

Università degli studi di Napoli Federico II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

*«Studio sperimentale finalizzato al recupero di metalli preziosi sequestrati
attraverso processi biologici dall'alga termofila Galdieria»*

Relatore

Ch.mo Prof. Ing.
Massimiliano Fabbricino

Correlatore

Ing. Marco Race
Prof.ssa Claudia Ciniglia

Candidato

Bruno Gais
Matr.: M67/309

Collaborazioni



l'Università della Campania Luigi Vanvitelli (Dipartimento di Scienze e Tecnologie Ambientali, Biologiche e Farmaceutiche)



l'Università degli Studi di Napoli Federico II (Dipartimento di Ingegneria Civile Edile ed Ambientale)

Obiettivi e finalità della tesi

RICICLAGGIO ECOSOSTENIBILE

Bioaccumulo

Galdieria

Recupero



Nuove informazioni sulle capacità di Bioaccumulo della microalga Galdieria nei confronti di metalli preziosi per il trattamento di siti inquinati



Valorizzazione del refluo attraverso il recupero dei metalli preziosi di cui si è arricchita la microalga

I Metalli preziosi

Argento



Proprietà

- Duttile
- Malleabile
- Tenero
- Bianco e lucente
- Miglior Conduttore

Impieghi principali:

- Monetazione
- Gioielleria
- Contatti in manufatti elettrici ed elettronici

Oro



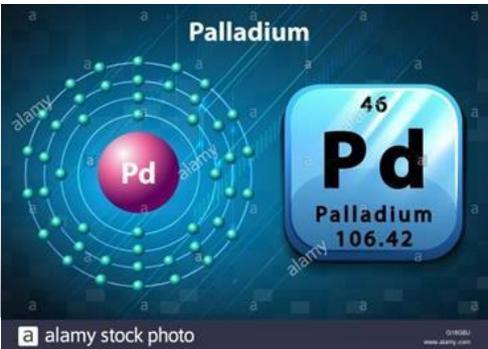
Proprietà

- Duttile
- Malleabile
- Metallo incorruttibile
- Buon Conduttore

Impieghi principali:

- Gioielleria
- Componenti di origine elettronica

Palladio



Proprietà

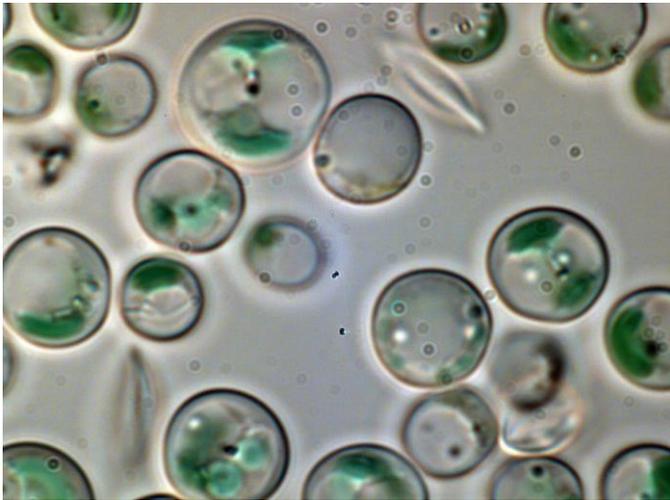
- Bianco-argenteo
- Lucente
- Meno nobile e denso tra tutti i metalli preziosi

Impieghi principali:

- Ottimo catalizzatore
- Gioielleria
- Componenti elettronici

Galdieria

Specie: unicellulare, estremofila, termoacidofila e fotoautotrofica



Origine: sorgenti calde ed ambienti sulfurei



Dimensioni cellulari: 3 a 11 μm

Temperatura: oltre i 56°C **pH:** 0 ÷ 4

Specie utilizzate nel lavoro di tesi: *G. Maxima* e *G. Phlegrea*

Il Biosorbimento

Il biosorbimento può essere definito come la rimozione di metalli o specie metalloidi, composti e particolato dalla soluzione attraverso materiale biologico (Gadd, 1993).

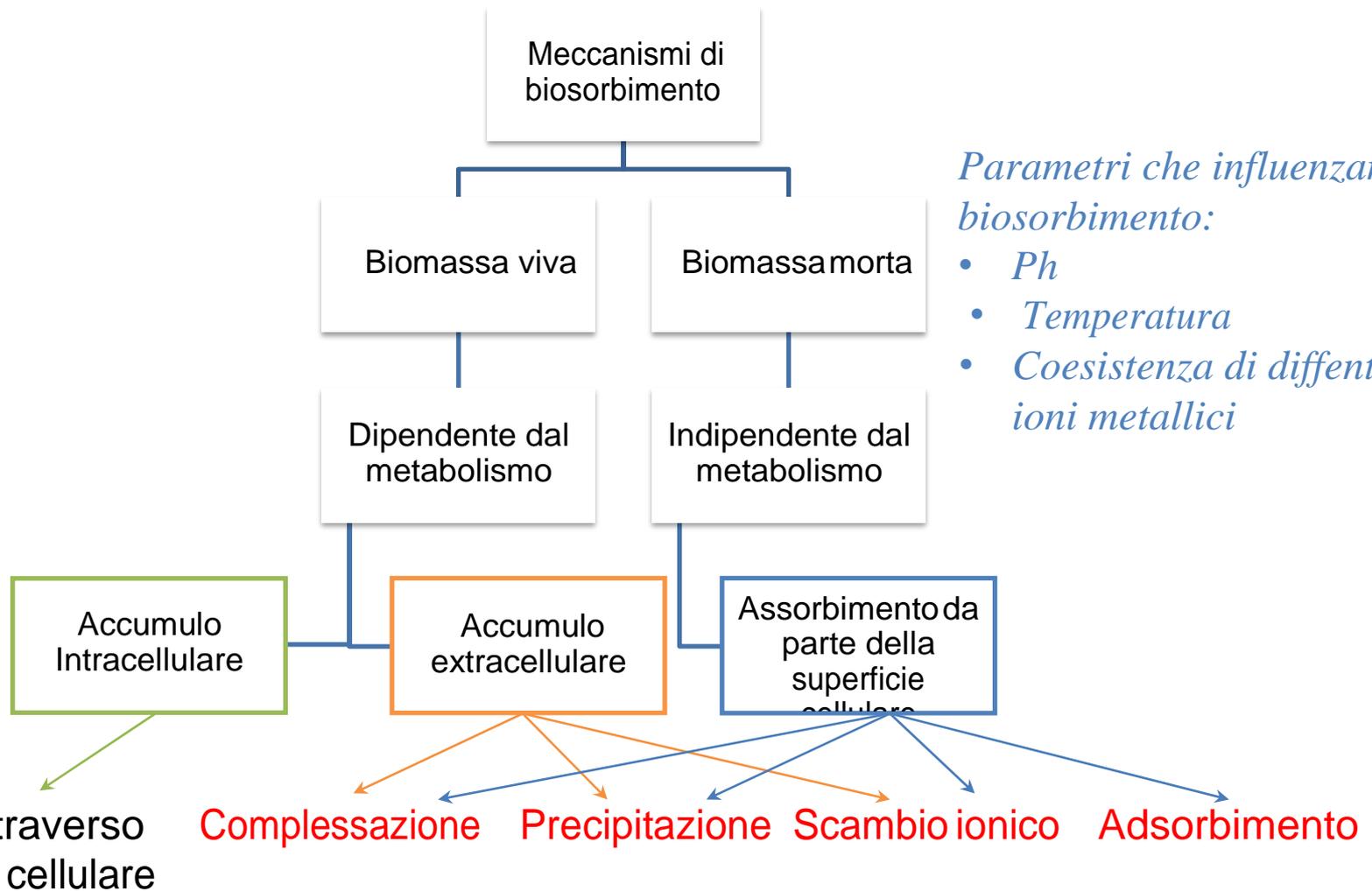
Perchè utilizzare la capacità depurativa delle alghe?

- *Tecnica economica*
- *Meno invasiva di altre tecniche*
- *disponibilità di materiale biologico*



- ~~Precipitazione chimica~~
- ~~Filtrazione~~
- ~~Scambio ionico~~
- ~~Trattamento elettro-chimico~~

Meccanismi di biosorbimento



Parametri che influenzano il biosorbimento:

- *Ph*
- *Temperatura*
- *Coesistenza di differenti ioni metallici*

Struttura del lavoro sperimentale

- Fornire nuove informazioni sulle capacità di bioaccumulo della microalga *Galdieria* nei confronti di oro, argento e palladio

Capacità di bioaccumulo: Confronto prestazioni uptake di quattro ceppi della *Galdieria* e approfondimento delle cinetiche del migliore e, oltre a contaminazione con singolo metallo, contaminazione combinata Au+Pd

- Recupero dei metalli oro e palladio dall'alga precedentemente contaminata

Recupero: Recupero dei metalli preziosi con cui è stata arricchita l'alga: lavaggio chimico, reattivo Fenton, trattamento termico e test in condizioni anaerobiche

Lavoro Sperimentale

Capacità di bioaccumulo: Confronto di quattro ceppi microalgali appartenenti alla famiglia della Galdieria e approfondimento delle cinetiche del migliore con successiva contaminazione combinata Au+Pd

TABELLA RIASSUNTIVA CONFRONTO MICROALGHE
Microalghe: G.Maxima(782.3); G.Phlegrea(629.2;063.2;786.2)
Tipologia prove: in doppio
Concentrazioni metalli: 1 mg/l;25mg/l;50mg/l
Tempo di contatto:30 minuti e 4 giorni

→ Microalga migliore:786.2



TABELLA RIASSUNTIVA CINETICHE			
Alga	Tempo di contatto [min]	Contaminante	conc. Contam. [mg/l]
786,2	1; 5; 15; 30; 1440	Au	1; 25; 50
786,2	1; 5; 15; 30; 1440	Pd	1; 25; 50

Prova con contaminazione combinata dei metalli preziosi (Au+Pd).

1 mg/l di Au + 1mg/l di Pd 50 mg/l di Au + 50 mg/l di Pd

Lavoro Sperimentale

Capacità di bioaccumulo

Fase preliminare: studio dei controlli → Metallo+ allen → Se precipita → Visual MINTEQ

Fase 1: preparazione della coltura → beute con terreno liquido di Allen → lettura spettrofotometrica Giornaliera dell'assorbanza a 750nm

Crescita in mixotrofia ← ↓ → Glucosio ($C_6H_{12}O_6$)
pH 1.5 con a. solforico (H_2SO_4)

Prelievo campioni se OD= 1.2

Fase 2: contaminazione dei ceppi → Concent. Fissate di Au e Pd → T. Contatto 30min e 4d
Garantito da agitazione meccanica con piastra basculante

Fase 3: preparazione campioni per le analisi → Centrifugazione → Filtrazione

Fase 4: Utilizzo macchinari di analisi



Lavoro Sperimentale

Recupero del metallo prezioso dall'alga contaminata

1. Recupero di Au da Galdieria attraverso le soluzioni: NaOH, H₂O₂ e NaOH+H₂O₂ sia a temperatura ambiente che alla temperatura di 85° C.

2. Recupero di Au da Galdieria attraverso il reattivo fenton

3. Recupero di Au da Galdieria con trattamento termico

4. Recupero di oro da Galdieria con test in condizioni anaerobiche



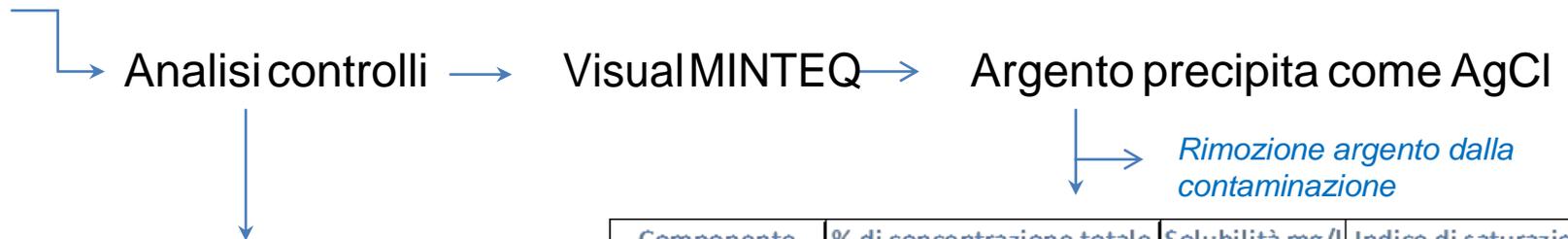
Soluzioni di lavaggio



Forno speciale (550°C)

Risultati principali della sperimentazione

Capacità di bioaccumulo



Componente	% di concentrazione totale	Solubilità mg/l	Indice di saturazione
AgCl (s)	58.6	2.40	2.702

tempi di contatto 30 min ALLEN + METALLO	C _{METALLO} [mg/l]	C surnat [mg/l]	% precip []	Dev. Std
Au	1	1.45	0%	0.07
Au	25	29	0%	0.07
Au	50	50	0%	0
Ag	1	0.227	77%	0
Ag	25	1.711	93%	0
Ag	50	1.675	97%	0
Pd	1	1	0%	0
Pd	25	25	0%	0
Pd	50	50	0%	0

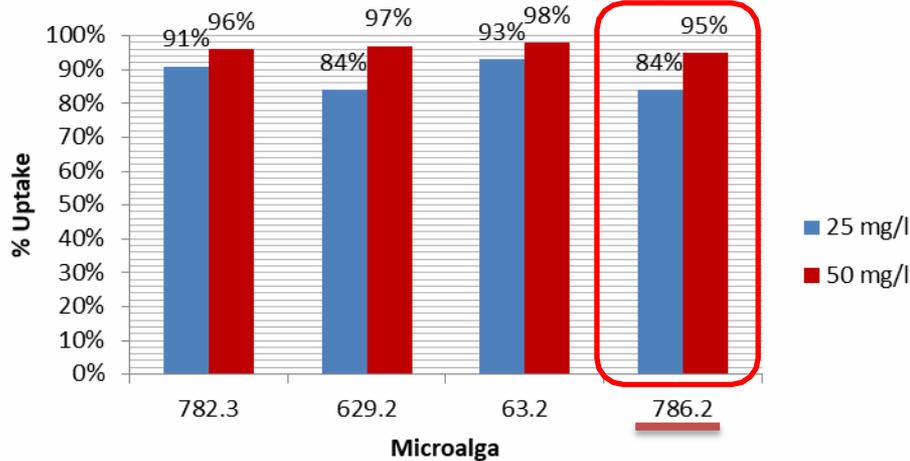


Composizione Allen+Ag inserita nel software

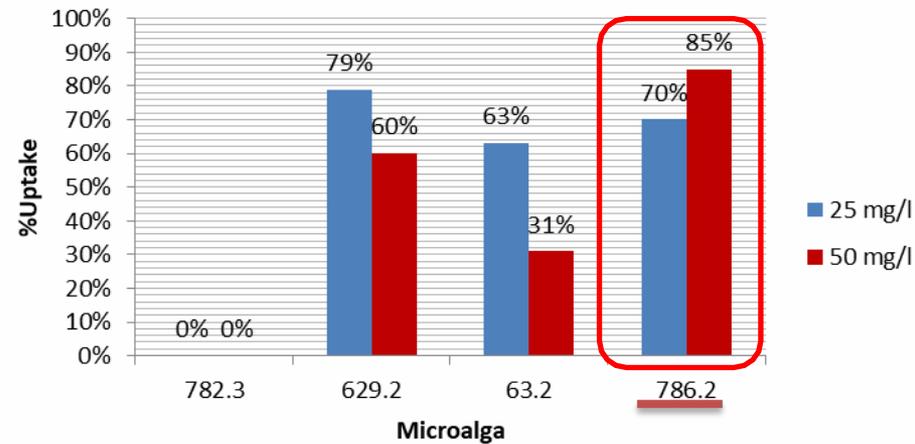
Risultati principali della sperimentazione *Confronto ceppi algali*

Capacità di bioaccumulo: Risultati analisi uptake Au e Pd dei 4 ceppi in % assoluta con t=4 giorni

Confronto uptake oro t=4giorni



Confronto uptake palladio t=4giorni



1. Le prestazioni di uptake nei confronti dell'oro sono alte per tutti i ceppi microalgali.
2. Le prestazioni di uptake nei confronti del palladio sono alte solo per la microalga 786.2

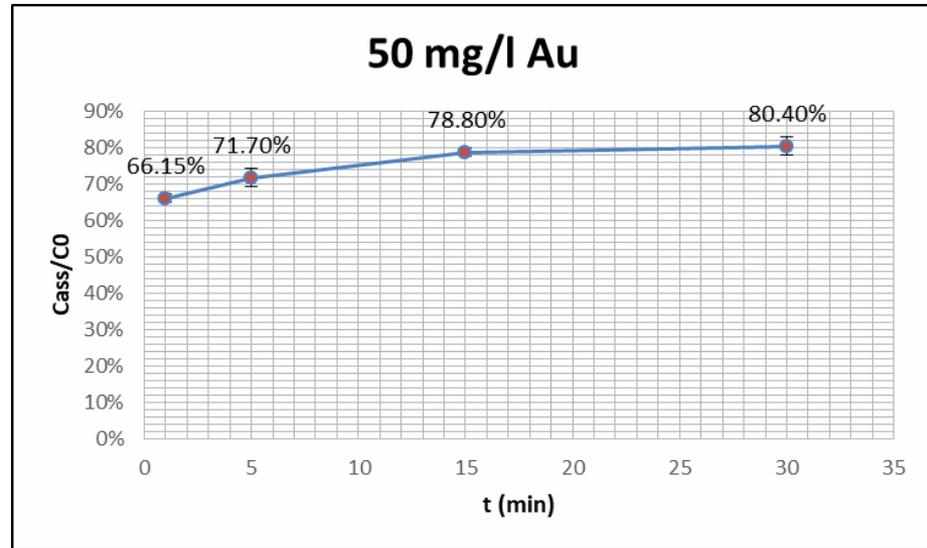
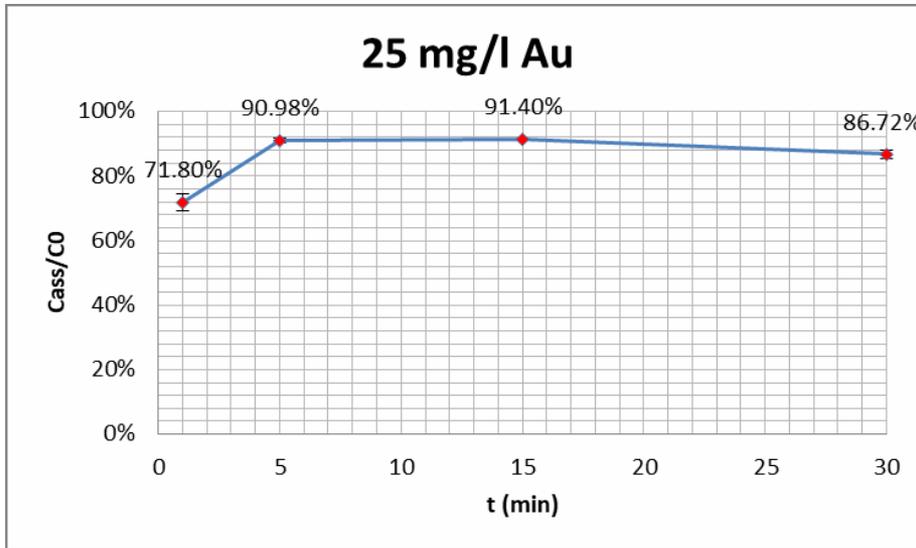


786.2

Risultati principali della sperimentazione *Cinetiche*

Capacità di bioaccumulo: Studio delle cinetiche della 786,2

Oro



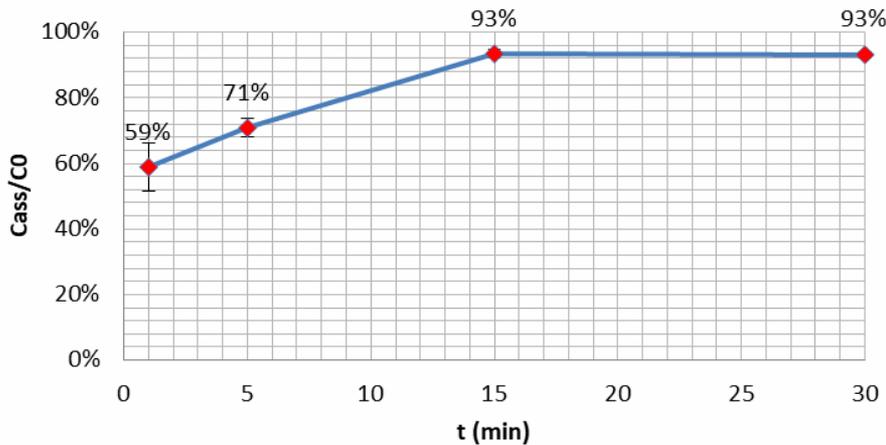
- 1. dopo un minuto l'alga raggiunge valori di uptake di circa il 70% sia per concentrazioni di 25 mg/l che 50 mg/l*
- 2. Entro 30 minuti siamo oltre l'80%*
- 3. Uptake a 25 mg/l più veloce rispetto a 50mg/l*
- 4. l'andamento nel tratto finale di biosorption, nel caso di concentrazione d'oro di 25 mg/l è decrescente*
- 5. meccanismo di uptake a doppio stadio*

Risultati principali della sperimentazione *Cinetiche*

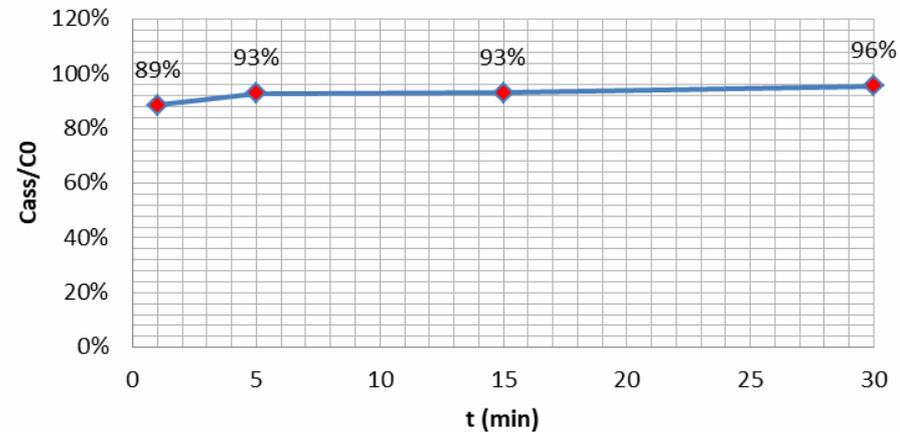
Capacità di bioaccumulo: Studio delle cinetiche della 786,2

Palladio

25 mg/l Pd



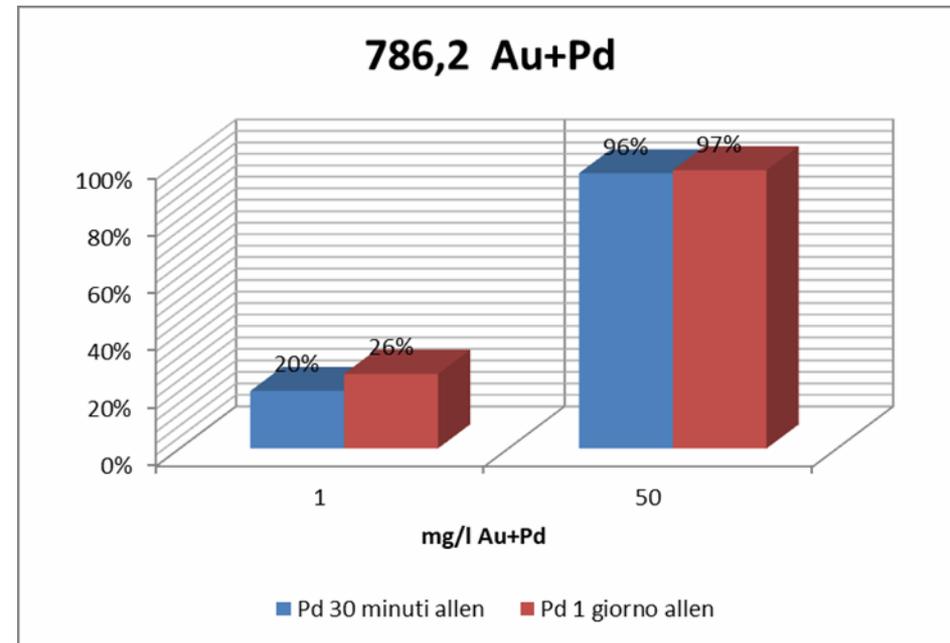
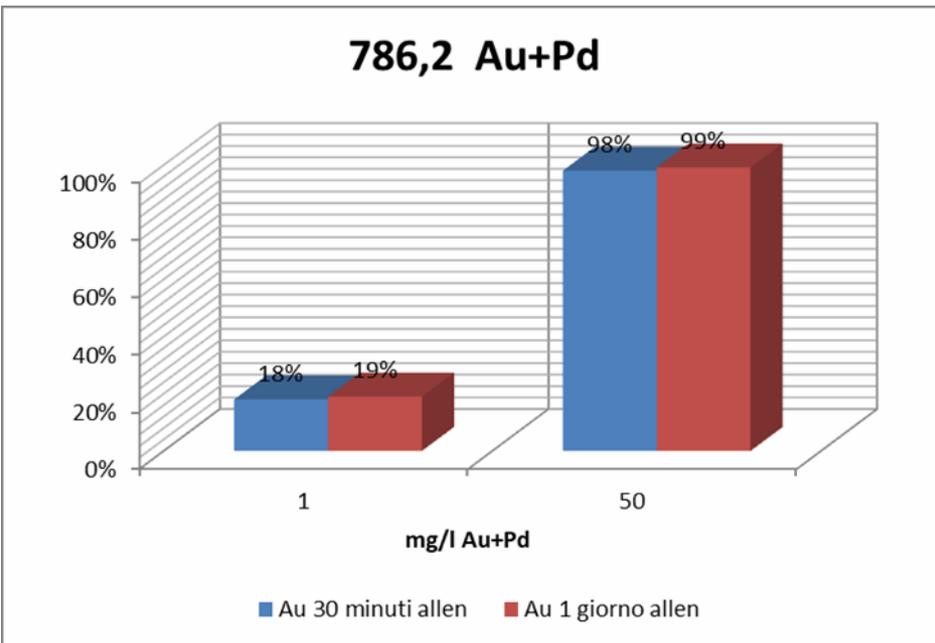
50 mg/l Pd



- 1. dopo 15 minuti l'alga raggiunge il 93% di uptake di palladio presente in soluzione per entrambe le concentrazioni.*
- 2. nel caso di 50 mg/l di concentrazione del metallo, già dopo 1 minuto siamo al 89% di uptake e dopo 5 minuti al 93% poi si stabilizza.*
- 3. Uptake a 50mg/l più veloce rispetto a 25mg/l*
- 4. Cinetica a doppio stadio con uptake molto rapido nella fase iniziale*

Risultati della sperimentazione *Contaminazione combinata*

Capacità di bioaccumulo: Contaminazione combinata Au+Pd



Oro



1. Per basse concentrazioni l'uptake ha discrete prestazioni

2. Per basse concentrazione la contaminazione combinata non incide positivamente sul biosorbimento

3. Per concentrazioni alte l'uptake è del 98% dopo solo 30 minuti la c.c. Incide positivamente

Palladio

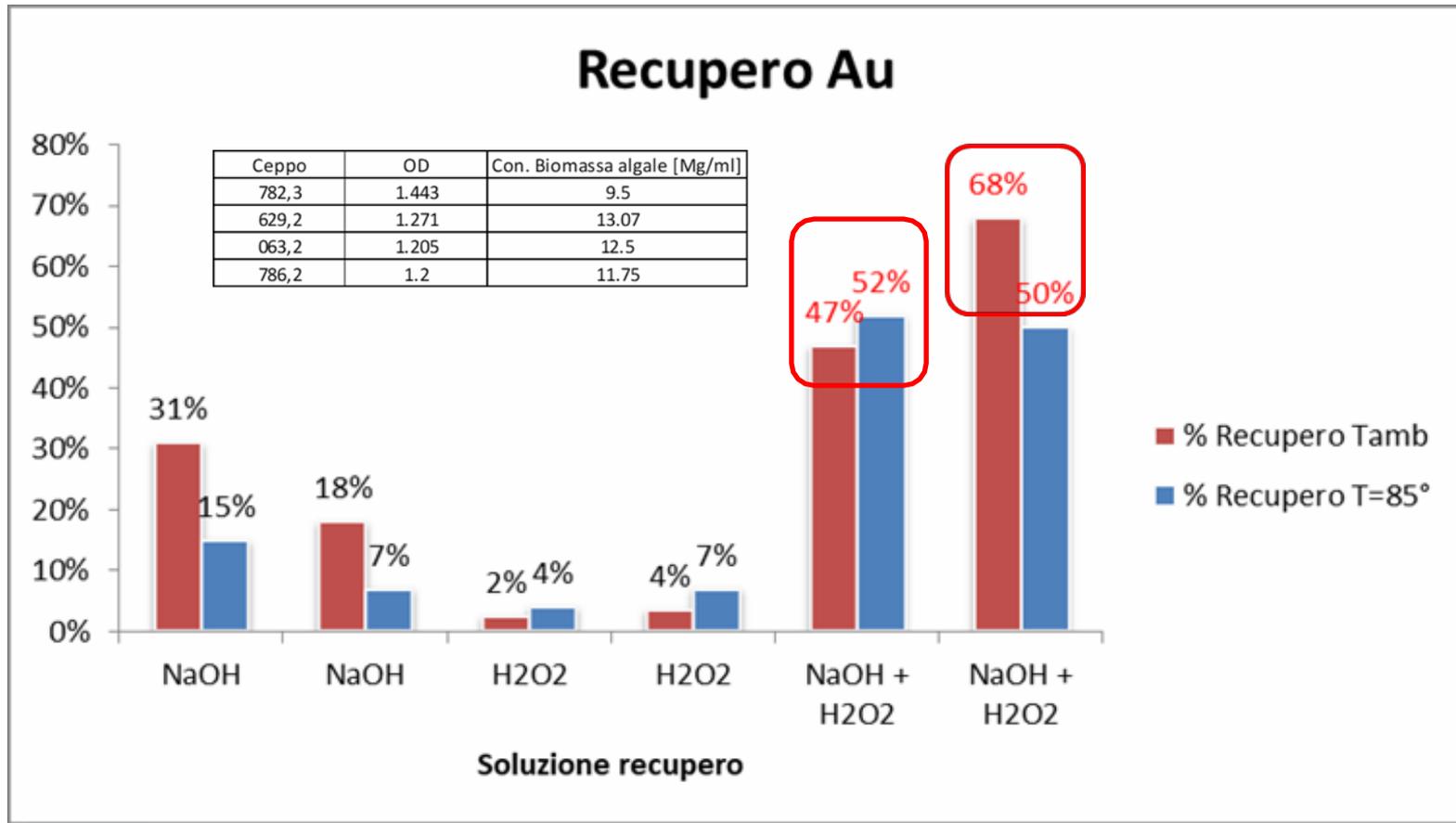


Risultati della sperimentazione

Recupero

Recupero dei metalli preziosi

Risultati del recupero oro da Galdieria attraverso le soluzioni: NaOH, H₂O₂ e NaOH+H₂O₂.



→ i migliori risultati di recupero si sono ottenuti utilizzando contemporaneamente le due soluzioni di lavaggio

Risultati della sperimentazione

Recupero

Recupero dei metalli preziosi

Risultati del recupero oro e palladio da Galdieria con uso del reattivo Fenton.

Fenton					
Campioni	% Uptake	Au recuperato [mg]	Pd recuperato [mg]	%Recupero Au	%Recupero Pd
C3 (Au)	96% di Au	0	0.003706	0	0.39%
C4 (Pd)	96% di Pd	0	0.0104	0	1.08%

Risultati del recupero oro e palladio da Galdieria attraverso trattamento termico.

trattamento termico					
Campioni	% Uptake	Au recuperato [mg]	Pd recuperato [mg]	%Recupero Au	%Recupero Pd
C5 (Au)	96% di Au	0.0104	0.0027	1.08%	0.28%
C6 (Au)	96% di Pd	0.0016	0.04	0.17%	5.56%

Risultati del recupero oro da Galdieria in condizioni anaerobiche.

%Recupero oro < 3%

Conclusioni

- ✓ Alte prestazioni di bioaccumulo
- ✓ Prestazioni simili di uptake delle quattro specie algali solo nel caso dell'oro
- ✓ Cinetica iniziale molto rapida caratterizzata da un *meccanismo di uptake a doppio stadio*
- ✓ Bioaccumulo rilevante in caso di contaminazione combinata di più metalli ad alte concentrazioni.
- ✓ Il recupero dei metalli preziosi dall'alga *Galdieria* è possibile soprattutto attraverso lavaggio chimico.

