

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale (D.I.C.E.A)

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER

L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO

Tesi di Laurea

**ANALISI SPERIMENTALI SULL'UTILIZZO
DI AGENTI ESTRAENTI “ECO-COMPATIBILI”
NELLA BONIFICA DEI SUOLI**

Relatore

Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Correlatore

Dott. Ing. Marco Race

Candidato

Davide De Angelis

Matricola: M67/213

ANNO ACCADEMICO 2015/2016

Negli ultimi anni l'attenzione verso la salvaguardia dei suoli sta subendo un'attenzione sempre più crescente. La qualità dei suoli può essere alterata dalle attività antropiche che possono arricchire il suolo di numerosi contaminanti. Tra questi, quelli maggiormente diffusi, che possono nuocere alla salute dell'uomo e arrecare danni agli ecosistemi, sono i metalli pesanti. La presenza nei suoli di alcuni di questi metalli, in basse concentrazioni, è fisiologica, ed è essenziale per animali e piante in quanto questi elementi rientrano nella struttura di alcune molecole fondamentali come gli enzimi. Tuttavia, in concentrazioni superiori a determinati limiti critici, i metalli pesanti hanno effetti negativi significativi su specifici elementi sensibili dell'ecosistema.

Le indagini sperimentali effettuate nell'ambito del presente lavoro di tesi hanno riguardato principalmente il trattamento di un suolo contaminato da Cu e Zn mediante la tecnica di lavaggio chimico, utilizzando come agente estraente un agente biodegradabile (EDDS, acido Etilen Diammino DiSuccinato), focalizzando l'attenzione sul riciclo della soluzione estraente al fine di abbattere i costi dell'intero ciclo.

Pertanto è stata indagata la capacità della soluzione trattata, ancora ricca di EDDS, di chelare un ulteriore quantitativo di metalli pesanti dal terreno per essere, dunque, riutilizzata per un nuovo ciclo di lavaggio o per un pretrattamento.

Inoltre, sono state condotte prove di biodegradabilità sull'EDDS utilizzando fanghi di depurazione provenienti dall'impianto dell' "Area Nolana" (NA), al fine di comprendere se lo smaltimento della soluzione esausta di soil washing, sia trattata che non trattata, possa essere effettuata negli impianti di trattamento delle acque convenzionali.

Sono state valutate, infine, anche le efficienze di rimozione dei contaminanti mediante l'uso di altri agenti estraenti "Bio" alternativi all'EDDS, quali l'acido acetico e l'acido lattico, a diverse concentrazioni e a diversi tempi di contatto.

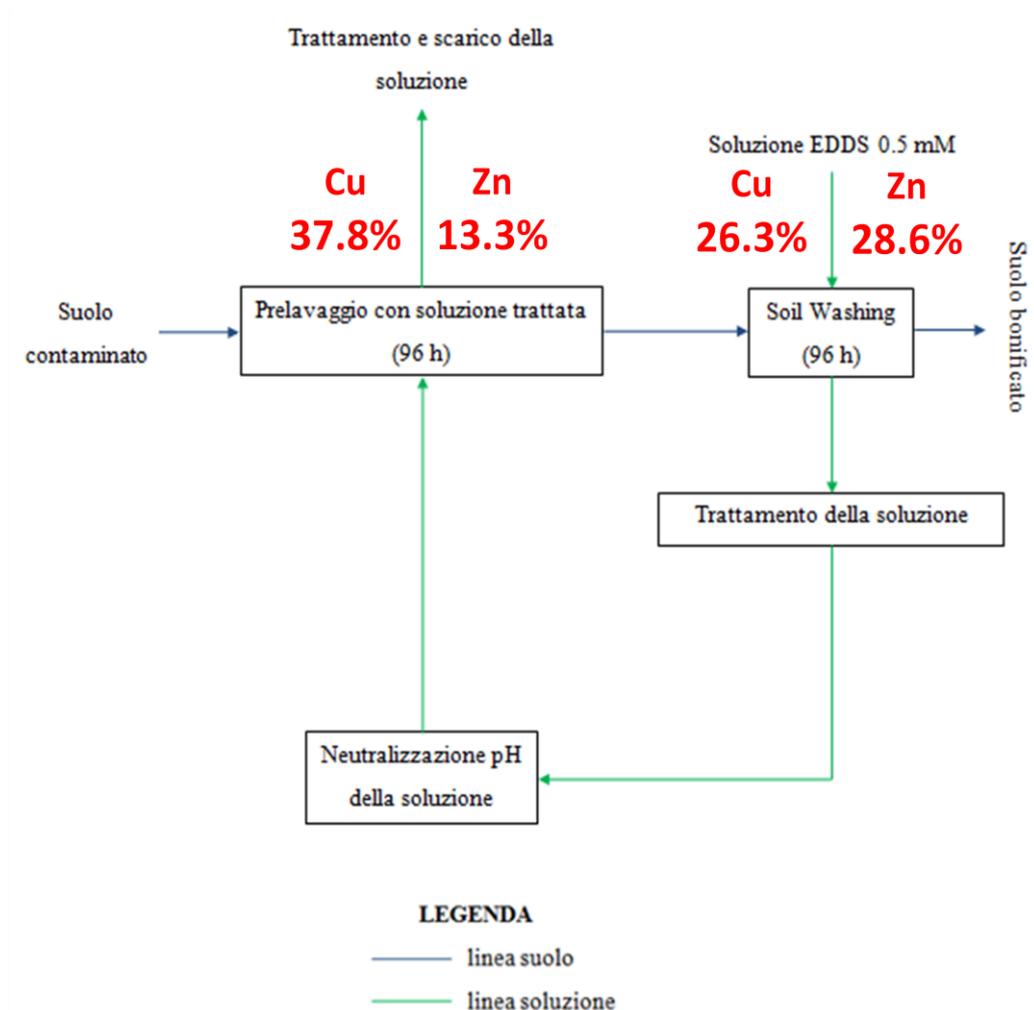
Dai risultati di lavaggio del suolo, le massime efficienze di estrazione, raggiunte dopo 96 ore, sono state 51.2% di Cu e 42% di Zn. Pertanto si è ottenuta una soluzione esausta ricca di contaminanti la quale è stata sottoposta a diverse tipologie di trattamenti.

La procedura più efficace per il trattamento della soluzione esausta, finalizzato al riutilizzo dell'EDDS, è stata quella con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Na_2HPO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, grazie alla quale è stata raggiunto un abbattimento del tenore di rame del 58% e una rimozione totale di zinco e ferro.

Nelle prove di riciclo della soluzione esausta l'aliquota di rame estratta è risultata essere nettamente preponderante rispetto all'aliquota di zinco. La ridotta estrazione dello zinco nel secondo lavaggio può essere attribuita al fatto che vi sono, nella soluzione trattata, complessi Cu-EDDS, pertanto, l'EDDS libero tende a formare legami con rame, rispetto allo zinco, valutate le costanti di stabilità dei due complessi.

Con la prova di prelavaggio con la soluzione esausta trattata è stato rimosso il 37.8% di Cu e il 13.3% di Zn; con il successivo lavaggio con la soluzione a 0.5 mM di EDDS è stato rimosso un ulteriore 26.3% di Cu e 28.6% di Zn.

Attraverso l'introduzione della fase di prelavaggio all'interno del ciclo di bonifica del suolo è stato raggiunto l'obiettivo di normativa per Cu e Zn.



Schema della procedura di prelavaggio del suolo

Al fine di verificare la convenienza economica del trattamento della soluzione esausta, finalizzato al riutilizzo dell'EDDS, sono stati, dapprima, quantificati i prezzi unitari di ciascun reagente e, successivamente, è stato valutato il loro costo in rapporto ad una quantità unitaria di terreno contaminato da bonificare. Il costo della soluzione fresca di EDDS è di 11.92€ per tonnellata di suolo, mentre la somma dei costi dei reagenti necessari al trattamento della soluzione esausta, per il riutilizzo dell'agente chelante, è di 5.22€ per tonnellata di suolo. Il risparmio ottenuto dal riuso della soluzione esausta ai fini dell'applicazione di un pretrattamento, necessario a raggiungere i limiti normativi, è risultato essere, dunque, del 56.2%.

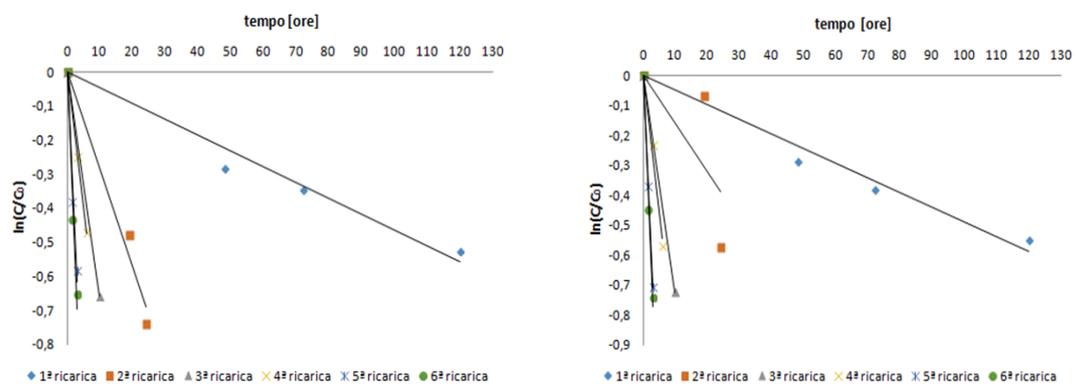
	EDDS	HNO ₃	Fe(NO ₃) ₃	Na ₂ HPO ₄	Ca(OH) ₂
€/t	5864,05*	137,1**	391,8**	424**	58**
€/tsuolo	11,92	2,47	1,42	0,17	1,16

* Fonte: Finžgar et al., 2006.

** Fonte: www.alibaba.com (media dei prezzi di 3 venditori)

Costi unitari dei reagenti [€/t] e costi per unità di suolo da bonificare [€/t_{suolo}]

L'analisi dei risultati delle prove di biodegradazione è stata effettuata ipotizzando che il decadimento delle concentrazioni dei substrati nel tempo potesse essere descritto tramite una cinetica di pseudo primo ordine. Per la prova con la soluzione di lavaggio non trattata, la costante di biodegradazione è stata stimata pari a 0.23 h⁻¹, mentre, per la prova con la soluzione di lavaggio trattata, 0.26 h⁻¹.



Andamento temporale delle concentrazioni di EDDS per la soluzione non trattata (a sx) e per la soluzione trattata (dx).

Le analisi condotte al fine di determinare il tenore dei contaminanti al termine delle prove di biodegradazione ha mostrato un decremento del quantitativo di rame dopo la fase di innalzamento del pH a 10 pari a circa l'80%, evidenziano il ruolo dei processi biologici nella degradazione parziale dell'EDDS chelato al Cu.

Le prove di soil washing effettuate con altri agenti estraenti (acido lattico e acido acetico) hanno avuto buoni rendimenti di estrazione di rame e zinco, ma solo per elevate concentrazioni (500 mM e 1 M). L'obiettivo di bonifica del suolo contaminato in esame è stato espletato unicamente nelle prove con acido lattico con concentrazione 1 M. Tuttavia un soil washing su scala reale, condotto con una così elevata concentrazione della soluzione estraente, comporta dei costi di trattamento della soluzione esausta molto elevati.

L'analisi dei risultati ha mostrato che è possibile bonificare un suolo contaminato da rame e zinco mediante l'utilizzo di agenti chelanti biodegradabili come l'EDDS e che la procedura più efficace per il trattamento della soluzione esausta di soil washing, tra tutte quelle sperimentate, è risultata essere quella che prevede l'impiego di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Na_2HPO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, grazie alla quale è stata raggiunto un abbattimento del tenore di rame del 58% e una rimozione totale di zinco e ferro.

Il trattamento con carboni attivi, invece, non è risultato efficace per l'adsorbimento dei metalli in quanto essi si trovano in forma complessata con l'EDDS.

Si è verificato che il il trattamento della soluzione esausta di soil washing può prevedere un ciclo atto al riutilizzo dell'EDDS; la soluzione trattata, infatti, può essere utilizzata per altri cicli di soil washing; tuttavia le rese migliori sono state ottenute tramite un ciclo combinato che prevede l'utilizzo della soluzione trattata come soluzione di prelavaggio. Inoltre, il basso costo del trattamento giustifica il riutilizzo del chelante.

Riguardo i processi biologici convenzionali a fanghi attivi, essi sono risultati, in parte, essere efficaci per la degradazione dell'EDDS presente nella soluzione esausta; mediante tali processi, infatti, si è raggiunta la quasi totalità di biodegradazione del suddetto agente chelante, a meno di una restante parte ancora complessata al rame.

Le prove di estrazione con l'acido acetico e l'acido lattico hanno avuto buoni rendimenti di estrazione di rame e zinco, ma solo per elevate concentrazioni.

La ricerca condotta nel presente lavoro di tesi può essere foriera di una serie di nuovi sviluppi futuri. Risulterebbe interessante, ad esempio, la messa a punto di una procedura che

consenta di aumentare ulteriormente l'efficienza di rimozione del rame dalla soluzione esausta.

È necessario prevedere una fase di affinamento del trattamento della soluzione esausta, prima dello scarico in fognatura o dell'immissione nell'ambiente. Infatti, successivamente alla fase biologica, in soluzione permane una ridotta quantità del complesso Cu-EDDS. Pertanto, per il suo abbattimento, si potrebbe ricorrere a processi ossidativi avanzati (AOPs) come, ad esempio, la fotocatalisi; inoltre per minimizzare i costi legati agli AOPs, si potrebbe prevedere l'inserimento, a monte della fase di precipitazione chimica, di un processo biologico a fanghi attivi.

Infine, visti i buoni risultati ottenuti, si potrebbe ottimizzare il processo di soil washing con acido acetico e acido lattico e, contestualmente, ricercare nuove soluzioni estraenti eco-compatibili ed economiche.