

Università degli Studi di Napoli Federico II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

(Classe delle Lauree Magistrali n. LM/35)

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

SOMMARIO della Tesi di Laurea dal titolo

*APPLICAZIONE DI TECNICHE DI FITORIMEDIO PER LA
STABILIZZAZIONE/ESTRAZIONE DI Cd, Pb, Zn DAI SUOLI DELL'EX AREA
MINERARIA "LES MINES D'OSOR", IN SPAGNA*

Relatore:

Ch.mo Prof. Francesco PIROZZI

Candidato

Antonella CRISTINA

Mat: M67000158

Correlatore:

Ch.mo Prof. Giovanni PARDINI

(Università di Girona)

A.A. 2014/2015

Sommario

Il presente studio è stato condotto in Spagna nella regione della Catalogna, dove dal 1900 al 1980, l'attività estrattiva dei minerali Fluorite (CaF_2), Blenda (ZnS) e Galena (PbS), accompagnata all'assenza di misure adeguate di protezione ambientale, ha generato una contaminazione diffusa dei comparti ambientali nell'intorno delle miniere "Les Mines D'Osor" tra i paesi di Osor e Anglès. La contaminazione riguarda suoli, acque e vegetazione da parte di metalli pesanti Cadmio, Piombo e Zinco. Fino al 1940, i residui derivanti dalle operazioni di trattamento dei minerali erano eliminati tal quali, per sversamento nel fiume Osor. Questa forma di smaltimento ha generato un accumulo di residui minerari all'interno dei suoli agricoli a valle della miniera, dove i metalli giungevano "at random" in funzione dei periodi di piena del fiume. La situazione attuale, dopo 34 anni dalla chiusura della miniera è, in definitiva, rimasta inalterata. Tutt'ora, infatti, sia in corrispondenza delle aree che accoglievano l'antico impianto di trattamento dei minerali e il residuo, sia in prossimità dei campi agricoli annessi al paese di Anglès, vi è una concentrazione di metalli pesanti che raggiunge livelli nettamente superiori rispetto a quelli stabiliti dalla normativa, relativamente alle diverse "destinazioni d'uso" cui sono destinati i suoli.

Al fine di stabilire il livello di qualità ambientale, il rischio per la salute umana ed individuare opportune misure di salvaguardia, la caratterizzazione e il monitoraggio ambientali sono necessari. Allo stesso modo, di rilevante importanza è la conoscenza della mobilità dei metalli, che, in definitiva, influenza il loro trasporto attraverso il suolo, l'acqua e il biota, determinandone così il passaggio alla catena trofica.

Oggi, numerose tecniche sono disponibili per la immobilizzazione dei metalli pesanti nei suoli. Tuttavia i costi legati ai processi chimico/fisici più efficaci sono estremamente elevati. L'alternativa economica, che prende sempre più piede in questo senso, è basata sull'applicazione di tecniche di fitorimediazione, ovvero l'utilizzo delle piante con lo scopo di estrarre/immobilizzare i metalli nel suolo. Uno degli svantaggi principali di queste tecniche sono i tempi decisamente lunghi per ottenere i risultati desiderati. L'altra difficoltà importante è legata al fatto che, con l'assorbimento dei metalli in concentrazioni superiori a quelle tossiche per la pianta stessa, inevitabilmente questa muore.

Pertanto, il presente lavoro di tesi, basato sull'applicazione di tecniche di fitorimediazione, si pone come obiettivi sia la determinazione del livello di contaminazione di suoli, acque e vegetazione delle aree indagate da parte di Metalli Pesanti Cd, Pb e Zn; sia la valutazione della capacità di

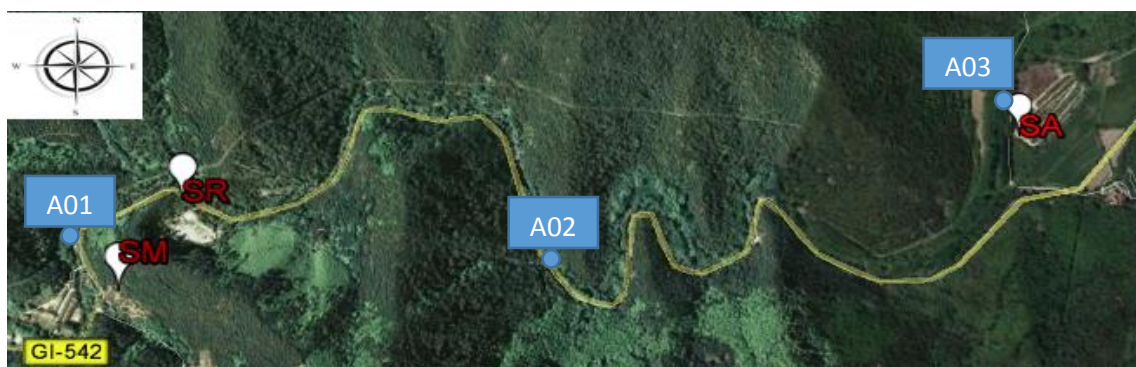


Figura 1



Figura 2



Figura 3

Inoltre i suoli sono stati oggetto di ulteriori due prove:

- Estrazioni sequenziali, miranti alla valutazione della frazione potenzialmente mobile del metallo;
- Prove di lisciviazione in colonna, sia sui suoli tal quali sia sui suoli additivati con il 20% di PS per valutarne gli effetti sulla mobilità di Cd, Pb e Zn.

Per quanto riguarda le estrazioni sequenziali, mirate ad estrarre le frazioni via via più complessate dei metalli, queste vengono eseguite attraverso l'applicazione di tre diversi estraenti:

- Acqua distillata;
- Nitrato di Potassio KNO_3 1M;
- EDTA ($[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ al 1%.

Le prove in colonna eseguite in continuo, prevedono l'utilizzo di H_2O distillata ($\text{pH}=6$) e di soluzioni a $\text{pH}=4$ ottenute aggiungendo all' acqua distillata HNO_3 e H_2SO_4 .

Dalle aree del residuo (SR) e della miniera (SM), sono state prelevate numerose specie autoctone, indicate nella Tabella 1 dove si riportano anche i codici identificativi e i suoli di appartenenza. La vegetazione è stata caratterizzata per i Metalli in radice e foglia.

Nome	Codice Campione	Suolo di provenienza
Origanum vulgare	OR	SM4
Calicotome Spinosa	CAS	SM4
Saponaria ocymoides	SO	SM4
Phyllirea Latifolia	PL	SM4
Sedum Sediforme	SS	SM4
Asparagus Acutifolius	AA	SM4
Cistus Salvifolius	CS	SM4
Populus Tremula	PT	SM4
Medicago Sativa	MS	SM4
Dactylis Glomerata	DG	SM4
Lolium Perenne	LP	SR
Buddleja davidii	BD	SM4
Rhamnus alaternus	R	SM4
Holcus lanatus	H	SM1; SM2; SM3; SM4
Helichrysum	EL	SM3
Scirpoides holoschoenus	SC	SM3
Euphorbia cyparissias	EU	SM4
Populus nigra	PN	SR
Hedera helix	ED	SM1

Tabella 1

Dal suolo SA, invece, il grano è stato caratterizzato e monitorato, attraverso periodici campionamenti, fino alla determinazione delle concentrazioni dei Metalli in cariosside al momento del raccolto.

Prove biologiche

La prova con girasoli prende avvio con un test di germinazione dei semi di girasole e con un'analisi dei semi stessi, rappresentativa del “punto zero” della contaminazione dei Metalli Pesanti, essendo questi incontaminati. In laboratorio, sono state realizzate colture di girasoli in vasi contenenti il suolo tal quale e vasi contenenti il suolo trattato con l’aggiunta del 20% di PS. Per la prova biologica in-situ, in ciascuna area indagata sono state installate due parcelle di circa 50 cm x 50 cm: una parcella contenente il suolo tal quale e l’altra contenente il suolo additivato col 20% di PS. Il Paper Sludge utilizzato nella prova in-situ è privo di ogni trattamento, diversamente da quanto fatto per la prova di laboratorio, dove il PS ha subito preventivamente un processo di macinazione ed essiccazione. A seguire, le figure 4 e 5 mostrano, in esempio, la preparazione delle parcelle in-situ nell’area SM1.



Figura 4



Figura 5

Risultati

Caratterizzazione e Monitoraggio

Per quanto riguarda la caratterizzazione e il monitoraggio delle acque, il pH, a meno di un valore relativo al Campione A02, risulta sempre superiore a 7, indice di mancato fenomeno di acidificazione nonostante la contaminazione tanto elevata da parte dei metalli negli ambienti circostanti. La salinizzazione delle acque, invece, risulta bassa per tutti i campioni. Relativamente ai Metalli, il Cd mostra concentrazioni crescenti man mano che si procede da monte (col campione A01 a ridosso della miniera SM) verso valle (col campione A03 in corrispondenza del canale di irrigazione del suolo agricolo SA) come mostrato in Figura 6.

Dal confronto con la normativa Italiana e Spagnola, inoltre, tutti i punti di campionamento portano ad uno stato di qualità delle acque “scadente”. In particolare, il Cd in A03 supera i limiti imposti dalla normativa italiana anche per il riutilizzo delle acque in agricoltura, mentre lo Zn, in A01, supera i limiti imposti dalle normative italiane per le acque destinate alla potabilizzazione.

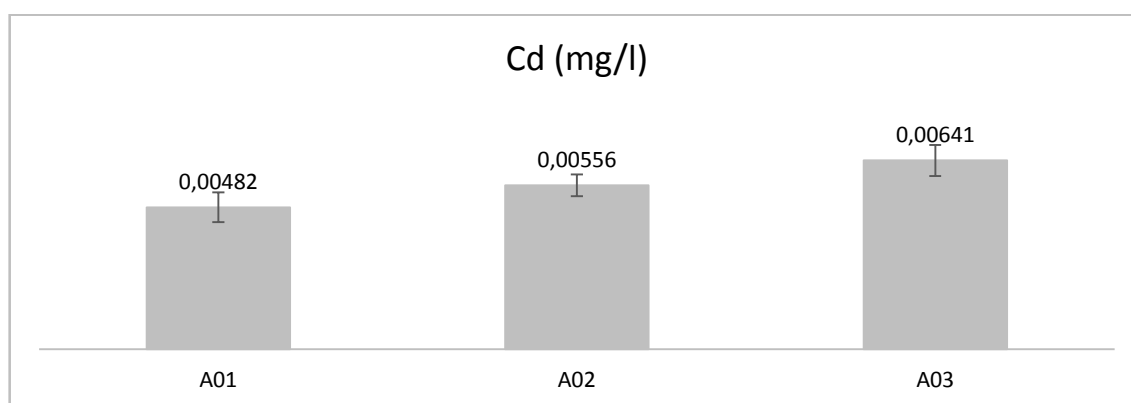


Figura 6

Le Tabelle 2 e 3 mostrano i risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei suoli.

Codice Campione	SG (%)	SF (%)	L (%)	A (%)	pH	EC (dS/m)	% Cox	%OM	ρ (g/cm³)	Glomalina (ggglom/gss)
SM1	45,64	31,80	9,89	12,67	7,39	0,07	1,05	1,82	2,61	1,30
SM2	50,94	32,26	7,07	9,73	7,22	0,11	1,12	1,92	2,93	1,23
SM3	52,54	31,20	6,95	9,31	6,95	0,28	0,98	1,69	2,61	0,08
SM4	46,36	30,28	10,55	12,82	7,45	0,15	1,57	2,71	2,45	2,64
SR	4,24	18,45	47,21	30,10	7,52	0,53	0,32	0,55	2,54	0,00
SA	42,59	33,57	11,99	11,85	7,27	0,08	1,07	1,85	2,47	0,79

Tabella 2

Codice campione	Cd (mg/kgss)	Pb (mg/kgss)	Zn (mg/kgss)
SM1	30,29	5514,27	11453,32
SM2	27,04	8243,78	10342,78
SM3	40,77	27040,11	22607,02
SM4	23,79	4481,37	10076,99
SR	13,41	3418,27	3362,47
SA	5,06	931,43	2039,75

Tabella 3

Tutti i suoli indagati sono costituiti essenzialmente da Sabbia Grossa(SG) e Sabbia Fine (SF) ad eccezione del suolo SR che presenta una somma di Argilla (A) e Limo (L) in percentuale pari a circa 70%. Sono suoli a pH neutro e bassa Conducibilità Elettrica (EC). Anche la Materia Organica (OM) è bassa e assume un valor medio nel suolo SM4.

La Tabella 3, che riporta il contenuto di Metalli Totali nei suoli, mostra una situazione decisamente allarmante. Il Cd, dal confronto con la normativa Catalana per le diverse destinazioni d'uso, supera il valore limite di 2,5 mg/kg relativamente al suolo agricolo SA.

Il Pb e lo Zn, in ogni suolo (compreso SA), superano i valori per la destinazione d'uso industriale.

Le estrazioni sequenziali riportate in Tabella 4 esprimono le diverse frazioni dei metalli. A partire dalla Concentrazione Totale del metallo nel suolo e dalle concentrazioni rilevate nei 3 estraenti (acqua, KNO₃ ed EDTA), si calcolano:

- Frazione Solubile FS;
- Frazione Disponibile FB;
- Frazione Complessata FC;
- Frazione Potenzialmente Mobile FPM, data dalla sommatoria delle precedenti.

Codice Campione	%FS Cd	%FB Cd	%FC Cd	% FPM Cd	%FS Pb	%FB Pb	%FC Pb	% FPM Pb	%FS Zn	%FB Zn	%FC Zn	% FPM Zn
SM1	0,43	6,53	30,93	37,8	0,11	0,20	60,47	60,79	0,07	0,74	39,1	39,9
SM3	6,68	12,54	21,92	41,1	0,03	4,47	94,77	99,2	1,15	2,59	55,3	59,1
SM4	0,54	1,82	73,15	75,5	0,40	0,30	85,11	85,8	0,13	0,16	66,9	67,1
SR	2,61	1,76	85,28	89,6	0,40	0,05	87,22	87,6	0,70	0,02	80,2	80,9
SA	2,16	2,62	64,47	69,2	1,16	1,70	50,99	53,8	0,45	0,56	29,6	30,6

Tabella 4

La tabella evidenzia una particolare situazione relativamente alle frazioni FS ed FB dei Metalli nel suolo residuo SR, dove le frazioni solubili sono sempre maggiori di quelle disponibili. La stessa condizione si verifica in SM4 relativamente al Pb.

I risultati delle prove in colonna mettono in evidenza alcune proprietà del PS:

- Genera una riduzione della lisciviazione dei metalli;
- Ha maggiore affinità col Pb nel caso del suolo SR;
- Il suo potere di trattenimento del metallo aumenta al ridursi del pH.

La Figura 7 mostra la variazione di concentrazione di Cd nel lisciviato con acqua distillata durante la prova eseguita sul suolo tal quale (SA) e sul suolo trattato (SA-PS).

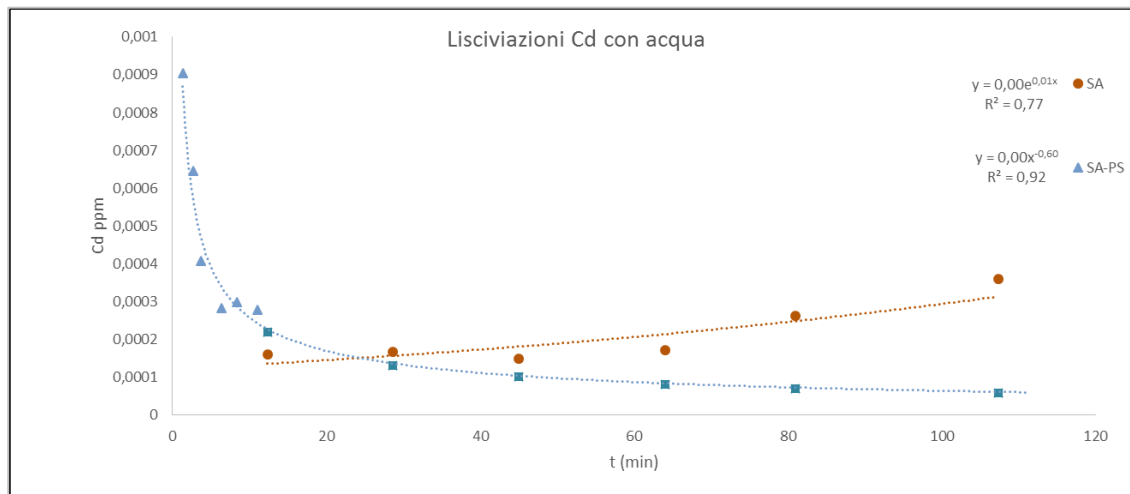


Figura 7

Caratterizzazione Vegetazione Autoctona

Nelle figure seguenti si riportano le piante che estraggono in radice o in foglia, concentrazioni alte di Cd, Pb e Zn. Ovvero concentrazioni superiori a 10, 100 e 1000 mg/kg rispettivamente. L'asse di sinistra dei grafici individua le concentrazioni dei metalli, mentre quello di destra opportunamente scalato, identifica i valori percentuali degli indici di estrazione I_e calcolati dalla relazione:

$$I_E = [Me^{++}]_{\text{pianta}}/[Me^{++}]_{\text{suolo}};$$

in cui “pianta” sta per foglia o radice a seconda che si stia valutando il trasferimento alla parte aerea o la stabilizzazione del metallo nell’apparato radicale.

All’interno dei grafici, sono stati evidenziati quei valori o piante particolarmente interessanti dal punto di vista scientifico, come ad esempio:

- *Holcus lanatus*, di nuova scoperta per la comunità scientifica, che presenta concentrazioni di Cd superiori a 25 mg/kg e si presta bene alla stabilizzazione di Zn e Pb in tutti i suoli da cui è stato prelevato;
- *Cistus Salvifolius*, che estrae quasi il 90% del Cd dal suolo SM4 con concentrazioni superiori a 20 mg/kg;
- *Scirpoides holoschoenus*, iperaccumulatore di Pb in radice, che solitamente è studiato in corrispondenza di aree molto umide, a margine di acque inquinate, mentre in questo caso cresce su suoli decisamente secchi;
- *Helichrysum*, ottimo stabilizzare ed estrattore di Pb dopo lo *Scirpoides*.

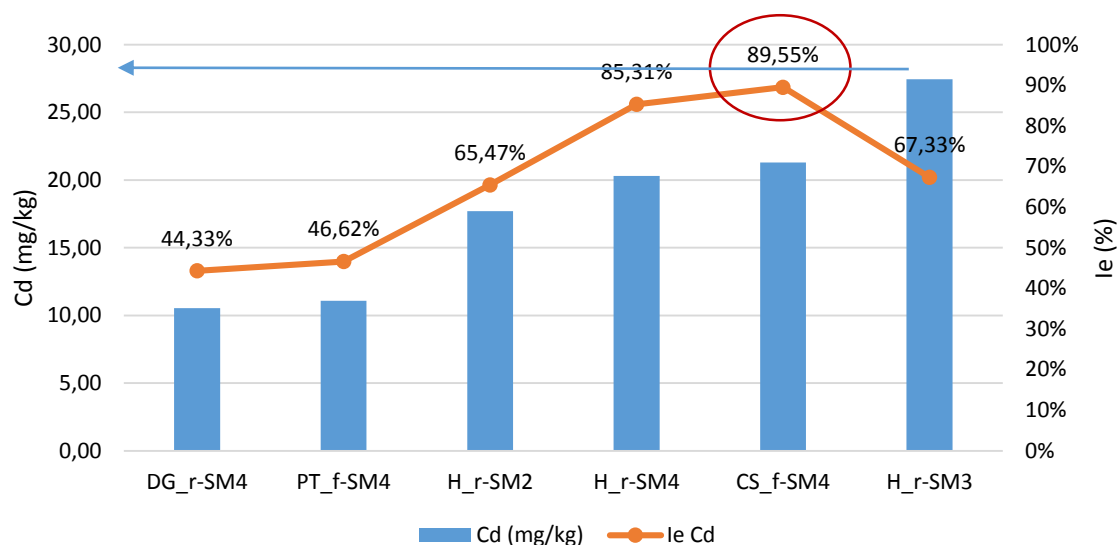


Figura 8

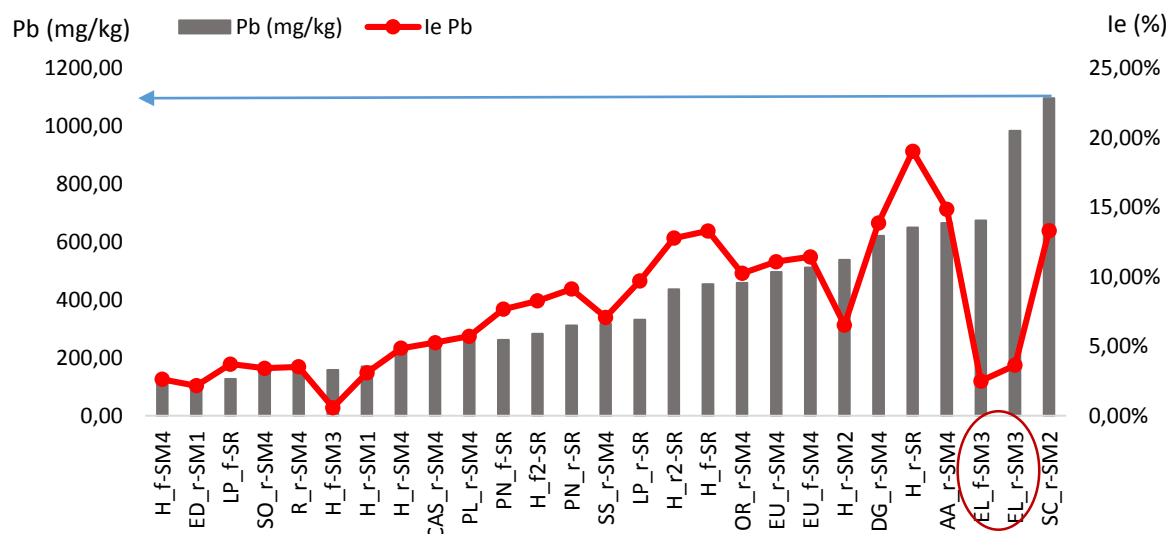


Figura 9

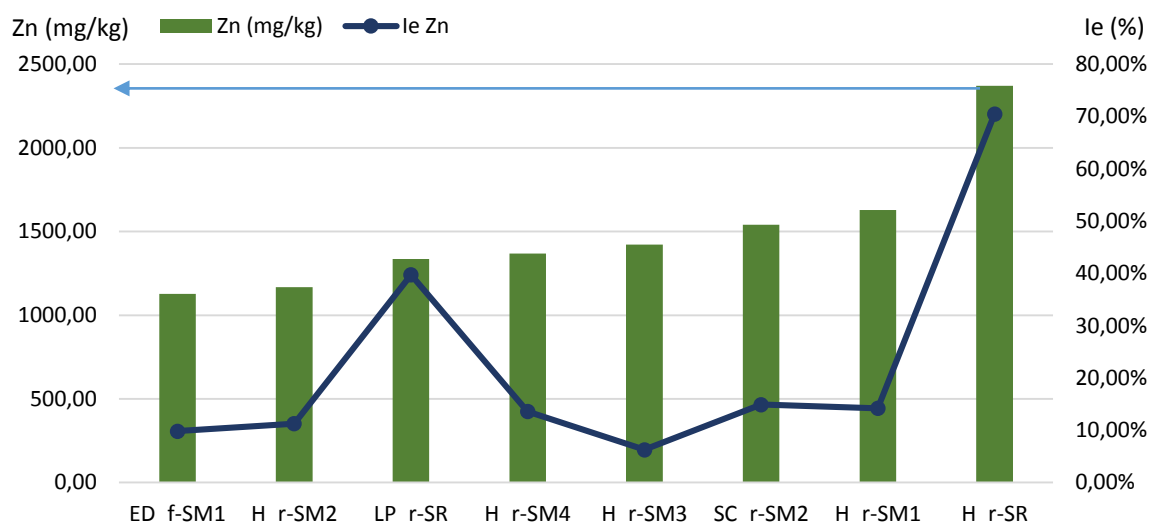


Figura 10

Caratterizzazione e Monitoraggio del grano

Il monitoraggio del grano ha permesso di approssimare l'estrazione del Cd in foglia con una legge logaritmica come mostrato nella Figura 11. Le concentrazioni in cariossidi del Cd e del Pb, al momento del raccolto, superano i valori stabiliti dalla normativa Europea, presentando concentrazioni rispettivamente di 1,66 mg/kg e 6,70 mg/kg contro gli 0,2 mg/kg del limite normato.

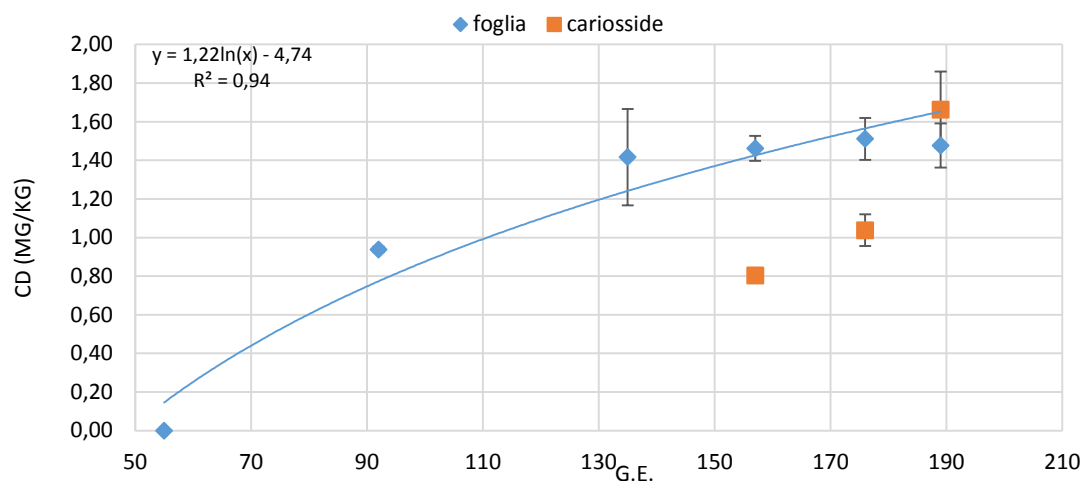


Figura 11

Prova biologica con girasoli in laboratorio e in-situ

I risultati delle prove biologiche eseguite sui girasoli nel suolo SA, mostrano una inversione del comportamento del Pb quando il suolo è trattato con il PS (SA-PS). Le Figure 12 e 13 relative alla prova in-situ, mostrano l'inverso comportamento del Pb appena detto. Per meglio visualizzare il fenomeno, i grafici esprimono l'estrazione in foglia del Cd in relazione all'estrazione in foglia del Pb e quest'ultima in relazione all'estrazione in foglia dello Zn.

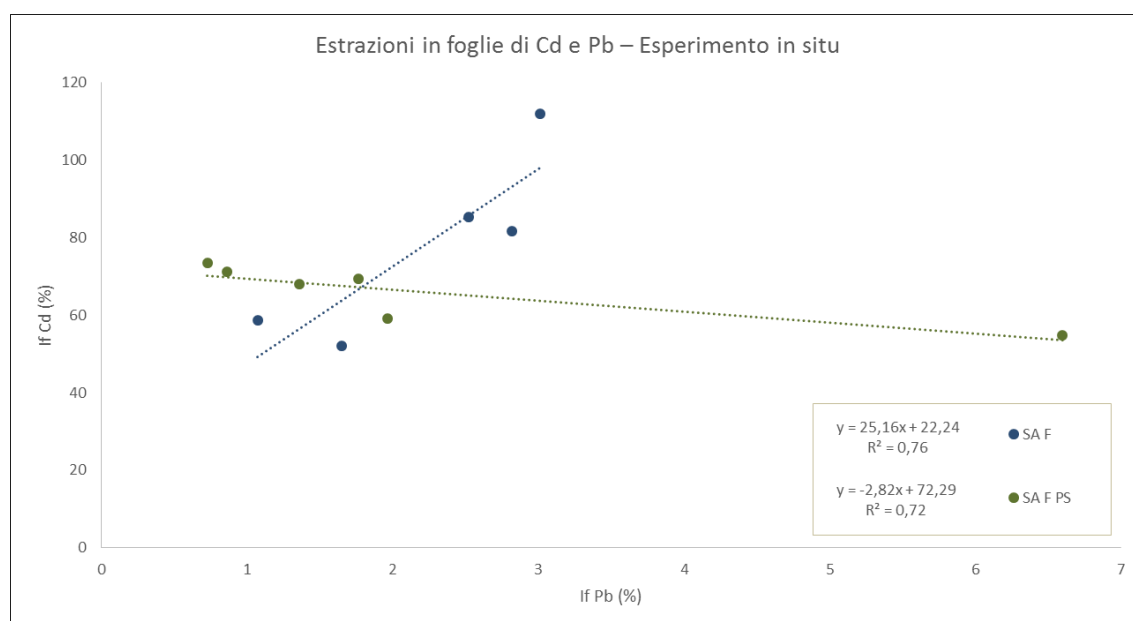


Figura 12

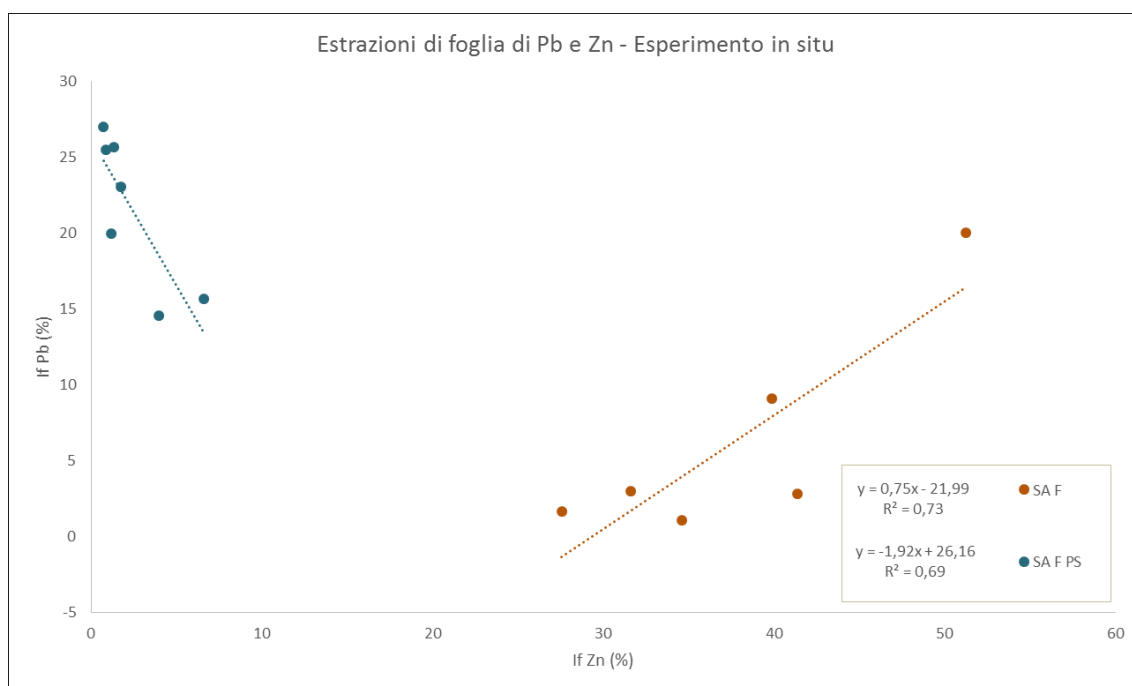


Figura 13

I girasoli provenienti da SA-PS mostrano inoltre concentrazioni inferiori dei metalli in foglia e radice sia nella prova di laboratorio, sia in quella in-situ, come mostrato in esempio per lo Zn nella Figura 14.

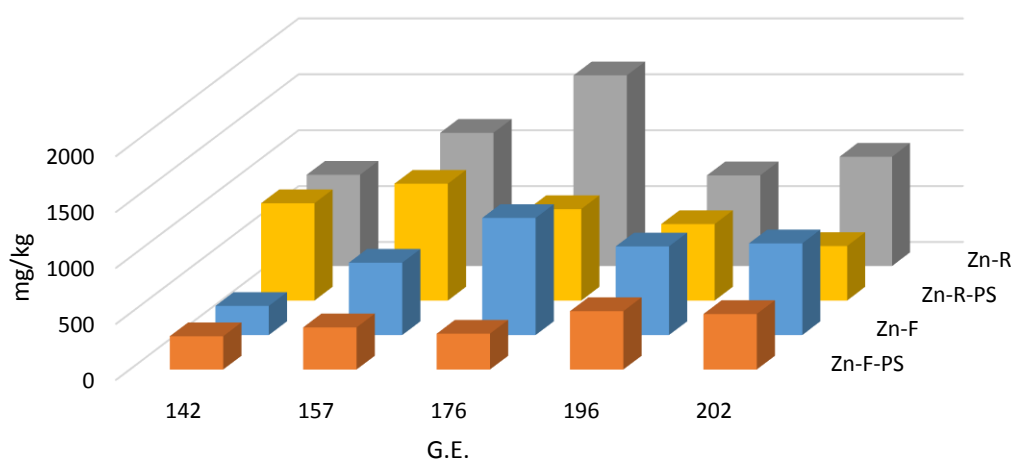


Figura 14

I risultati ottenuti dalle prove biologiche di laboratorio, avvalorano quelli ottenuti in situ confermando una riduzione dell'estrazione del Pb e dello Zn in foglia rispettivamente pari al 40% e 39%. Inoltre mostrano una riduzione nell'estrazione del Cd da parte della pianta superiore all'80%, valore prossimo alla riduzione riscontrata durante la prova di lisciviazione precedentemente illustrata.

Nel suolo del residuo, la presenza del paper sludge (SR-PS), non solo riduce l'estrazione dei metalli da parte dei girasoli ma genera un cambiamento nel processo di stabilizzazione in radice di Cd e Pb in modo analogo a quanto avviene nel suolo SM4 anch'esso trattato con PS (SM4-PS). La Figura 15 mostra il cambiamento suddetto, ovvero: nel suolo SR, mentre la concentrazione di Pb aumenta nella radice del girasole (Pb-SR), quella del Cd presenta un andamento oscillatorio (Cd-SR). La presenza del PS induce il Pb ad assumere un comportamento oscillatorio (Pb-SR-PS) e riduce la concentrazione del Cd che si stabilizza (Cd-SR-PS). Lo stesso processo avviene per il Pb e Cd (Pb-SM4-PS, Cd-SM4-PS) nei girasoli estratti da SM4-PS (area della miniera da cui sono state estratte la maggior parte delle specie native).

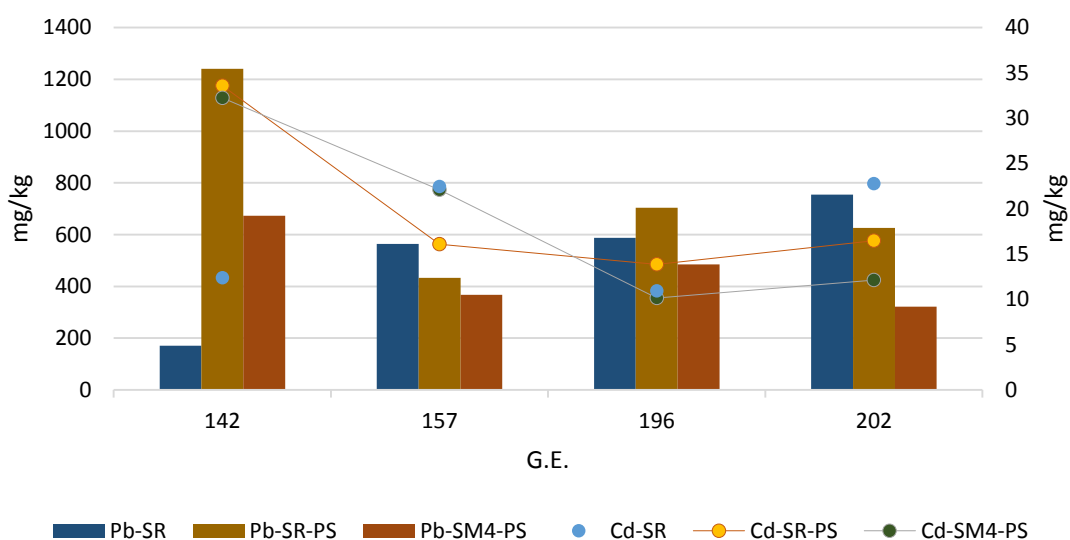


Figura 15

A supporto della correlazione tra Pb e Cd, è stata condotta un'analisi fattoriale in cui si sono considerati 21 casi, rappresentati da ciascuna pianta analizzata della vegetazione autoctona. Per ciascun caso, si sono individuate 36 variabili relativamente alla caratterizzazione ambientale di suoli e vegetazione e alle estrazioni sequenziali. Dall'analisi sono risultati 3 FATTORI che spiegano il 79 % della varianza totale. Il confronto di tali fattori evidenzia molte correlazioni, tra cui la correlazione tra la frazione complessata del Pb e l'estrazione/traslocazione del Cd in foglia e quella tra la stabilizzazione del Pb in radice la Frazione Solubile del Cd (Figura 16)

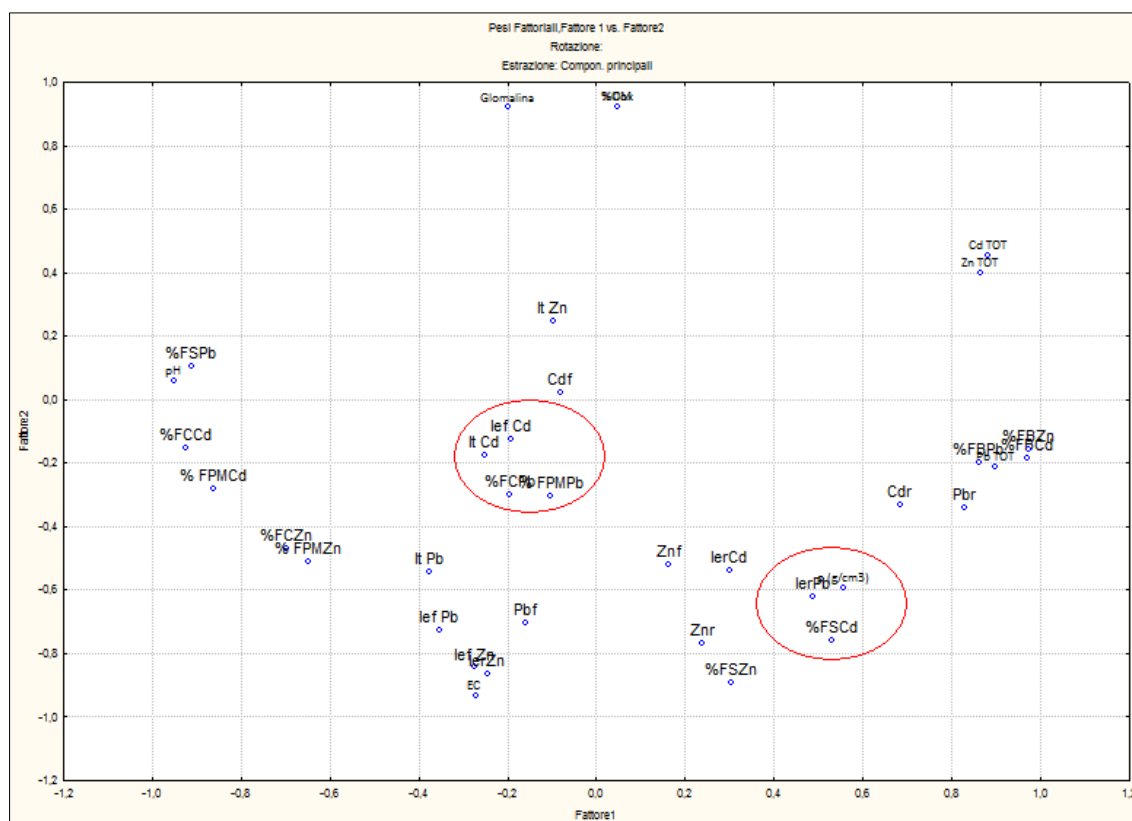


Figura 16

Conclusioni

Le analisi condotte nelle aree oggetto di studio “Les Mines d’Osor” e i terreni agricoli a valle di essa, hanno dimostrato un altissimo livello di contaminazione di suoli, acque e vegetazione da parte dei metalli pesanti Cd, Pb e Zn. Attraverso lo studio della vegetazione autoctona si sono ottenuti degli importanti risultati relativi al ritrovamento di specie che potrebbero intervenire nei processi di fitorimediazione, come la *Holcus Lanatus*, di nuovo riscontro per la comunità scientifica, che si presta bene alla estrazione di Cd e Pb e alla stabilizzazione di Zn oltre che di Pb.

Per quanto concerne il riutilizzo del paper sludge al fine di migliorare le tecniche di fitorimediazione, i risultati hanno individuato, nel residuo di cartiera, un ottimo elemento di miglioramento dei processi di fitostabilizzazione.

L’utilizzo del paper sludge sul suolo agricolo riduce l’estraneazione in foglia dei metalli pesanti da parte dei girasoli al punto che se tali percentuali si registrassero anche nel grano, allora il contenuto di Cd in cariosside scenderebbe al di sotto dei limiti normativi, garantendo la qualità e la sicurezza del prodotto per la salute umana. Tale tesi andrebbe comunque avvalorata attraverso un opportuno test sul cereale ed individuando quel momento in cui, il ciclo di

assorbimento dei metalli, trasformato in presenza del paper sludge, presenta il valor minimo per entrambi, consentendo una ottimizzazione del processo.

Inoltre, all'abbassarsi del pH, il PS incrementa il proprio potere di trattenimento dei metalli, fenomeno che ne garantisce il funzionamento anche in presenza di piogge acide.

Per contro, la crescita dei girasoli è fortemente rallentata con la presenza del PS. Questo è dovuto al fatto che il PS presenta un 30% di cellulosa con un rapporto C/N pari a 44 e quindi molto alto. Sarebbe opportuno, a tal fine, fare ulteriori prove con la somministrazione di azoto al fine di ridurre il rapporto ad un valore medio di 20-25 che garantirebbe un equilibrio maggiore tra immobilizzazione/mineralizzazione.

Il ricoprimento del deposito residuo SR con paper sludge, agevolerebbe la sua rivegetazione attraverso il trapianto di vegetazione proveniente sia dal suo intorno, sia dall'area della miniera, dove genera gli stessi cambiamenti nel ciclo di assorbimento del Pb. Il paper sludge fornirebbe materia organica, che sebbene stabile, comunque subirebbe un fenomeno di degradazione nel tempo. Riducendo l'estrazione dei metalli pesanti, favorirebbe l'adattamento della vegetazione garantendo meno stress alla pianta e inoltre, la sua applicazione al residuo, porterebbe ad una riduzione delle concentrazioni dei metalli lisciviati dalle precipitazioni al fiume.

Infine, è utile notare il valore aggiunto legato al "costo zero" del paper sludge che, di fatto, è il residuo di una produzione che comporta costi di smaltimento che verrebbero così enormemente ridotti.