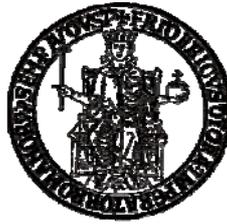


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



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

(Classe delle lauree in Ingegneria Civile e Ambientale, Classe N. 38S)

Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale

TESI DI LAUREA

**Tecniche di bonifica di suoli contaminati da Piombo: analisi
sperimentale delle efficienze conseguibili**

ABSTRACT

RELATORE

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

CANDIDATO

Matr. 324/185

Carmine Pascarosa

CORRELATORE

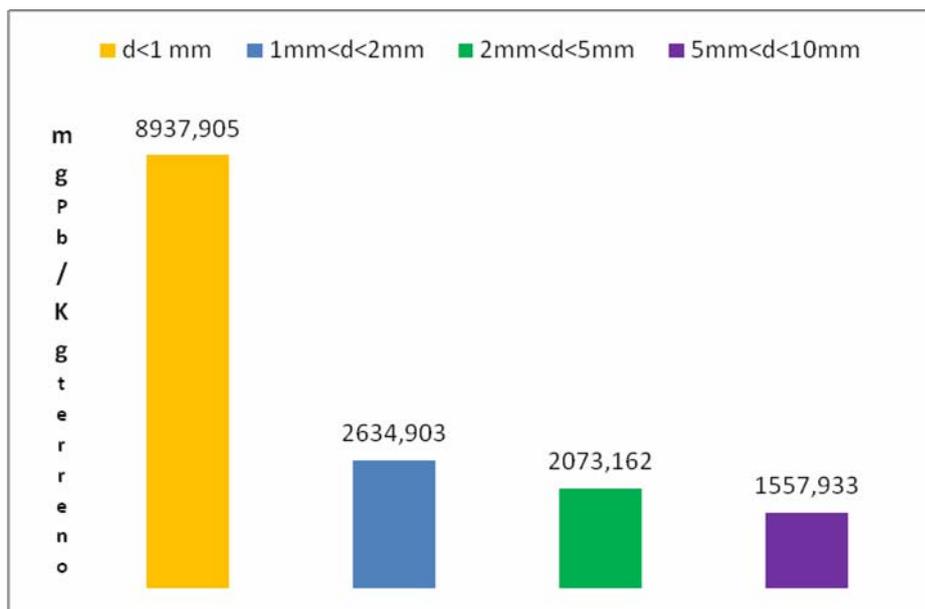
Dott. Ludovico Pontoni

Anno Accademico 2009/2010

Da tempo la bonifica dei suoli è divenuta una materia di grande interesse ed è in continua evoluzione vista la sua importanza al fine di tutelare gli equilibri ecosistemici e la salute umana. Nel 2002 l'European Environment Agency ha stimato tra i 59 e i 109 miliardi di dollari l'importo necessario per bonificare i siti contaminati in Europa. Definito il suolo come lo strato superficiale della crosta terrestre derivante dall'alterazione di un substrato roccioso per alterazione chimica, fisica e biologica, è possibile considerarne un aspetto che costituisce una delle maggiori problematiche di carattere ambientale: la contaminazione da metalli pesanti. Non esiste una definizione ben precisa a riguardo, ma una indicazione che porta a considerare metalli pesanti una serie di elementi con densità maggiore di 5 mg/cm^3 , comportamento cationico e attitudine a formare complessi. Una minima parte di essi deriva da processi naturali, il grosso invece è frutto dell'attività antropica: scarichi industriali, uso di fertilizzanti e pesticidi e produzione dei fanghi di depurazione. In piccole dosi sono fondamentali per le piante, ma superati determinati valori di concentrazione diventano tossici. Per il piombo non è stata riscontrata nessuna utilità per l'attività fisiologica delle piante ed inoltre ne è stato accertato il coinvolgimento in una moltitudine di disfunzioni fisiologiche, biochimiche e comportamentali soprattutto nei bambini. I principali danni sono stati riscontrati relativamente al sistema nervoso e alla crescita ossea. Stabilita la pericolosità di questo elemento si vuole, analizzando un terreno contenente scarti della lavorazione di prodotti ceramici svolta da un'azienda a Gualdo Tadino (Pg), misurare il quantitativo di piombo in esso presente ed implementare una tecnica di bonifica volta a ridurre la contaminazione. I fanghi ceramici hanno un'elevata concentrazione di piombo perciò, individuato con certezza il contaminante da estrarre, è risultato necessario sottoporre la matrice solida ad una fase di pretrattamento volta a selezionare e ridurre il quantitativo di terreno da sottoporre al successivo lavaggio chimico. Il pretrattamento è stato articolato in una serie di procedure presso il Laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed

Ambientale: la setacciatura per individuare le diverse frazioni granulometriche; la digestione acida al fine di stabilire il quantitativo di piombo presente al variare della granulometria ed operare un lavaggio fisico; una estrazione sequenziale per distinguere la parte di piombo estraibile (legata ai carbonati, ad ossidi e idrossidi e alla sostanza organica) da quella residuale. La lettura dei risultati è avvenuta mediante l'analisi allo spettrofotometro ad assorbimento atomico in grado di restituire i valori di concentrazione, nota l'assorbanza. Inoltre si è simulato un processo di invecchiamento del terreno, fenomeno molto diffuso in natura, con variazioni di temperatura da 105° a -6° ed è stata ripetuta l'estrazione sequenziale al fine di individuare eventuali cambiamenti nella ripartizione della frazione estraibile e quella residuale. Precedenti studi, utilizzando come modelli della componente biotica i lombrichi, hanno dimostrato che l'invecchiamento del suolo aumenta la mobilità e la disponibilità di alcuni metalli pesanti, quali il piombo. A valle di queste attività è stato possibile implementare una tecnica di bonifica volta a trasferire il piombo dalla matrice solida a quella liquida utilizzando delle soluzioni in grado di "lavare" il terreno invecchiato e non: Soil Washing. Il primo agente estraente, il più semplice da immaginarsi, non poteva essere altro che l'acqua per avere una valutazione del quantitativo di piombo che può rilasciare in falda un terreno contaminato e per sottolineare la notevole differenza in termini di efficienza di rimozione con il vero e proprio agente estraente scelto, l'EDDS (acido etilendiamminodisuccinico). Rispetto ai precedenti composti quali l'EDTA (acido etilendiammino tetracetico) con l'applicazione dell'EDDS è stato riscontrato un incremento della mobilizzazione del piombo, ma soprattutto una maggiore biodegradabilità. Sono state infine misurate le efficienze conseguibili utilizzando l'agente estraente EDDS al variare della sua concentrazione (0,00035; 0,0007; 0,002), dei tempi di estrazione (1,3,6,24,48 h), della percentuale in peso di secco (5% e 10%) e del grado di invecchiamento del terreno. Il momento più importante delle attività sperimentali svolte ha

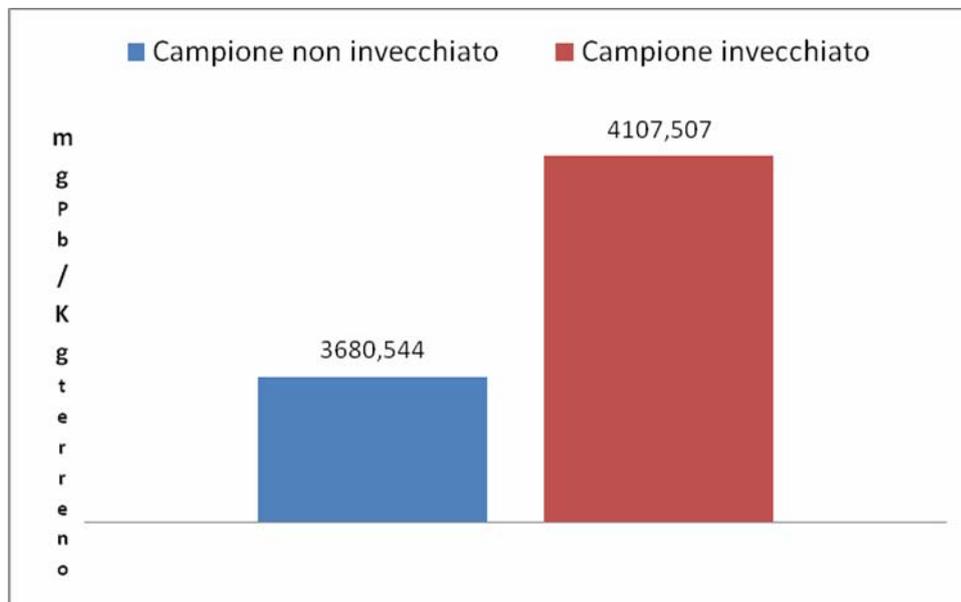
riguardato certamente l'implementazione del trattamento di Soil Washing. Il pretrattamento del terreno, la procedura di invecchiamento ed il rilascio in acqua sono state tutte attività finalizzate ad ottimizzare il trattamento di bonifica e comprenderne l'importanza. La digestione acida ha fatto in modo che l'attenzione fosse concentrata in particolar modo sulla frazione con $d < 1 \text{ mm}$ vista la sua maggiore contaminazione da piombo ed ha permesso di effettuare un lavaggio fisico, scartando le altre frazioni granulometriche.



Quantitativo di piombo sulla matrice solida al variare della granulometria

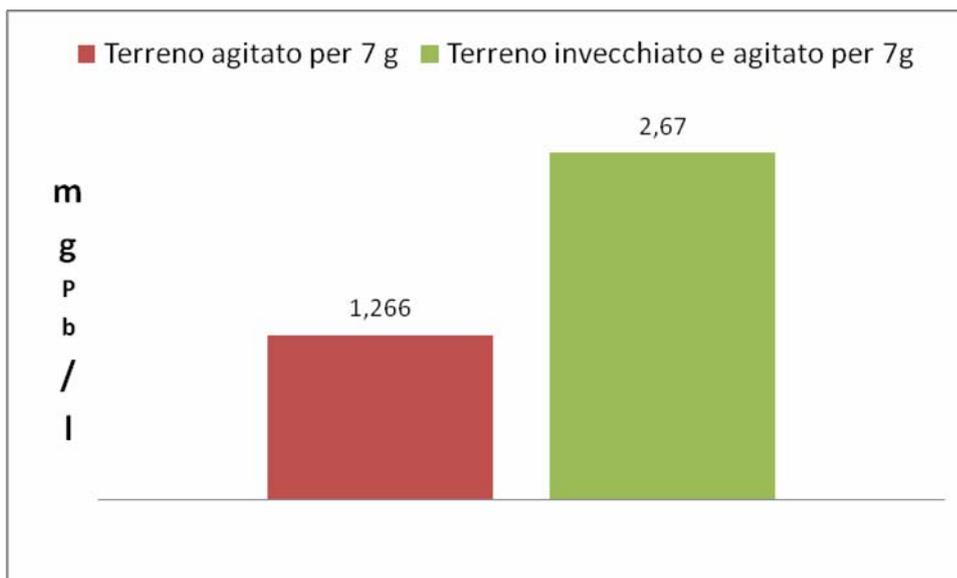
L'estrazione sequenziale ha mostrato chiaramente la ripartizione del piombo legato ai carbonati, ad ossidi e idrossidi ed in particolar modo alla sostanza organica vista la spiccata tendenza dei suoi costituenti a formare complessi ed ha confermato il risultato, ottenuto con la digestione acida, per cui la matrice solida con $1 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$ ha una minore contaminazione da piombo rispetto alla granulometria finissima. Inoltre l'estrazione sequenziale ha evidenziato un aspetto non certo positivo del contaminante da rimuovere: il maggior quantitativo di piombo è stato misurato al terzo step (ad ogni step si utilizzano soluzioni con potere estraente via via crescente) il che fa intravedere la necessità di utilizzare un agente chelante con elevato potere estraente. Il processo di invecchiamento, come modello di fattori abiotici che insistono sul suolo, è la

procedura che ha dato la possibilità di fare una serie di considerazioni per ogni attività svolta: in fase di estrazione sequenziale si è stabilito l'incremento di mobilità dovuto alle variazioni termiche, riproduzione di un fenomeno naturale quale l'alternarsi delle stagioni; in fase di rilascio in acqua si è riscontrato un maggiore quantitativo di piombo presente in fase liquida e quindi un incremento del tasso di contaminazione del comparto idrico, problematica molto attuale e strettamente legata al nostro stato di salute; in ultimo ha dato l'idea di effettuare un pretrattamento, sfruttando le variazioni termiche, per migliorare le efficienze in fase di bonifica del suolo.



Quantitativo di estraibile per campione invecchiato e non

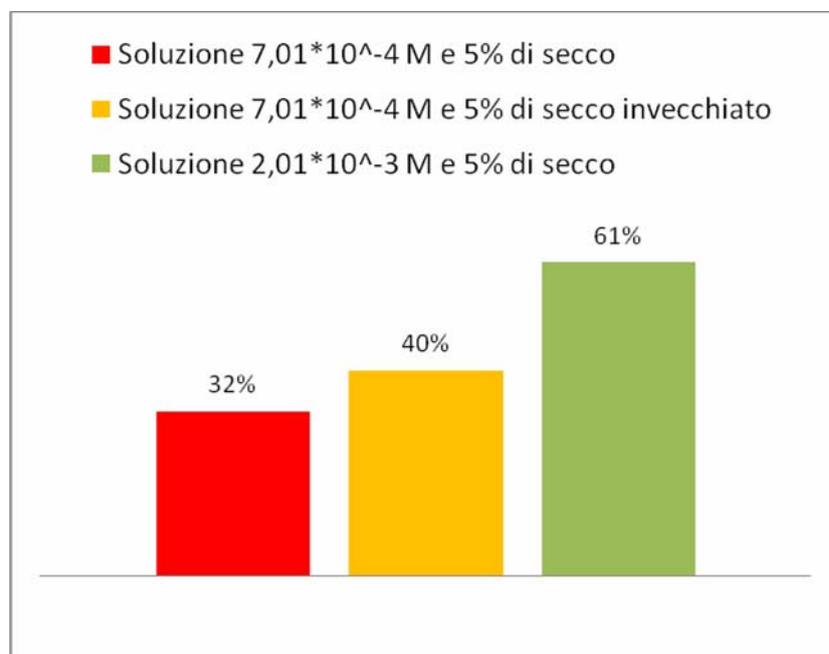
La procedura di rilascio in acqua, effettuata per il terreno contaminato, ha messo in luce una serie di aspetti: l'acqua ha un basso potere estraente senza l'ausilio di agenti chelanti con un'efficienza di rimozione media rispetto al quantitativo effettivamente estraibile (misurato con l'estrazione sequenziale) pari allo 0,1% e di conseguenza rispetto al piombo totale di circa lo 0,05%; il terreno invecchiato, modello del suolo esposto a variazioni termiche, contribuisce ad un maggiore rilascio di piombo in acqua.



Rilascio in acqua del terreno invecchiato e non a pari tempo di contatto

Il Soil washing, per le soluzioni estraenti preparate, ha evidenziato un incremento delle efficienze di rimozione del piombo all'aumentare dei tempi di estrazione e della molarità di EDDS. L'incremento della percentuale in peso di secco ha mostrato che, raddoppiando la concentrazione di secco e lasciando inalterato il quantitativo di agente chelante, si è avuta una bassa efficienza di estrazione (17%) vista l'immediata saturazione dei siti di adsorbimento. Quindi non è detto che, incrementando la percentuale in peso di terreno, aumenta il quantitativo di piombo estratto, ma bisogna utilizzare una concentrazione di EDDS tale da garantire un numero di siti di adsorbimento soddisfacente. Sottoponendo il terreno ad un ciclo di gelo e disgelo, con quattro giorni in muffola a 105°C ed altrettanti in congelatore a -6°C, si è riscontrato a parità di concentrazione di secco e di chelante un incremento dell'efficienza dal 32% al 40%. Il risultato giustifica perciò l'utilizzo della procedura di invecchiamento come pretrattamento alla fase di lavaggio con opportuno agente estraente. E' inoltre interessante confrontare il valore di efficienza ottenuto, con il rendimento di estrazione garantito dalla soluzione con la concentrazione stechiometrica di EDDS, stimato pari al 61%: utilizzando circa un terzo del quantitativo di chelante ($7 \cdot 10^{-4}$ M e 5% in peso di secco) si ha un'efficienza pari ai due terzi di quella di riferimento. Quindi il risultato migliore, visto il

risparmio in peso di agente estraente impiegato nella fase di lavaggio e comunque la garanzia di un'efficienza del 40%, è relativo al campione con molarità di EDDS pari a $7 \cdot 10^{-4}$ e percentuale di secco invecchiato pari al 5%. Facendo invece riferimento alla soluzione con molarità di EDDS $7 \cdot 10^{-4}$ e con il 5% di secco non invecchiato, il risultato è da considerarsi comunque soddisfacente poiché, rispetto alla soluzione a concentrazione stechiometrica di agente chelante, è stato utilizzato un terzo del quantitativo di reagente con un'efficienza di rimozione pari a circa la metà ossia del 32%.



Efficienze di rimozione del piombo dal terreno a pari tempo di contatto [48 h]