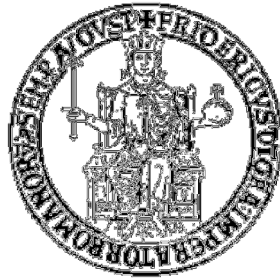


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



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

Abstract

**ECOCOMPATIBILITÀ DEL CICLO DI ESTRAZIONE DI METALLI
PESANTI DA SUOLI CONTAMINATI E SMALTIMENTO DELLA
SOLUZIONE ESTRAENTE**

RELATORE

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

CORRELATORE

Dott. Ludovico Pontoni

CANDIDATO

Piera Adinolfi

MATR. 324/190

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

ABSTRACT

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 et al., 2003*) ed agrarie, porta ad un'alterazione profonda degli equilibri chimici e biologici del suolo.

I complessi fenomeni di trasformazione chimica, fotochimica e biologica cui tutti questi prodotti possono andare incontro nella biosfera, rendono difficile la previsione dell'impatto ambientale di un dato inquinante rilasciato nei vari comparti dell'ecosistema. Molti di essi presentano una tossicità immediata, altri lenta nel tempo o imputabile a prodotti di degradazione o interazione. Le complesse interazioni trofiche che esistono tra i vari livelli delle catene alimentari e i conseguenti fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione fanno sì che questi inquinanti si ritrovino in organismi di diversa scala evolutiva.

Ogni ambiente presenta una diversa capacità di resistenza alle tensioni prodotte dalle attività umane, che si ripercuotono direttamente o indirettamente su di esso, determinando fattori di squilibrio e criticità. Di qui la necessità di porre rimedio ai fenomeni di contaminazione puntuale (siti contaminati) e diffusa.

Nel corso degli anni è andato via via crescendo il numero di siti contaminati: se ne contano nell'Unione Europea, secondo una recente indagine, più di 500.000, generalmente localizzati in aree all'interno o vicino a città densamente popolate. Nel 2002 l'European Environment Agency ha stimato tra i 59 e i 109 miliardi di dollari l'importo necessario per bonificare i siti contaminati in Europa (*Commission of the European Communities, 2002*).

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

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 smaltita in un impianto di trattamento delle acque reflue civili.

Il soil washing consiste nell'estrazione del contaminante dalla fase solida ad una fase liquida sfruttando l'azione di specifici reagenti da aggiungere all'acqua di lavaggio. Il tipo di agenti estraenti utilizzati varia in funzione della natura della contaminazione nonché dalle 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: in questo studio è stata utilizzata la configurazione (S,S) che risulta particolarmente biodegradabile.

La tecnica di bonifica è stata implementata preparando soluzioni al 5% in peso secco 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 è stato recuperato per tre cicli successivi il surnatante, e riutilizzato. Prima del riutilizzo il piombo è stato sottoposto ad un processo di precipitazione con acido solforico che ha permesso di ottenere una soluzione rigenerata.

Dalle analisi allo spettrofotometro dei campioni è stato notato che per il primo ciclo di lavaggio vi è 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 risultato simile è riscontrabile nel primo ciclo di recupero con una diminuzione però della quantità di piombo estratto, fino ad ottenere, per i successivi cicli, una diminuzione molto più marcata, e un rallentamento della cinetica molto più veloce. Questo fenomeno è spiegato dalla diminuzione dell'efficienza di estrazione dell'agente chelante EDDS, che nei cicli di recupero non riesce a rigenerarsi completamente.

Dalle prove effettuate risulta dunque 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.

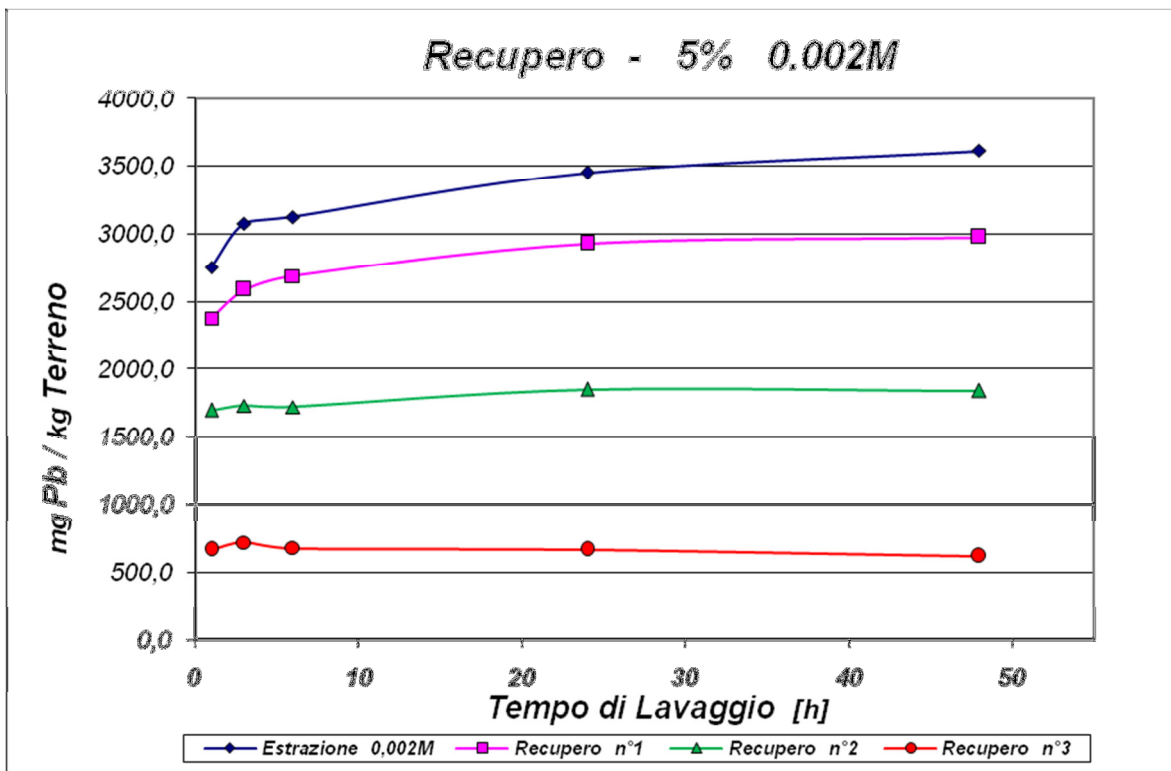


Figura 1 – Estrazione piombo con 3 cicli di recupero

Una volta che la soluzione estraente non può essere più riutilizzata, è necessario che essa venga smaltita. Per verificare la possibilità di smaltimento sono state effettuate delle prove con tecniche respirometriche. Le analisi respirometriche permettono la misura e l'interpretazione della velocità del consumo di ossigeno (OUR) di un sistema biologico sotto ben definite condizioni sperimentali. La respirazione di un processo è un importante indice dell'attività metabolica-enzimatica, e la sua misura e interpretazione vengono usate per ricavare importanti informazioni sul metabolismo batterico e quindi sull'utilizzazione dei substrati. Per preparare i campioni sottoposti a respirometria sono stati utilizzati un fango attivo e un surnatante, proveniente da un processo di soil washing durato 48 ore, composto da 5% in peso secco di terreno e EDDS di molarità 0,004 M.

Le prove respirometriche sono state caratterizzate da un tempo di campionamento di 15-24 ore, per poter simulare al meglio i tempi di detenzione di una vasca di aerazione di un processo biologico di un impianto di depurazione delle acque.

Sono state eseguite tre diverse prove con finalità diverse, di seguito elencate:

- la prima prova ha permesso di verificare che l'EDDS può essere facilmente biodegradato in un impianto di trattamento. Alimentando la soluzione di EDDS all'interno del

respirometro, infatti, si è verificata l'assenza di anomalie nello svolgimento del processo di degradazione, e quindi si è dimostrato che lo smaltimento dell'EDDS non provoca problemi al corretto funzionamento di un impianto di depurazione per reflui civili.

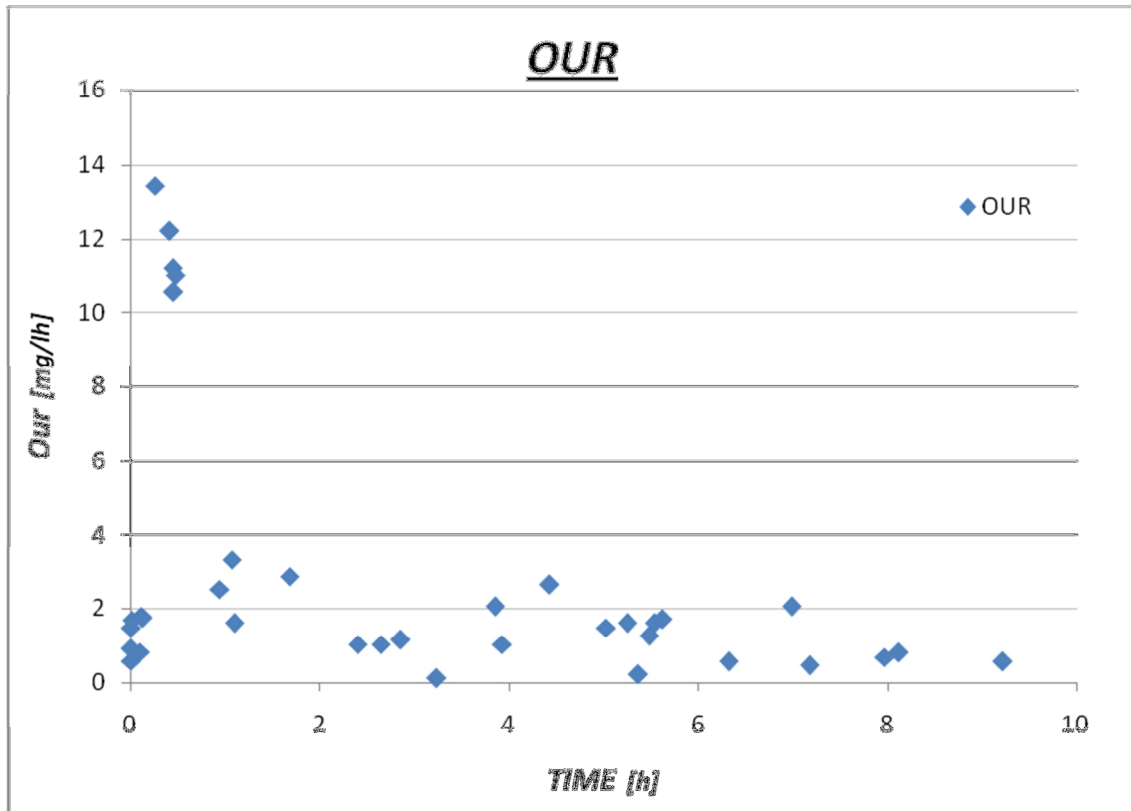


Figura 2 – Respirogramma Prova 1

- La seconda prova è stata svolta immettendo come substrato una soluzione composta dal surnatante recuperato da un processo di soil washing, utilizzando EDDS 0,004 M. L'analisi respirometrica ha evidenziato che, una volta immesso il substrato, per circa due ore non viene rilevato alcun consumo di ossigeno. Ne consegue che il processo di degradazione aerobica rimane per qualche motivo inibito. Ad una successiva iniezione di acetato di sodio (CH_3COONa) è seguita, tuttavia, un'immediata ripresa dell'attività del sistema consistente in un rapido aumento dell'OUR. Ne consegue che il sistema in studio non viene inibito nella sua funzionalità dal substrato aggiunto, ma che piuttosto il complesso EDDS-piombo risulta non biodegradabile in condizioni aerobiche. È inoltre possibile dedurre che il piombo aggiunto non ha effetti di tossicità sul fango attivo, restando intrappolato nel complesso di coordinazione all'EDDS e di conseguenza risulta

non rapidamente biodisponibile. Successivamente, dopo aver aspettato il ritorno della condizione endogena, è stato iniettato EDDS 0,004 M, non sottoposto a trattamento del terreno, per verificare se venisse biodegradato. Il respirometro ha registrato nuovamente una variazione del consumo di ossigeno diversa dalla precedente, evidenziando che l'EDDS presenta anche una frazione a lenta biodegradabilità. Tale fenomeno è chiaramente legato alla complessità molecolare dell'EDDS rispetto all'acetato di sodio.

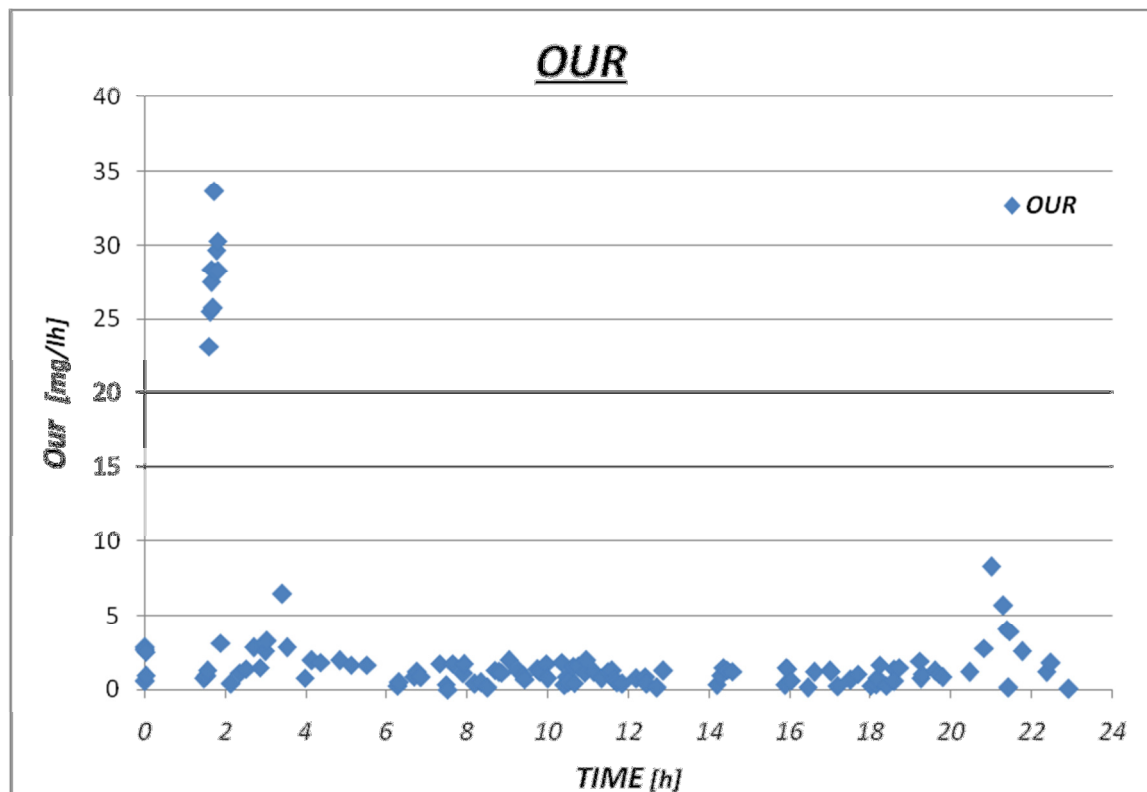


Figura 3 – Respirogramma Prova 2

- La terza prova, infine, è stata effettuata in seguito ai risultati della seconda prova, utilizzando lo stesso surnatante, provvedendo però a rigenerarlo, facendo precipitare il Pb tramite acido solforico (H_2SO_4) prima della sua immissione all'interno del campione. Il respirometro anche in questo caso ha registrato una variazione del consumo di ossigeno, rilevando che l'EDDS è stato degradato dalla biomassa attiva. Si deduce che se dopo un processo di soil washing di un terreno contaminato non si procede al riutilizzo della soluzione estraente prima che essa venga smaltita, sarebbe interessante recuperare, tramite precipitazione con H_2SO_4 , il solfato di piombo ($PbSO_4$), utilizzabile per le comuni batterie.

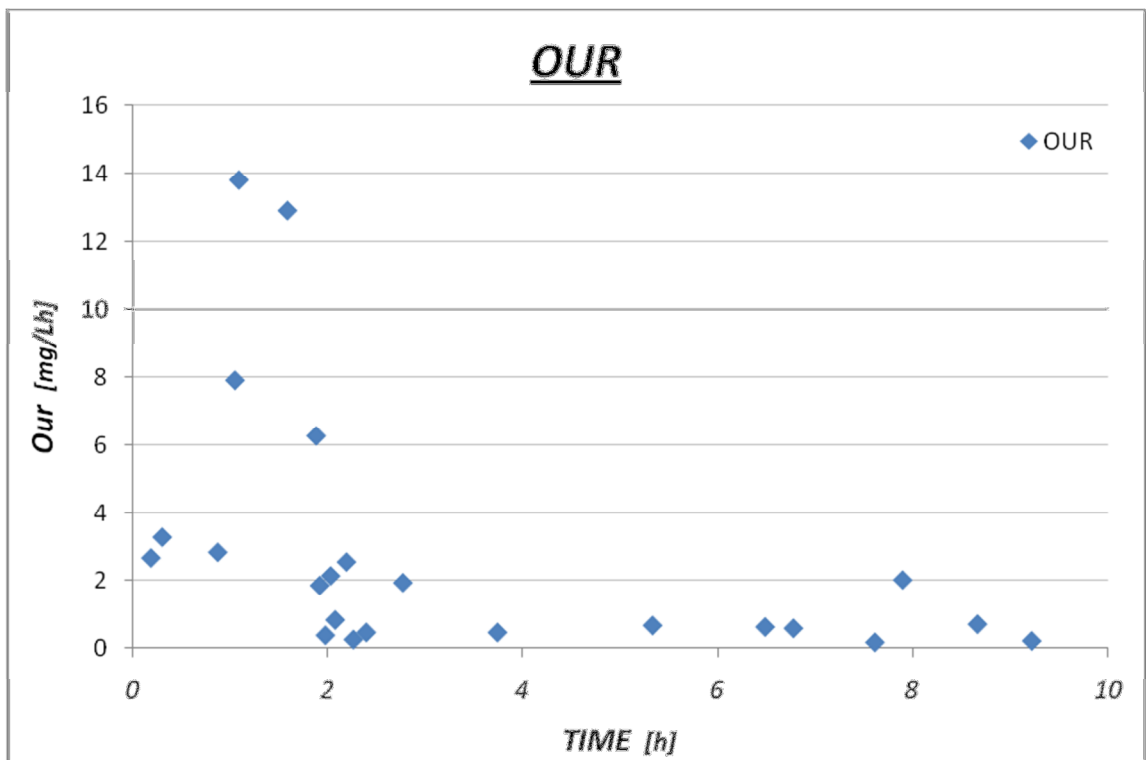


Figura 4 – Respirogramma Prova 3