

# 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. 38/S)

*Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale*

### TESI DI LAUREA

#### Ottimizzazione Del Processo di Soil Washing Per La Rimozione di Piombo Da Suoli Contaminati

RELATORE

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

CORRELATORE

Dott. Ludovico Pontoni

CANDIDATO

Lucia di Marino

MATR. 324/189

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

## ABSTRACT

L'attività sperimentale svolta presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, finalizzata alla stesura della tesi, ha avuto come scopo la bonifica di un terreno contaminato da piombo, attraverso la sua estrazione con la tecnica del “soil washing”.

Il soil washing è una tecnologia di risanamento ex-situ che rimuove gli agenti inquinanti dal suolo mediante trasferimento ad una fase liquida grazie all'ausilio di sostanze inorganiche (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>etc) o di chelanti organici (es. EDTA, NTA, EDDS).

Per la decontaminazione del terreno si è scelto di utilizzare l'EDDS (acido etilendiamminodisuccinico) un agente chelante particolarmente efficace nell'estrazione dei metalli pesanti.

Lo scopo principale della tesi è stato quello di determinare le condizioni operative ottimali per il trattamento, analizzando la variazione dei rendimenti di estrazione in funzione di tre parametri: la percentuale in peso secco di suolo contaminato, fatta variare tra il 5% ed il 10%; la concentrazione della soluzione di lavaggio, fatta variare tra lo 0,002 e lo 0,01 moli/L; il pH, fatto variare tra 5 e 8.

Inizialmente si è scelto di mantenere fissa la concentrazione di secco prima al 10% poi al 5% e di far variare la molarità di EDDS.

Le analisi effettuate hanno dimostrato che a concentrazioni crescenti di agente chelante si verifica un aumento della cinetica di rimozione; 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.

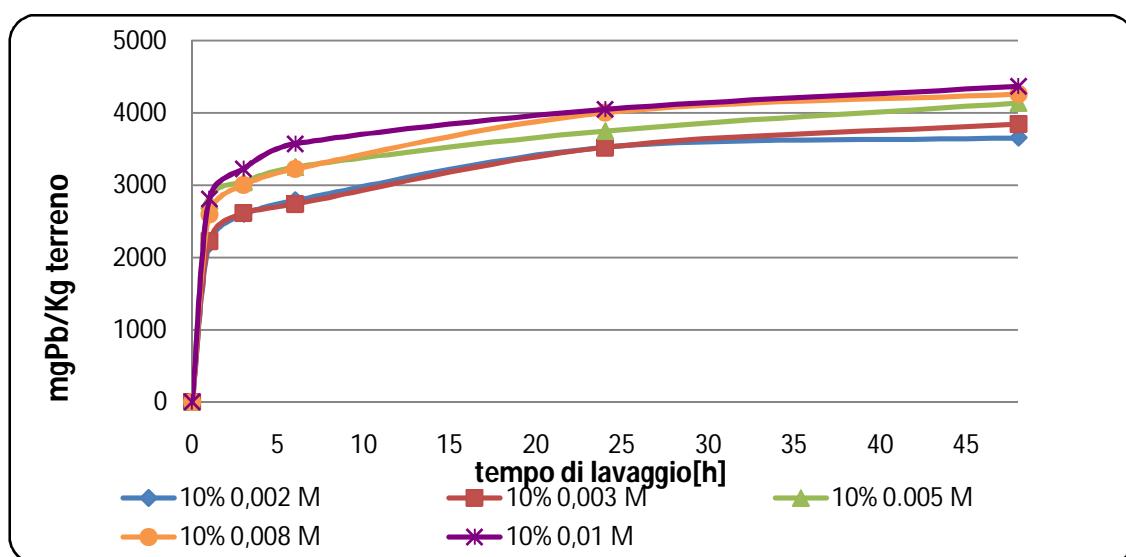
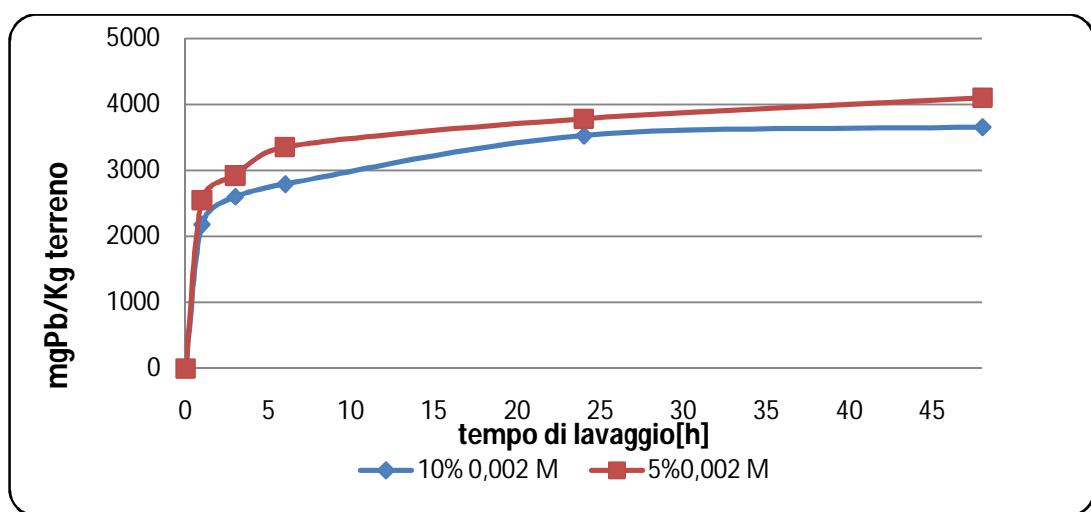


Figura 1-Effetto concentrazione EDDS

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 eccesso di agenti chelanti è, inoltre, consigliabile in quanto cationi importanti come calcio, magnesio e ferro, presenti nel terreno in piccole quantità, possono entrare in competizione con i metalli tossici per la formazione di chelati; la conseguenza è una riduzione dell'estrazione dei metalli e la perdita nel suolo di cationi principali, importanti come nutrienti vegetali.

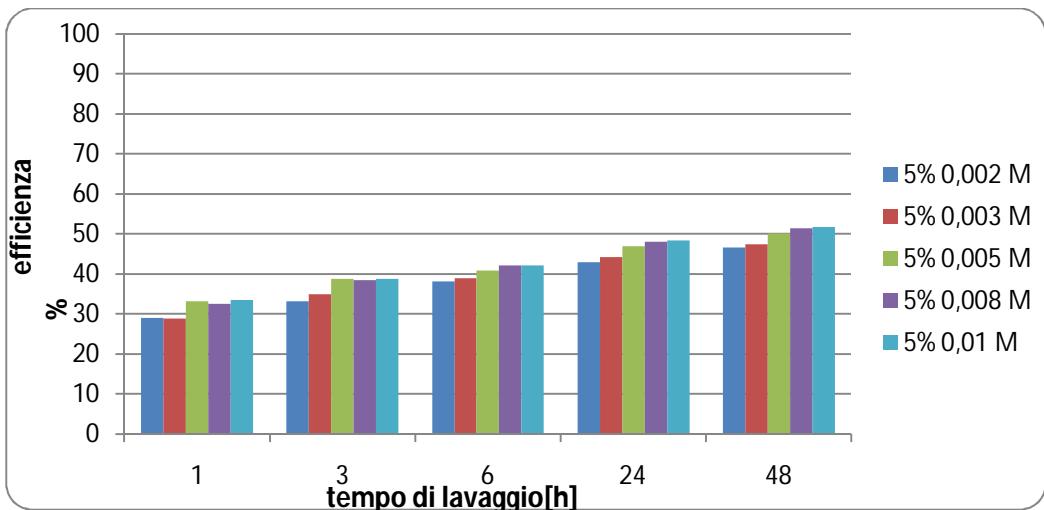
Per quanto riguarda l'influenza delle concentrazioni di secco sulle cinematiche di estrazione, i risultati ottenuti hanno dimostrato che l'efficienza di estrazione per la configurazione al 10% in peso secco risulta mediamente più bassa rispetto al 5%.



**Figura 2 – Effetto concentrazione secco**

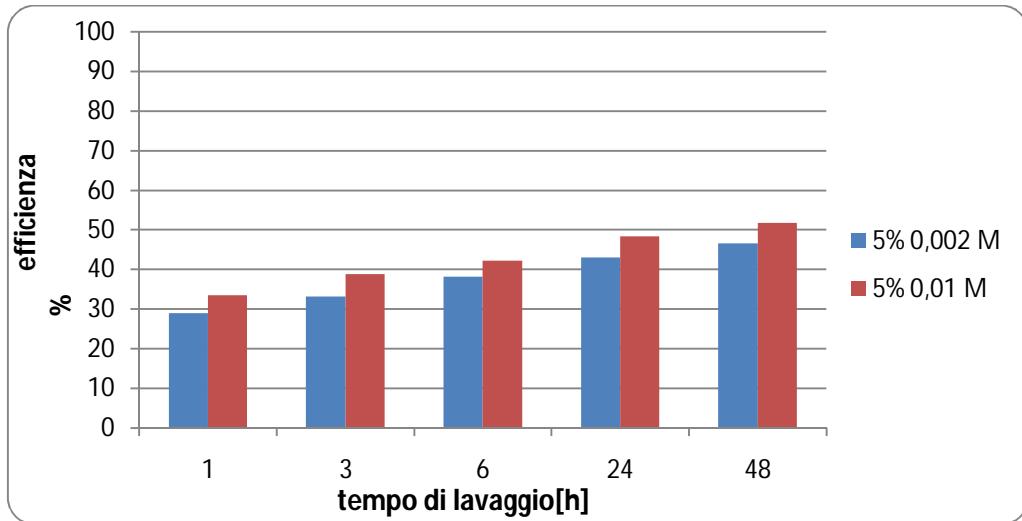
Ad influire potrebbe essere l'elevata degradabilità dell'EDDS; un quantitativo maggiore di matrice solida a contatto con la stessa quantità di estraente potrebbe causare una degradazione più spinta del composto riducendo in questo modo l'efficacia dell'estrazione. Da non escludere è la competizione tra i metalli pesanti e gli altri cationi presenti nel terreno.

Per rendere più facilmente paragonabili i risultati ottenuti, si è scelto di calcolare l'efficienza di estrazione in termini percentuali, prendendo come riferimento il piombo totale presente nel terreno.



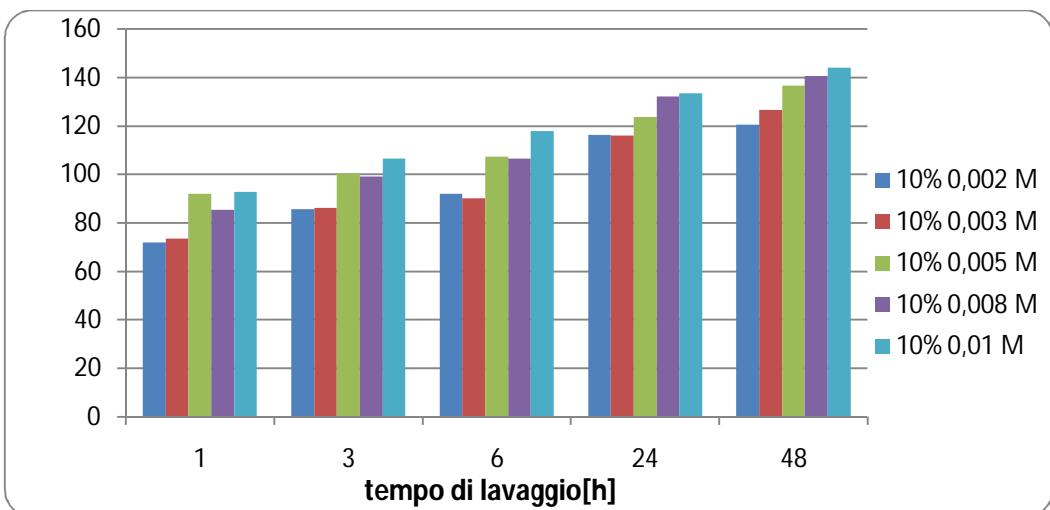
*Figura 3 – Efficienze di rimozione su piombo totale*

L'efficienza massima di estrazione si ottiene per il campione al 5% in peso secco e 0,01M di EDDS; questa molarità così alta di EDDS non trova però applicazione in casi reali visto l'elevato costo degli agenti chelanti e in particolar modo dell'EDDS. È quindi necessario al fine di ottenere un'ottimizzazione del processo su scala impiantistica utilizzare una molarità più bassa come 0,002 M che presenta un'efficienza massima di estrazione del 47%, poco più bassa di quella relativa a 0,01M che si attesta intorno al 52%, e quindi ugualmente efficace.



*Figura 4 – Efficienze di rimozione su piombo totale*

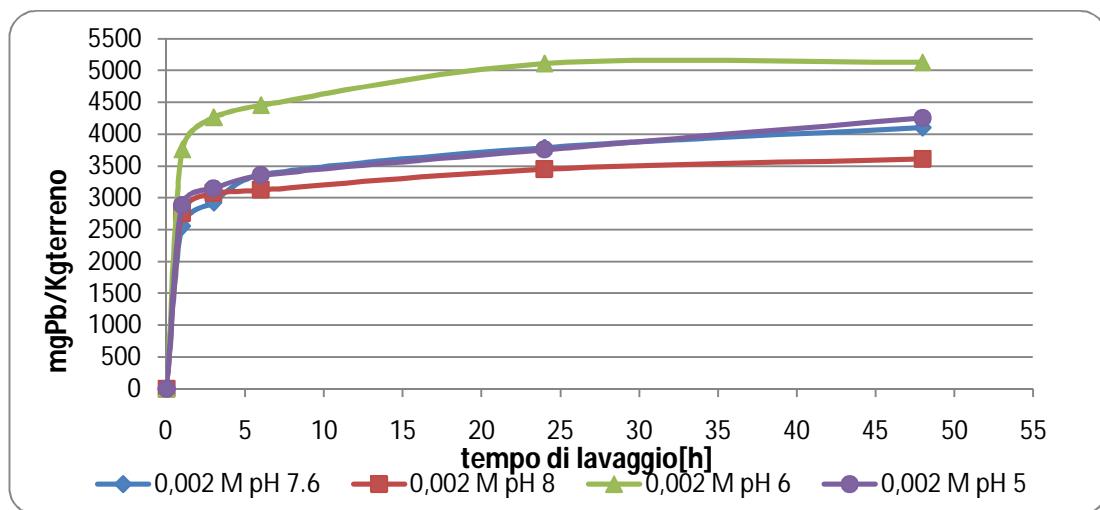
Considerando, invece, l'efficienza di estrazione per le varie configurazioni anche in riferimento al valore di piombo estraibile, calcolato durante la fase di estrazione sequenziale, si è dimostrato che, all'aumentare del tempo lavaggio, si ottengono efficienze di estrazione superiori al 100% fino ad arrivare ad un massimo del 150%.



**Figura 5 – Efficienze di rimozione su piombo estraibile mediante estrazione sequenziale**

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 ed è quindi possibile che non dia sempre valori attendibili sul reale partizionamento del piombo nel terreno.

Ultimo parametro che si è voluto analizzare è stato il pH che influenza fortemente la capacità di estrazione del piombo; fissata la concentrazione di EDDS a 0,002 M e la percentuale in peso secco al 5% il pH è stato fatto variare da 5 a 8.



**Figura 6 – Efficienze di rimozione su piombo totale relative al pH**

I risultati ottenuti hanno dimostrato un incremento della quantità di piombo estratta al diminuire del pH da 8 a 6 dovuto probabilmente al conseguente aumento di concentrazione di cationi idrogeno in soluzione che determina a sua volta un aumento del grado di protonazione delle particelle solide,

che assumono così una carica positiva via via crescente sulla superficie favorendo i fenomeni di adsorbimento di specie dotate di carica negativa, quali molti complessi metallo-chelante.

Un abbassamento ulteriore del pH da 6 a 5 ha comportato però una diminuzione dell'efficienza di estrazione; tale comportamento trova la sua spiegazione nella competizione tra ioni idrogeno e ioni metallici per legarsi al chelante, inevitabile quando la concentrazione di ioni idrogeno cresce eccessivamente.

L'efficienza massima di estrazione è stata dunque ottenuta a pH 6 raggiungendo ben il 58%.

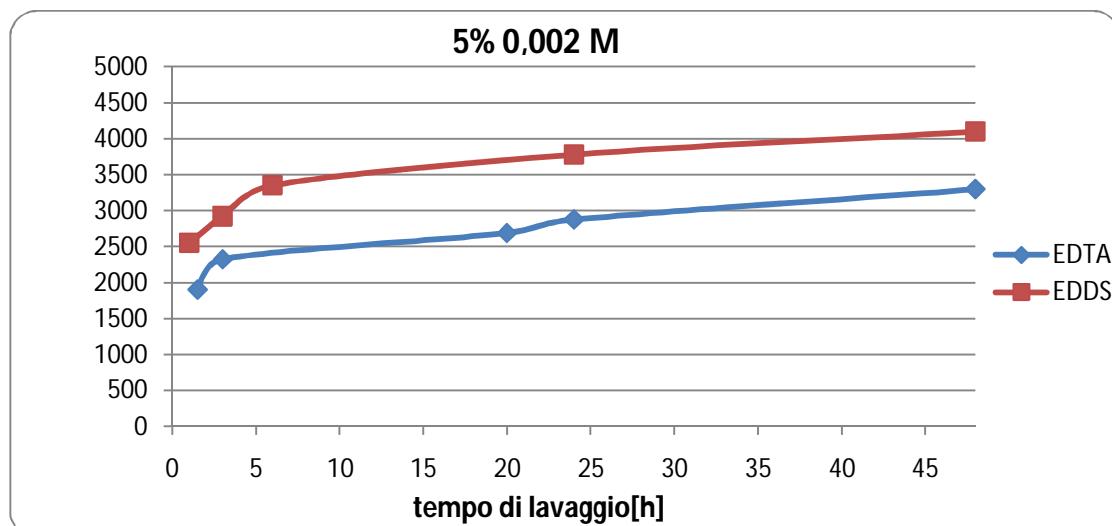
L'estrazione a pH 6 non è comunque consigliabile; studi passati hanno infatti dimostrato che al diminuire del pH oltre ad aumentare l'estrazione del piombo aumenta anche l'estrazione di calcio e ferro, importanti come nutrienti vegetali e per il mantenimento della struttura del suolo a fini di un futuro riutilizzo del suolo decontaminato.

L'estrazione con EDDS a pH 7 è quindi il migliore compromesso tra efficienza di estrazione e perdita di elementi importanti per il suolo.

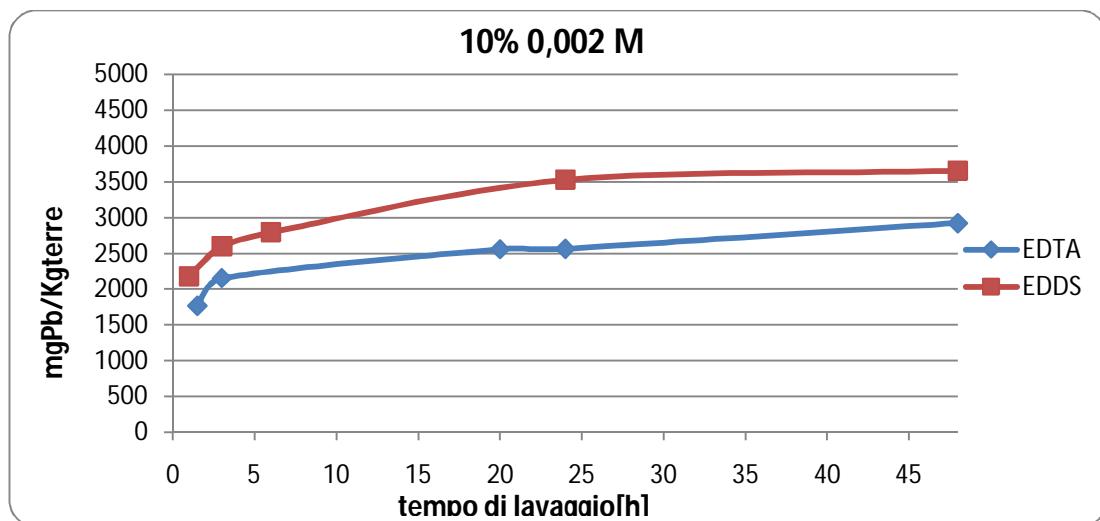
Oltre a cercare di ottimizzare il processo variando diversi parametri, obiettivo finale dell'elaborato di tesi, è stato mettere a confronto l'EDDS con l'EDTA, un altro chelante molto diffuso e utilizzato per effettuare la stessa bonifica sul medesimo terreno in una precedente attività sperimentale.

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.

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.



**Figura 7 – 5% in peso secco con 0,002 M di EDTA/EDDS**



**Figura 8 – 10% in peso secco con 0,002 M di EDTA/EDDS**

Andando ad analizzare i risultati, si è scoperto che le quantità di piombo estratto con EDDS sono sempre maggiori ad ogni step di lavaggio. In particolare confrontando le efficienze di estrazione calcolate rispetto al piombo totale, si è notato un incremento del 10% passando dall’EDTA all’EDDS.

Questo andrebbe in contrasto con quanto detto in precedenti studi che giudicano l’EDTA il migliore agente estraente per quanto riguarda il piombo.

In realtà il calcio ed in misura minore il magnesio agiscono come elementi competitivi nel processo di formazione dei complessi Pb-EDTA; questo spiega come mai si sono ottenute efficienze di estrazione maggiori utilizzando l’EDDS. In termini quindi sia di efficienze che di impatto ambientale l’EDDS costituisce una valida alternativa “verde”.