

***Università Degli Studi Di Napoli Federico II***

**Scuola Politecnica e delle Scienze di Base**

**Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale**



***Czech University of Life Sciences Prague***

**Faculty of Environmental Sciences**



**MASTER'S THESIS IN**

**ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**Analysis of heavy metals mobilization from sediments:  
influence of pH and cycles of wetting and drying**

**SUPERVISORS**

*Prof. Ing. Massimiliano Fabbriano*

*Prof. RNDr. Dana Komínková*

**CANDIDATE**

*Carlo Ercolano*

*M67000321*

**CO-SUPERVISOR**

*Ing. Bijay Gurung*

**ACCADEMIC YEAR 2016/2017**

## **Abstract**

Una riserva urbana è un sistema ingegneristico i cui molteplici scopi sono la raccolta di acque a scopo agricolo, il controllo delle piene, l'approvvigionamento idrico, attività ludiche, la pesca e lo scarico di acque reflue e meteoriche. Proprio a causa degli ultimi possibili usi, le riserve urbane sono particolarmente sensibili al problema dell'inquinamento, soprattutto in relazione ai metalli pesanti.

In ambiente urbano, infatti, numerose fonti di inquinamento contribuiscono all'aumento dei metalli pesanti depositati sulle pavimentazioni. A seguito di piogge, il run-off superficiale trasporta questi contaminanti ai recettori naturali. Molti studi hanno provato che i metalli tendono a legarsi alle particelle solide che compongono i sedimenti attraverso diversi meccanismi fisico-chimici e vi rimangono adesi finché le condizioni ambientali non mutano.

Tuttavia la contaminazione dei sedimenti non interessa solo la salute del corpo idrico: infatti, periodicamente tali corpi idrici sono soggetti a dragaggio e il materiale escavato riutilizzato in opere ambientali, può causare un rischio ecologico per il suolo su cui viene disposto.

Il presente lavoro di tesi si propone di analizzare gli effetti che cambiamenti del pH e ripetuti cicli di essiccamento e umidificazione hanno sulla solubilità dei metalli nei sedimenti dragati, in modo da simulare le diverse condizioni ambientali come piogge acide e il ripetersi ciclico di tempo asciutto e di pioggia.

Le esperienze di laboratorio sono state effettuate presso la Czech University of Life Science di Praga.

I sedimenti analizzati sono stati campionati dal Litovický potok e dal Liboký rybník, rispettivamente un torrente e una riserva urbana situati a Praga est. Essi sono stati sottoposti a test di mineralizzazione e alla estrazione sequenziale (BCR) per stimare la concentrazione totale e la distribuzione tra le diverse frazioni geochimiche (F1, acido-solubile; F2, riducibile (legata a ossidi di Fe e Mn); F3, ossidabile (legata alla sostanza organica); F4, residua (presente nella matrice

minerale)). Inoltre è stato effettuato un test di lisciviazione con soluzioni a pH 2, 4, 6 e con acqua distillata per valutare la mobilità sotto diverse condizioni ambientali; il test è stato ripetuto quattro volte dopo aver aspettato il completo essiccamento dei sedimenti; quindi, dopo ogni test, è stata effettuata un'estrazione sequenziale. Infine attraverso un test di germinazione si è valutato direttamente quale sia il grado di tossicità dei sedimenti su sementi di lattuga e senape

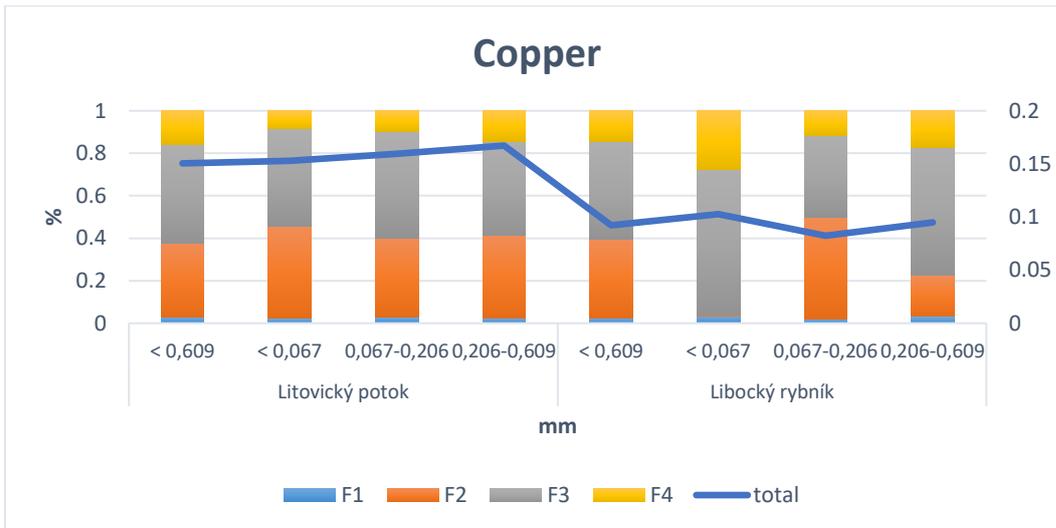


Figura 1: Distribuzione del rame tra le frazioni geochimiche e contenuto totale

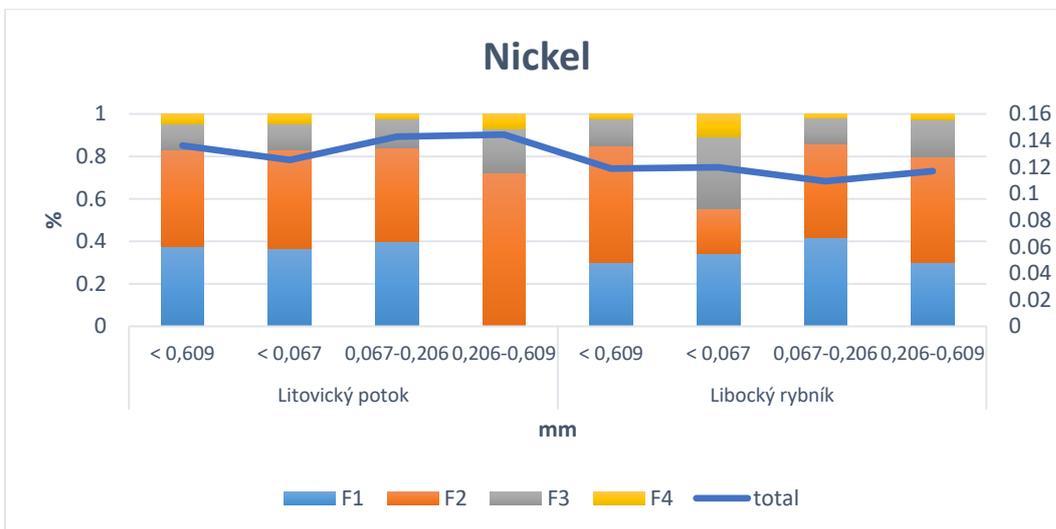


Figura 2: Distribuzione del nichel tra le frazioni geochimiche e contenuto totale

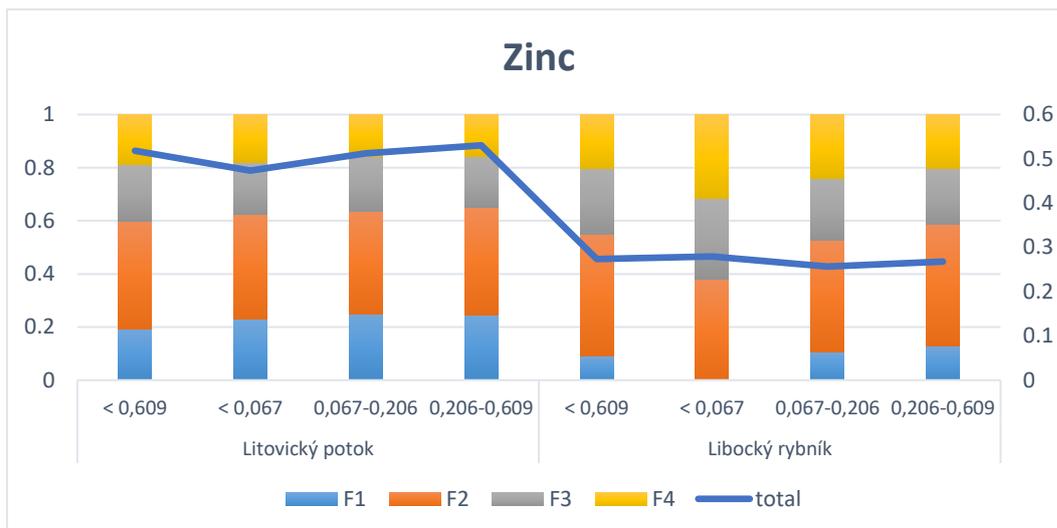


Figura 3: Distribuzione dello zinco tra le frazioni geochimiche e contenuto totale

I risultati mostrano una simile distribuzione delle frazioni geochimiche tra Litovický and Libocký; inoltre, il rame, come riportato in letteratura mostra un'alta affinità con la sostanza organica e bassa con la frazione acido-solubile. Al contrario, Ni e Zn sono perlopiù adsorbiti sulla frazione acido-solubile, il che li rende maggiormente biodisponibili e quindi pericolosi.

Inoltre, come mostrato nelle figure 1, 2 e 3, il contenuto totale di ogni metallo è maggiore per Litovický che per Libocký rybník.

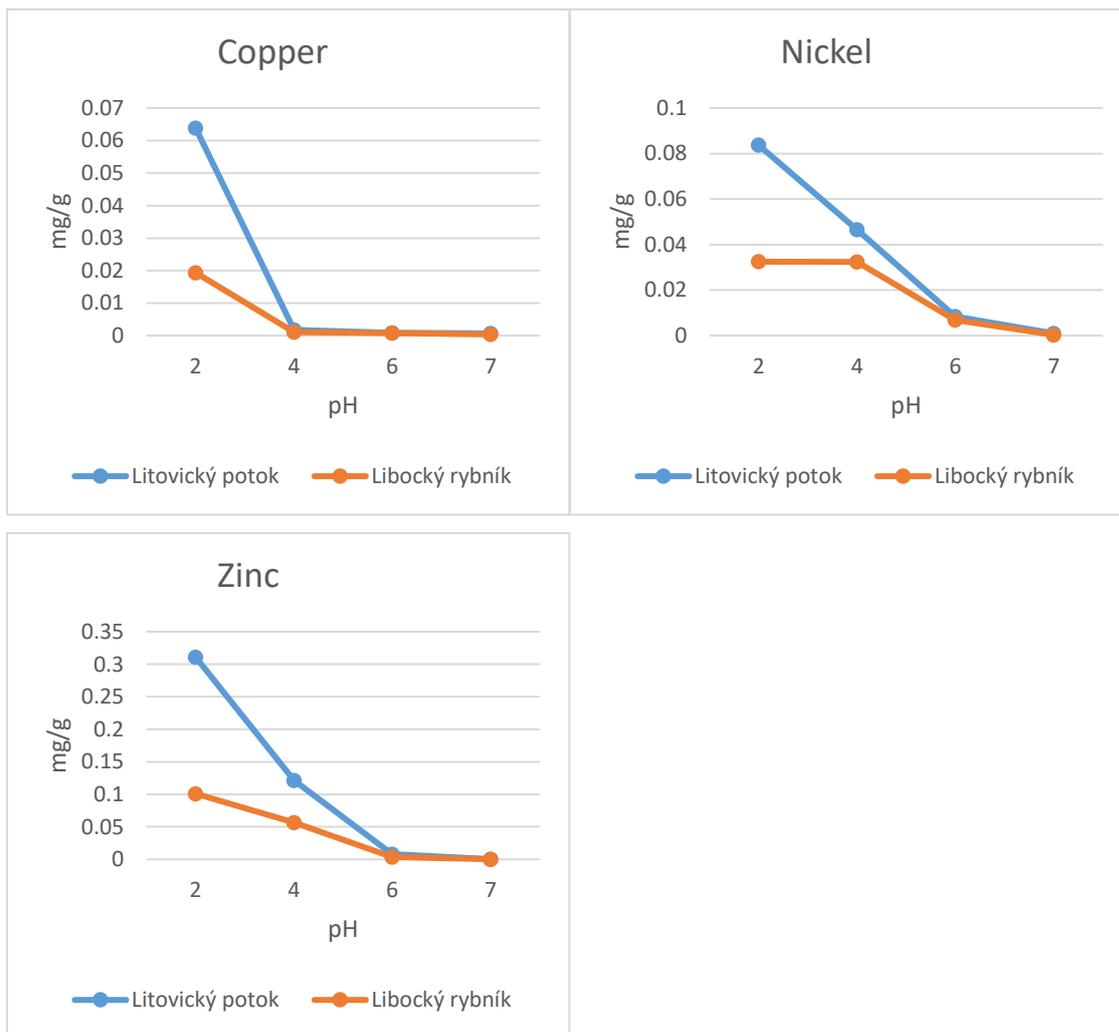


Figure 4, 5, 6: trend pH-solubilità di Cu, Ni, Zn al 1° ciclo del test di lisciviazione

Il test di lisciviazione mostra, come riportato in letteratura, che la solubilità dei metalli pesanti aumenta al diminuire del pH: ciò è causato dalla dissoluzione della frazione acido-solubile ma anche dalla competizione che nasce tra gli ioni  $H^+$  e i cationi metallici per l'adsorbimento sui siti attivi presenti sugli ossidi di Fe e Mn. Nelle figure 4, 5 e 6 sono mostrati i risultati del primo ciclo di mobilizzazione ma lo stesso trend si riscontra anche nei cicli successivi, con l'unica differenza che la concentrazione totale di lisciviato diminuisce leggermente ciclo dopo ciclo. Inoltre, siccome il contenuto totale di ogni metallo è più alto nei sedimenti del Litovický, anche la concentrazione di metallo passato in soluzione è maggiore rispetto ai sedimenti del Libocký.

La partizione dei metalli tra le frazioni geochimiche cambia a ogni ciclo del test di lisciviazione, probabilmente a causa dell'ossidazione di una parte della sostanza organica (causata dall'esposizione all'aria) che libera quindi i metalli ad essa adesi. È interessante notare che la presenza di Cu nella frazione acido-solubile aumenta ciclo dopo ciclo mentre quella di Ni e Zn diminuisce; per il rame ciò si potrebbe spiegare con la sua scarsa presenza iniziale nella frazione F1 e con la sua affinità con la sostanza organica: il rame passerebbe quindi dalla frazione ossidabile a quella acido-solubile. Al contrario, l'iniziale elevata percentuale di Ni e Zn adeso alla frazione F1, fa sì che, soprattutto per pH bassi, i due metalli siano già dal primo test molto solubili. È da notare che l'aumento della percentuale di rame nella frazione acido-solubile lo rende maggiormente bio-disponibile e al contrario di quanto inizialmente mostrato dalla prima estrazione sequenziale, anch'esso risulti essere pericoloso per l'ambiente.

Infine, il test di germinazione ha mostrato che c'è un effetto tossico sulle sementi usate e in particolare sulla lunghezza delle radici, che risulta essere inferiore al 50% della lunghezza raggiunta dai semi germinati nel test di controllo. È risultato inoltre un minore grado di germinazione e un ritardo nella germinazione stessa per i semi sottoposti a sedimento contaminato.

Risulta quindi chiaro che i sedimenti analizzati non possono essere riutilizzati per opere ambientali senza un adeguato trattamento diretto alla rimozione dei metalli legati a essi. Ingegneristicamente un metodo potrebbe essere un lavaggio fisico-chimico atto a rimuovere i metalli dai sedimenti.