



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

CORSO DI STUDIO MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA

Biostimolazione in condizioni anaerobiche applicata a sedimenti marini contaminati da idrocarburi policiclici aromatici

Relatore

Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi

Correlatori

Prof. Ing. Stefano Papirio

Prof. Ing. Marco Race

Candidato

Gelsomino Monteverde

Matr. M67000068

Anno accademico 2018/2019

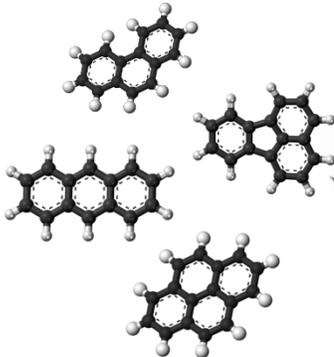
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) costituiscono una frazione importante degli idrocarburi totali e sono noti per la loro tossicità, mutagenicità e cancerogenicità (Haritash e Kaushik, 2009).

RISORSE NATURALI E ATTIVITA' ANTROPICA

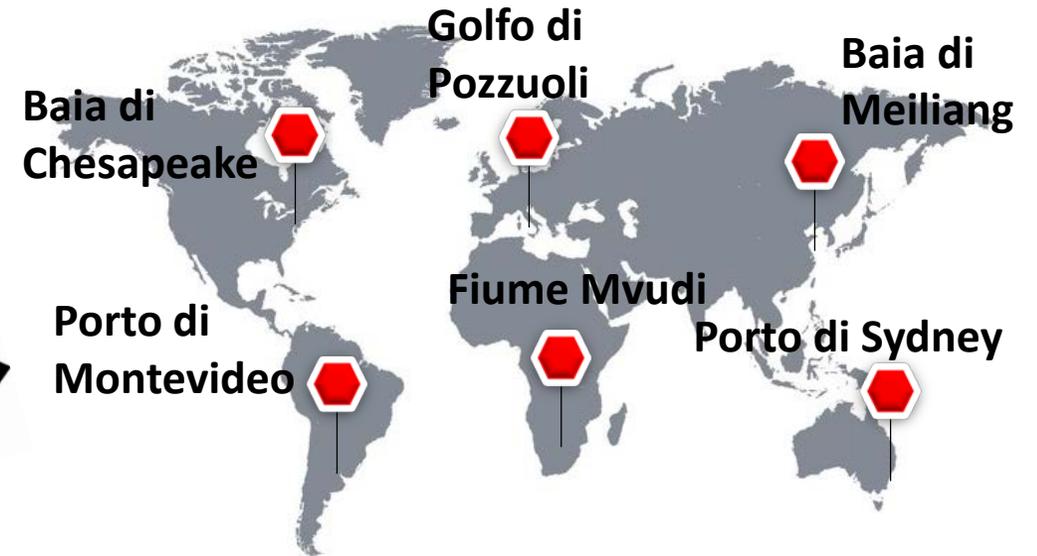


IPA



**Concentrazioni riferite alla Σ IPA:
5 – 23'000 mg·kg suolo secco⁻¹.**

SEDIMENTI NEL MONDO

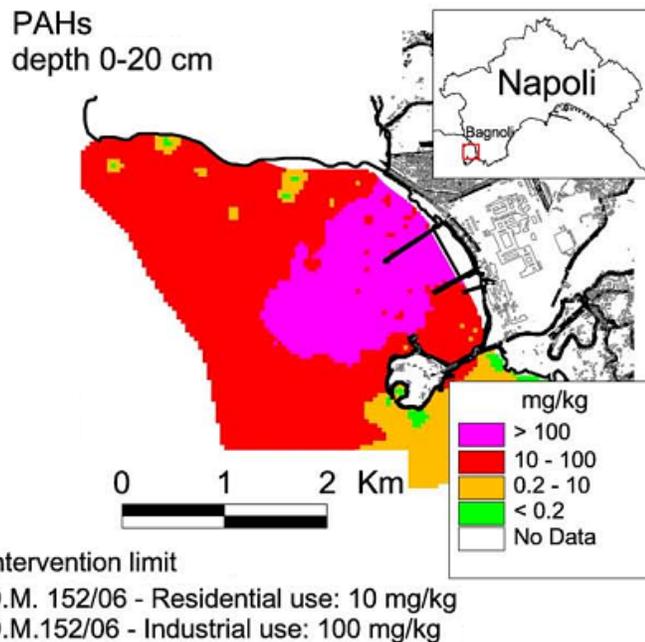


Sito	[mg·kg ⁻¹]*	Paese	Ref.
Fiume Mvudi	55,93	(ZA)	(Edokpayi et al., 2016)
Baia di Chesapeake	23'322,80	(USA)	(McGee et al., 1999)
Golfo di Pozzuoli	2'500,00	(IT)	(Arienzo et al., 2017)
Baia di Meiliang	4,75	(CHN)	(Qiao et al., 2006)
Porto di Montevideo	90,44	(ROU)	(Muniz et al., 2004)
Porto di Sydney	380,00	(AUS)	(McCready et al., 2000)

* Σ PAHs·dry soil⁻¹

Problematica dei sedimenti portuali contaminati da IPA

Questi composti organici si trovano soprattutto nelle aree interessate da intense attività antropiche come porti, aree urbane di siti industriali ed estuari dei fiumi (Frapiccini e Marini, 2015).



Caso del porto di Bagnoli (Albanese et al., 2010)

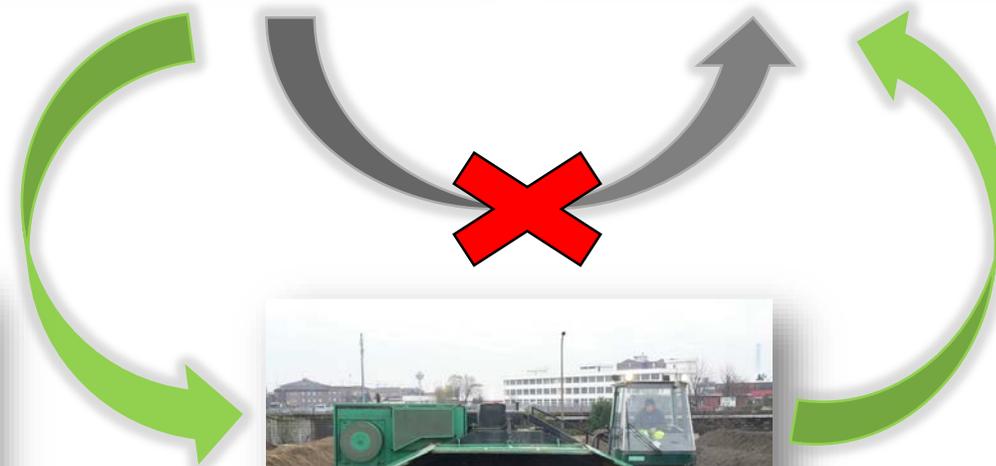
Concentrazioni di IPA
comprese tra 0,08 e
2807 mg IPA \cdot kg⁻¹



DRAGAGGIO SABBIA



SMALTIMENTO/RIUTILIZZO



BIOLOGICO



CHIMICO-FISICO



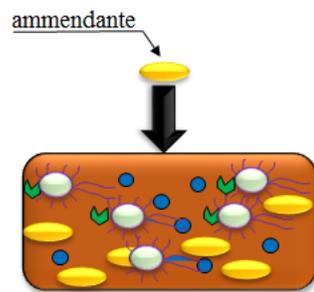
TERMICO



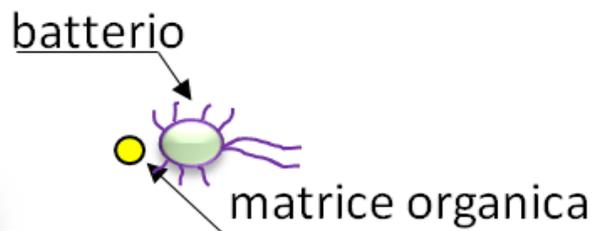
INTERVENTO DI BONIFICA

Trattamento biologico

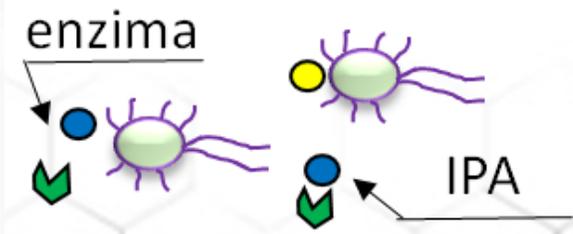
I trattamenti biologici sono delle tecnologie di bonifica che consistono nella degradazione di una matrice organica da parte di macro e microrganismi, al fine di stabilizzare i composti organici, ricavare energia e produrre nuova biomassa vivente (Fogel et al., 1989).



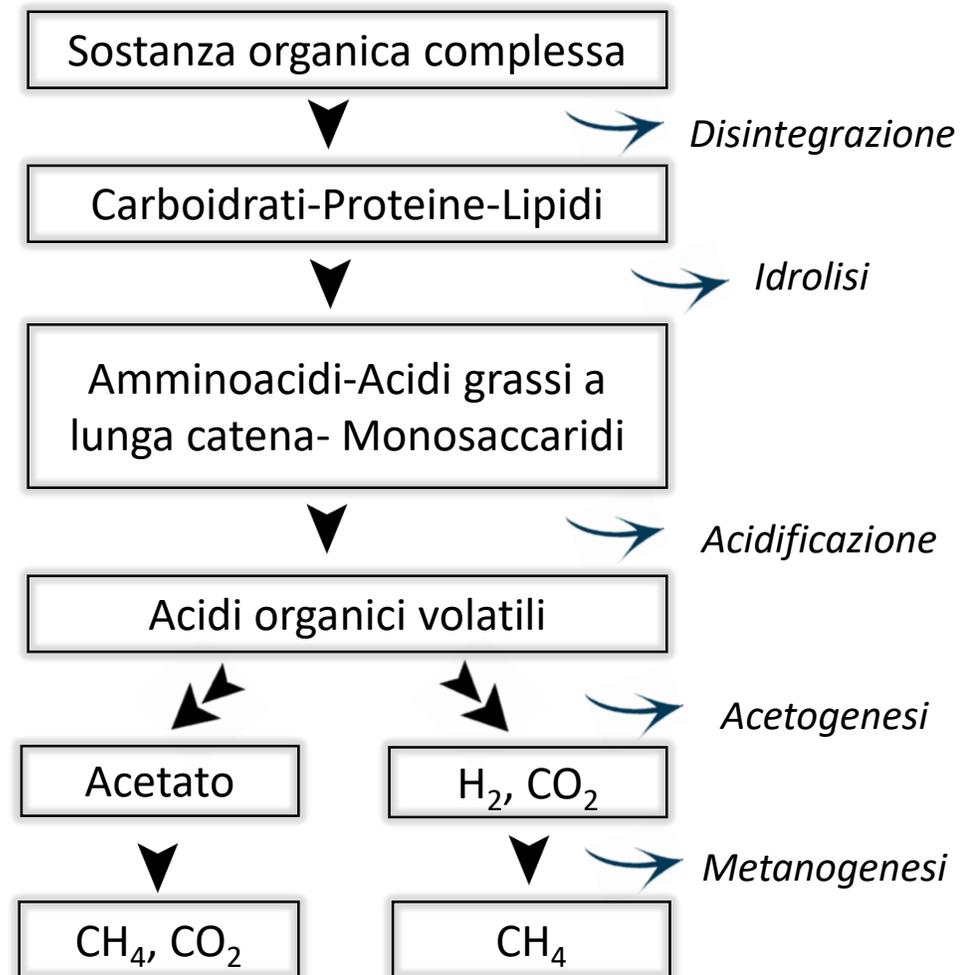
➤ METABOLISMO DIRETTO



➤ CO-METABOLISMO

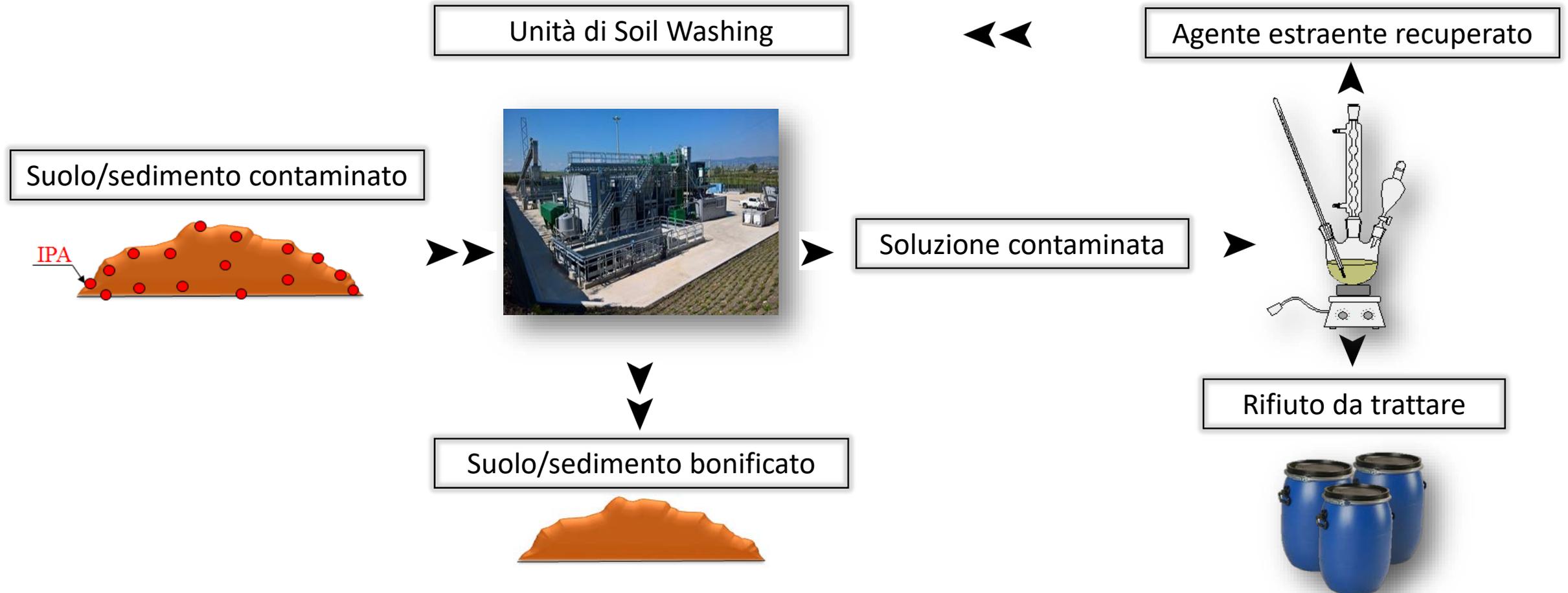


Digestione anaerobica



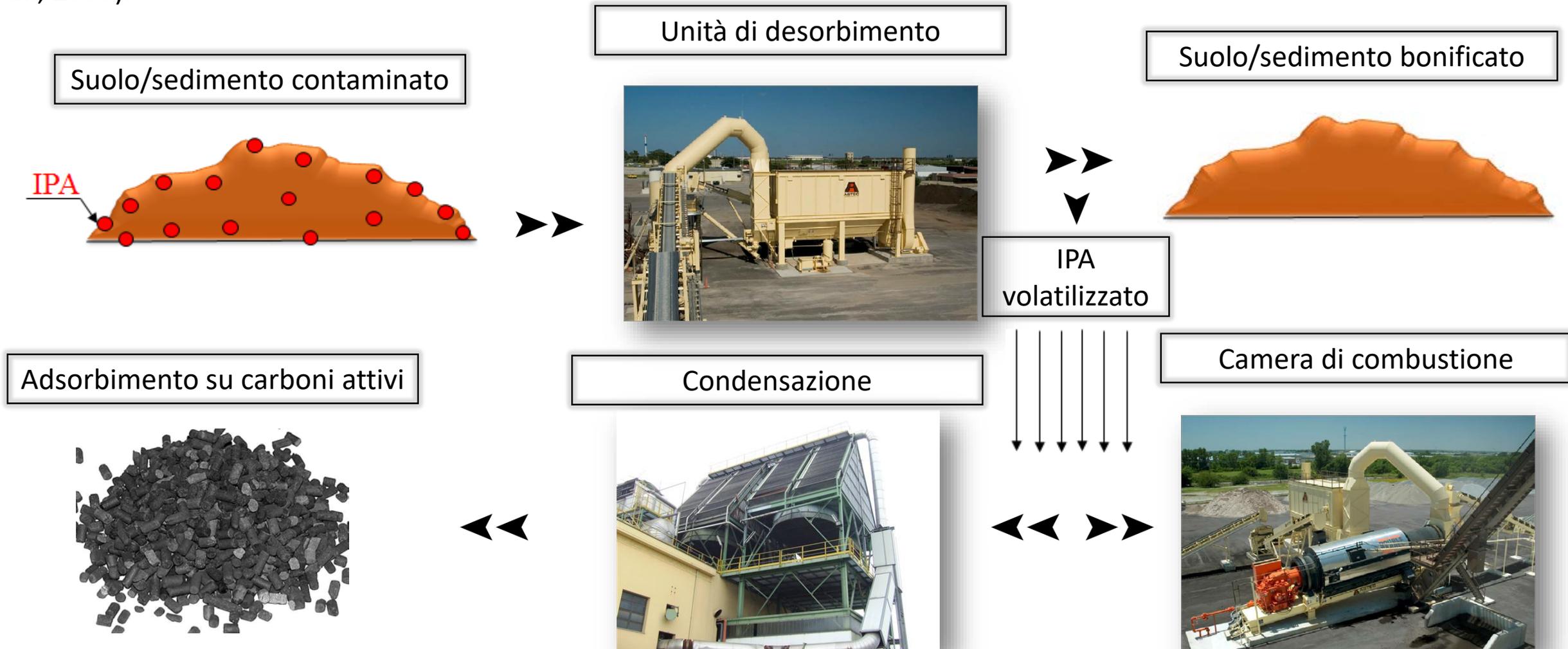
Soil Washing

Il soil washing consiste nell'uso di solventi o reagenti per favorire il trasferimento di contaminanti idrofobici da una matrice solida (e.g. sedimento) ad una fase liquida (Yap et al., 2012).



Desorbimento termico

Il desorbimento termico è finalizzato allo sfruttamento del calore utile alla volatilizzazione dei contaminanti nel suolo (Renoldi et al., 2003).



Raccolta Sedimento (S)



Coordinate geografiche:
 Latitudine: 41°15'20.17"N,
 Longitudine: 13°39'21.41"E.

Asciugatura a
 50 °C per 48 h.



Procedura di contaminazione



Evaporazione
 dell'acetone sotto cappa
 aspirante per 72 h.

"Aging" protocol
 (Lukić et al. 2016).



FENANTRENE (PHE)

Ammendanti

Fango di
 Depurazione



Digestato



Nitrati NO_3^- ($mg \cdot L^{-1}$)
 Solfati SO_4^{2-} ($mg \cdot L^{-1}$)
 Acetato CH_3COO^- ($mg \cdot L^{-1}$)



Caratterizzazione fisico-chimica

	pH	ST%	SV%	TOC ($g \cdot kg ST^{-1}$)	TKN ($g \cdot kg ST^{-1}$)	A ($gCaCO_3 \cdot L^{-1}$)	NO_3^- ($mg \cdot L^{-1}$)	SO_4^{2-} ($mg \cdot L^{-1}$)	CE ($mS \cdot cm^{-1}$)
Sabbia	7,85	79,82	1,35	0,36	0,01	0,23	19,24	518,82	1,91
Digestato	8,59	6,55	4,40	119,24	21,07	12,9	34,55	50,65	2,68
Fango	7,88	12,06	9,87	189,95	1,99	3,05	72,16	123,7	0,87

Condizioni Operative

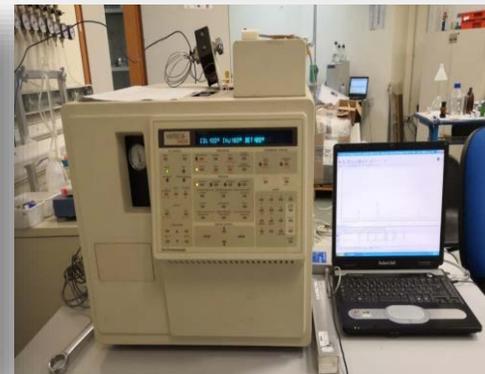
- *S + fango di depurazione (S)*
 - *S + digestato (D)*
 - *S + fango di depurazione e nitrati (SDN)*
 - *S + digestato e solfati (DS)*
 - *S + digestato e acetato (DA)*
- Rapporto 10:1 (sabbia: ammendante)
 - $U = 60\%$
 - Condizioni mesofile ($37 \pm 1^\circ\text{C}$)
 - per 42 giorni in agitazione a 130 rpm



Analisi del PHE e VFA



Analisi del biogas



Analisi anioni



Soil Washing

Condizioni Operative

Rapporto solido-liquido (S:L):

- 1:3
- 1:5
- 1:10

- Soluzione acquosa contenente etanolo (ETOH) al 50%
- Agitazione a 160 rpm per 60 min



Desorbimento termico

Condizioni Operative

Temperature di esercizio:

- 100 °C
- 150 °C
- 200 °C

- 10 g di sedimento
- Tempo di desorbimento: 60 min



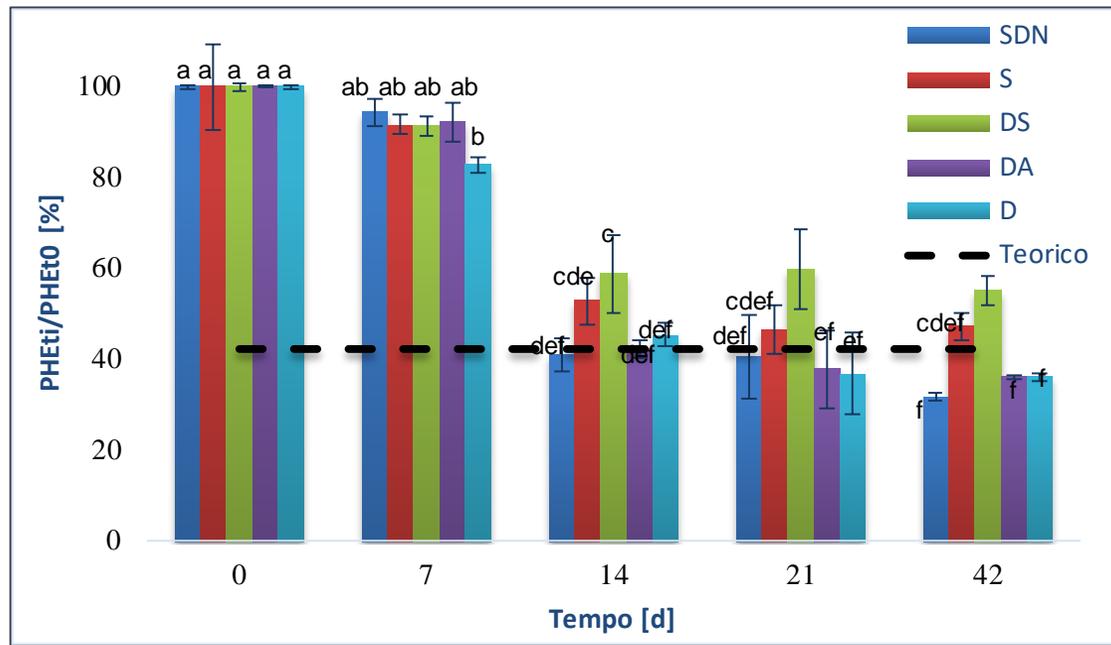
Analisi del PHE



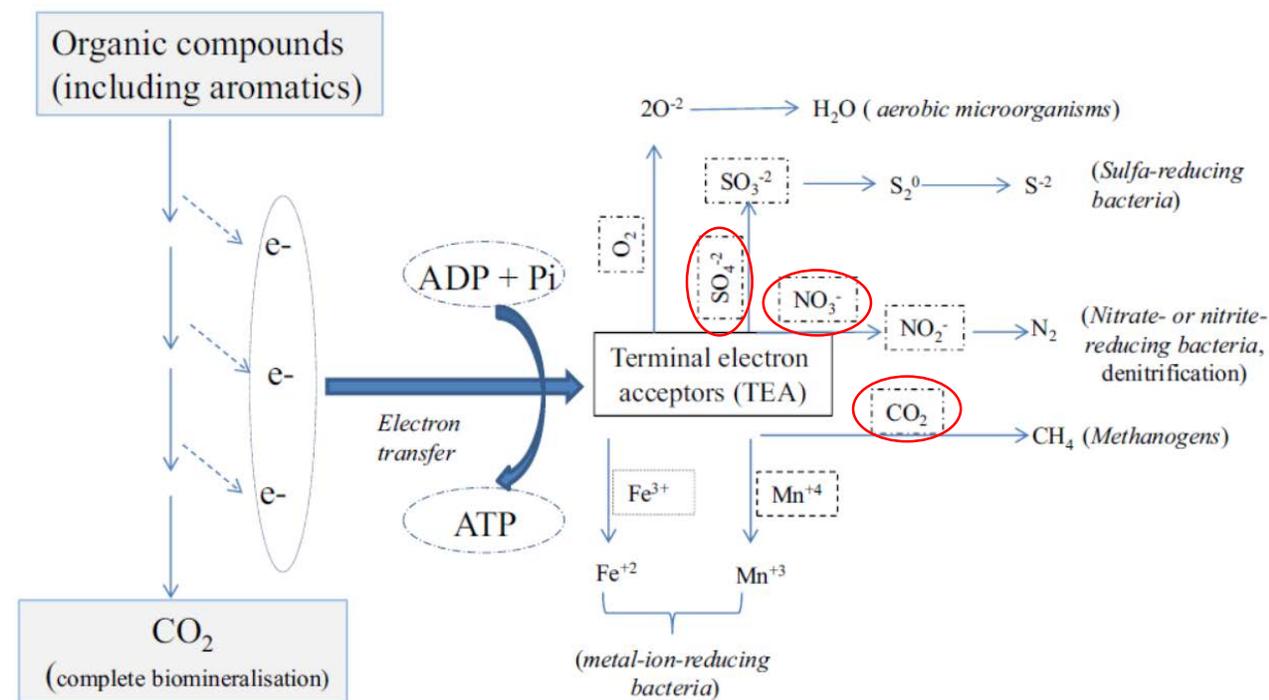
Risultati e discussione: Biorisanamento

↓ 45% < PHE < 68%

Biodegradazione del PHE



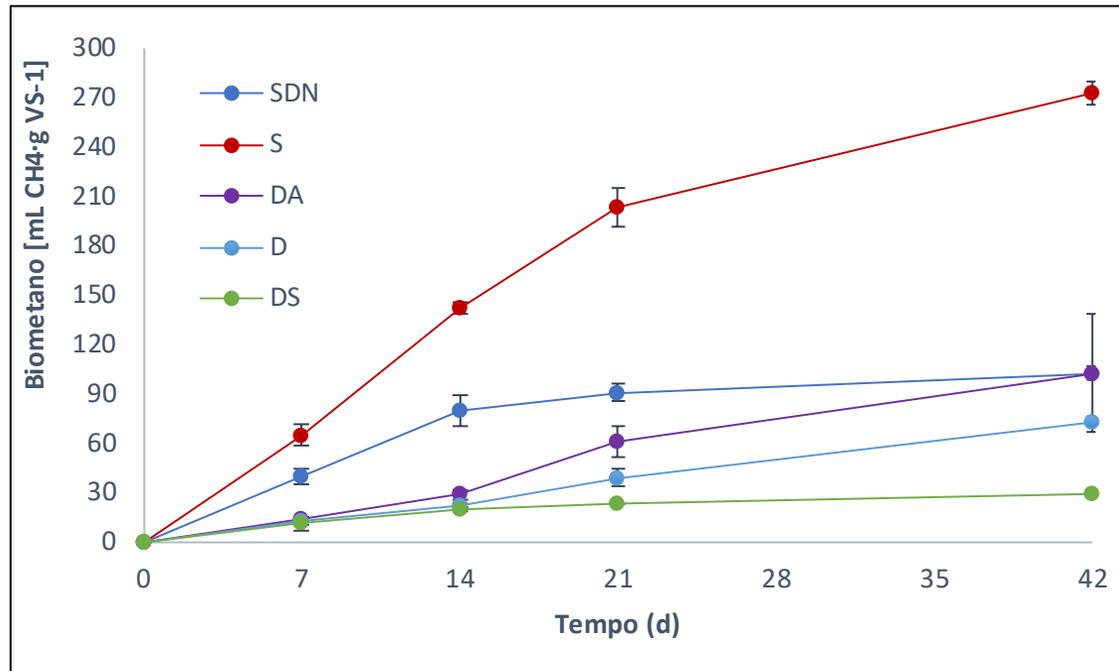
Tempo [d]	Concentrazione media suolo [%]				
	SDN	S	DS	DA	D
0	100	100	100	100	100
7	94	92	91	92	83
14	41	53	59	42	46
21	41	47	60	38	37
42	32	47	55	36	36



Risultati e discussione: Biorisanamento

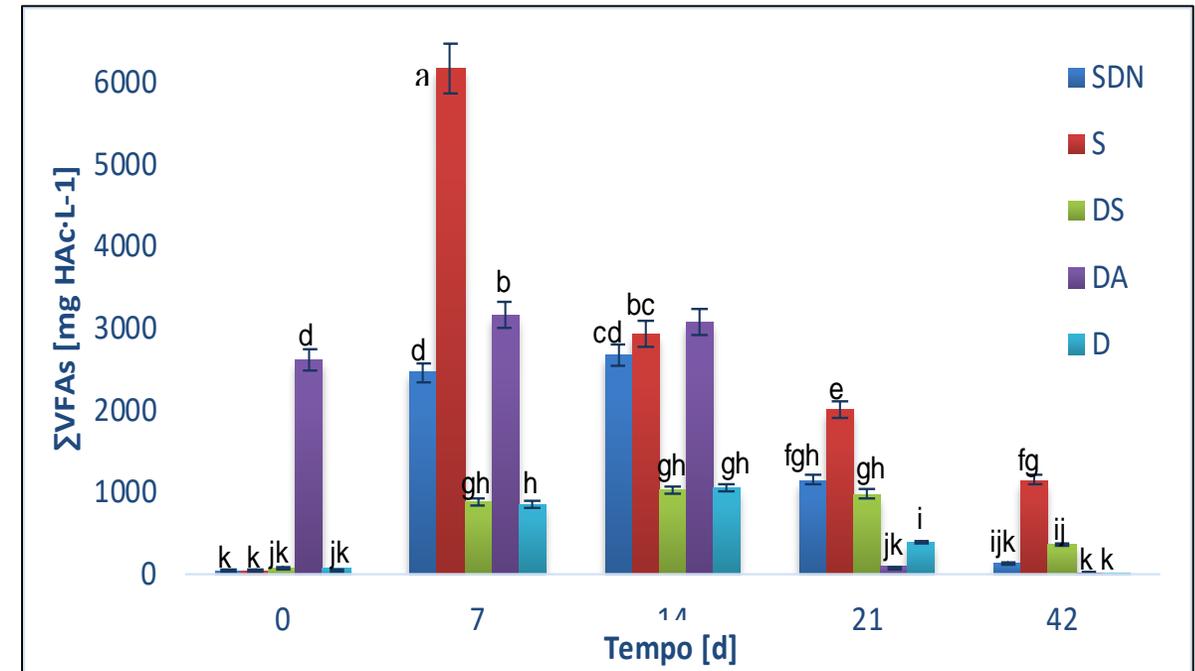
Produzione di biometano

↑ 270 mL CH₄·g VS⁻¹



Evoluzione dei VFA

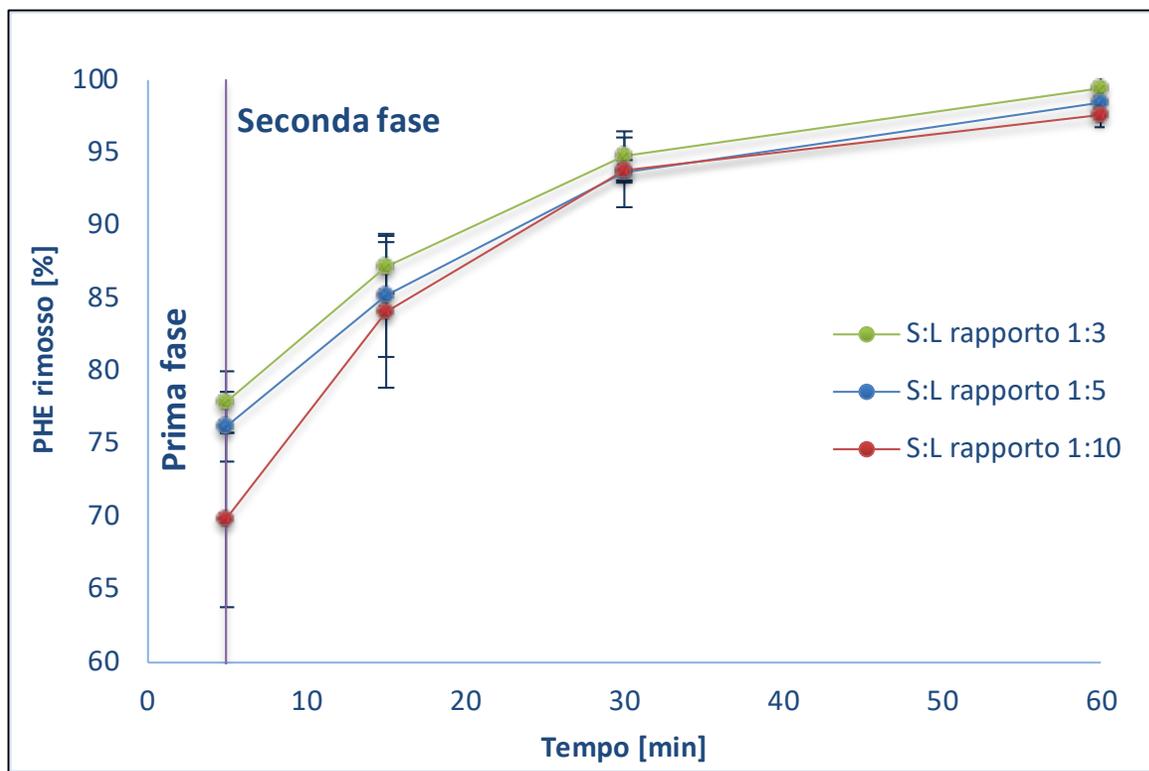
↑ 6'000 mg HAc·L⁻¹



Risultati e discussione: Soil Washing e Desorbimento Termico

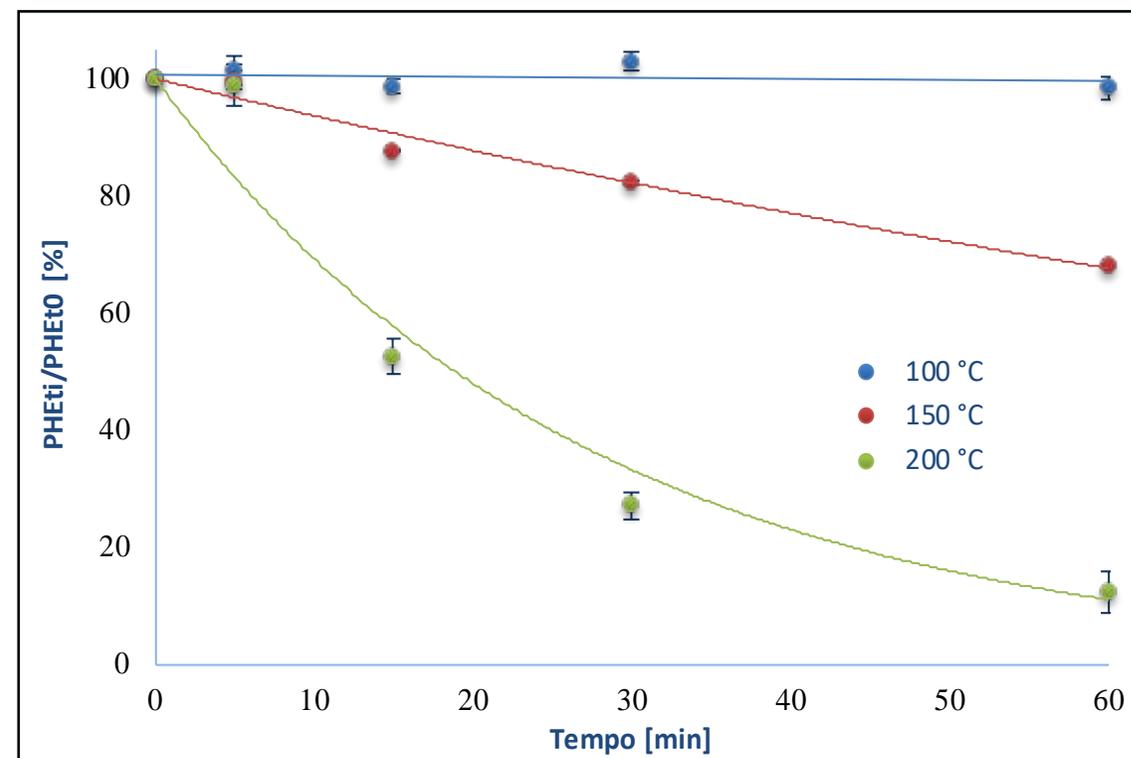
Soil Washing

↑ 70% < PHE < 97%



Desorbimento Termico

↑ 0% < PHE < 88%



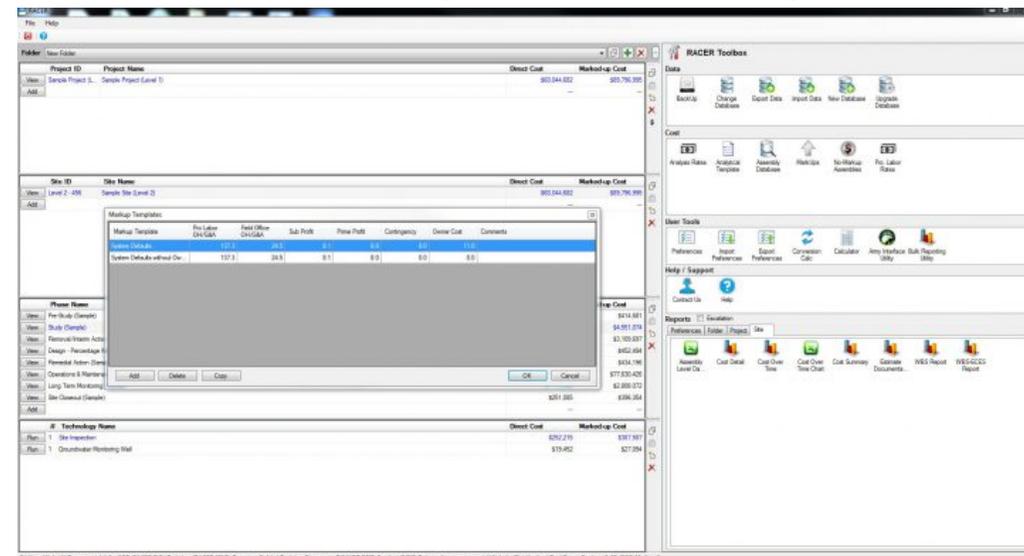
Risultati e discussione: Analisi Economica e Bilancio Energetico

Parametri di INPUT

Parametri del trattamento	Biorisanamento	Soil Washing	Desorbimento termico
Contaminazione (^a VOCs, SVOCs, fuels)	SVOC	SVOC	SVOC
Sito di trattamento (km)	1,6	1,6	1,6
Tipo di trattamento (on-site, off-site)	Off-site	Off-site	Off-site
Tempo di ritenzione (h)	336	1	^c -
Livello di sicurezza (^b A, B, C, D, E)	A	A	A
Soil type (Suolo, sedimento, fango)	Sedimento contaminato	Sedimento contaminato	Sedimento contaminato
Temperatura (°C)	35	20	< 320
Volume di solido (m ³)	7646	7646	7646
Componenti principali	Bioreattore Caldaia ^e Nitrati Pompa Componenti strutturali Scambiatore di calore	Pompa Sistema lavaggio suolo Componenti strutturali Surfactante Serbatoio acqua di scarico Componenti meccaniche	^d LTTD attrezzatura Trattamento aereiformi Componenti strutturali

a = composti organici volatili e semi-volatili; b=alto o basso; c = non richiesto; d = desorbimento termico a bassa temperatura; e = con SDN

RACER (AECOM, USA)



Parametri di OUTPUT

Treatment ex-situ	Costi totali [€/m ³]	Energia richiesta [kWh/m ³]	Energia recuperata [kWh/m ³]	Bilancio di energia [kWh/m ³]
Bioremediation*	274	48	21	-28
Bioremediation**	228	48	32	-16
Soil Washing	371	14	0	-14
Desorbimento termico	1782	417	0	-417

* = prima del bilancio di energia (i.e. SDN); ** = dopo il bilancio di energia (i.e. S).

- Il PHE è particolarmente diffuso nell'ambiente costiero e marino inducendo a trovare soluzioni ingegneristiche sostenibili per il trattamento dei sedimenti contaminati.
- In questo studio, sono stati indagati la biostimolazione anaerobica, il soil washing e il desorbimento termico che hanno permesso di trattare efficacemente i sedimenti contaminati da PHE riducendo rispettivamente la quantità di PHE del 68, 97 e 88%, minimizzando l'utilizzo della risorsa idrica (ovvero $U=60\%$ e rapporto S:L di 1:3) e mantenendo basse temperature (i.e. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Un'analisi dei costi, accompagnata da un bilancio energetico, ha rivelato che la biostimolazione anaerobica è risultata la tecnologia migliore in termini di costi (cioè $228\text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$) e ha richiesto un consumo di energia simile (ovvero $-16\text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) a quello del soil washing.
- Il soil washing è stato il trattamento più efficace nella rimozione di PHE e, quindi, la scelta della tecnologia più sostenibile dipende anche dai valori di soglia di contaminazione imposti dalla legislazione nazionale.