

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

Confronto tra estrazioni di metalli pesanti con EDDS e EDTA: prove sperimentali per l'ottimizzazione del processo e risultati di ecotossicità'

ABSTRACT

RELATORE

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

CORRELATORE

Dott. Ludovico Pontoni

CANDIDATO

Matr. 324/186

Giuseppe Cerullo

Anno Accademico 2009/2010

L'attività sperimentale svolta presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, ha avuto come scopo la bonifica di un terreno altamente contaminato da piombo. Da analisi effettuate attraverso la digestione acida, è risultato che la frazione più contaminata è quella finissima, in quanto il quantitativo massimo di terreno, espresso in mg di Piombo su Kg di terreno, è pari a **8937,905 mg/Kg**; valore ben più alto del limite di normativa fissato a 100 mg/kg per l'uso del suolo come verde e residenziale e di 1000 mg/kg per l'uso commerciale e industriale. Inoltre, in collaborazione con il Dipartimento delle Scienze Biologiche (Sezione Fisiologia ed Igiene) della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali (MM.FF.NN.), si è indagato preventivamente sulla tossicità del terreno, verificando, attraverso diversi test eco-tossicologici, che il terreno è effettivamente nocivo e quindi molto pericoloso per l'uomo e gli altri esseri viventi. I primi due esperimenti sono stati svolti utilizzando come bioindicatori due diversi tipi di crostacei, *Daphnia Magna* e *Ceriodaphnia*. Si è calcolato come parametro indicativo l'EC50, ossia la concentrazione di un prodotto, o la diluizione di una soluzione, che provoca, in un tempo dato (24-48 ore), l'immobilizzazione del 50% degli organismi usati per il saggio; in seguito ai test effettuati sia alle 24 che 48 h, i valori calcolati per i campioni non diluiti erano in tutti i casi pari al 100%, indicando quindi un'alta tossicità del terreno. Come ulteriore conferma è stato svolto un test di fitotossicità utilizzando come bioindicatore una pianta superiore, il *Lepidium sativum*. In questo test il parametro calcolato è stato l'indice di germinazione ed è stato verificato che per il terreno contaminato preso tal quale, l'indice era nettamente inferiore al 50%.

Successivamente, attraverso una procedura standardizzata di estrazione sequenziale, è stato verificato il tipo di frazionamento del piombo all'interno del terreno, ossia è stata calcolata la quantità legata ai carbonati, agli ossidi e alla sostanza organica. Si è ottenuta un quantitativo di piombo estraibile pari a **3680,544 mg/Kg** e quindi **4717,361 mg/Kg** di piombo residuale.

Dimostrata la tossicità del terreno, si è scelto di implementare la tecnica di bonifica del "soil-washing", ossia un procedura ex-situ che prevede un vero e proprio lavaggio del terreno attraverso agenti chelanti in grado di favorire l'estrazione degli inquinanti. Nella fattispecie è stato scelto come agente chelante l'EDDS (acido etile diamminadisuccinico), particolarmente efficace con i metalli pesanti. Oltre a cercare di ottimizzare il processo variando diversi parametri, lo scopo principale dell'elaborato di tesi, è stato mettere a confronto l'EDDS con l'EDTA: un altro chelante molto diffuso e utilizzato per effettuare la stessa bonifica sul medesimo terreno in una precedente attività sperimentale. I due composti sono molto simili, l'EDDS è un isomero strutturale dell'EDTA, tuttavia presenta diverse forme stereoisomeriche,

tra le quali la configurazione (S,S), che risulta particolarmente biodegradabile. Infatti, uno svantaggio sicuramente non trascurabile dell'EDTA, è la scarsa degradabilità nell'ambiente, ciò ha spinto la ricerca scientifica nel cercare nuove soluzioni trovando nell'EDDS una valida alternativa. È possibile, infatti, raggiungere le stesse efficienze di estrazione dei metalli pesanti ma con una degradabilità completa del composto in circa **7-11 giorni**, contro tempi molto più elevati per l'EDTA.

La tecnica di bonifica è stata implementata considerando la variazione di due parametri, la concentrazione di secco e la concentrazione di chelante. In tal senso sono state preparate soluzioni al 5% e 10% in peso secco con molarità di EDDS di 0,001 M e 0,002 M. In primis si è scelto di mantenere fissa la concentrazione di secco al 5% e far variare la molarità di EDDS, ottenendo un'estrazione di piombo maggiore per la concentrazione di chelante più alta; si è dimostrato, in questo modo, che aumentando la forza spingente del sistema in termini di *molEDDS/kgSS*, si ottiene un miglioramento nella bonifica del terreno ad ogni step di lavaggio.

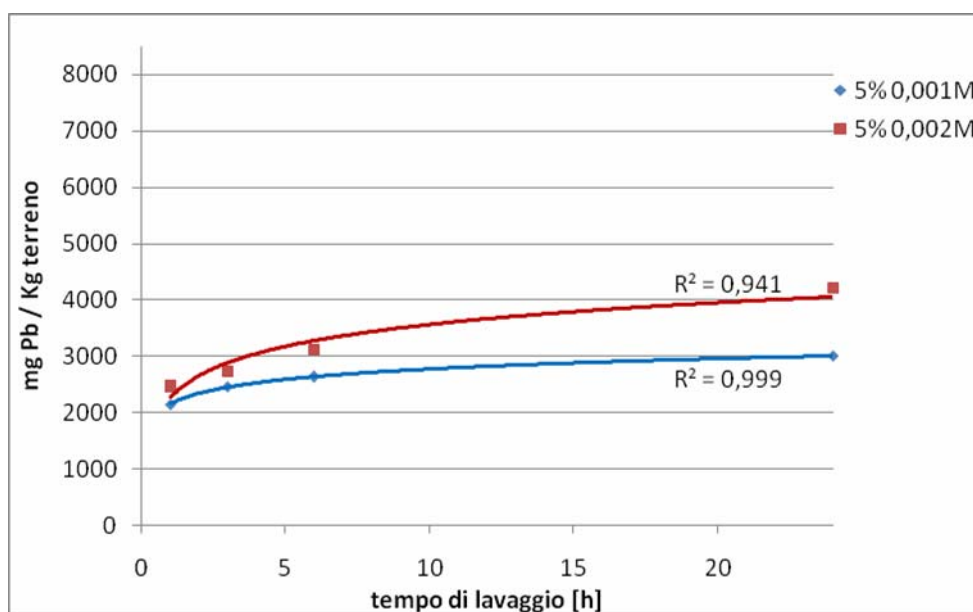


Figura 1 – Effetto della concentrazione di EDDS

Ciò è sicuramente un dato importante in un'ottica di ottimizzazione del processo, in quanto aumentando la concentrazione di reagente a parità di secco, si ottiene un tempo di lavaggio minore. Un altro esperimento è stato svolto, invece, variando la concentrazione di secco dal 5% al 10% e mantenendo fisso il quantitativo di EDDS a 0,002 M. In questo caso si è dimostrato che la quantità di piombo estratto risulta minore nella configurazione al 10% in peso secco; la motivazione principale risiede nel fatto che è stata utilizzata una concentrazione limitante per il sistema, cioè non stechiometrica.

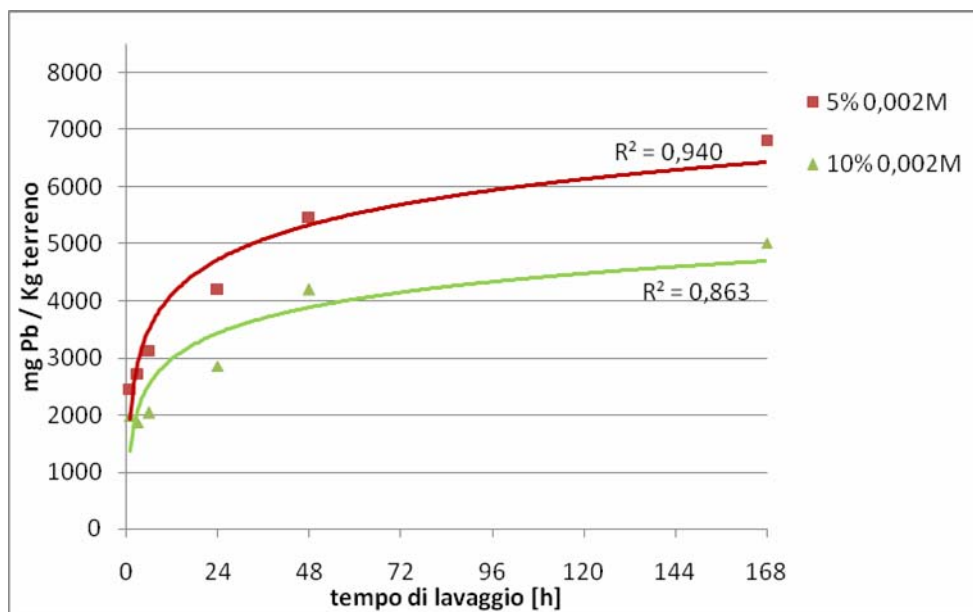


Figura 2 – Effetto della concentrazione di secco

Per rendere più facilmente paragonabili i risultati ottenuti, si è scelto di calcolare l'efficienza di estrazione in termini percentuali, prendendo a riferimento il piombo totale presente nel terreno e calcolato durante la fase di digestione acida. L'efficienza massima di estrazione è stata ottenuta per il campione al 5% in peso secco e 0,02 M di EDDS (quantità stechiometrica) raggiungendo un valore del 75% dopo 7 giorni di lavaggio.

Tuttavia, considerando l'efficienza dell'altra configurazione 10% in peso secco e 0,002 M, è stato possibile notare come a fronte di un rapporto stechiometrico dimezzato, l'efficienza ottenuta dopo 7 giorni di lavaggio non è stata proporzionalmente la metà, ma si è attestata intorno al 58%. Questo dato è sicuramente molto importante se si fanno delle considerazioni di carattere economico; utilizzando, infatti, un quantitativo minore rispetto allo stechiometrico di EDDS, a parità di concentrazione di terreno, si ottengono comunque delle efficienze abbastanza elevate.

Considerando, invece, l'efficienza di estrazione per le varie configurazioni anche in riferimento al valore di piombo estraibile, calcolato durante la fase di estrazione sequenziale (**3680,544 mg/Kg**), si è dimostrato che, all'aumentare del tempo lavaggio, si ottengono efficienze di estrazione superiori al 100% fino ad arrivare ad una massimo di **180%**, si è calcolata infatti una quantità di piombo estratto per la configurazione 5% in peso secco e 0,002 M di EDDS dopo 7 giorni di lavaggio, di **6816,241 mg/Kg**. Il risultato potrebbe essere spiegato ipotizzando che il "soil-washing" con EDDS, potrebbe provocare un cambiamento del tipo di frazionamento del piombo nel terreno andando ad estrarre anche quello residuale, tuttavia è da considerare anche che la procedura di estrazione sequenziale è abbastanza recente ed è stata

modificata più volte negli ultimi anni, quindi è possibile che non dia sempre valori attendibili sul reale partizionamento del piombo nel terreno.

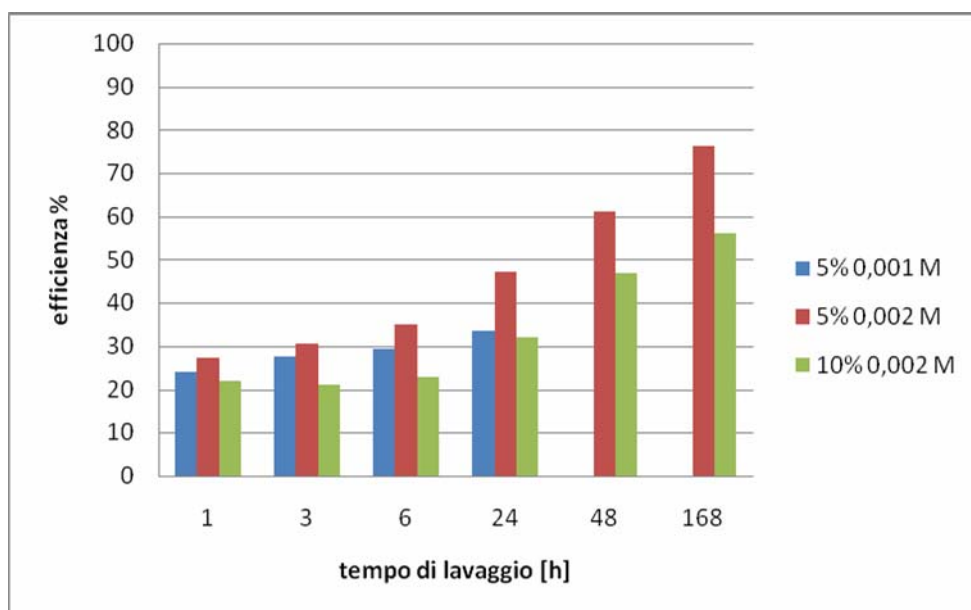


Figura 3 – Efficienze di rimozione su piombo totale

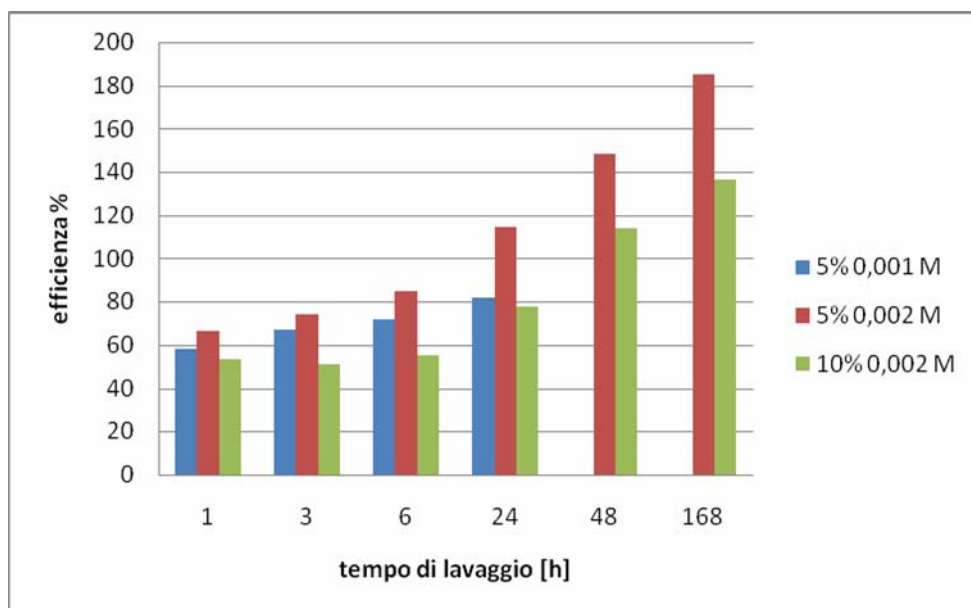


Figura 4 – Efficienze di rimozione su piombo estraibile mediante estrazione sequenziale

La fase centrale della sperimentazione è stata, comunque, il confronto tra i due agenti chelanti (EDTA, EDDS) nel tentativo di ottenere dei risultati accettabili in termini di efficienze di estrazione del piombo. Il confronto è stato effettuato su due configurazioni, 5% in peso secco di terreno con 0,002 M di chelante e 10% in peso secco con 0,002 M. Andando ad analizzare i risultati, si è scoperto che nel primo caso le quantità di piombo estratto con EDDS sono sempre

maggiori ad ogni step di lavaggio, mentre nel secondo caso i due andamenti sono molto più simili; nelle primissime ore, infatti, si è estratta una quantità leggermente inferiore di piombo con EDDS, ma al passare del tempo i due andamenti si sono invertiti. Andando a confrontare, quindi, le efficienze di estrazione rispetto al piombo totale, si è notato come nel primo caso si è passati dal 31-32% con EDTA al 48-49% con EDDS, mentre nel secondo caso si è ottenuta una differenza più marcata a favore della bonifica con EDDS solo per tempi di lavaggio maggiori. Questo dato conferma che i tempi ottimali di complessazione dell'EDDS con i cationi metallici del piombo, sono inclusi nell'intervallo 24 h - 7 giorni.

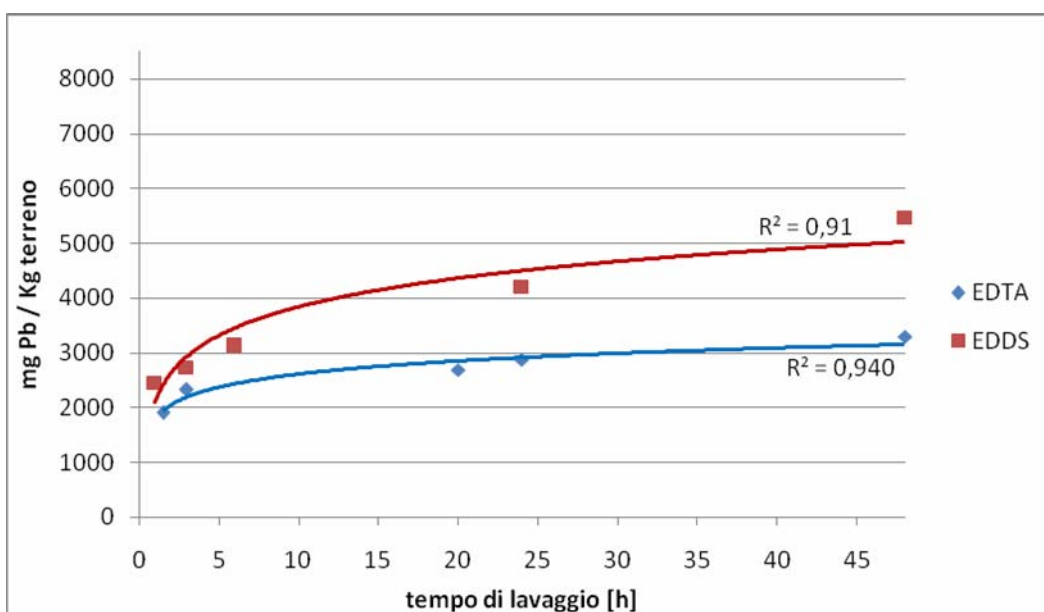


Figura 5 – 5% in peso secco con 0,002 M di EDTA/EDDS

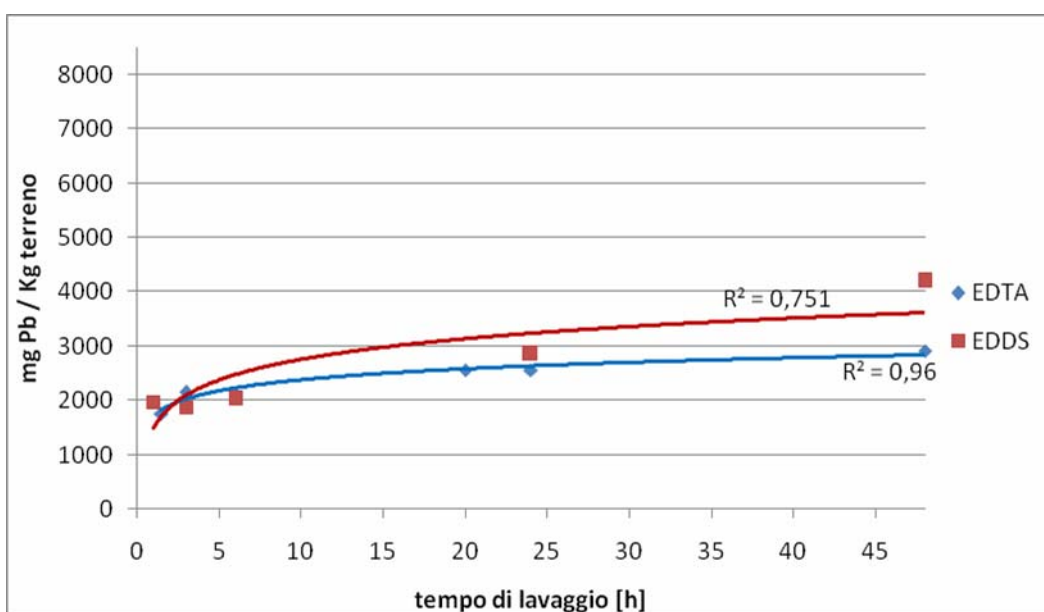


Figura 6 – 10% in peso secco con 0,002 M di EDTA/EDDS

L'ultima fase dell'attività sperimentale, è stata verificare che il terreno bonificato non fosse più tossico; sono stati ripetuti quindi gli stessi esami eco-tossicologici svolti in fase preliminare ed è stato riscontrato un netto abbattimento della tossicità. Nei primi due test con *Daphnia Magna* e *Ceriodaphnia* si è passati, infatti, da un valore dell'EC50 del 100% a circa il **50%** per le 24 h e **60%** per le 48 h di esposizione (questi valori naturalmente diminuiscono andando a diluire i campioni). Considerando invece l'esame di fitotossicità con *Lepidium sativum*, l'indice di germinazione è aumentato notevolmente arrivando ad un massimo di circa **160%**.

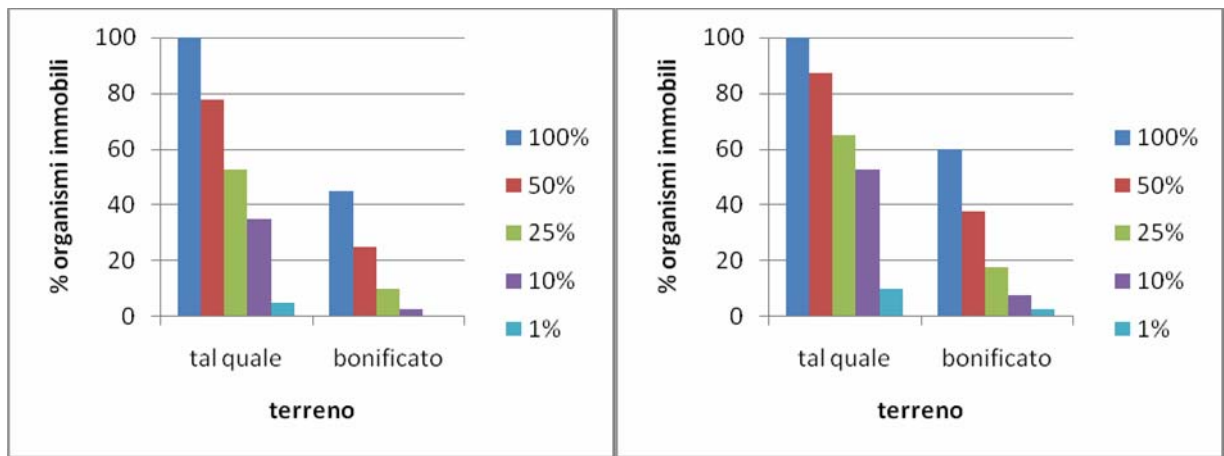


Figura 7 - Risultati di tossicità acuta con *Daphnia Magna* a 24h e 48 h

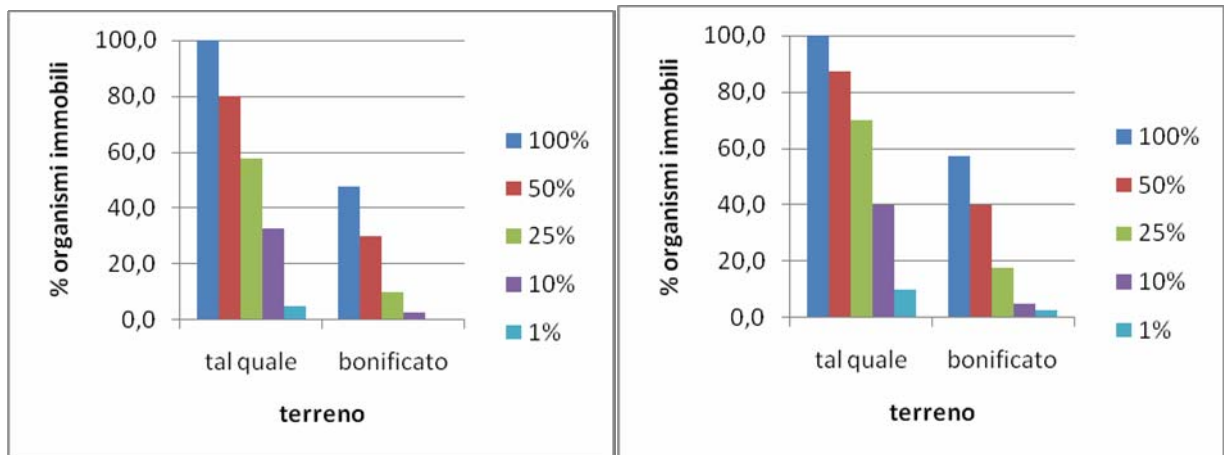


Figura 8 – Risultati di tossicità acuta con *Ceriodaphnia* a 24h e 48 h

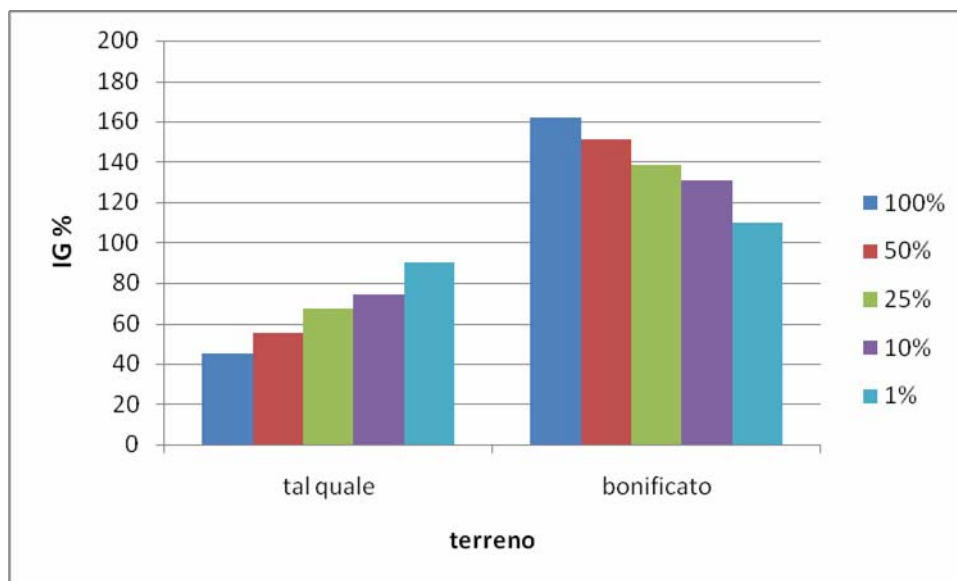


Figura 9 – Risultati di fitotossicità con *Lepidium sativum* a 72h

In conclusione, si può affermare che la sperimentazione ha dato risvolti sicuramente positivi. Si è dimostrato infatti che la bonifica di un sito contaminato da piombo mediante l'utilizzo dell'EDDS quale agente chelante, è in grado di raggiungere le stesse efficienze di estrazione, se non maggiori, della stessa bonifica con EDTA; se a questo si aggiunge la ben più spiccata biodegradabilità del composto che si traduce in un impatto ambientale notevolmente più basso, l'alta selettività nei confronti dei metalli pesanti e la possibilità di detossificare i suoli bonificati, si può dire certamente che l'EDDS rappresenta una valida alternativa rispetto ad altri composti e che il suo utilizzo è sicuramente vantaggioso.