

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II**



**SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE**

**Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio**
(Classe delle Lauree in Ingegneria Civile ed Ambientale, Classe n. 35)

**Effetto del pH sulla mobilizzazione di Cr, Mn e As dai
sedimenti di un bacino idrico urbano**

Relatore:
Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

Correlatore:
Ing. Marco Race

Candidato:
Antonio Di Vaio
Matr.: M67/311

ANNO ACCADEMICO 2017/2018

ABSTRACT

Il presente lavoro di tesi ha studiato la mobilità dei metalli pesanti dai sedimenti dragati dai bacini idrici urbani.

Sono stati considerati i sedimenti di un bacino idrico di nome **Litovický potok**, situato ad ovest della città di Praga. Questo serbatoio costituisce la prima parte di un sistema idrico alimentato da corsi d'acqua come il Litovicko – Sarecký potok, i quali scorrono nella parte occidentale della Boemia.

In generale i bacini di raccolta urbani sono sistemi ingegneristici dalla duplice dimensione: molto piccoli, come nel caso degli stagni, oppure al contrario molto grandi, come nel caso dei bacini di raccolta di diversi milioni di metri cubi. Differiscono dai laghi in quanto essi contengono meccanismi di pompaggio e porte di scarico che influenzano le condizioni limnologiche presenti in ciascun serbatoio. Essi sono progettati per portare a termine diverse operazioni, tra cui possiamo citare il trattenere l'acqua per l'agricoltura, controllare le piene, fornire una quota parte dell'acqua potabile alle utenze e produrre energia idroelettrica.

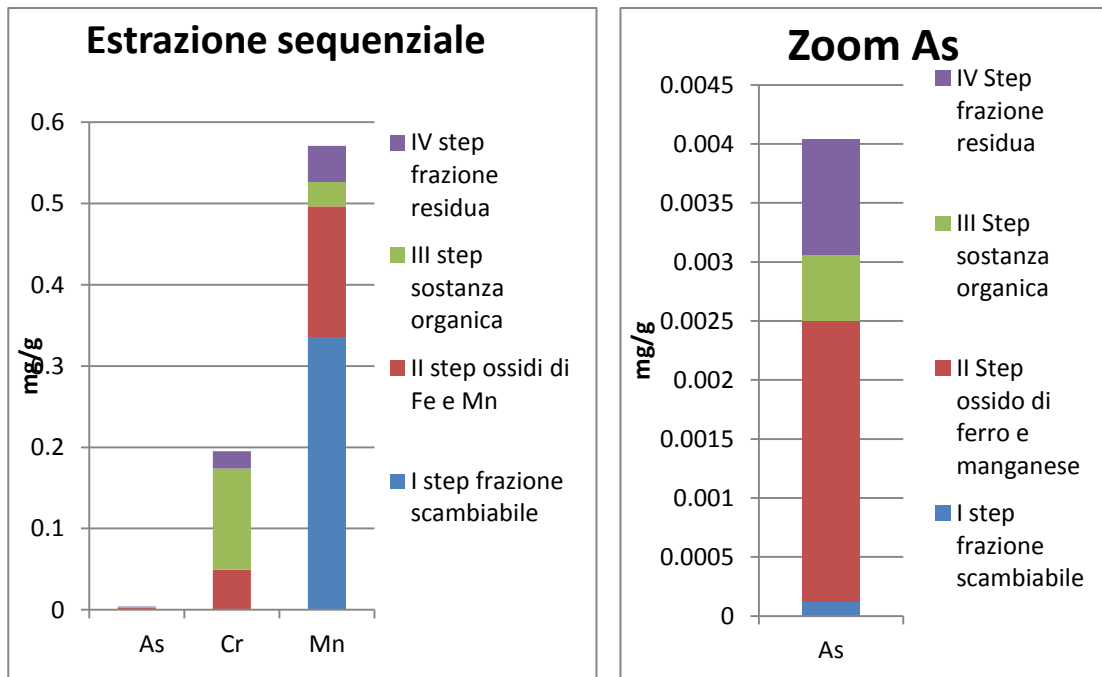
I metalli pesanti giungono in questi bacini mediante le acque di dilavamento, i reflui domestici, industriali e/o derivanti da altre attività umane, avendo effetti devastanti sull'equilibrio ecologico del bacino idrico e sulle diversità degli organismi acquatici.

In particolare in quest'elaborato di tesi sono state analizzate le concentrazioni di tre metalli pesanti: As, Cr e Mn ed è stata studiata la loro mobilità al variare del pH.

I campioni provenienti dalla digestione totale, dall'estrazione sequenziale e dai test di rimobilizzazione sono stati analizzati al fine di determinare le concentrazioni dei metalli. Queste analisi sono state effettuate utilizzando diversi strumenti a seconda del metallo in questione. Per quanto concerne il Cr e il Mn, le analisi sono state effettuate sfruttando un AAS, mentre per As l'analisi delle concentrazioni è stata effettuata tramite una diversa apparecchiatura, cioè AFS.

Inoltre tramite l'ICP, plasma accoppiato induttivamente, sono state valutate le concentrazioni di tutti i metalli presenti nei campioni della digestione totale e nei 4 campioni dell'estrazione sequenziale effettuata subito dopo il campionamento.

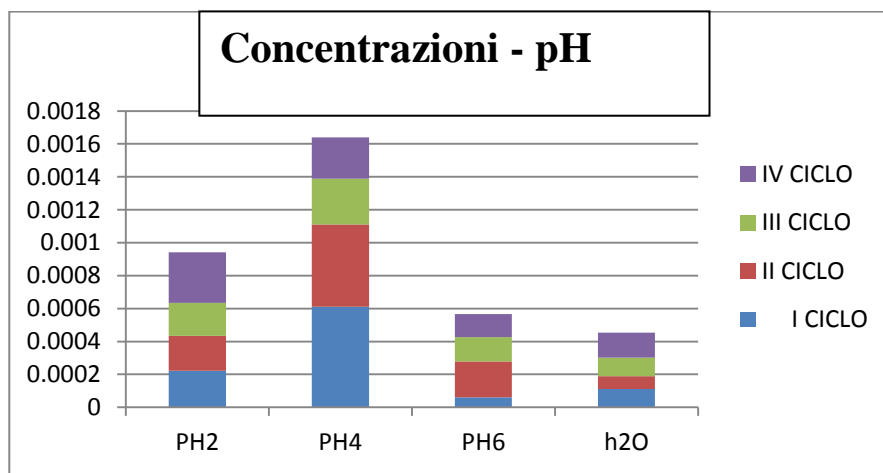
Nelle figure sottostanti sono riportati a titolo di esempio, alcuni dei risultati ottenuti in fase iniziale, riguardanti le concentrazioni dei metalli e le frazioni maggiormente coinvolte nell'adsorbimento di questi elementi.



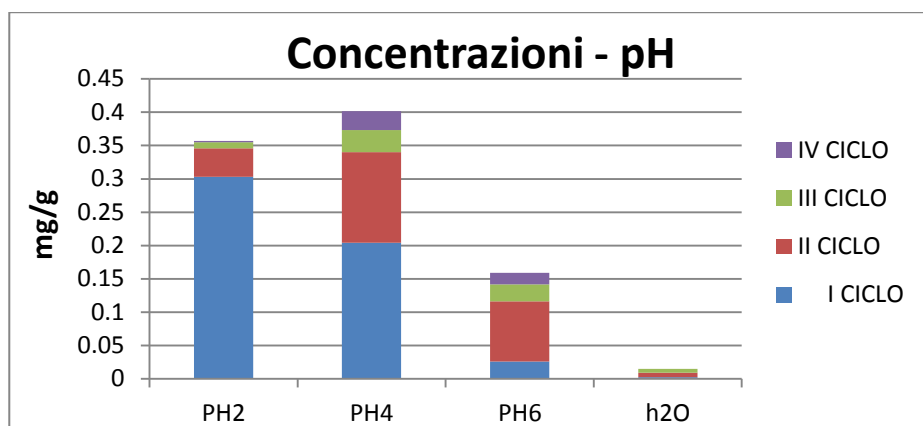
Sulla sinistra, i quattro step dell'estrazione sequenziale per i 3 metalli analizzati; sulla destra invece, zoom sulle concentrazioni di As legate alle diverse frazioni.

Di fatto quello che si riscontra, sono comportamenti completamente diversi per i 3 metalli analizzati. L'arsenico è legato per il 60 % agli ossidi di ferro e manganese, per circa il 20% alla frazione residua e molto poco alle restanti due frazioni. Il manganese invece, è legato per il 60 % alla frazione scambiabile e per circa il 30% agli ossidi di ferro e manganese. Il cromo infine, è maggiormente adsorbito alla sostanza organica, intorno al 65% e per il 35% agli ossidi di ferro e manganese.

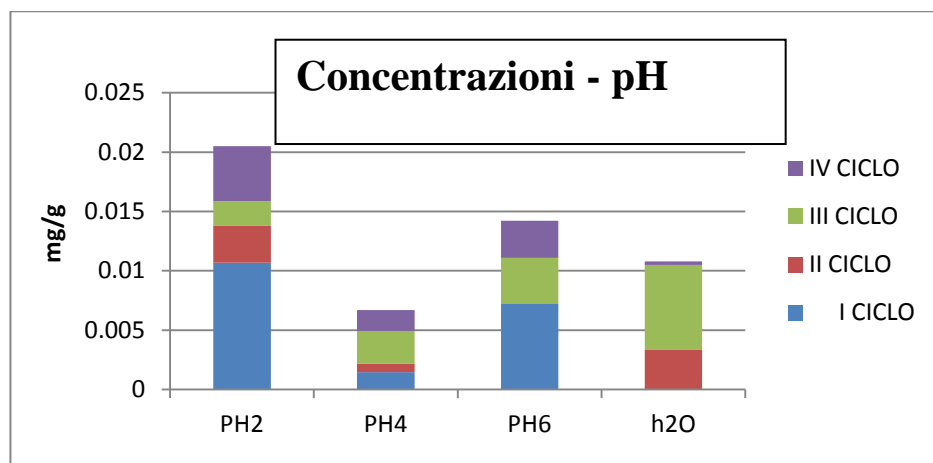
Le figure successive invece, mostrano i risultati dei diversi test di rimobilizzazione con diverse soluzioni estraenti.



Concentrazioni di As estratto nei 4 cicli, considerando separatamente i diversi pH



Concentrazioni di Mn estratto nei 4 cicli, considerando separatamente i diversi pH



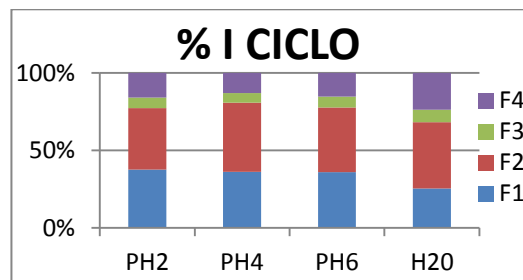
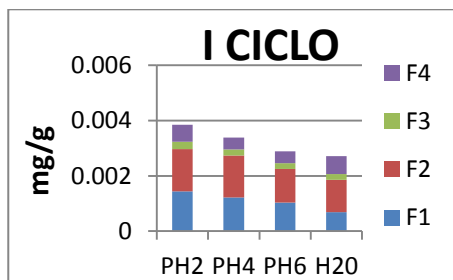
Concentrazioni di Mn estratto nei 4 cicli, considerando separatamente i diversi pH

Per l'arsenico, dopo il primo ciclo di rimobilizzazione, la soluzione pH=4 dimostra avere da subito un elevato potere estraente, in quanto la concentrazione di As registrata è di 0.61 $\mu\text{g/g}$, migliore di quella a pH=2, la quale rilascia una concentrazione pari a 0.22 $\mu\text{g/g}$ di As. Per quanto riguarda le soluzioni estraenti a pH maggiore, cioè 6 e 8 (H_2O), le concentrazioni del metalloide estratte sono rispettivamente di: 0.061 $\mu\text{g/g}$ e 0.11 $\mu\text{g/g}$. Inoltre si nota come per pH=2, il rilascio del metalloide avvenga in maniera piuttosto costante in tutti e 4 i cicli considerati. Considerando la soluzione a pH=4 invece, si riscontra nei primi due cicli un elevato potere estraente, che tende a scemare negli ultimi due cicli.

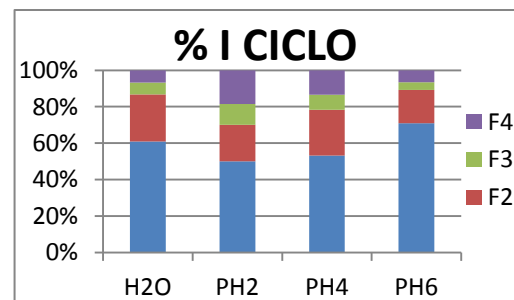
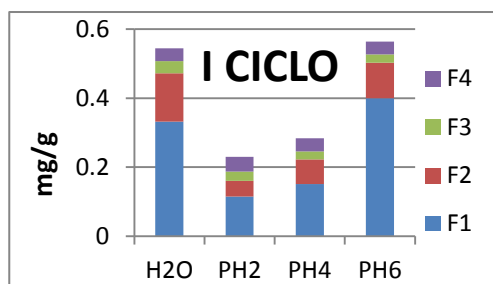
Per il Mn invece, a pH molto bassi, cioè pH=2, ha un'elevata mobilità dall'inizio del processo in questione. Infatti, fin dal primo ciclo, utilizzando una soluzione estraente pH=2, la concentrazione di Mn estratta sarà elevatissima rispetto alle altre, e cioè pari a circa 300 $\mu\text{g/g}$. Inoltre si nota come a pH bassi, quindi a pH=2, la concentrazione di metallo che si desorbe sia maggiore, in quanto a pH bassi e quindi acidi, ci sarà una maggiore mobilità del metallo in questione. Infatti la diminuzione di pH comporta un aumento del numero di ioni H^+ disciolti, i quali possono

competere fortemente con gli ioni del manganese quando avviene il legame con i siti di adsorbimento.

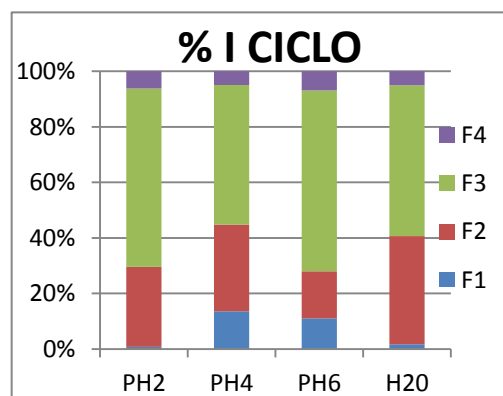
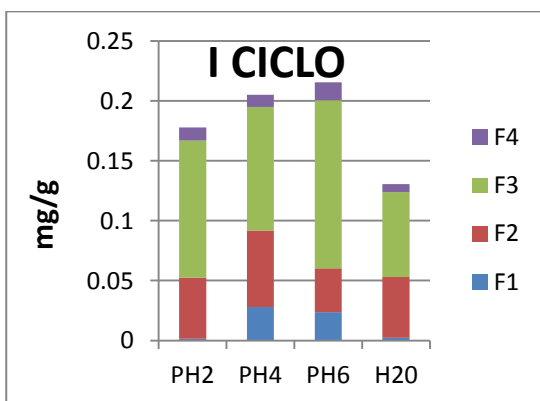
Per il Cr invece, si vede come nel primo ciclo si mobiliti un'elevata concentrazione di Cr a pH=2. Infatti in questo caso il valore desorbito sarà pari a 10.67 $\mu\text{g/g}$. Per pH=4 invece, la concentrazione riscontrata sarà pari a 1.455 $\mu\text{g/g}$, mentre per pH=6 sarà uguale a 7.255 $\mu\text{g/g}$.



A destra le concentrazioni e a sinistra le percentuali di As rimasto adsorbito alle diverse frazioni dei sedimenti, a valle del I ciclo di rimobilizzazione.



A destra le concentrazioni e a sinistra le percentuali di Mn rimasto adsorbito alle diverse frazioni dei sedimenti.



A destra le concentrazioni e a sinistra le percentuali di Cr rimasto adsorbito alle diverse frazioni dei sedimenti, a valle del I ciclo di rimobilizzazione.

I grafici sopra riportati, sono quelli ricavati dai risultati delle analisi dei campioni derivanti dai 4 step dell'estrazione sequenziale, e sono molto indicativi in quanto fanno capire a quale frazione dei sedimenti i metalli sono maggiormente legati. Nel caso dell'arsenico, questo metalloide è adsorbito

per circa il 60 % agli idrossidi di ferro e manganese. Il cromo invece, è adsorbito maggiormente alla sostanza organica e il manganese per il 60 % alla frazione scambiabile (i carbonati).

CONCLUSIONI

Quello che si è riscontrato, è un'elevata presenza del Cromo, almeno in relazione ai limiti "Linee guida sulla qualità dei sedimenti" determinati dall'EPA. Le concentrazioni limite, sono queste: < 0.025 mg/g per sedimenti non inquinati, 25 µg/g – 75 µg/g per sedimenti moderatamente inquinati e > 75 µg/g per sedimenti altamente inquinati. Nel caso studiato, si nota come la concentrazione di Cr derivante dalla digestione totale sia pari a 226.64 µg/g, cioè sia di un ordine di grandezza maggiore rispetto al limite fornitoci dall'EPA. Questo fa capire come i sedimenti analizzati siano fortemente caratterizzati dalla presenza di questo metallo, che qualora fosse maggiormente legato alla frazione F1, cioè quella scambiabile, potrebbe comportare grossi problemi legati all'inquinamento. Osservando il grafico relativo ai 4 cicli dell'estrazione sequenziale però, si nota come il Cr sia maggiormente legato alla matrice organica e poco ai carbonati, cioè a quella scambiabile. Questo comporta delle preoccupazioni in meno per quanto concerne questo metallo. Per quanto concerne l'arsenico invece, non si riscontra nessun valore preoccupante, in quanto i valori limite fornitici dall'EPA sono superiori alle concentrazioni riscontrate per il bacino Litovicky. Inoltre, avendo tutti i metalli analizzati un'elevata mobilità a pH acidi e quindi bassi, si rende necessario operare diversi lavori di bonifica come il lavaggio fisico e chimico.