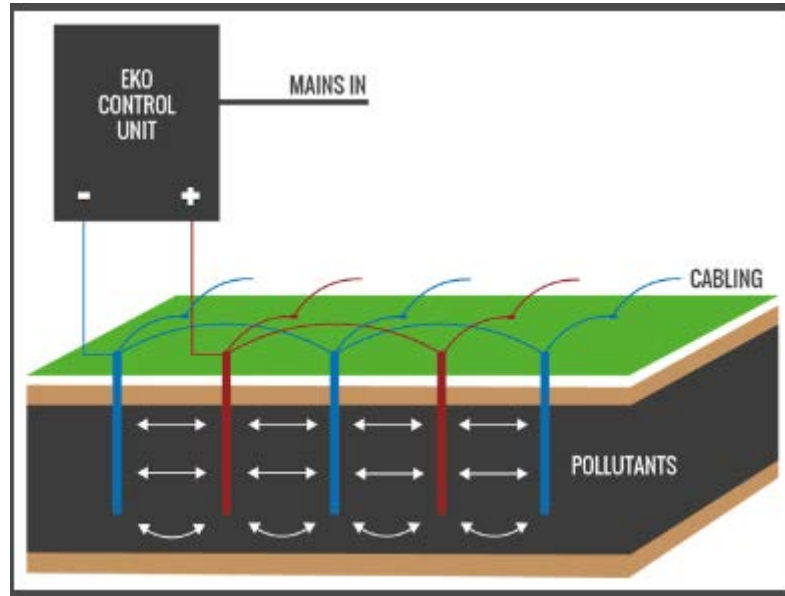


Fig. 1.4 Schematizzazione della tecnologia Ekogrid.

Questa tecnologia può essere combinata con l'iniezione di composti in grado di ulteriormente stimolare i processi microbici di biodegradazione dei contaminanti organici e/o di riduzione della tossicità dei contaminanti inorganici, come i metalli. Questi composti possono essere costituiti da minerali in forma granulare quale carbonato di calcio e allumino silicati, in cui possono essere biofissati opportuni ceppi microbici, vitamine e nutrienti per potenziare ulteriormente la degradazione dei contaminanti organici. Tali composti brevettati dalla Idrabel Ltd e disponibili sul mercato (con il nome commerciale di BIO-Vase) sono stati per lo più impiegati per il trattamento delle acque reflue e/o di sistemi di acque dolci

contaminate ma anche per il trattamento di sedimenti marini contaminati presenti in un alveo del porto antico di Genova.

Il vantaggio dell'utilizzo di tale materiale minerale:

- carbonato di calcio avente un'elevata porosità permette numerosi scambi ionici con l'acqua
- allumino silicati permette di adsorbire sostanze inquinanti che vengono biodegradati dai batteri biofissati.

1.2.2 Analisi della sostenibilità ambientale di processo con metodo LCA

L'analisi del ciclo di vita (Life Cycle Assessment, LCA) è una importante metodologia per valutare le prestazioni ambientali di sistemi di trattamento alternativi considerando l'intero ciclo di vita (De Feo & Ferrara, 2017; Colangelo et al., 2018). Come definito dalla norma UNI EN ISO 14040 (2006), consiste nella “compilazione e valutazione, attraverso l'intero ciclo di vita dei flussi in entrata ed in uscita nonché dei potenziali impatti ambientali di un sistema di prodotto”. È una procedura standardizzata (ISO 14040, 2006; ISO 14044, 2006) che consente di confrontare diversi sistemi considerando il consumo di risorse e l'emissione di inquinanti che possono verificarsi durante il loro ciclo di vita, includendo l'estrazione di materie prime, la produzione e la lavorazione di materiali, il

trasporto, la fase di utilizzo e la fase di smaltimento. L'intera vita di un composto o di un sistema viene considerata "dalla culla fino alla tomba". Ciò può essere inteso come "integrale", in quanto considera anche tutti i passaggi precedenti e seguenti la procedura in esame (Ruhland et al., 2000).

Le applicazioni di LCA riguardano:

- Confronto tra sistemi alternativi di prodotto e produzione con la medesima funzione.
- Confrontare gli impatti ambientali di un prodotto con uno standard di riferimento.
- Confronto tra sistemi alternativi per la gestione di rifiuti.
- Comunicazione d'informazioni ambientali.

L'analisi del ciclo di vita rappresenta quindi uno strumento utile sia per le politiche ambientali sia per lo sviluppo di processi /prodotti a livello industriale.

Secondo le metodologie attualmente utilizzate e come indicato dalle norme ISO, l'LCA consta di quattro fasi principali (Fig.1.5):

1. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione (Goal and scope definition): è la fase preliminare in cui vengono stabilite senza ambiguità le applicazioni e le motivazioni che inducono a realizzare lo studio ed il pubblico a cui è destinato; quindi, da questa dipenderà tutto il lavoro di analisi che si andrà a

compiere. Inoltre, si definisce l'unità funzionale, un elemento chiave in qualsiasi LCA (Robertson, 2013).

L'unità funzionale rappresenta la quantità, il servizio, la funzione a cui sto riferendo la mia analisi; questa deve essere definita e misurabile.

2. Analisi dell'inventario (Life Cycle Inventory - LCI):

è la compilazione del bilancio delle entrate e delle uscite rilevanti del sistema. Comprende la raccolta dei dati ed i procedimenti di calcolo che consentono di quantificare i flussi in entrata e in uscita di un sistema di prodotto. Questi dati costituiscono inoltre la base per la successiva fase di valutazione degli impatti. La fase di LCI si compone dei seguenti elementi:

- Confini del sistema: vengono definite le unità di processo da includere nel sistema che si vuole modellizzare ed entrate e uscite di ciascuna delle stesse. Esistono differenti tipologie di confini del sistema in relazione al grado di approfondimento dello studio che vogliamo svolgere:
 - a) “from cradle to grave”, (dalla culla alla tomba), include tutte le fasi del processo, dall'approvvigionamento delle materie prime allo smaltimento del rifiuto finale, inclusi trasporto e consumi energetici.
 - b) “from cradle to gate” (dalla culla al cancello), include la fase di approvvigionamento delle materie prime e dell'energia per la

produzione (fino all'uscita del prodotto dallo stabilimento) ed
esclude utilizzo e smaltimento

c) "from gate to gate" (dal cancello al cancello): include solo le fasi
di produzione.

d) "from cradle to cradle" (dalla culla alla culla): si intende un'analisi
LCA su un processo in cui lo scarto finale viene riciclato con la
produzione di nuove materie prime o di energia, evitando la
produzione di un rifiuto.

- Diagrammi di flusso: il sistema viene rappresentato come sequenza dei processi correlati tra loro attraverso flussi di materia ed energia.
- Raccolta dei dati: una volta schematizzato il sistema si procede alla raccolta dei dati per ciascuna unità di processo.
- Regole/problemi di allocazione degli impatti: qualora il sistema di processo sia multifunzionale o generi più di un prodotto o sottoprodotti, che possono o meno essere reimpiegati all'esterno del sistema, emerge il problema di come allocare i flussi rispetto all'unità funzionale definita. Dove possibile si cerca di evitarla suddividendo l'unità di processo da allocare in due o più sub-processi; qualora ciò non fosse possibile si allocano i flussi in ingresso ed in uscita sulla base di proprietà fisica o del valore economico.

- Elaborazione dei dati: l'obiettivo di tale fase è quello di quantificare consumi, rifiuti, reflui ed emissioni associate al sistema.

3. Valutazione degli impatti (Life Cycle Impact Assessment - LCIA): tale fase ha lo scopo di valutare la portata dei potenziali impatti ambientali utilizzando i risultati ottenuti dall'analisi dell'inventario. In generale questo procedimento prevede che vengano associati i consumi e le emissioni ottenute nell'analisi dell'inventario a specifiche categorie d'impatto riferibili ad effetti ambientali conosciuti, tentando di quantificare l'entità del contributo complessivo che il prodotto o il processo arreca agli effetti considerati. La fase di LCIA si compone di elementi obbligatori, quali la selezione delle categorie di impatto, la classificazione e la caratterizzazione, e di elementi facoltativi che consentono di normalizzare e ponderare i risultati:

- Selezione delle categorie di impatto: al fine di quantificare gli impatti ambientali vengono selezionate le categorie di impatto oggetto dello studio di LCA. Le categorie di impatto sono differenziate in: Conservazione dell'ambiente, Esaurimento delle risorse e Salute Umana.
- Classificazione: i dati dell'inventario vengono correlati alle categorie d'impatto e qualora essi contribuiscano ad una o più categorie di

impatto devono essere classificati come contributo a tutte le categorie interessate.

- Caratterizzazione: i dati dell'inventario vengono convertiti nelle unità di misura relative alle categorie d'impatto tramite dei fattori di caratterizzazione specifici per ogni categoria di impatto. I valori ottenuti vengono quindi aggregati, ottenendo così un risultato rappresentativo per ciascuna delle categorie di impatto selezionate. Generalmente questo processo molto complesso viene effettuato mediante dei Software.
- Normalizzazione: i risultati relativi alle categorie di impatto vengono riferiti ad un termine di normalizzazione che ne consente la comprensione dell'entità relativa dal punto di vista ambientale. I valori normalizzati sono quantità adimensionali che rendono così possibile il confronto fra le diverse categorie di impatto.
- Pesatura: è utilizzata per confrontare i risultati relativi alle categorie di impatto in funzione della loro importanza. I valori normalizzati vengono quindi moltiplicati per dei fattori di peso che esprimono l'importanza, intesa come criticità, che viene attribuita a ciascun problema ambientale. La pesatura può essere utilizzata anche per aggregare i risultati ponderati e poter esprimere, attraverso un valore

numerico finale, l'impatto ambientale associato ad un prodotto o processo nell'arco del suo ciclo di vita.

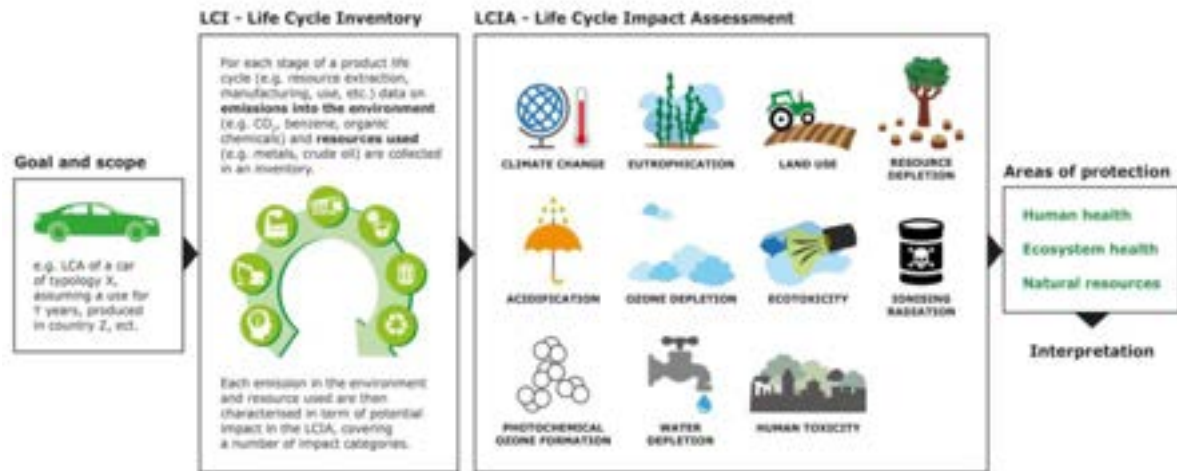


Figura 1.5. Fasi della valutazione del ciclo di vita: definizione dell'obiettivo e dell'ambito, inventario del ciclo di vita, valutazione e interpretazione dell'impatto del ciclo di vita (Garcia et al., 2017).

4. Interpretazione e valutazione dei risultati (Life Cycle Interpretation):

La fase di interpretazione dei dati ci consente di identificare le questioni più significative individuate sulla base dei dati raccolti ed elaborati, valutare la completezza la sensibilità e la consistenza dei metodi e dei risultati e inoltre di trarre conclusioni o suggerimenti sulla base degli obiettivi prefissati dall'analisi. L'uso dell'LCA nei progetti di bonifica del suolo ha dimostrato che i rischi derivanti dal processo di bonifica spesso superano gli impatti ambientali associati alla contaminazione del sito. Anche se gli impatti del ciclo di vita della gestione

ambientale negli ecosistemi acquatici stanno guadagnando interesse sia nel mondo accademico che nell'industria, l'LCA è stata usata raramente nella gestione dei sedimenti. Una spiegazione potrebbe essere che l'LCA era stato originariamente sviluppato principalmente per applicazioni terrestri e che gli attuali modelli di impatto sono quindi solo parzialmente applicabili alle condizioni acquatiche (Sparrevik et al., 2011).

Nell'LCA, applicata al rimedio di siti contaminati, gli impatti relazionati allo stato fisico del sito sono etichettati come “impatti primari”, gli “impatti secondari” si riferiscono ai potenziali impatti prodotti dall'attuale riabilitazione del sito contaminato, Lesage et al. propongono anche “impatti terziari”, per definire gli impatti ambientali associati con gli effetti del destino di post-riabilitazione del sito trattato.

Applicando l'LCA alla bonifica di siti contaminati, la definizione dell'unità funzionale rappresenta uno step critico, in quanto tutti i flussi calcolati in seguito dipenderanno da questa. Diamond et al. (1999) raccomandano che l'unità funzionale dovrebbe essere relazionata alla produzione di un certo ammontare di suolo o sedimento trattato. Scegliere l'estensione dei confini del sistema è basilare per rendere efficace una valutazione della catena di gestione e trattamento di sedimenti contaminati. Adottare un'estensione dei confini del sistema implica la possibile inclusione di attività a monte del processo di trattamento, come

l'estrazione o il consumo di risorse, ed a seguire le attività a fine ciclo di vita includendo la valutazione degli effetti a lungo termine delle opzioni di gestione applicate, come ad es. riutilizzare il materiale trattato per altri scopi, oppure conferire il materiale contaminato in discarica a terra (Arevalo et al., 2007). I confini scelti possono essere limitati ad includere processi che contribuiscono in maniere rilevante ai flussi ambientali, tuttavia determinare la significatività dei processi da includere è una metodologia del tutto arbitraria (Morais & Delerue-Matos 2010). Vestola (2009) indica come passi rilevanti da includere nei confini del sistema di un'analisi del ciclo di vita di sedimenti dragati contaminati: il dragaggio, il trasporto del fango dragato dal sito, il trattamento, la produzione di materiali e composti chimici usati nel trattamento, il trasporto su terra, e lo smaltimento/utilizzo del sedimento trattato. Mentre non vengono considerati influenti ai fini dell'analisi: il trattamento delle acque, la costruzione di eventuali discariche, la lisciviazione dei contaminanti.

Per quanto riguarda le categorie di impatto nell'analisi del ciclo di vita della catena di trattamento dei sedimenti dragati, gli impatti ambientali più rilevanti potenzialmente causati possono essere classificati come segue:

- Impatti relativi agli input del ciclo di vita: in primo luogo, l'impoverimento di risorse abiotiche, come ad es. energia e materiali grezzi; domanda di spazio per lo smaltimento.

- Impatti relativi agli output e alle emissioni: effetti di sostanze tossiche nel materiale dragato potenzialmente contribuenti alla tossicità umana o ecotossicità. Emissioni di rilevanza regionale o globale, maggiormente dovute alla produzione di energia, trasporto e materiali grezzi (Arevalo et al., 2007).

L'analisi del ciclo di vita quindi applicata alle operazioni di dragaggio ed ai relativi processi di trattamento dei sedimenti rappresenta un ottimo approccio di valutazione di impatto ambientale. L'LCA aiuta ad ottenere una valutazione completa degli impatti ambientali determinati da tali processi in quanto permette di tener conto degli impatti nascosti, di norma non considerati nell'analisi degli impatti ambientali. Ad esempio, è possibile valutare i vantaggi ambientali legati al riutilizzo dei materiali dragati a sostituzione delle materie prime tradizionali o l'uso della componente sabbiosa, separata dal resto della matrice dragata, come materiale di costruzione o in sostituzione dell'argilla naturale in processi di fabbricazione di mattoni (Bortoni et al., 2004).

2. SCOPO DEL LAVORO

Questa tesi, condotta nell'ambito del progetto LIFE SEDREMED a cui partecipa il Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente dell'Università Politecnica delle Marche, si è posta l'obiettivo di valutare la sostenibilità ambientale di differenti strategie di gestione di sedimenti marini contaminati del SIN Bagnoli-Coroglio situato nel Golfo di Napoli.

Sono stati presi in considerazione differenti scenari scelti sulla base: i) dei risultati della caratterizzazione dei sedimenti effettuata nell'ambito del progetto ABBACO e della principale tipologia di contaminanti presenti (IPA), ii) dell'analisi dell'efficienza di diverse tecnologie di trattamento valutata sulla base di diversi casi studio presenti in letteratura, iii) sulla base di quanto definito da INVITALIA per la bonifica dei sedimenti marini basato sul loro dragaggio e le possibili destinazioni del materiale contaminato una volta dragato.

Inoltre, l'analisi LCA ha tenuto conto di trattamenti in situ di sedimenti contaminati attraverso la tecnologia Ekogrid integrata con la tecnologia Idrabel (basata sull'uso di microrganismi fissati su supporto minerale poroso contenente anche vitamine e nutrienti), le quali saranno applicate ad un'area pilota del SIN di Bagnoli-Coroglio nell'ambito del progetto LIFE SEDREMED.

In particolare, l'analisi LCA è stata applicata alle seguenti strategie di gestione del sedimento:

- conferimento in discarica

- conferimento in cassa di colmata
- biorimediazione ex situ (on site)
- trattamento elettrochimico ex situ (on site)
- soil washing ex situ (on site)
- trattamento in situ con tecnologia Ekogrid integrata alla tecnologia Idrabel

con lo scopo ultimo di valutare quale tra queste modalità di gestione risulti il più vantaggioso da applicare, sia in termini di consumi ed emissioni che di performance.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Area di studio

L'area di studio è ubicata nell'area marina all'interno del Sito di Bonifica Nazionale (SIN) Bagnoli-Coroglio a Napoli (Fig. 3.1). L'area a terra è stata interessata da importanti stabilimenti industriali ormai dismessi tra cui un'acciaiera (Italsider- ILVA), una azienda di lavorazione dell'amianto (Eternit), di produzione di cemento (Cementir) e di produzione di fertilizzanti (Federconsorzi). L'area a terra inclusa nel SIN ha un'estensione di 247,49 ettari, mentre l'area a mare ha un'estensione di 14,75 km² (Gazzetta Ufficiale n. 195 del 23/08/2014; Figura 3.1).

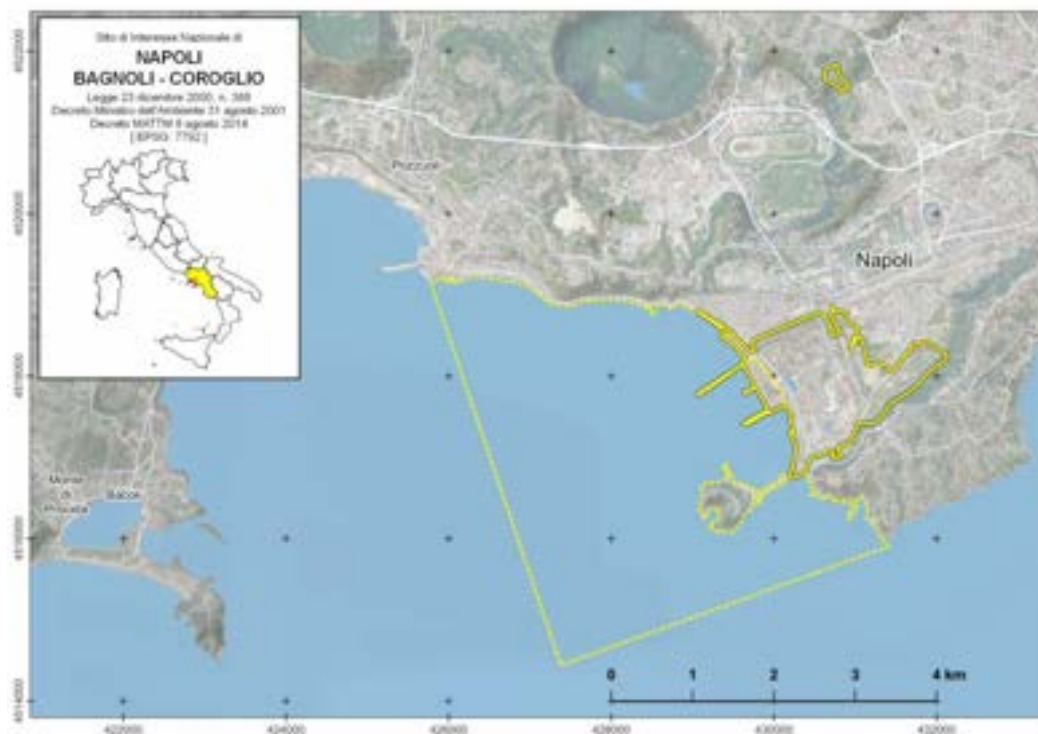


Fig. 3.1. Perimetrazione del SIN Bagnoli-Coroglio (tratta dal Ministero della transizione ecologica).

Sulla base di caratterizzazioni pregresse effettuate nell'area a mare del SIN Bagnoli-Coroglio è stata riscontrata una severa contaminazione da idrocarburi policiclici aromatici, in particolare nella zona dei pontili, con valori fino a 2-3 ordini di grandezza maggiori di quelli riportati nei sedimenti marini su scala globale (Arienzo et al., 2017). Anche i sedimenti adiacenti all'area dei pontili sono contaminati, ma con concentrazioni generalmente inferiori. Inoltre, accanto alla contaminazione da idrocarburi, i sedimenti marini presentano anche in alcuni casi elevate concentrazioni di metalli (i.e. Cd, Pb, Zn; Sharp & Nardi, 1987; Romano et al., 2004).

I primi interventi per il recupero dell'area a terra sono stati fatti nel 1994 con la delibera del CIPE attraverso il quale veniva Approvato il progetto per il recupero e la bonifica dei siti industriali di Bagnoli (finanziato dall'ILVA ed il progetto della città della scienza gestito dall'Idis). La delibera aveva come obiettivo l'eliminazione del rischio ambientale associato alle attività industriali e al recupero dell'area per lo sviluppo urbanistico della città in conformità col piano urbanistico del comune di Napoli. L'attuazione del piano è stata affidata alla società "Bagnoli Spa" nel 1996

Con il decreto 388 del 2000 le aree oggetto di bonifica vennero acquisite dal Comune di Napoli e nel 2002 le attività di recupero vennero assegnate dal

Comune alla società di trasformazione urbana Bagnolifutrua Spa..Nel 2013 Bagnolifutura Spa venne messa in liquidazione fino a quando nel 2014 ne venne dichiarato il fallimento.

Nel 2016 in attuazione del D.L. 12 settembre 2014, n. 133, convertito in legge n. 164 dell'11 novembre 2014, sono state emanate le disposizioni inerenti alla bonifica ambientale e alla rigenerazione urbana delle aree del SIN Bagnoli-Coroglio nominando come soggetto attuatore l'Agenzia nazionale per l'attrazione degli investimenti e lo sviluppo d'impresa (Invitalia).

A seguito dell'emanazione del DM 172/2016, l'area a mare del SIN Bagnoli-Coroglio è stata ulteriormente caratterizzata nell'ambito del progetto ABBACO (Sperimentazioni Pilota Finalizzata al "Restauro Ambientale e Balneabilità del SIN Bagnoli-Coroglio), coordinato dalla Stazione Zoologica Anton Dohrn di Napoli, tenendo conto anche dei parametri (chimici ed ecotossicologici) stabiliti dal DM 173/2017. Sulla base di tale piano di caratterizzazione è stato possibile rifinire la distribuzione dei livelli di contaminazione presenti nell'area rispetto ai piani di caratterizzazione precedente e di valutare i volumi di sedimento appartenenti a diverse classi di qualità (Figura 3.2), che in ultima analisi condiziona le scelte di gestione dei sedimenti contaminati stessi in caso di dragaggio.

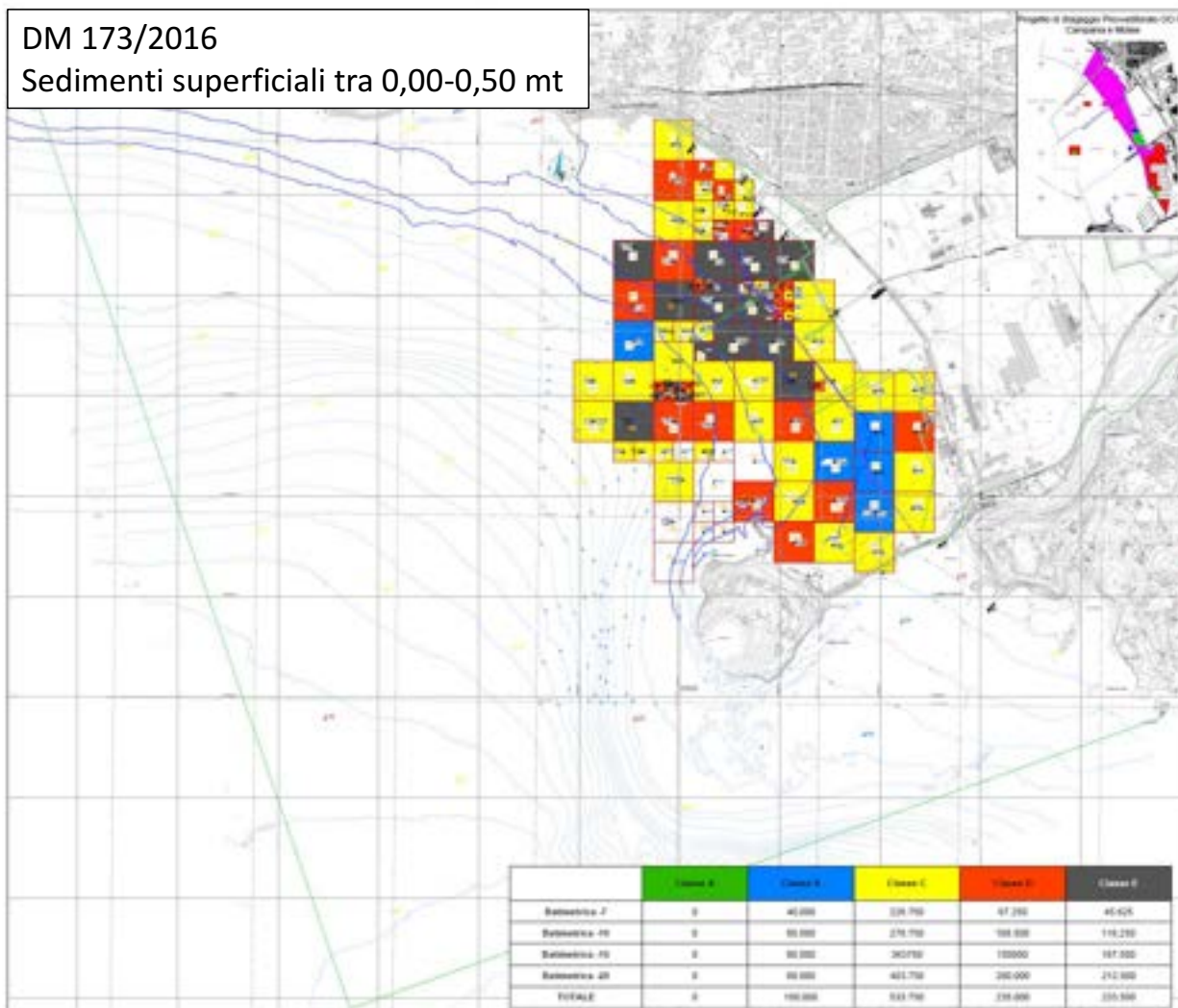


Fig. 3.2. Classi di qualità dei sedimenti nell'area a mare del SIN Bagnoli-Coroglio (cfr. Progetto ABBACO). Nella tabella inclusa nell'immagine sono riportati i volumi di sedimento dello strato 0-50 cm appartenenti alle diverse classi di qualità.

A tale riguardo sono previste per la parte a mare azioni di dragaggio dei sedimenti contaminati la cui destinazione finale è subordinata alla classe di qualità (i.e.

sedimenti di classe E da conferire in discarica e sedimenti di classe D da conferire in cassa di colmata; Figura 3.3).

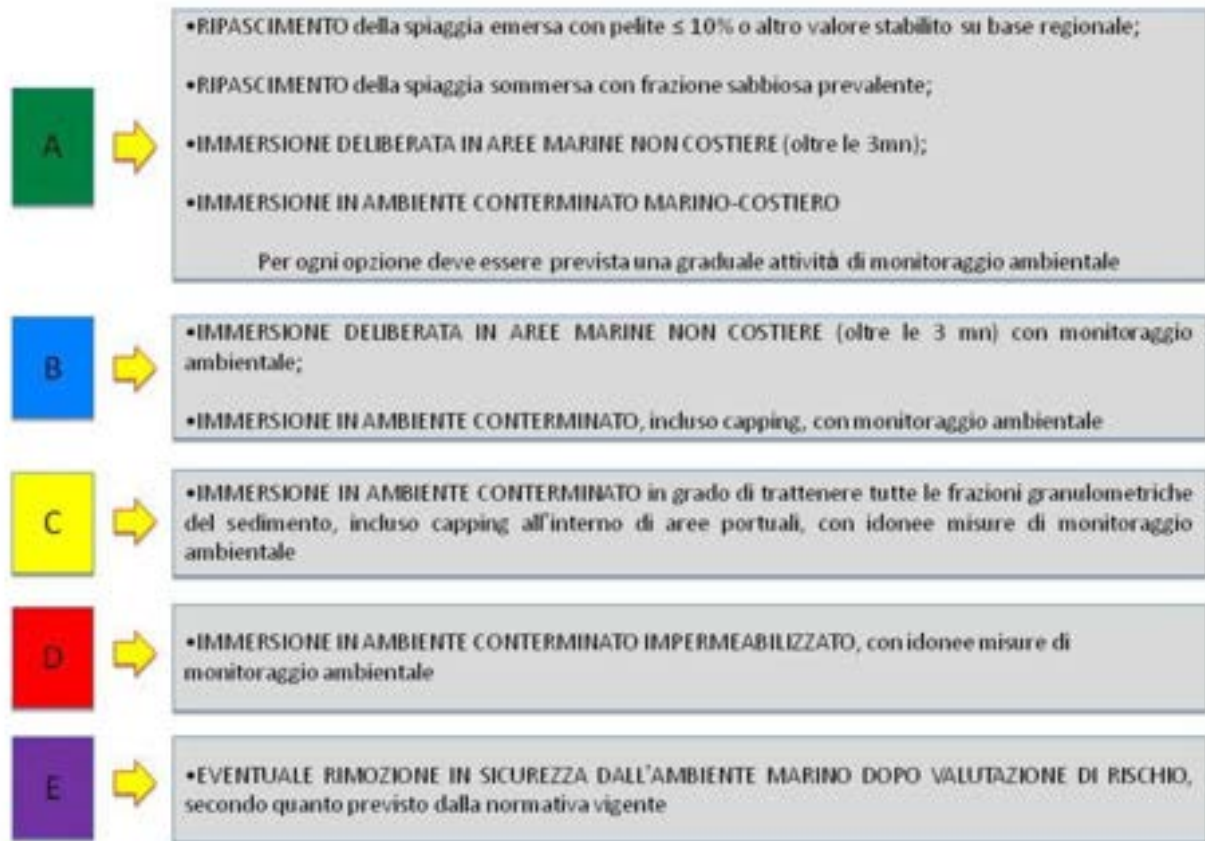


Fig. 3.3. Scenari di gestione di sedimenti di dragaggio in funzione della loro classe di qualità.

Oltre agli interventi di dragaggio, l'area a mare sarà soggetta per la prima volta a livello nazionale nell'ambito del progetto LIFE SEDREMED a cui partecipa l'Università Politecnica delle Marche a sperimentazioni pilota di trattamento *in situ* mediante applicazione della tecnologia Ekogrid combinata ad aggiunta di

prodotti commerciali della Idrabel Ltd a base di carbonato di calcio e zeolite contenenti microrganismi biofissati, nutrienti e vitamine (BIO-VASE), i quali saranno eseguiti in due aree con livelli di contaminazione (Tabella 3.1) e classi di qualità dei sedimenti diversi (Fig. 3.4). Tali interventi di trattamento dei sedimenti in situ hanno la finalità da un lato di definire la loro capacità di ridurre la contaminazione presente, riducendo pertanto gli impatti ecologici da essa determinati e dall'altro come pre-trattamenti a monte degli interventi di dragaggio in grado di poter declassare i sedimenti (e.g. da classe E a classe D) permettendo una diversa e più sostenibile destinazione finale.

Tabella 3.1. Livelli di contaminazione nei due siti selezionati per i trattamenti in situ previsti nell'ambito del progetto LIFE SEDREMED.

Sito	Strato (cm)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	V (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Σ PCB (µg/kg)	Idrocarburi C>12 (mg/kg)	Σ IPA (mg/kg)
43	0-50	117.6	11.55	34.1	111.02	2.230	21.42	1353.4	123	3132.5	131.5	1197	361
43	50-100	51.0	3.10	13.7	63.0	1.360	8.47	399	86.2	1260		635	134
43	100-150	60.5	1.32	11.4	56.5	1.000	7.32	230.7	88.6	702		1188	30
43	150-200	61.0	0.43	13.0	14.68	0.134	9.9	54.8	95	138		207	4
63	0-50	100.0	1.04	50.6	209.6	0.143	21.86	257	143.9	897	6.0	74	11

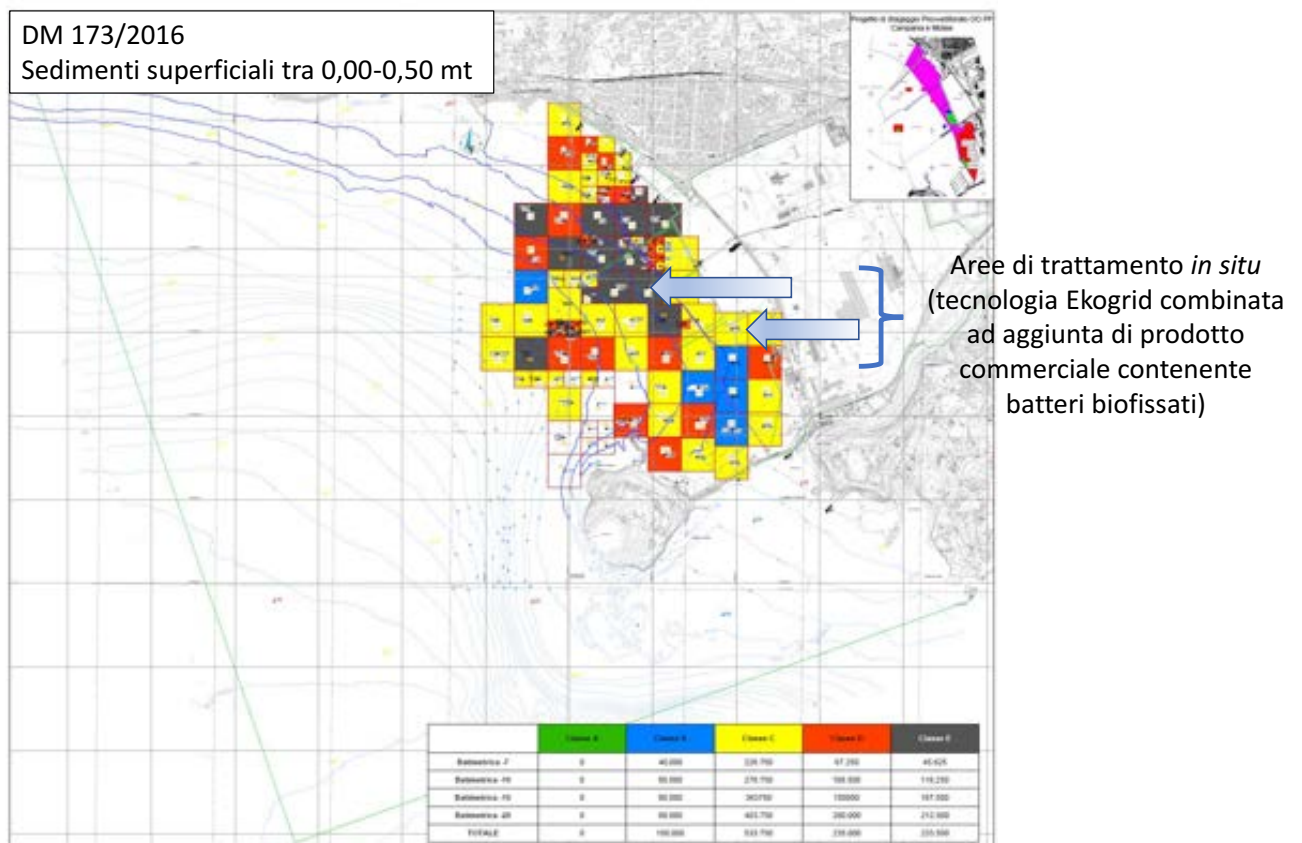


Fig. 3.4. Aree con classi di qualità di sedimento E e C sulle quali sarà applicata in situ la tecnologia Ekogrid combinata all'aggiunta del prodotto commerciale della Idrabel Ltd nell'ambito del progetto LIFE SEMEDRED.

3.2 Metodi per l'analisi di sostenibilità ambientale

Il *software* utilizzato per processare i dati ricavati è GABI (Ganzheitlichen Bilanzierung) sviluppato dal Chair of Building Physics (LBP) dell'Università di Stoccarda in collaborazione con la PE international GmbH. Tale *software* è stato creato per la realizzazione di studi LCA (Life Cycle Assessment), ma offre anche

supporto per l'analisi di altri aspetti di sostenibilità, quali valutazioni economiche e di carattere sociale grazie alle funzioni di Life Coasting (LCC) e di Life Cycle Working Time (LCWT). A tale scopo il software Gabi mette a disposizione diversi database, per lo studio di LCA in questione è stata utilizzata la banca dati del Professional Database della versione 9.5 di Gabi.

Il metodo di quantificazione degli impatti cui il database utilizzato fa riferimento è Environmental Footprint 3.0, sia per le fasi di classificazione e caratterizzazione che per quelle di normalizzazione e pesatura. Questo metodo si basa sulla raccomandazione 2013/179/UE della Commissione Europea che ha introdotto così le Product- and Organisation- Environmental Footprint (PEF ed OEF) per quantificare l'impatto nel ciclo di vita di prodotti ed organizzazioni, recependo le normative ISO così come il sistema ILCD già citati (C. Europea, 2013/179/UE 2013.). Inoltre, a seguito della normalizzazione, secondo tale metodologia, l'indicatore di prestazione ambientale finale fa riferimento all'impatto causato in un anno da un cittadino medio (E. C.-J. r. centre, 2012.).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 ANALISI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE

4.1 Scopo dell'analisi

Per la presente analisi di sostenibilità ambientale è stata scelta come unità funzionale una quantità di sedimento sottoposta a bonifica pari a 100.000 tonnellate (Fig. 4.1.1.1), poiché considerata rappresentativa della quantità di materiale a maggiore livello di contaminazione e di pericolosità (i.e. ricadente nella classe di qualità E). In particolare, tali sedimenti presentano livelli molto alti di contaminazione da diversi inquinanti, in particolare idrocarburi policiclici aromatici. Considerata la necessità di ridurre i livelli dei contaminanti presenti in tali sedimenti, sono stati identificati 5 possibili scenari, a partire dall'analisi della letteratura scientifica. La prima differenziazione riguarda i trattamenti *ex-situ*- o *in-situ*. Per i primi, più comuni, il sedimento viene prima di tutto dragato con un sistema posto a terra (in grado di convogliarlo fino al sito di trattamento previsto on site) tramite una draga con potenza motore pari a 287Kw, una capacità di carico di 250 metri cubi all'ora ed un consumo pari a 33 litri all'ora. Successivamente il sedimento viene inviato in discarica (scenario 1) o sottoposto a differenti tecniche di bonifica ex situ (scenari 2-4), le cui rese sono riportate in Tabella 4.1.1.1. Lo scenario 5 prevede un trattamento in situ dei sedimenti mediante la tecnologia Ekogrid combinata con la tecnologia Idrabel Ltd, al fine di ridurre la

contaminazione presente e declassare il materiale da classe di qualità E a classe di qualità D, il che permette dopo il suo dragaggio il conferimento in cassa di colmata rispetto al suo conferimento in discarica per rifiuti speciali pericolosi. In caso di livelli di contaminazione iniziale più bassi, si potrebbe ipotizzare di raggiungere concentrazioni di contaminanti tali da non dover dragare il sedimento. Entrando più nel dettaglio, lo scenario 1, dopo il dragaggio prevede il trasposto via terra mediante mezzi pesanti con capacità 27.4 t, ad una distanza di circa 9 km, fino alla discarica per rifiuti speciale più vicina “3T Ambiente”, dove viene conferito come rifiuto pericoloso. Lo scenario 2 consiste nell’utilizzo della tecnica di biostimolazione, basata sull’aggiunta di nutrienti inorganici per favorire la biodegradazione dei contaminanti organici e la potenziale biolisciviazione di metalli da parte della comunità microbica alloctona, mediante un bioreattore agitato, installato nei pressi del sito. Come mostrato nella tabella 1.1.1.1 sono stati valutati diverse opzioni di biotattamento ex situ, tra i quali il più indicato per concentrazioni di partenza, tassi di degradazione e tipologia di inquinanti è risultato quello descritto da Dell’Anno et alii (2020). Lo scenario 3 prevede l’utilizzo di un metodo elettrochimico tramite l’impiego di un anodo e un catodo ai fini di creare un campo elettrico con corrente indotta pari a 4000000 kWh per la degradazione degli inquinanti, utilizzando l’aggiunta di acido nitrico in concentrazione 0,1M per massimizzare l’efficienza del processo. Infine, lo

scenario 4 dopo, il dragaggio prevede che il sedimento venga lavato con aggiunta di biosurfattanti ramnolipidici (prodotti da batteri coltivati a 37°C) in quantità pari allo 0,2%, per favorire la solubilità dei contaminanti e agevolarne la loro rimozione dal sedimento stesso. Nel loro insieme, l'applicazione dei trattamenti previsti dovrebbe permettere una riduzione delle concentrazioni di inquinanti tali da evitare il loro conferimento in discarica per rifiuti speciali pericolosi e permettendo la loro gestione attraverso confinamento in cassa di colmata (D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152). Una volta declassato, il sedimento viene quindi trasportato mediante imbarcazione dal carico complessivo di 124 tonnellate dall'area di Bagnoli al porto di Napoli per essere conferito in cassa di colmata. Per gli scenari 2, 3 e 4 è previsto anche il trattamento dei reflui prodotti durante i processi di bonifica del sedimento.

Lo scenario 5 prevede l'applicazione in situ della tecnologia Ekogrid combinata con la tecnologia Idrabel Ltd basata sull'aggiunta di un prodotto commerciale in forma granulare, contenente microrganismi biofissati, nutrienti e vitamine (Figura 4.1.1.1.). Tale scenario rappresenta quello di maggiore interesse per il presente studio, in quanto lo scopo è appunto verificarne l'effettiva sostenibilità, rispetto alle più tradizionali tecniche, o gli eventuali punti critici da migliorare ai fini del perseguimento dei target di sostenibilità ambientale. Inoltre, la sua applicazione in situ ha il vantaggio, riducendo i livelli di contaminazione presenti nel

sedimento, di ridurre il rischio ecologico derivante dalla dispersione dei contaminanti a seguito della risospensione dei sedimenti quando sottoposti a dragaggio. La tecnologia Ekogrid prevede l'applicazione di un potenziale elettrico e dunque necessita di una valutazione del consumo di energia elettrica. La tecnologia Idrabel prevede l'iniezione negli stessi punti in cui saranno infissi gli elettrodi previsti dalla tecnologia Ekogrid di un composto commerciale in forma granulare sviluppato da tale azienda, costituito principalmente da carbonato di calcio ed in parte da zeolite, al quale vengono biofissati microrganismi opportunamente selezionati (non tossici o OGM) e contenente vitamine e nutrienti. Lo scopo dell'aggiunta di tale composto granulare nei sedimenti contaminati è quello da un lato di aumentare la biomassa dei microrganismi degradanti nel sito di iniezione e dall'altro potenziare la biostimolazione dei microrganismi autoctoni indotta dalla generazione di ossigeno mediante tecnologia Ekogrid, attraverso le vitamine e nutrienti contenute nel prodotto commerciale Idrabel.

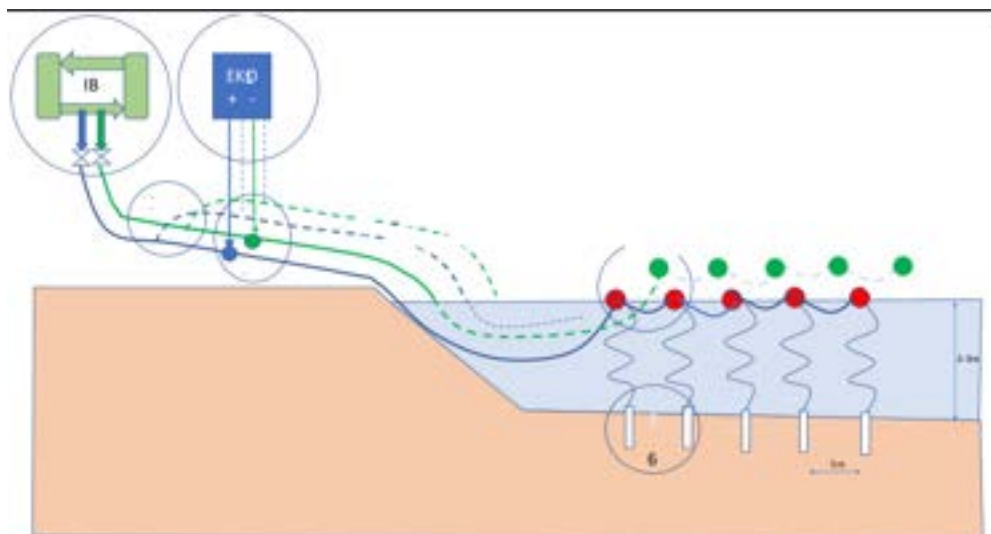


Fig. 4.1.1.1. Rappresentazione schematica dell'applicazione in situ della tecnologia Ekogrid integrata all'aggiunta del prodotto commerciale della Idrabel Ltd.

Assunzioni

Ai fini dell'analisi, sono state fatte le seguenti assunzioni:

- È stato assunto per gli scenari 1-4 che i sedimenti vengano dragati attraverso un sistema di dragaggio direttamente collegato a terra dal momento che i sedimenti a maggior contaminazione essendo localizzati in prossimità della linea di costa e a bassa profondità rendono molto complicato un dragaggio con mezzi navali. La draga ha una potenza motore pari a 247 Kw ed è in grado di gradare 2000 metricubi di sedimento al giorno (8 ore). Quando si effettua il dragaggio, il materiale dragato è

composto per un 80% da acqua e un 20% da materiale solido, la draga dovrà quindi dragare ca. 250.000 metri cubi di materiale per raggiungere la quantità di sedimento utile alle analisi.

- Per lo scenario 1 è stato considerato il sito di discarica per rifiuti speciali più vicino al SIN di Bagnoli-Coroglio (9 km).
- I trattamenti di bonifica ex situ previsti sono stati assunti essere effettuati nell'area a terra del SIN Bagnoli-Coroglio (i.e. on site), trascurando pertanto il trasporto. Prima dei trattamenti di bonifica ex situ il sedimento viene separato dalla fase liquida, che viene riversata nuovamente in mare, eccetto nello scenario 2 di bio-trattamento dove viene utilizzata all'interno del processo.
- Nello scenario 2 non è stata considerata nell'analisi LCA la crescita microbica, poiché considerata non rilevante rispetto agli elevati consumi di materia e di energia. In tale scenario, l'energia utilizzata è stata quadruplicata, ipotizzando un utilizzo di bioreattori di dimensioni molto più elevate rispetto a quelli dedotti su base bibliografica.
- Nello scenario 4 non sono stati tenuti in considerazione i biosurfattanti ramnolipidici come input all'interno del processo, in quanto l'impatto derivante da essi è stato ritenuto trascurabile, ma sono stati inseriti

all'interno dell'analisi in quanto necessari per stimare la quantità di refluo prodotta.

- È stata assunta un'efficienza del 30% nella rimozione degli IPA della tecnologia Ekogrid, sulla base delle sperimentazioni effettuate a Töölönlahti Bay, un golfo della Finlandia nell'ambito del progetto GRACE "Integrated oil spill response actions and environmental effects". L'efficienza di rimozione degli IPA mediante aggiunta del prodotto commerciale Idrabel (BIO-VASE) è stata dedotta attraverso specifiche sperimentazioni condotte sui sedimenti di Bagnoli campionati a luglio 2022 da parte dei ricercatori del DISVA coinvolti nel progetto LIFE SEDREMED. In particolare, è emerso che dopo ca. 2 mesi (68 giorni; Figura 4.1.1.2) si ha un'efficienza di degradazione degli IPA pari a ca. il 73%. Sulla base di ciò, è stata assunta, un'efficienza complessiva di abbattimento degli IPA data dall'integrazione della tecnologia Ekogrid e Idrabel operante per il trattamento in situ dei sedimenti marini di Bagnoli per 6 mesi del 60%.

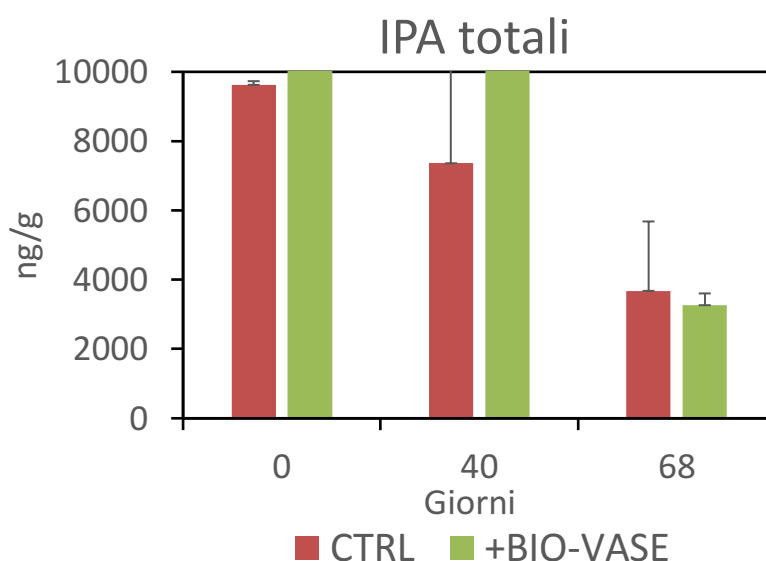


Fig. 4.1.1.2 Efficienza di rimozione degli IPA attraverso l'aggiunta del prodotto commerciale BIO-VASE della Idrabel Ltd ai sedimenti contaminati di Bagnoli.

- La quantità di biomassa microbica contenuta nel prodotto commerciale BIO-VASE non è stata considerata nell'analisi LCA in quanto ritenuta trascurabile.

Nella tabella sottostante (Tabella 4.1.1.1) è riportato lo stato dell'arte degli scenari scelti nell'analisi LCA.

Tipo di tecnica	Inquinante	Consumo	Resa di abbattimento	Condizioni test	Referenza
Scenario 1 Conferimento in discarica	IPA	Consumo 2,7 km al litro.		4.000 viaggi da 9 km a pieno carico con un camion di capacità 24.7 tonnellate.	Dell'Anno et al. (2020).

Scenario 2 Biorimediazione (240g di sedimento)	IPA 120.000 µg/kg	Energia utilizzata 25.000 Kw per 4 settimane	90%	Aggiunta di nutrienti 50 Mm di ammonio e 5 Mm di fosforo. 120 rpm per 4 settimane	Dell'Anno et al. (2020).
Scenario 3 Elettrochimico + acido nitrico aggiunto 0.1 mol/L (540 g di sedimento)	PAHS Quantità di contaminante 50 mg/kg		75-80%	Corrente 1 V/cm applicata per 7- 14 giorni.	Ammami et al. 2013.
Scenario 4 Soil washing + biosurfattanti (Rhamnolipidi conc. 0,2%) 50 mg in 500 ml acqua	TPH (9000mg/kg).	25.000 Kw per 24 ore	63%	50 rpm per 24 ore. Ad una T di 25°	Lai et al.. (2009).
Scenario 5 Ekogrid	IPA	Consumo elettrico 445 Kwh per 6 mesi	30%	800 wat costanti per 90m ³ di sedimento per 6 mesi	Grace Project (2018)
Conferimento in cassa di colmata	IPA			807 viaggi da 11 km a pieno carico con un'imbarcazione di capacità 124 tonnellate.	Dell'Anno et al., (2020).
Dragaggio	IPA	Carburante: Litri 33.000		Draga con potenza motore 287 Kw; durata dragaggio 1000h	Italdraghe-Dredging and pumping solution S.p.a.

In Figura 4.1.1.3 è mostrata la rappresentazione dei confini del sistema dell'analisi LCA condotta in questo studio.

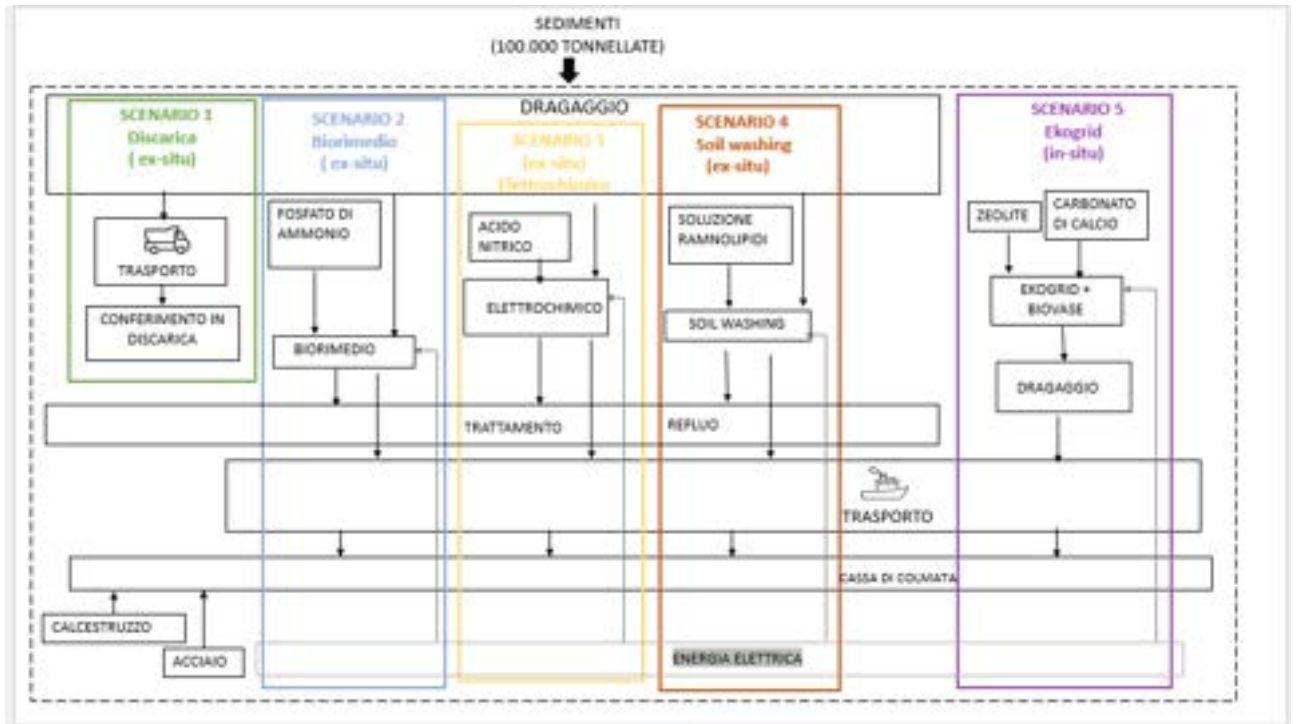


Fig.4.1.1.3 Rappresentazione confini del sistema dell'analisi LCA

4.1.2 Analisi dell'inventario

Per ciascuno scenario sono stati costruiti i bilanci di materia e di energia, considerando i flussi in ingresso e flussi in uscita nei differenti scenari, come riportato in tabella 4.1.2.1.

Tabella 4.1.2.1 Flussi in ingresso e flussi in uscita riferita a 100.000 tonnellate di sedimento.

FLUSSI IN INGRESSO	FLUSSI IN USCITA
Dragaggio (comune a tutti gli scenari)	
-Consumo carburante (gasolio): 33.000 Litri -Sedimento+acqua: 250.000 m ³	
Scenario 1	
-100.000 tonnellate di sedimento - Km complessivi 72874,5 con Camion a capacità 27,4 ton	
Scenario 2	
-100.000 tonnellate di sedimento - Energia utilizzata 67.200.000 kWh -Fosfato di ammonio 9.000 t	-100.000 tonnellate di sedimento da inviare alla cassa di colmata - Refluo da trattare: 200.000 m ³
Scenario 3	
-100.000 t - Acido nitrico 4.348 t - Consumo elettrico: 4.666.670 kWh	100.000 tonnellate di sedimento da inviare alla cassa di colmata - Refluo da trattare: 333.333,3335 m ³

Scenario 4	
-100.000 t - 3.000.000 Kwh	-100.000 tonnellate di sedimento da inviare alla cassa di colmata - Refluo da trattare: 100.000 m ³
Scenario 5	
-100.000 tonnellate di sedimento da inviare alla cassa di colmata -1.920.000 Kwh - 0,36 t Zeolite -1,4 t di carbonato di calcio	-100.000 tonnellate di sedimento da inviare alla cassa di colmata
Cassa di colmata (comune a tutti gli scenari)	
-100.000 tonnellate - Calcestruzzo 33.614 t - Acciaio 232 t - Consumi escavazione: 6600 L gasolio	100.000 tonnellate di sedimento
Trasporto Navale (comune a tutti gli scenari escluso 1)	
17.742 km Complessivi con imbarcazione a capacità 124 t	

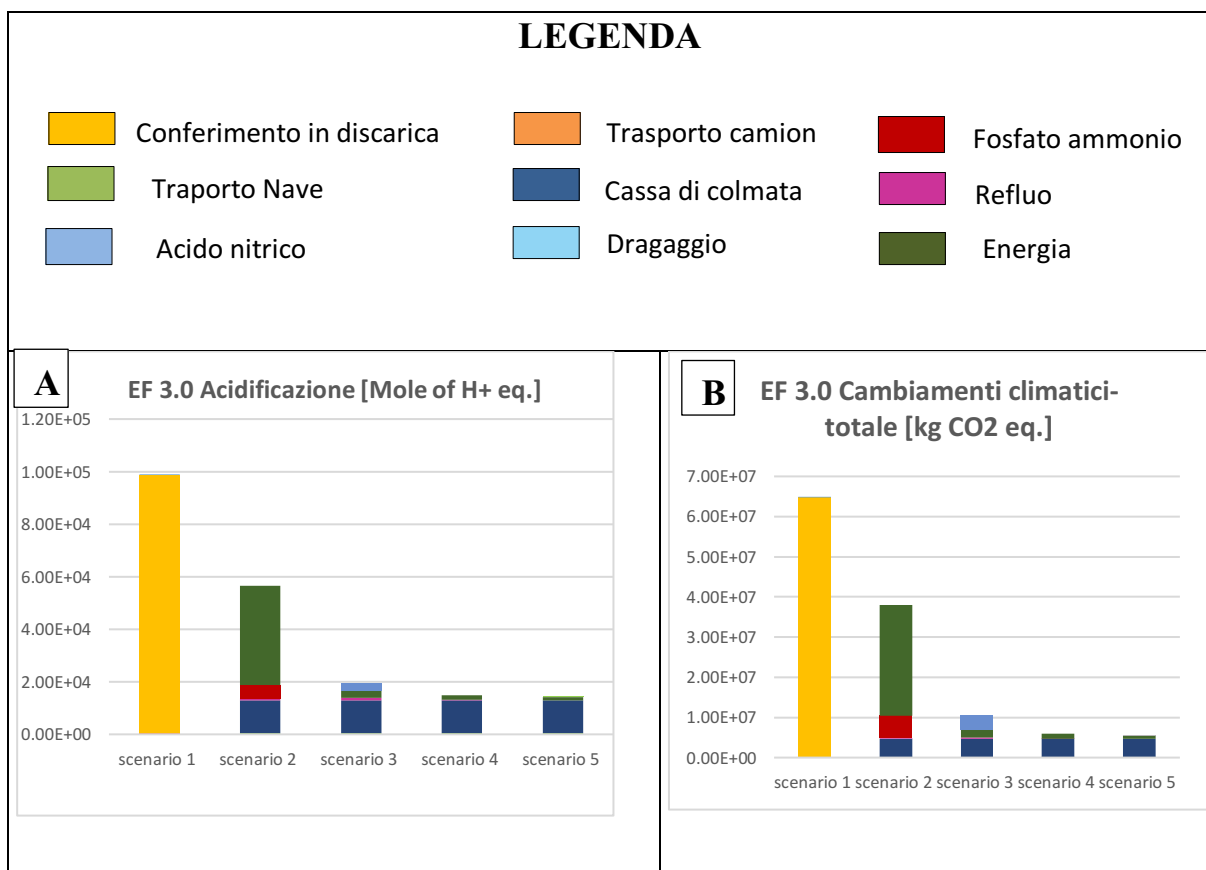
4.1.3 Classificazione e caratterizzazione

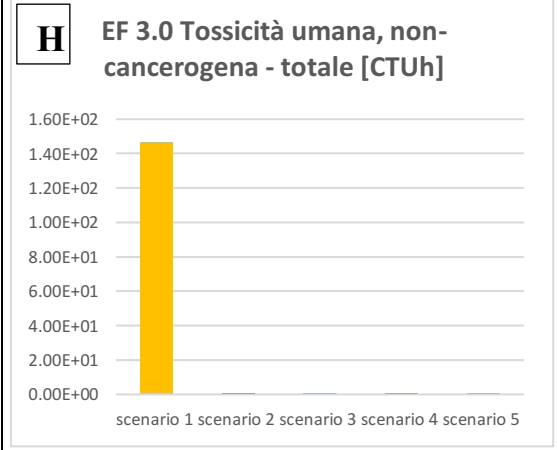
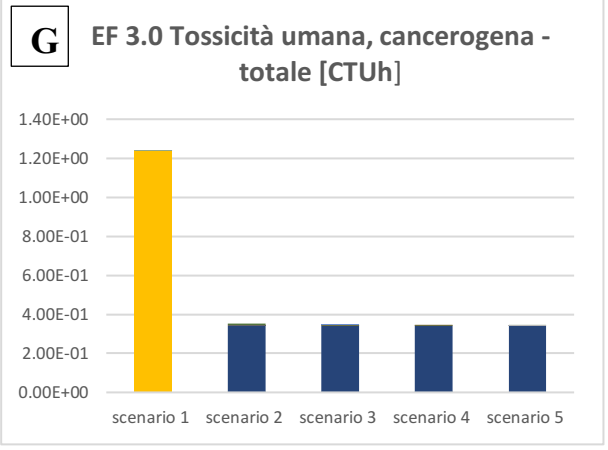
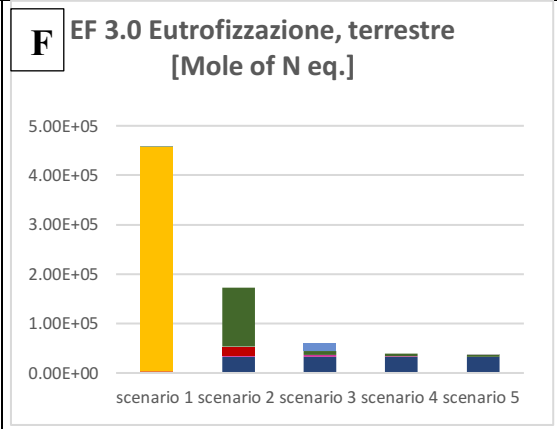
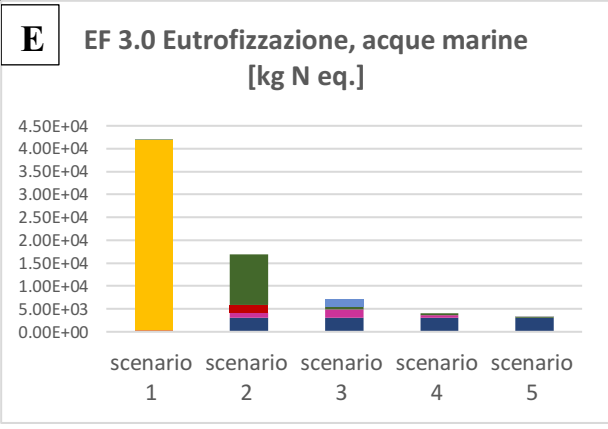
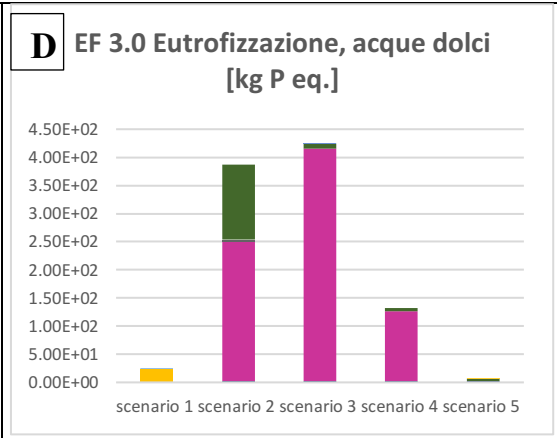
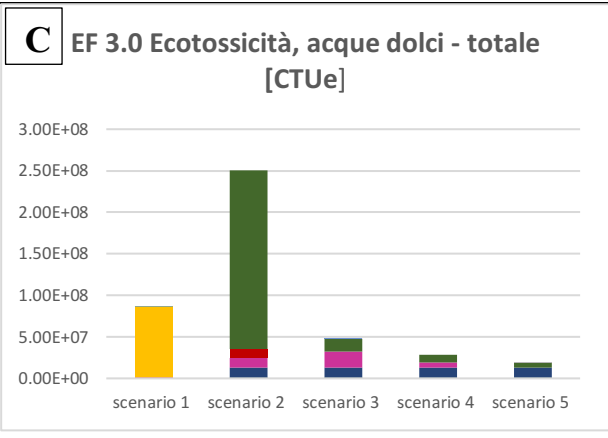
In questa sezione, sono riportati i risultati delle fasi di classificazione e caratterizzazione eseguite al fine di stimare l'impatto di ciascuno scenario, evidenziando i contributi delle singole fasi di ogni processo, nelle differenti categorie di impatto. Il fine ultimo dell'analisi è identificare l'opzione più sostenibile, gli eventuali vantaggi e le criticità su cui agire nell'ottica della sostenibilità.

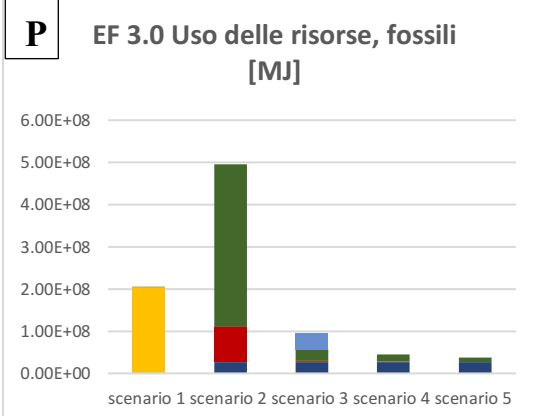
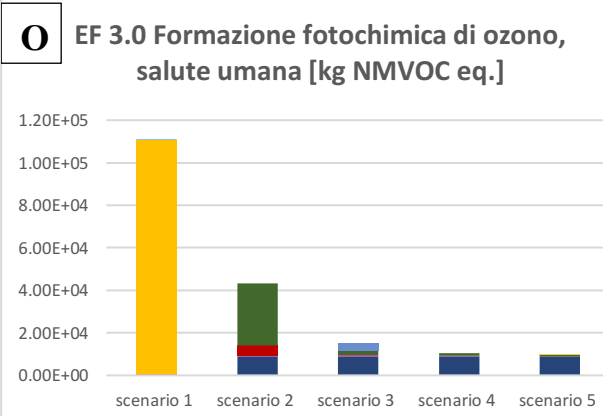
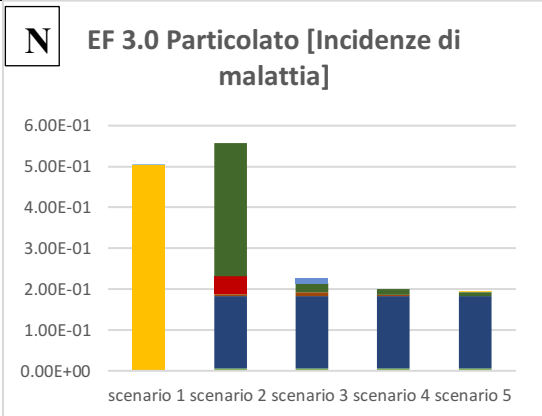
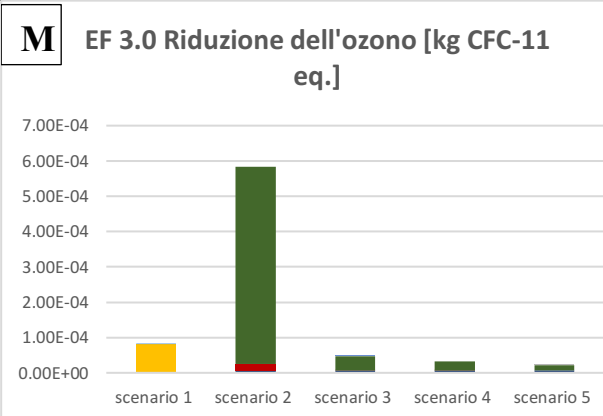
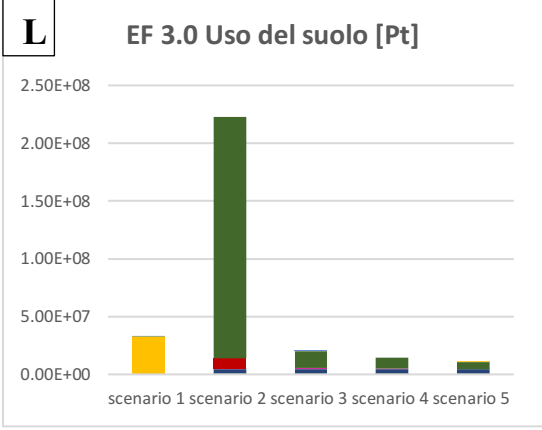
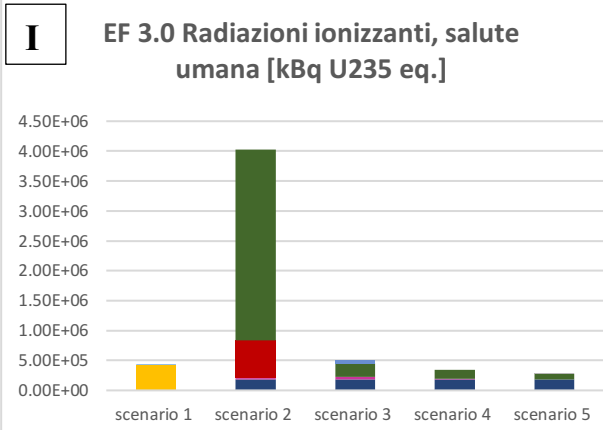
Dalla Figura 4.1.3.1 possiamo notare che per sette categorie su sedici, ovvero A (Acidificazione), B (Cambiamenti climatici), E (eutrofizzazione acque marine), F (Eutrofizzazione terrestre), G (Tossicità umana, cancerogena), H (Tossicità umana, non cancerogena), O (Formazione di ozono fotochimico), lo scenario 1 (Conferimento in discarica) risulta il peggiore a causa dell'impatto associato al conferimento dei sedimenti in discarica per rifiuti pericolosi. In questo scenario gli inquinanti presenti nel sedimento non vengono ridotti, ma il sedimento viene confinato in discarica, senza subire nessun tipo di trattamento. Tale effetto negativo è particolarmente visibile nella categoria tossicità umana, non cancerogena (H) e nella categoria relativa ai cambiamenti climatici (B), in quanto il rifiuto conferito in discarica produce emissioni dannose per la salute umana e climalteranti (metano, anidride carbonica ecc.). Dai risultati si evince che il contributo del trasporto fino al sito di discarica è trascurabile; tuttavia, va

specificato che è stato assunto lo scenario migliore in cui il rifiuto è conferito nel sito più vicino a Bagnoli (a 9 km di distanza). Il più alto carico ambientale della discarica è seguito da quello risultante dallo scenario 2 che prevede il trattamento di biorimediazione ex situ dei sedimenti. In questo caso l'impatto maggiore deriva dall'utilizzo di energia, in quanto è stato assunto di eseguire il trattamento in uno o più reattori *slurry*, costantemente agitati con volume complessivo di 450.000 m³, per un periodo di quattro settimane. Questa assunzione è stata fatta per scalare il processo di laboratorio descritto nella letteratura (Dell'Anno et al. 2020). Si potrebbe però ipotizzare di sostituire tale configurazione con dei cumuli periodicamente rivoltati. Questa tecnica permetterebbe di evitare l'agitazione costante, con una conseguente riduzione del consumo energetico stimata al 98,5%. Inoltre, permetterebbe di ridurre i volumi del materiale da trattare ed i costi derivanti da grandi attrezzature e dai consumi energetici ad essi legati, ed eviterebbe, la diluizione, abbattendo la produzione di refluo. Complessivamente, oltre al consumo energetico i processi che contribuiscono all'impatto dello scenario 2 (il biorimediazione) sono: la costruzione della cassa di colmata per il confinamento finale del materiale trattato (con un contributo medio tra tutte le categorie del 13%) e il consumo di fosfato di ammonio (in media 9%), aggiunto come nutriente per aumentare l'efficienza del processo attraverso la biostimolazione della componente microbica autoctona. Nelle sette categorie

mostrate in Fig.4.1.3.1, ovvero C (Ecotossicità acque superficiali), I (radiazioni ionizzanti, effetti sulla salute umana), L (uso del suolo), M (riduzione dell'ozono), N (Particolato atmosferico, incidenza sulle malattie), P (Uso delle risorse, fossili), Q (Uso delle risorse minerali e metalli), R (Uso dell'acqua), la problematica del consumo energetico rappresenta circa l'85% del carico ambientale totale stimato, rendendo il trattamento di biorimediazione ex situ (scenario 2) quello peggiore.







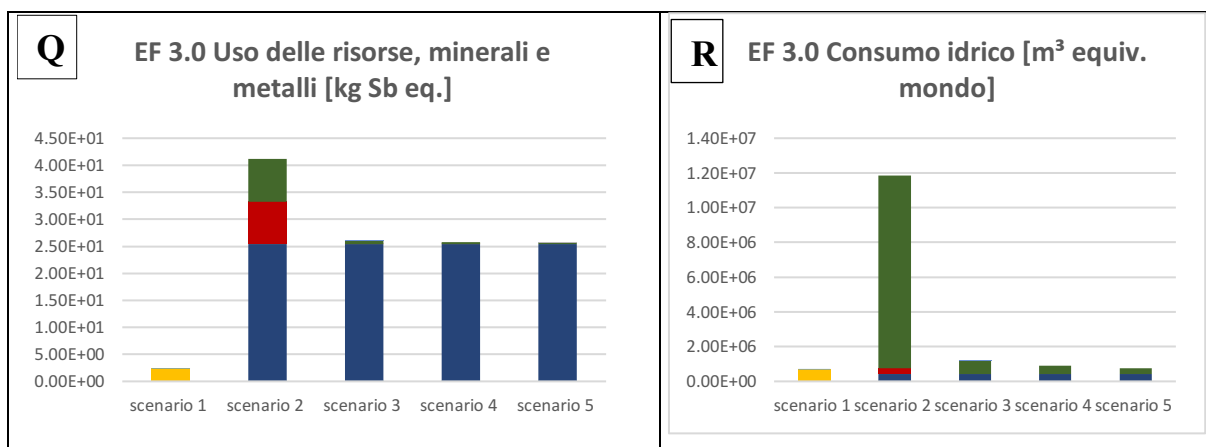


Fig.4.1.3.1 Grafici di caratterizzazione dei processi delle diverse strategie di gestione di sedimenti marini. Unità funzionale: 100.000 tonnellate.

Considerando l'elevato contributo dell'energia è bene specificare il mix energetico selezionato per l'analisi, direttamente dal *Database* di Gabi. Il mix energetico italiano infatti deriva per il 44,5% da gas naturale (Fig. 4.1.3.2), seguito da idroelettrico (17.5%).

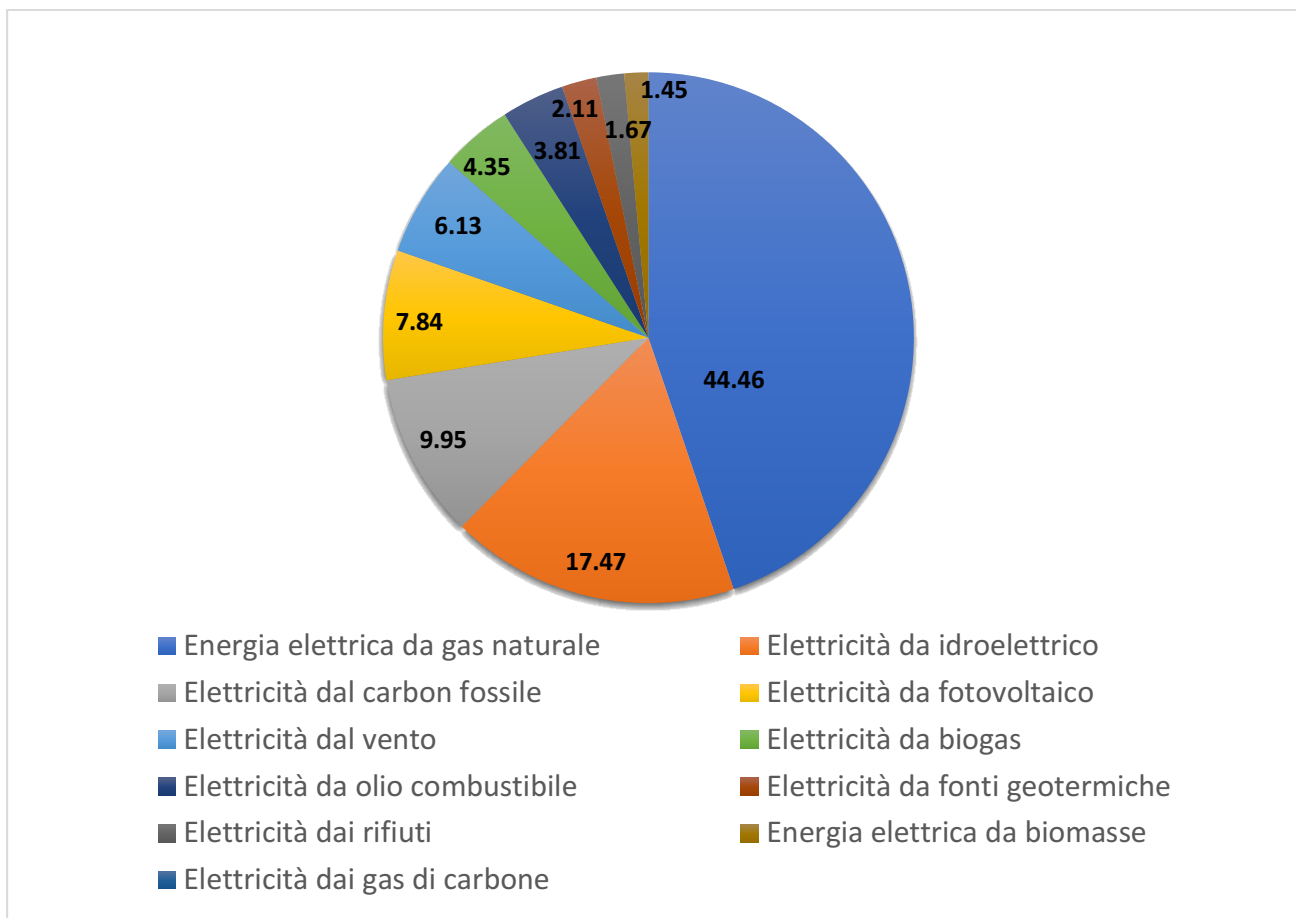


Fig.4.1.3.2. Rappresentazione grafica del mix energetico italiano selezionato dal *Database* di Gabi.

Questa composizione si riflette sulle categorie di impatto: uso del suolo (L), utilizzato appunto per l'estrazione e produzione di gas, uso delle risorse fossili (P), essendo il gas stesso una risorsa fossile, e radiazioni ionizzanti, il cui impatto deriva dal possibile rilascio di produzione di radionuclidi durante la sua estrazione (Frischknecht et. al 2000; Amato et al. 2019). Altre categorie dove l'elettricità risulta fortemente impattante sono: uso dell'acqua delle acque superficiali e la

riduzione dell'ozono, per il quale i combustibili fossili hanno particolare rilevanza a causa delle emissioni derivanti dal loro utilizzo.

Per quanto riguarda il biorimediazione (scenario 2), oltre al consumo energetico, gli impatti derivano anche dai processi di trattamento del refluo e dalla costruzione della cassa di colmata. Quest'ultimo aspetto è visibile principalmente nella categoria uso delle risorse minerali e metalli (Q, Fig. 4.1.3.1), in cui l'impatto è causato per il 99% dall'acciaio, per lo 0,4% da calcestruzzo e per il restante 0,6% dal gasolio consumato per l'escavazione.

Discorso a parte va fatto per la categoria Eutrofizzazione delle acque dolci, in cui il processo più impattante risulta essere il trattamento reflui, negli scenari 2, 3 e 4, ovvero biorimediazione, elettrochimico e *soil washing*. Tale risultato è spiegato dalla necessità di aggiungere acqua per consentire la miscelazione dei sedimenti nello scenario 2 (biorimediazione), dall'acqua con aggiunta di biosurfattanti nello scenario 4 (*soil washing*) e dall'aggiunta di acido nitrico nel trattamento elettrochimico (scenario 3), per favorire la dissoluzione dei contaminanti. Tali flussi di acqua causano la produzione di un refluo che necessita di trattamenti prima di essere scaricato.

Complessivamente è evidente che gli scenari 3, 4 e 5 risultano i più vantaggiosi, con un carico ambientale quasi completamente associato alla costruzione della cassa di colmata. La tecnologia Ekogrid combinata alla tecnologia Idrabel risulta

in assoluto la più vantaggiosa dal punto di vista ambientale, essendo in quasi tutte le categorie lo scenario con l'impatto inferiore. Lo svantaggio del trattamento elettrochimico (scenario 3), nella maggior parte delle categorie, deriva principalmente dall'utilizzo di acido nitrico, utilizzato per aumentare la dissoluzione dei contaminanti, e dal processo di trattamento dei reflui. Inoltre, si evince come lo scenario 4 (soil washing) e lo scenario 5 (Ekogrid) risultino in tutte le categorie i meno impattanti e di conseguenza i più vantaggiosi. Questo perché nel *soil washing* (scenario 4) il tempo di trattamento è di sole 24 ore quindi l'utilizzo energetico è limitato, e l'aggiunta di biosurfattanti è esigua risultando trascurabile; lo scenario 5 (Ekogrid + BIO-Vase), invece, utilizza quantità di energia notevolmente più ridotte rispetto agli altri scenari il che, nonostante i più lunghi tempi di trattamento (6 mesi), incide sull'impatto complessivo di questo scenario per non più del 2-4% in tutte le categorie. Inoltre, l'aggiunta di minerali (carbonato e zeolite in rapporto 4:1) utilizzati nella tecnologia BIO-VASE, come substrato per nutrienti e batteri, è risultata essere non significativa sul carico ambientale totale.

4.4 Normalizzazione e pesatura

In questa fase, tenendo conto di tutte le categorie di impatto, si calcola un indicatore di prestazione ambientale totale relativo a ciascun processo, definito impronta ecologica. Questo indicatore viene espresso come persone equivalenti, ovvero come il numero di persone- cittadini medi- che generano quello stesso impatto in un anno (Schmidt A and Frydendal J., 2003).

Normalizzazione e pesatura ci consentono quindi di poter mettere a confronto le varie categorie di impatto fornendo un dato globale e consentendo l'eliminazione delle eterogeneità emerse in classificazione e caratterizzazione. Le elaborazioni di seguito riportate si pongono il duplice obiettivo di identificare le categorie di impatto più colpite e i processi più critici all'interno di ciascuno scenario. Con il fine ultimo di valutare quale processo sia più vantaggioso dal punto di vista ambientale e di conseguenza più sostenibile.

La Figura 4.1.4.1 conferma come lo scenario più impattante risulti lo scenario 1, ovvero il conferimento in discarica, nel quale il valore totale di impatto è pari a 16000 persone equivalenti. La Figura 4.1.4.2 mostra come il 75% dell'impatto totale di questo scenario incida sulla categoria Tossicità umana, non cancerogena; mentre il 10% su Tossicità umana, cancerogena e cambiamento climatico, aspetti più critici nel caso del conferimento in discarica a causa delle emissioni che ne derivano.

La Figura 4.1.4.1 evidenzia, inoltre, un notevole vantaggio di tutti gli scenari che evitano il conferimento in discarica. Tra le alternative il biorimediazione ex situ risulta essere quello peggiore a causa del consumo energetico (con una impronta ecologica pari a 2500 persone equivalenti), se eseguito con configurazione bioreattore agitato, ma non nell'eventualità di un cambio di configurazione in cumuli periodicamente rivoltati, in quel caso il contributo sarebbe notevolmente ridotto (di oltre il 98,5%).

Osservando la Figura 4.1.4.2 si può anche notare che negli scenari 2, 3, 4 e 5, (biorimediazione, elettrochimico, soil washing e Ekogrid+BIO-VASE), le categorie impattate risultano le medesime: tossicità umana cancerogena, cambiamento climatico, uso di risorse fossili, uso di minerali e materie prime e uso dell'acqua, sebbene in proporzioni differenti nei diversi scenari.

Lo scenario 2 presenta un impatto maggiore nelle categorie cambiamento climatico ed uso di risorse fossili, in quanto ha consumi elettrici più elevati e gran parte dell'energia (46%) deriva da gas naturale.

Negli scenari 3, 4 e 5 la categoria tossicità umana cancerogena è la più rilevante e l'impatto maggiore deriva dal conferimento in cassa di colmata, con un contributo pari al 75% derivante dall'acciaio utilizzato per la costruzione, il 24% dal calcestruzzo e l'1% dal gasolio. È noto, infatti, che la produzione di acciaio causa effetti dannosi sulla salute umana, in quanto le emissioni derivanti dalla sua

produzione, provocano un elevato inquinamento dell'aria, causando in chi la respira patologie tumorali e altre malattie letali, come testimoniato dallo studio sull'impianto ILVA di Taranto (Comba et al. 2012).

Questi risultati, combinati con il basso contributo dell'energia consumata dalla tecnologia Ekogrid sull'impronta ecologica, fanno riflettere sui potenziali vantaggi di una tecnologia in-situ. Lo studio LCA, infatti mostra come un possibile aumento dei consumi energetici, nell'ipotesi di prolungare i tempi di trattamento per aumentare l'efficacia della tecnica (come dimostrato dall'attività sperimentale), non comporterebbe un significativo aumento degli impatti. D'altro canto, la notevole riduzione dei livelli di contaminazione mediante tale tecnologia, ipotizzabile in aree a minor livello di contaminazione, potrebbe evitare il confinamento del materiale in cassa di colmata, identificata come principale causa di impatto nello scenario 5.

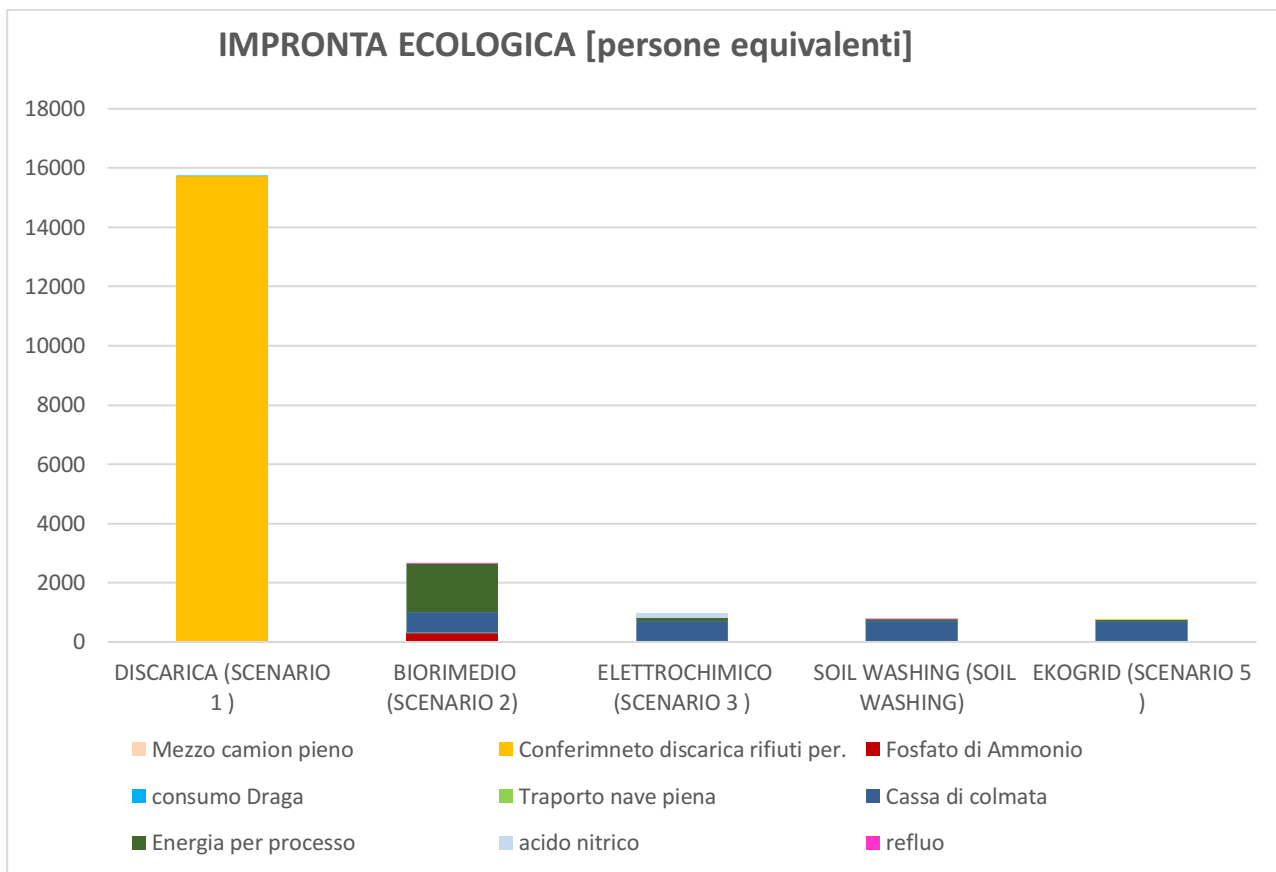


Fig. 4.1.4.1 Grafico di normalizzazione e pesatura, confronto tra gli scenari.

Unità funzionale: 100.000 T di sedimento.

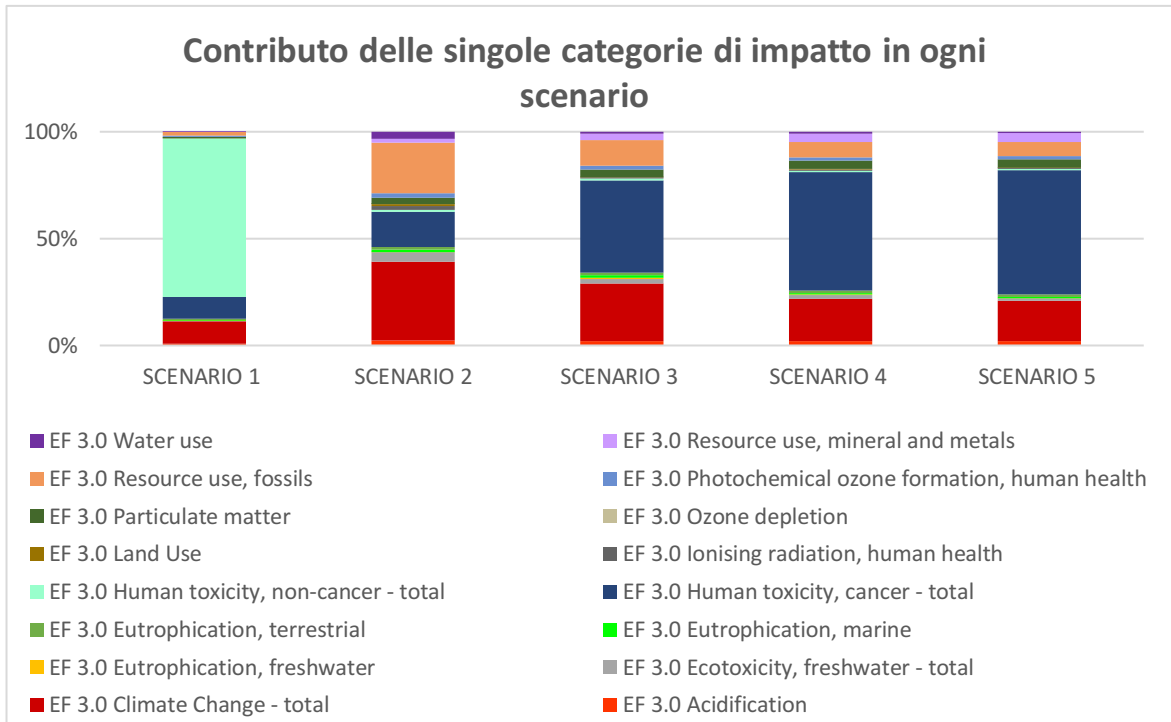


Fig. 4.1.4.2 Contributo delle differenti categorie di impatto sull'impronta ecologica dei 5 scenari.

5. CONCLUSIONE

Sulla base delle informazioni dedotte dalla letteratura e da applicazioni sperimentali, l'uso della tecnologia Ekogrid combinata con la tecnologia Idrabel basata sull'aggiunta del prodotto commerciale BIO-VASE potrebbe essere una soluzione sufficientemente efficiente per la decontaminazione in situ di sedimenti marini altamente contaminati, sebbene con tempi superiori e rese inferiori rispetto ai trattamenti ex situ. Tale tecnologia in situ, inoltre, appare la meno impattante in tutte le categorie di impatto in classificazione e caratterizzazione e anche in normalizzazione e pesatura, come evidenziato dall'analisi LCA. E' altresì importante evidenziare un altro aspetto che non è stato considerato nell'analisi LCA, ovvero che la riduzione dei livelli di contaminazione mediante l'applicazione in situ della tecnologia Ekogrid combinata con l'aggiunta del prodotto minerale naturale BIO-VASE può minimizzare gli impatti ambientali ed ecologici derivanti dalla mobilizzazione degli inquinanti in fase di dragaggio dei sedimenti, consentendo inoltre un miglioramento della classe di qualità dei sedimenti stessi che ne condiziona in ultima analisi la destinazione finale (i.e. discarica per rifiuti speciali vs cassa di colmata). Infine, l'applicazione in situ di tale tecnologia potrebbe rappresentare una soluzione alternativa al dragaggio per la bonifica di sedimenti marini con più ridotti livelli di contaminazione presenti

nell'area di Bagnoli, riducendo i costi economici e gli impatti ambientali,
nell'ottica complessiva di una riqualificazione sostenibile dell'area a mare del
SIN di Bagnoli-Coroglio

6. BIBLIOGRAFIA

- Abbas, S.Z., Rafatullah, M., Ismail, N., & Nastro, R.A. (2017). Better bioremediation of toxic metals and electricity harvesting through microbial sediment fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 41(14), 2345-2355.
- Acar, Y.B. & Alshawabkeh, N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27, 2638-2647.
- Adams K. et al., (2018). Microbial products and their use in bioremediation and to remove paraffin and other contaminants from oil and gas production and processing equipment. WO2018107162 (A1).
- Amato, A.; Becci, A.; Birloaga, I.; Michelis, I.D.; Ferella, F.; Innocenzi, V.; Ippolito, N.; Gomez, C.P.J.; Vegliò, F.; Beolchini, F. Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019, 106, 41–53. [CrossRef].
- Ambaye, T. G., Chebbi, A., Formicola, F., Rosatelli, A., Prasad, S., Gomez, F. H., & Vaccari, M. (2022). Ex-situ bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil using mixed stimulants: Response and dynamics of bacterial community and phytotoxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108814.

- Ambaye, T.G. et al. (2022). Insights into rhamnolipid amendment towards enhancing microbial electrochemical treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* 307, 136126.
- Ammami, M.T. et al. (2015). Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for improved electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. *Chemosphere* 125, 1–8.
- Ammami, M.T. et al. (2014). Simultaneous electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals from a sediment using mixed enhancing agents. *International Journal of Environmental Science and Technology* 11, 1801-1816.
- APAT-ICRAM,2006.
- Arevalo, E., et al. (2007). Application of Life Cycle Assessment principles to evaluate contaminated sediment treatment chains". *Sustainable Management of Sediment Resources*, 2, 160-184.
- Arienzo, M., Donadio, C., Mangoni, O., Bolinesi, F., Stanislao, C., Trifuoggi, M., & Ferrara, L. (2017). Characterization and distribution of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in the sediments of the Gulf of Pozzuoli (Campania, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 124, 480-487.

- Atlas, R. M., & Bartha, R. (1981). *Microbial ecology: fundamentals and applications*. Addison-Wesley series in the life sciences (USA).
- Avona, A., et al. (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.
- Bass et al. (2007). Marine microbial fuel cell: Using stainless steel electrodes as anode and cathode materials. *Electrochem Acta* 53, 468–473.
- Beolchini, F., et al. (2021). Bioremediation of sediments contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons: the technological innovation patented review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-24.
- Bortoni, G., et al. (2004). Treatment of sediments and dredged materials. *J Soil Sed* 4, 225-232.
- Brown, R.A., & Norris, R.D. (1994). The evolution of a technology: hydrogen peroxide in. *Hydrocarbon bioremediation*, 2, 148.
- Burger J., (1997). *Oil spills*. Rutgers University Press. pp 261.
- Ccommissione Europea, 2013/179/UE (2013). Raccomandazione relativa all'uso di metodologie comuni per misurare e comunicare le prestazioni ambientali nel corso del ciclo di vitadei prodotti e delle organizzazioni.

- Cerniglia C.E. (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*. 3, 351-368.
- Chen et al., (2017) Effect of different enrichment strategies on microbial community structure in oil-contaminated marine sediments in Dalian.China *Mar Pollut Bull* 117, 274–282.
- Clark R. (2001). *Marine Pollution: Fifth Edition*. Oxford University Press. pp 284.
- Colangelo et al., (2018) Life cycle assessment of recycled concretes: A case study in southern Italy. *Science of the Total Environment* 615, 1506-1517.
- Comba, P., Conti, S., Iavarone, I., Marsili, G., Musmeci, L., & Pirastu, R. (2012). *Ambiente e salute a Taranto: evidenze disponibili e indicazioni di sanità pubblica*. Roma: *Istituto Superiore di Sanità*.
- Cristobal-Garcia, J., Pant, R., Reale, F., et al. (2017). *Life cycle assessment for the impact assessment of policies* , Commissione europea, Centro comune di ricerca, Ufficio delle pubblicazioni.
- Davila, B. (1996). Emerging technology bulletin: innovative methods for bioslurry treatment. epa/540/f-96/505.
- De Feo & Ferrara, (2017). A procedure for evaluating the greener alternative between two on-site small-scale wastewater treatment systems". *Journal of Cleaner Production* 164, 124-136.

- Dell'Anno, A., Mei, ML, Ianni, C., & Danovaro, R. (2003). Impact of bioavailable heavy metals on bacterial activities in coastal marine sediments. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 19, 93-100.
- Dell'Anno, A., Beolchini, F., Corinaldesi, C., Amato, A., Becci, A., Rastelli, E., & Danovaro, R. (2020). Assessing the efficiency and eco-sustainability of bioremediation strategies for the reclamation of highly contaminated marine sediments. *Marine Environmental Research*, 162, 105101.
- Dell'Anno, A., Beolchini, F., Rocchetti, L., Luna, G. M., & Danovaro, R. (2012). High bacterial biodiversity increases degradation performance of hydrocarbons during bioremediation of contaminated harbor marine sediments. *Environmental pollution*, 167, 85-92.
- Dermont, G., et al. (2008). Soil Sweeping for Metal Removal: A Review of Physicochemical Technologies and Field Applications. *Hazardous Materials Magazine* 152, 1-31.
- Di Gennaro, P., Collina, E., Franzetti, A., Lasagni, M., Luridiana, A., Pitea, D., & Bestetti, G. (2005). Bioremediation of diethylhexyl phthalate contaminated soil: a feasibility study in slurry-and solid-phase reactors. *Environmental Science & Technology*, 39, 325-330.

- Diamond, ML, Page, CA, Campbell, M., McKenna, S., & Lall, R. (1999). Life cycle framework for evaluating site remediation options: method and generic survey. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 18, 788-800.
- E. C.-J. r. centre, Product Environmental Footprint (PEF) Guide (2012).
- Fernando et al., (2019) The use of bioelectrochemical systems in the environmental remediation of xenobiotics: a review. *J Chem Technol Biotechnol* 94, 2070–2080.
- Foshtomi M, Leliaert F, Derycke S, Willems A, Vincx M, et al. (2018). The effect of bio-irrigation by the polychaete *Lanice conchilega* on active denitrifiers: Distribution, diversity and composition of *nosZ* gene. *PLOS ONE* 13, e0192391.
- Frischknecht, R.; Braunschweig, A.; Hofstetter, P.; Suter, P. Human health damages due to ionizing radiation in life cycle impact assessment. *Environ. Impact Assess. Rev.* 2000, 20, 159–189.
- Füssel J, Lücker S, Yilmaz P, Nowka B, Van Kessel MA, Bourceau P, Hach PF, Littmann S, Berg J, Spieck E, Daims H, Kuypers MM, Lam P (2017). Adaptability as the key to success for the ubiquitous marine nitrite oxidizer *Nitrococcus*. *Sci Adv* 3, e1700.

- Gabellini, M., Ausili, A., Romano, E., Geraldini, S., Tornato, A., & Dastoli, S. (2011). Sedimenti contaminati in Italia: stato dell'arte, gestione e bonifica. Atti Convegno REMTECH, Ferrara, 221-226.
- Gauthier, M. J., Lafay, B., Christen, R., Fernandez, L., Acquaviva, M., Bonin, P., & Bertrand, J. C. (1992). *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* gen. nov., sp. nov., a new, extremely halotolerant, hydrocarbon-degrading marine bacterium. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 42, 568-576..
- García, J. C, et al. (2016). Assessing the Environmental Sustainability of Bioeconomy Products and Processes - Progress Report 2.
- Gomez-Gutierrez A., Garnacho E., Bayina Josep M., Albaiges J. (2007) Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants, *Environmental Pollution*, 148, 396-408.
- Grace Project, (2018). Deliverable 2.3 Report on enhanced oil remediation in oil polluted sediments using electrokinetic treatment. p. 1-12.
- using electrokinetic treatment Hejazi, R. F. (2002). Oily sludge degradation study under arid conditions using a combination of landfarm and bioreactor technologies (Doctoral dissertation, Memorial University of Newfoundland).

- Hamdan, H. Z., & Salam, D. A. (2020). Response of sediment microbial communities to crude oil contamination in marine sediment microbial fuel cells under ferric iron stimulation. *Environmental Pollution*, 263, 114658.
- Haque, N., & Kwon, S. H. (2017). Nutrient dynamics study of overlying water affected by peroxide-treated sediment. *Journal of Ecology and Environment*, 41, 1-11.
- Journal Officiel de la République française (JORF). 2014. Lois et décrets n°0173.
- Khan, FI, Husain, T. & Hejazi, R. (2004). An overview and analysis of site remediation technologies. *Environmental Management Journal*, 71, 95-122.
- Kalantary et al. (2014). Efficacy of biostimulation through nutrient content on bioremediation of phenanthrene contaminated soil. *J Environ Heal Sci Eng* 12:143.
- Kastner et al., (1994). Enumeration and characterisation of the soil microflora from hydrocarbon contaminated soil sites able to mineralise polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Applied Microbiology and Biotechnology* 41, 267-273.
- Khan, M.R., Mohiddin F.A., & Khan S.M. (2004). Biological control of Chickpea's Fusarium Wilt by seed treatment with the commercial

formulation of "Thricoderma harzianum" and/or "Pseudomonas fluorescens" 1000-1006.

- Kronenberg, M., Trably, E., Bernet, N., & Patureau, D. (2017). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Using microbial bioelectrochemical systems to overcome an impasse. *Environmental Pollution*, 231, 509-523.
- Lai, C. C., Huang, Y. C., Wei, Y. H., & Chang, J. S. (2009). Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 609-614.
- Lee, et al. (2018) Biosurfactant-assisted bioremediation of crude oil by indigenous bacteria isolated from Taean beach sediment. *Environ Pollut* 241, 254–264.
- Liu G, Chen D, Guan W, Liu Y (2018). Repair equipment of polluted soil earth. CN207308565 (U).
- Liang, Y., et al. (2020). Carbon nanomaterial-modified graphite felt as an anode enhanced the power production and polycyclic aromatic hydrocarbon removal in sediment microbial fuel cells. *Science of The Total Environment* 713, 136483.
- Logan et al. (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ Sci Technol* 40, 5181–5192.

- Mapelli, F., Scoma, A., Michoud, G., Aulenta, F., Boon, N., Borin, S., & Daffonchio, D. (2017). Biotechnologies for marine oil spill cleanup: indissoluble ties with microorganisms. *Trends in biotechnology*, 35, 860-870.
- Mercer, K., & Trevors, J. T. (2011). Remediation of oil spills in temperate and tropical coastal marine environments. *The Environmentalist*, 31, 338-347.
- Morais, S.A., & Delerue-Matos C. (2010). A Perspective on LCA Application in Site Remediation Services: Critical Review of Challenges". *Hazardous Materials Magazine* 175, 12-22.
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., & Sanromán, MA (2010). Decontamination of PAH-containing soils by electroremediation: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1-11.
- Perelo, L. W. (2010). In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 81-89.
- Pino-Herrera, DO, Pechaud, Y., Huguenot, D., Esposito, G., van Hullebusch, ED, & Oturan, MA (2017). Removal mechanisms in aerobic slurry bioreactors for the remediation of soils and sediments polluted by hydrophobic organic compounds: an overview. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 427-449.

- Qian, Z., Peng, T., Huang, T., & Hu, Z. (2022). Oxidization of benzo [a] pyrene by CYP102 in a novel PAHs-degrader *Pontibacillus* sp. HN14 with potential application in high salinity environment. *Journal of Environmental Management*, 321, 115922.
- Raddadi et al. (2017) *Marinobacter* sp. from marine sediments they produce highly stable surfactants to combat oil spills at sea. *Microbial cell* 16, 1–13
- Randhawa K.K., Rahman P.K., Siemann-herzberg M. (2014). Rhamnolipid biosurfactants — past, present, and future scenario of global market. *Front Microbiol* 5, 1–7.
- Rappe, MS, Connon, SA, Vergin, KL & Giovannoni, SJ (2002) Cultivation of the ubiquitous marine SAR11 clade of bacterioplankton. *Nature* 418, 630-633.
- Reddy, VA, Solanki, CH, Kumar, S., Reddy, KR & Du, YJ (2019). New clay-limestone cement with ternary mixture for the solidification/stabilization of soils contaminated by zinc. *Chemosphere*, 235, 308-315.
- Robertson, G.L. (2013). *Food Packaging - Principles and Practice*. third ed. Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton, FL, USA.

- Roeters, P.B. (1998). Large scale treatment of contaminated sediments in the Netherlands, the feasibility study. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 37, No. 6-7:291-298.
- Rojas et al. (2017). Electrochemically active microorganisms from an acid mine drainage site promote cathode oxidation in microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry* 118, 139–146.
- Romano, E., et al. (2004). Contamination by marine sediments of an industrial site in the port of Bagnoli, Gulf of Naples, southern Italy". *Marine Pollution Bulletin* 49, 487-495.
- Ruhland A., Striegel G., & Kreisel G. (2000). Functional Equivalence of Industrial Metal Cleaning Processes Comparison of Metal Cleaning Processes within LCA. *International Journal of Life Cycle Assessment* 5, 127-133.
- Ryan RP, Monchy S, Cardinale M, Taghavi S, Crossman L, Avison MB, Berg G, Van der Lelie D, Dow JM (2009). The versatility and adaptation of bacteria from the genus *Stenotrophomonas*. *Nat Rev Microbiol* 7, 514–525.
- Salt D.E., Blaylock M., Kumar P.B.A., et al. (1995). Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic elements from the environment using plants. *BioTechnology*, 13, 468-474.

- Santoro et al. (2017). Microbial fuel cells: from fundamentals to applications. *A Rev J Power Sources* 356, 225–244.
- Sharp, W. E., & Nardi G. (1987). A study of the heavy-metal pollution in the bottom sediments at Porto Di Bagnoli (Naples), Italy." *Journal of Geochemical Exploration* 29, 31-48.
- Sparrevik, M., Saloranta, T., Cornelissen, G., Eek, E., Fet, A. M., Breedveld, G. D., & Linkov, I. (2011). Use of life cycle assessments to evaluate the environmental footprint of contaminated sediment remediation. 4235-4241.
- Schmidt A. e Frydendal J., Methods for calculating the environmental benefits of "green"products, C. Erdmenger, A cura di, 2003.
- Smith, E., Thavamani, P., Ramadass, K., Naidu, R., Srivastava, P. & Megharaj, M. (2015). Remediation trials of soils contaminated by hydrocarbons in arid environments: evaluation of bioslurry and biopiling techniques. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 101, 56-65.
- Suter, G. W.; Efrogmson, R. A.; Sample, B. E.; Jones, D. S. (2000). *Ecological Risk Assessment for Contaminated Sites*, First edition. CRC Press, Boca Raton.
- Swannell, R. P., Lee, K., & McDonagh, M. (1996). Field evaluations of marine oil spill bioremediation. *Microbiological reviews*, 60, 342-365.

- Tabak et al., (2005). Developments in bioremediation of metal and radionuclide polluted soils and sediments – 1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and affecting metal toxicity and transport.
- Trannum H. C., Olsgard F., Skei J. M., Indrehus J., Øverås S., Eriksen J. (2004). Effects of copper, cadmium and contaminated harbour sediments on recolonisation of soft-bottom communities. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 310, 87-114.
- Tyagi et al. (2011). Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes. *Biodegradation* 22, 231–241.
- Van Hamme, J. D., Singh, A., & Ward, O. P. (2003). Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 67, 503-549.
- Vestola, E.A. (2009). LCA nella bonifica dei sedimenti contaminati. *VTT Technical Research Centre of Finland, Finlandia. Simposio VTT*, Vol. 262, pp. 87-94.
- Vidali, M. (2001). Bioremediation. An overview. *Pure and Applied Chemistry*, 73, 1163-1172.

- Wang, Y., Lau, P. C., & Button, D. K. (1996). A marine oligobacterium harboring genes known to be part of aromatic hydrocarbon degradation pathways of soil pseudomonads. *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 2169-2173.
- Wang L., Daniel C.W. Tsang, Chi-Sun Poon (2015). Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification. *Chemosphere*. 122, 257-264.
- Wang et al. (2014) Electricity generation from microbial sediment fuel cells with algae-assisted cathodes. *Int J Hydrogen energy* 39, 13224–13230.
- Zhang, C., Zhu, MY, Zeng, GM, Yu, ZG, Cui, F., Yang, ZZ, Shen, LQ (2016). Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediments. *Environmental sciences and pollution research*, 23, 4370-4386.