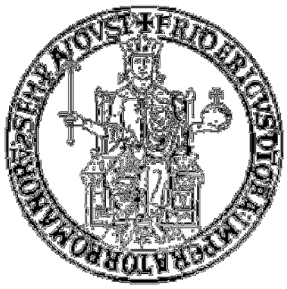
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



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

ANALISI SPERIMENTALE DI SOIL WASHING: RECUPERO, RIUTILIZZO E SMALTIMENTO DELLA SOLUZIONE ESTRAENTE

RELATORE

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

CORRELATORE

Dott. Ludovico Pontoni

CANDIDATO

Luisa Malafronte

MATR. 324/203

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

ABSTRACT

La scarsa conoscenza, perdurata fino a pochi anni fa, degli effetti pericolosi degli inquinanti e della loro mobilità e diffusione nell'ambiente, la mancanza di metodiche di rilevamento adeguatamente sensibili, l'assenza di vincoli ambientali allo sviluppo industriale ed agricolo, hanno lasciato sul territorio una pesante eredità che conferisce al problema dell'inquinamento dimensioni drammatiche a livello sia locale che nazionale. Per decenni l'attenzione era stata dedicata soprattutto all'inquinamento degli altri comparti, atmosferico ed idrico, tralasciando il problema del suolo. Oggi l'importanza della protezione del suolo viene riconosciuta sia a livello internazionale che nell'ambito dell'Unione Europea (EU). Se la bonifica dei siti contaminati rappresenta oggi una tematica molto seria ed importante è scaturito dal numero di siti contaminati che nel corso degli anni è andato via via crescendo; secondo una recente indagine, se ne contano nell'Unione Europea più di 500.000 generalmente localizzati in aree all'interno o vicino a città densamente popolate. L'immissione nell'ambiente di notevoli quantità di prodotti chimici, organici e inorganici, provenienti da attività urbane (incendi agricoli e forestali, combustione di combustibili fossili) *(Simcik et al., 1999; Venkataraman et al.,2002)*, industriali (sversamenti, rilasci accidentali, rilasci nel sottosuolo da serbatoi di stoccaggio) *(Ballarin-Denti et al., 1999; Lee et al., 2002; Kiem etal., 2003)* e agrarie, porta ad un'alterazione profonda degli equilibri chimici e biologici del suolo. I siti contaminati, rappresentano una significativa minaccia per gli ecosistemi acquatici e terrestri a causa delle conseguenze ecotossicologiche cui possono dar luogo e che riguardano non solo effetti acuti, ma anche possibili effetti cronici *(Fent, 2003)*, non solo su alcuni tipi di organismi, ma sugli ecosistemi nel loro complesso. Particolarmente complessa è la contaminazione dei metalli pesanti, conosciuti per la loro tossicità nei confronti della salute umana e per i danni ambientali che possono causare; essi, a differenza di molti inquinanti organici, non sono soggetti a degradazione e costituiscono quindi una minaccia a lungo termine. Fondamentale è la bonifica dei terreni che permette l'eliminazione, quando ciò è possibile, o la riduzione del valore dei contaminanti al di sotto dei valori di concentrazione limite, con metodologie e costi sostenibili. Esistono oggi collaudate tecniche di bonifica, utilizzate a livello internazionale, basate su approcci chimico-fisici, biologi o su una combinazione dei due, preventivamente, realizzare impianti pilota che permettono di valutare l'efficienza pratica della tecnologia di decontaminazione proposta; anche se molte procedure di bonifica sono ancora in fase del tutto sperimentale e quindi sicuramente da perfezionare.

Il presente lavoro focalizza l'attenzione sulla contaminazione dei suoli da metalli pesanti e in particolar modo da piombo, la cui pericolosità è legata essenzialmente alla capacità di legarsi

stabilmente a gruppi funzionali reattivi delle molecole organiche, inattivando così le normali attività biochimiche cellulari e causando alterazioni molecolari spesso irreversibili *(Pirkle et al., 1998)*. Attualmente tra le tecniche di bonifica dei suddetti suoli, è invalso l'uso di agenti chelanti in grado di migliorare le efficienze di estrazione, aumentando la mobilità dei metalli pesanti che sono quindi più facilmente estraibili *(Dibyendu Sarkar, Syam S. Andra, Sumathi K.M. Saminathan, Rupali Datta, 2004)*. In particolare in molte sperimentazioni recenti viene sempre più utilizzato come chelante l'EDDS (Etilen Diammino DiSuccinato) attraverso l'implementazione di tecniche di bonifica basate sull'attività delle piante, phytoremendiation, o sul vero e proprio lavaggio del terreno, soil-washing, poiché questo composto si è rivelato essere una valida alternativa al più usato EDTA (Etilen Diammino Tetra Acetato) in termini di efficienza, ma soprattutto perché è un agente chelante biodegradabile.

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 contaminato da piombo con la tecnica del soil washing attuando anche il recupero e riutilizzo del liquido di lavaggio. Nel seguito è stata esaminata la possibilità dello smaltimento della soluzione estraente ipotizzando di sversarla direttamente in ambiente, senza sottoporla a nessun trattamento di depurazione. Un processo di bonifica è composto generalmente da 6 fasi che vanno dal pretrattamento del terreno contaminato fino al trattamento delle acque di processo. In questo studio è stato scelto di realizzare, su scala pilota, un processo di soil washing con annesso recupero e riutilizzo della soluzione estraente ed inoltre verificare che la stessa potesse essere sversata direttamente nell'ambiente. Il tipo di agenti estraenti utilizzati nei trattamenti di lavaggio varia in funzione della natura della contaminazione nonché delle modalità con le quali i diversi contaminanti si trovano legati alla matrice solida. Per la decontaminazione del terreno da piombo si è utilizzato l'EDDS, un agente chelante capace di creare dei complessi di coordinazione con specie metalliche, noti come chelati, caratterizzati da elevata stabilità e solubilità nei quali il catione metallico occupa la posizione centrale. In tal modo, il catione metallico risulta intrappolato all'interno del chelato, in una struttura di coordinazione di tipo ottaedrico. L'EDDS presenta quattro diverse forme stereoisomeriche e in questo studio è stata utilizzata la configurazione (S,S) che risulta particolarmente biodegradabile. La tecnica di bonifica è stata implementata preparando 3 soluzioni al 5% in peso secco, a tre diversi pH, rispettivamente pH6, pH7,6 e pH8 e con molarità di EDDS pari a 0,002 M, poiché, da studi svolti in contemporanea presso lo stesso laboratorio, è risultata essere la concentrazione ottimale in termini di analisi costi/benefici. È proprio per l'elevato costo dell'EDDS che è consigliabile recuperare e riutilizzare la soluzione estraente. Dai campioni iniziali il surnatante è stato recuperato per due cicli successivi e successivamente

riutilizzato. Prima del riutilizzo il piombo è stato sottoposto ad un processo di precipitazione con acido solforico (H_2SO_4) che ha permesso di ottenere una soluzione rigenerata.

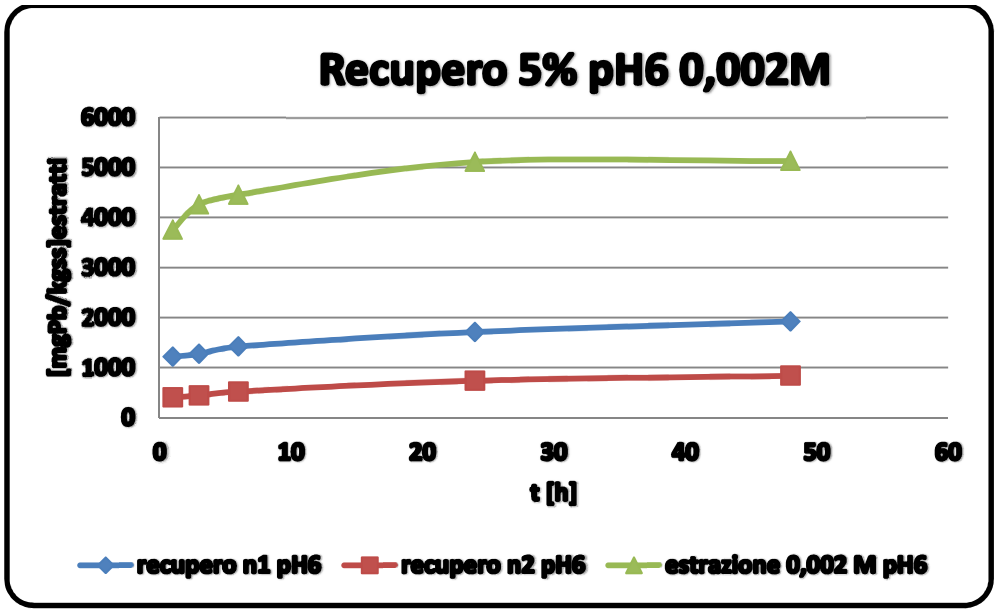


Figura 1.1 – Estrazione Piombo con 2 cicli di Recupero a pH 6

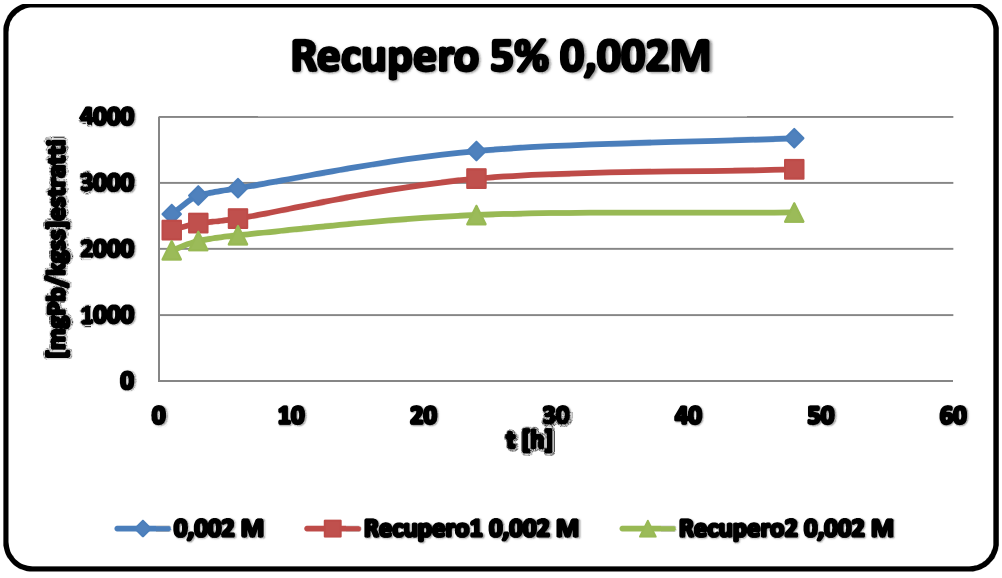


Figura 1.2 – Estrazione Piombo con 2 cicli di Recupero a pH 7,6

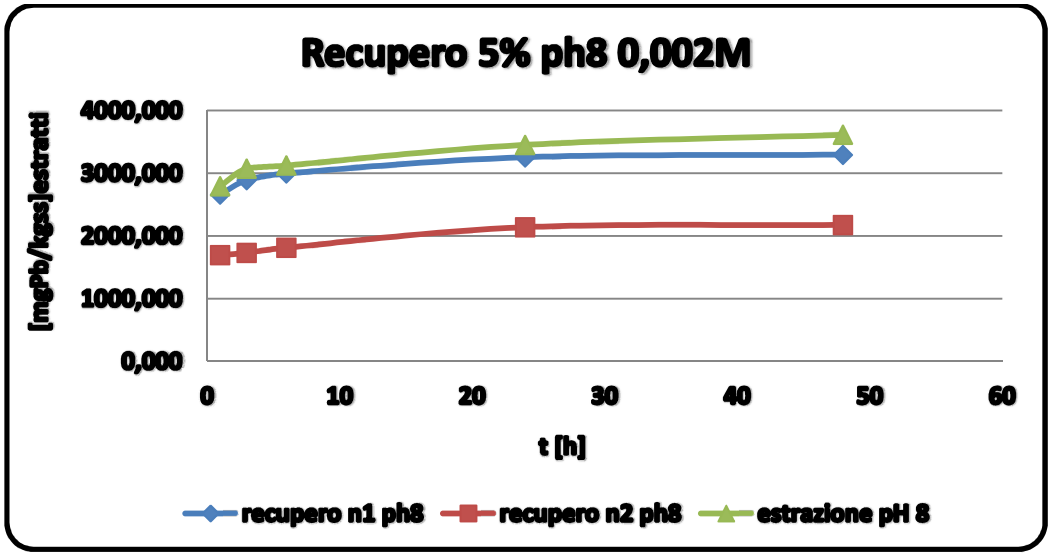


Figura 1.3 – Estrazione Piombo con 2 cicli di Recupero a pH 8

Dai tre grafici è possibile notare come, per il primo ciclo di lavaggio, vi sia una crescita più marcata della quantità di piombo estratta con il passare delle ore di contatto, e la tendenza a raggiungere un plateau, ovvero il verificarsi di un rallentamento della cinetica, si attesta verso le 48 ore. Un andamento simile è riscontrabile nel recupero 1 con una diminuzione però della quantità di piombo estratto, fino ad ottenere, per il recupero 2, una diminuzione molto più marcata, e un rallentamento della cinetica molto più veloce; difatti la tendenza a raggiungere un plateau si può evidenziare già dalle primissime ore di lavaggio. Questo fenomeno non è riconducile al valore del pH ma potrebbe essere causato dall'aggiunta dell'acido solforico all'interno della soluzione acquosa per far avvenire la precipitazione chimica del piombo. L'utilizzo di un grosso eccesso di acido solforico potrebbe avere causato l'ossidazione chimica dell'EDDS riducendo così le rese in termini di estrazione. Per aumentare l'efficienza di estrazione, potrebbe essere opportuno minimizzare il tempo di contatto tra EDDS e acido solforico; si sottolinea che per le tre prove sono stati utilizzati tempi di contatto diversi, ciò è evidente dal confronto dei tre grafici in cui si notano, per i cicli di recupero, delle diverse efficienze di estrazione. Si consiglia di utilizzare il solo solfato di piombo, per far avvenire la precipitazione chimica, aggiungendo solo una piccola quantità di acido solforico idoneo a protonare i gruppi carbossilici dell'EDDS, favorendo così la scomplessazione del Pb e la sua conseguente prcipitazione ad opera del solfato. Dalle prove effettuate risulta tuttavia vantaggioso eseguire alcuni cicli di recupero sia perché la soluzione di lavaggio presenta ancora una efficienza di estrazione alta, soprattutto per i primi due recuperi, sia perché i costi della rigenerazione della soluzione stessa, tramite acido solforico, sono inferiori, se comparati, ai costi che si affronterebbero se ad ogni ciclo di lavaggio venisse utilizzata una soluzione pura di EDDS. Terminato il ciclo di soil washing di 48 ore è stato osservato che il terreno, dopo la disidratazione, si presenta leggermente umido, ciò è dovuto alla presenza, anche se minima, di residui della soluzione estraente. Si è

pensato di sottoporre il terreno ad un post-trattamento con una soluzione di lavaggio più semplice da immaginarsi, quella costituita da sola acqua, per poter eliminare la soluzione estraente. Il terreno è stato sottoposto, in totale, ad ulteriori quattro cicli di lavaggio con acqua di rete: i primi tre di una durata di 5min e l'ultimo di durata 169h (7 giorni). L'obiettivo è stato anche quello di valutare l'efficienza di rimozione del processo, cioè verificare che la concentrazione di piombo, inizialmente presente all'interno della matrice solida, risulti nulla.

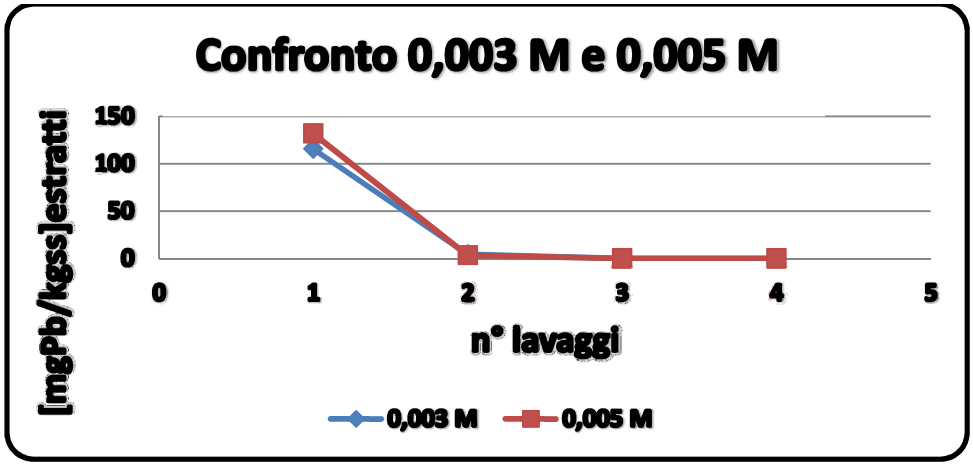


Figura 1.4 – *Confronto rilascio in acqua del terreno*

È stato osservato che il primo lavaggio con acqua, presenta un residuo della soluzione estraente in quanto dalle analisi allo spettrofotometro ad assorbimento atomico sono stati rilevati, anche se lievi, quantitativi di piombo. Già dal secondo lavaggio questi ultimi diminuiscono, per poi annullarsi completamente al terzo lavaggio; lo stesso è evidente per il quarto lavaggio, di durata 169 ore (7 giorni), il quale presenta un quantitativo di piombo nullo. L'obiettivo è stato raggiunto, il terreno è bonificato e può essere riportato nel luogo in cui era in origine. Sorge però un ulteriore problema che riguarda le acque di lavaggio, le quali non potendo più essere riutilizzate, dovranno essere smaltite. È stato immaginato di smaltire le acque di lavaggio direttamente nell'ambiente senza sottoporle a nessun trattamento di depurazione. Per verificare la possibilità di smaltimento delle acque di lavaggio, in collaborazione con il Dipartimento di Scienze Biologiche (Sezione Fisiologia ed Igiene) della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Natutali (MM.FF.NN) sono state effettuate delle prove di ecotossicità. Gli esperimenti sono stati svolti utilizzando come bioindicatori *Artemia Salina*, un crostaceo d'acqua marina e *Lepidium Sativum* una pianta superiore. Per *Artemia Salina* si è calcolato come parametro indicativo l'EC50, (concentrazione efficace mediana), che rappresenta 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. Dai risultati si riscontra una percentuale molto bassa o quasi nulla dell'immobilità dei microrganismi sia per l'esposizione dopo 24 ore che per l'esposizione

dopo le 48 ore, solo per il campione con una concentrazione di 0,003 M di EDDS si è riscontrato un'immobilità del 30 %. complessivamente i campioni delle acque di lavaggio possono essere considerate non tossiche per questo bioindicatore.

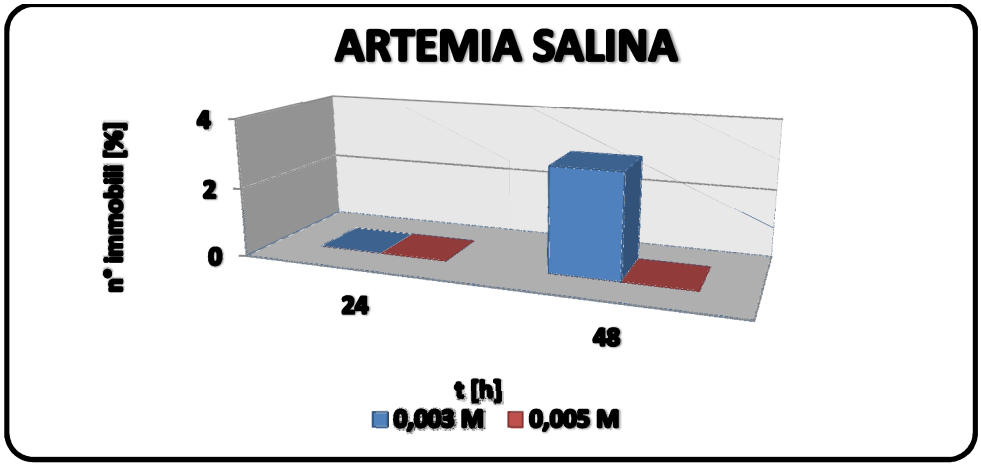


Figura 1.5 – Risultati saggio acuto su Artemia Salina delle acque di lavaggio

Per *Lepidium Sativum*, invece, è stato calcolato l'indice di germinazione che permette di valutare l'eventuale tossicità di un campione misurando l'inibizione della germinazione e dell'allungamento radicale di semi, germinati in condizioni controllate e confrontate con appositi controlli in assenza dell'agente interferente. Affinché il saggio risulti non tossico per questo bioindicatore, il controllo deve presentare un minimo dell'80% di germinazione (Organization for Economic Cooperation and Development,1984), ossia quando le radici dei semi hanno raggiunto almeno la lunghezza di 5 mm. Dai risultati si osserva come per i due campioni siano stati registrati valori dell'indice di germinazione pari al 56,50% e 76,38%, rispettivamente per il campione con una concentrazione di EDDS pari a 0,003 M e 0,005 M. I seguenti valori sono contenuti nell'intervallo dell' I.G. compreso tra 40 e 80 ciò attesta che c'è una leggera inibizione per questo biondicatore.

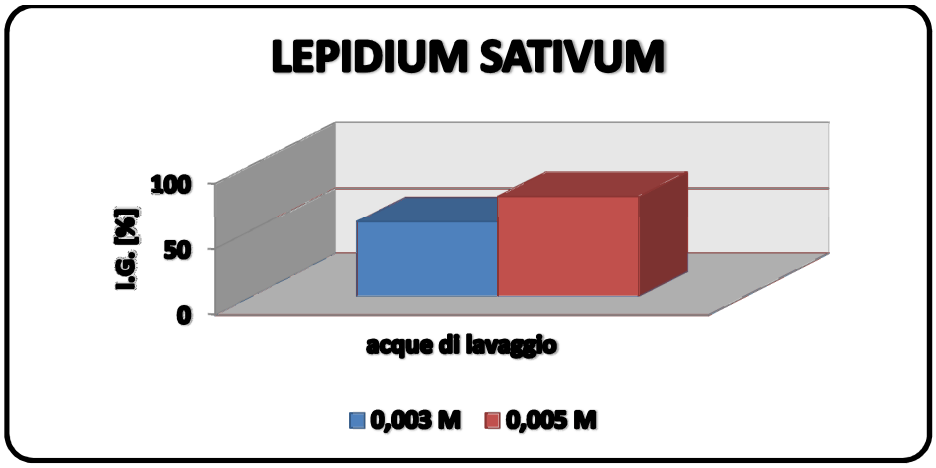


Figura 1.6 – Risultati saggio acuto su Lepidium Sativum delle acque di lavaggio

In conclusione le acque di lavaggio potrebbero risultare più o meno dannose, ciò dipende dalla concentrazione di piombo estratto dall'agente chelante. Si ricorda che l'EDDS è un composto per il quale si ottiene una degradabilità completa in circa 7-11 giorni, in seguito dei quali avviene il rilascio del piombo in acqua è quindi consigliabile sottoporre le acque di lavaggio ad un trattamento di depurazione prima di convogliarle al corpo idrico recettore.