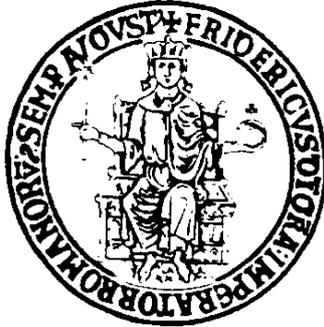


# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

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

ABSTRACT TESI DI LAUREA

**“VALUTAZIONE DELL'APPLICABILITA' DELLA TECNICA DI SOIL-  
WASHING PER LA BONIFICA DI SUOLI CONTAMINATI DA CU E ZN  
MEDIANTE L'UTILIZZO DI EDDS (ACIDO  
ETILENDIAMMINODISUCCINICO)”**

Relatore  
*Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi*

Candidato  
*Raffaele Bove*  
*matricola 798/7*

Correlatore  
*Ing. Marco Race*

**Anno Accademico 2013 - 2014**

L'immissione nell'ambiente di notevoli quantità di prodotti chimici, organici e inorganici, provenienti da attività urbane, industriali e agrarie, ha portato ad un'alterazione degli equilibri chimici e biologici del suolo. Questi in seguito a tali interazioni potrebbero risultare contaminati sia di composti inorganici che di composti organici. Tra i primi, molto diffuse sono le contaminazioni da metalli pesanti (e.g. es, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, etc.....), essi persistono nel suolo perché, a differenza dei contaminanti organici, non subiscono l'azione microbica o la degradazione chimica, tuttavia, possono essere soggetti a variazioni delle loro forme chimiche (speciazione) e della biodisponibilità.

Alla biodisponibilità va conferita una particolare attenzione nella valutazione della contaminazione in quanto con essa si è in grado di determinare la capacità di un dato elemento di migrare dal suolo ad altri comparti ambientali (es. piante, falda, etc.). Tale valutazione va effettuata in quanto parte dei metalli pesanti potrebbero essere elementi costituenti il suolo, quindi non sarebbero mobilizzati in nessuna maniera. Pertanto un suolo con elevata presenza di un determinato elemento, anche sopra normativa, non sicuramente presenta un rischio per l'uomo e per l'ambiente che lo circonda.

Se, si riscontra un elevato grado di mobilità, in determinate condizioni, potrebbe essere possibile un rilascio dal suolo dei metalli pesanti, pertanto risulta essere necessario un trattamento di bonifica.

Le tecniche di bonifica sono classificate in due categorie: in situ ed ex situ, tale distinzione è dovuta in funzione a dove avviene il trattamento, le prime prevedono un trattamento nel sito stesso mentre le seconde una movimentazione del suolo. La tecnologia ex situ a sua volta può essere distinta in on-site e off-site in funzione se il suolo viene trasferito in un luogo nei pressi del sito di origine o meno.

Inoltre, i trattamenti a cui si può ricorrere possono essere di tipo chimico, fisico o biologico. In questo studio si è scelto di effettuare prove che prevedono un trattamento chimico-fisico ex situ (soil-washing). Tale metodologia prevede la rimozione dei metalli pesanti dalla matrice solida attraverso l'ausilio di sostanze inorganiche (e.g. acidi forti: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etc.) o di chelanti organici (e.g. EDTA, EDDS etc.).

Alcuni agenti chelanti estraggono nella soluzione di lavaggio i metalli pesanti come complessi solubili in acqua, senza significative interazioni con il terreno, difendendo così la risorsa suolo. Come agente chelante in questo studio è stato utilizzato l'EDDS (acido etilendiamminodisuccinico), in quanto esso ha ricevuto molta attenzione negli ultimi anni perché prodotto da alcuni batteri e funghi, ed ha una più elevata biodegradabilità rispetto ad altri agenti chelanti.

Mediante l'utilizzo dell'EDDS sono state intraprese una serie di prove volte all'ottimizzazione del processo di lavaggio chimico attraverso prove batch, al variare dei possibili parametri operativi che possono influenzarne l'efficacia (molarità di EDDS rispetto ai metalli che si vogliono rimuovere, rapporto tra il suolo e la soluzione di lavaggio, tempo di contatto).

Tali prove sono state effettuate su campioni di suolo con provenienza del Sito di Interesse Nazionale (SIN) de " Il Litorale Domizio Flegreo-Agro Aversano", nel comune di Giugliano, Comune che è ricompreso in quel territorio cui, ormai, è stata data la denominazione di "Triangolo della Morte".

La contaminazione del suolo è stata dovuta a trattamenti agricoli e per breve tempo anche a discariche illegali e incenerimento di rifiuti. Lo studio è stato affrontato lavorando su due suoli campionati nello stesso fondo a distanza di circa 15 metri: il suolo C ed il suolo NC, uno con le concentrazioni maggiori di inquinanti e l'altro campionato in un'area non contaminata, così da poter verificare, a parità di condizioni operative i diversi rendimenti della tecnica del Soil Washing.

Si è fatto uso di studi precedenti al fine di avere un'analisi della caratterizzazione del suolo per determinare gli elementi che sono possibili contaminanti e su di essi sono state fatte analisi volte ad indentificare il grado di mobilità.

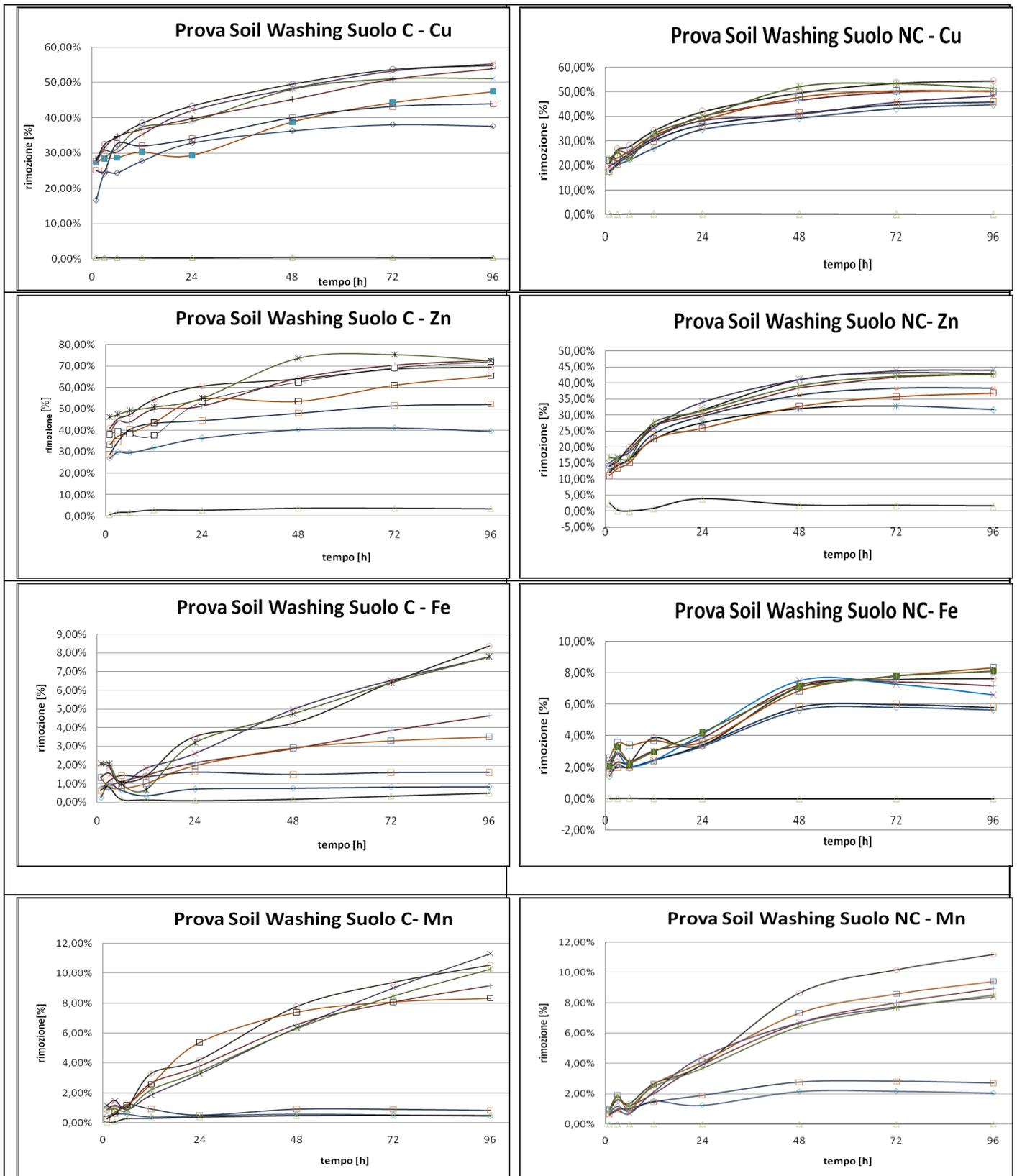
	C	NC	D.lgs 152/2006*	D.lgs 152/2006**
pH	6,967	6,741		
S.O. %	7,19%	6,53%		
Cu[mg/Kg]	254,06	67,63	120	600
Pb [mg/Kg]	22,67	15,72	100	1000
Cr [mg/Kg]	21,81	10,01	150	800
Ni [mg/Kg]	9,55	8,52	120	500
Zn [mg/Kg]	212,57	90,02	150	1500
Cd [mg/Kg]	0,40	0,17	2	15
Fe[mg/Kg]	13334,9	14180,5		
Mn [mg/Kg]	628,01	596,78		

D.lgs 152/2006\* Limiti soglia per siti ad uso verde pubblico privato e residenziale

D.lgs 152/2006\*\* Limiti soglia per siti ad uso commerciale ed industriale

Dai risultati ottenuti con le prove di estrazione sequenziale, si è osservato che Rame e Zinco hanno elevata mobilità e pertanto si ritiene necessario effettuare un processo di bonifica. Dalle analisi si evince che per il Rame si ha una percentuale di frazione scambiabile del 89,42%, per lo Zinco si ha una percentuale di frazione scambiabile del 72,62%.

Nel corso di tale studio, inoltre, sono stati monitorati anche il Fe e Mn in quanto, l'agente chelante utilizzato (EDDS) riesce ad istituire forti legami con essi e quindi possono essere rilasciati in soluzione. Secondo le normative vigenti, tali elementi non sono stati definiti inquinanti per il suolo, ma sono possibili inquinanti per la soluzione di lavaggio e quindi potrebbero apportare problemi per il suo futuro smaltimento.



Per quanto riguarda le prove di Soil Washing, sono stati eseguiti per entrambi i suoli (C e NC) 7 tipologie di test. Delle 7 prove, 4 sono state realizzate variando il rapporto molare metalli-EDDS e mantenendo costante (1:10) il rapporto solido/liquido, altre 3 prove sono state eseguite mantenendo

costante il rapporto molare metalli-EDDS (1:5) e variando il rapporto solido/liquido. Si è deciso di non ottimizzare il processo in funzione al pH in quanto dalle sue modifiche nella soluzione di lavaggio deriverebbero aumenti di costi di gestione ed inoltre dalle rese dei test a pH naturale (7.5) i risultati concernenti l'estrazione di Zn e Cu risultano essere soddisfacenti.

Per il suolo C a rapporti molari metalli-EDDS pari a 1:0.5, 1:1, 1:5 e 1:10 corrispondono rispettivamente 0.36 mmol, 0.72 mmol, 3.62 mmol e 7,24 mmol di EDDS. Per il suolo NC, le prove, sono state condotte con lo stesso quantitativo di EDDS in quanto si ritiene che tale approccio riesca a rendere più replicabile in scala reale il processo.

I risultati ottenuti dai lavaggi dei due suoli, con rapporto suolo/soluzione di lavaggio costante e variando le concentrazioni di EDDS evidenziano un andamento differente nell'estrazione dei contaminanti. Nel suolo C si può osservare che i trend cinetici sono differenti in funzione alle varie condizioni di lavaggio, questo potrebbe essere attribuibile all'elevato quantitativo di contaminanti presenti nel suolo e pertanto le condizioni di equilibrio sono difficilmente raggiungibili. Tuttavia per entrambi i suoli nelle prove con concentrazioni di 0.36mM e 0.72 mM si evidenzia un aumento di efficienza nell'estrazione di Cu e Zn nelle prime 24 ore, per poi aumentare lentamente fino a 96 ore. In C lo Zn, per concentrazioni di agente chelante maggiori, nelle prime 24 ore, non riscontra variazioni, mentre il Cu continua ad essere rimosso fino a 48 ore, raggiungendo un quantitativo del 91% sul totale estratto. I lavaggi a concentrazioni di 3.6 mM e 7.2 mM, per il Cu e Zn, sia in C che in NC, si riscontrano nelle prime 24 ore più del 70% del totale estratto. A concentrazioni basse di EDDS nel suolo C il quantitativo di Fe estratto è inferiore all'1% ed il Mn è presso che costante e pari a 0,5% mentre in NC nelle prime 24-48 ore vi è un'estrazione pari al 2,5% per poi permanere costante.

Per quanto concerne il Fe i due suoli assumono andamenti differenti, si può osservare come in C, per elevate concentrazioni di EDDS, la rimozione rispetto al tempo ha un andamento lineare, mentre in NC si osserva un aumento brusco per tutte le condizioni di lavaggio tra le 24 e 48 ore, questo potrebbe essere determinato dal fatto che inizialmente l'EDDS estrae metalli debolmente legati alla matrice solida (quali Cu e Zn) e che quindi facilmente vengono rilasciati, in seguito avvengono fenomeni di competizione con gli altri elementi che riescono a costituire forti legami con l'EDDS (Fe e Mn). In NC nei lavaggi a concentrazioni maggiori di agente chelante la percentuale dei metalli estratti aumenta in maniera meno significativa, pertanto l'aumento di concentrazione di EDDS non risulta essere determinante per aumentare l'efficienza del processo.

Sembrerebbe, da tali dati che lavorare a ridotte concentrazioni di EDDS ottimizza il processo in quanto si ottiene la rimozione dei contaminanti e al contempo la ridotta estrazione di Fe e Mn, ma tuttavia l'efficienza del processo non può ritenersi soddisfacente, in quanto non si raggiungono

concentrazioni nel suolo conformi ai limiti normativi, a tal riguardo nelle prove a concentrazioni maggiori si è registrato un netto incremento di rimozione.

Infatti con 3.62 mM di EDDS, si ottiene una rimozione di Rame e Zinco rispettivamente pari a 59.21% e 68.34%, tuttavia con tali concentrazioni di EDDS vengono rimossi anche Fe e Mn, con percentuali rispettivamente del 4.65% e 9.17%. Tale efficienza consente di avere nel suolo trattato una concentrazione di Rame e Zinco pari a 119 mg/Kg e 108 mg/Kg, tali valori sono sufficienti per rientrare nel limite normativo.

A 7.24 mM, si osserva che le efficienze di rimozione, rispetto la prova con 3,62 mM aumentano solo del 4% per il Rame e del 1% per lo Zn, per il Fe e Mn gli aumenti di estrazione sono di circa il 3%.

I test di soil washing, in C, effettuati variando il rapporto suolo/soluzione di lavaggio, come si evince dai grafici, non risultano presentare notevoli variazioni di efficienze, ad eccezione di quella con rapporto pari a 1:5. Per tale prova si hanno efficienze di circa il 48 % e il 65 % rispettivamente per quanto concerne il Rame e lo Zinco, che sono inferiori a tutte le altre prove.

Dall'analisi dei risultati ottenuti in questo studio si può sostenere che la tecnica di lavaggio chimico che fa uso di agente biodegradabili è una tecnica che può essere applicata in scala reale per la bonifica di suoli contaminati. In questo caso di studio, pertanto, si ritiene che la concentrazione di EDDS che ottimizza il processo è la 3.6 mM per un tempo di contatto fino a 96 ore, in quanto concentrazioni maggiori non hanno rese migliori di estrazione, mentre inferiori non riescono a rimuovere un quantitativo tale da rientrare nei limiti normativi per non avere un suolo dannoso.

Tuttaviasì è osservato che una grossa difficoltà può essere apportata dalla tipologia dei suoli in quanto fin dalle prime ore vi è una notevole differenza tra le percentuali di rimozione che si hanno in C ed NC, questo risultato dimostra che l'efficienza del processo di estrazione è influenzata dalla natura della contaminazione, per tale motivo, oltre che valutare le caratteristiche del suolo prima di effettuare un intervento di bonifica si ritiene indispensabile accertarsi dei tempi e modi in cui si è avuta la contaminazione.

Questo studio, inoltre, dimostra che al di sopra di una concentrazione critica l'aumento di agente chelante non ha importanza, ovviamente questa "concentrazione critica" dipende da numerosi fattori quale il pH, composizione del suolo, metalli da rimuovere.

Infine, per velocizzare i tempi di rimozione si potrebbero attuare, in futuri studi di valutare la possibilità di variare le condizioni idrodinamiche del reattore, pensando a schemi con lavaggi del suolo in serie. Tale opzione tuttavia potrebbe portare ad avere un quantitativo maggiore di soluzione estraente da trattare e fine processo, a tal uopo si potrebbe prevedere un ricircolo della soluzione stessa per un pre-lavaggio del suolo.

