





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Ingegneria Civile

Dottorato di Ricerca in Rischio e sostenibilità nei sistemi dell'ingegneria civile, edile ed ambientale

XXX Ciclo (2014-2017)

Advanced processes for remediation of contaminated sediments SOMMARIO

Angela Fraiese

Il Tutor

Prof. Vincenzo Belgiorno
Il Co-Tutor

Prof. Vincenzo Naddeo

Il Coordinatore Prof. Fernando Fraternali

Sommario

All'interno dell'ambiente acquatico i sedimenti rivestono un ruolo fondamentale, in particolare per via della loro interazione con gli organismi acquatici. Tuttavia, negli ultimi decenni, a causa delle crescenti attività antropiche, una grande quantità di contaminanti è stata rilasciata nell'ambiente così come nei corpi idrici. I sedimenti, per via delle loro caratteristiche, tendono ad assorbire i composti inquinanti diventando un potenziale serbatoio di tali sostanze.

Tra i numerosi composti pericolosi vi sono gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) ed i metalli pesanti, che rappresentano i contaminanti più frequentemente ritrovati nei sedimenti. Questi composti sono stati classificati, dall'Agenzia Statunitense per la Protezione dell'Ambiente (US EPA) e dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC), come "probabilmente" o "possibilmente" cancerogeni per l'uomo.

La presenza di composti pericolosi nei sedimenti costituisce una preoccupazione, non solo per i possibili effetti negativi sull'ambiente e sulla salute umana, ma anche in riferimento agli aspetti tecnico-economici relativi alla loro gestione. Infatti, i sedimenti contaminati necessitano di una corretta gestione in quanto il loro smaltimento diretto nell'ambiente acquatico non è consentito. È stato stimato che in Europa circa 200 milioni di metri cubi di sedimenti vengono dragati ogni anno. Le attività di dragaggio sono necessarie non solo al fine delle operazioni di bonifica, ma anche per mantenere un'adeguata profondità di navigazione nei corpi idrici. I sedimenti vengono quindi rimossi, le opzioni tradizionali di gestione dei sedimenti includono lo smaltimento in discarica ed il confinamento, che sono tra le soluzioni più utilizzate. Tuttavia, queste opzioni non sono sostenibili né da un punto di vista economico né ambientale. Il riutilizzo dei sedimenti, invece, potrebbe essere un'alternativa efficace, ma al fine di

evitare il possibile rilascio di composti pericolosi nell'ambiente nonché i possibili effetti negativi che ne derivano, un adeguato trattamento risulta fondamentale.

Nella letteratura scientifica diverse tecnologie di bonifica sono state proposte per il trattamento del suolo contaminato ed in pochi casi si è cercato di adattare tali tecnologie anche per il trattamento di sedimenti contaminati. Tuttavia, a causa delle caratteristiche specifiche dei sedimenti, come la prevalenza di frazione a grana fine, le tecnologie utilizzate per la bonifica del terreno non sempre risultano essere adatte per il trattamento dei sedimenti.

I processi di ossidazione avanzata (AOP), sono ampiamente utilizzati per il trattamento delle acque reflue e, grazie alla loro flessibilità, hanno trovato impiego anche per il trattamento di altre matrici ambientali.

Tra gli AOP, gli ultrasuoni (US) hanno suscitato un crescente interesse nella comunità scientifica, essendo considerati una tecnologia rispettosa dell'ambiente e che presenta numerosi vantaggi rispetto alle soluzioni di trattamento convenzionali.

Nel campo del trattamento delle acque reflue gli US sono stati studiati al fine di promuovere la mineralizzazione dei composti organici o la parziale degradazione di tali composti prima del processo biologico. Limitate esperienze di ricerca si sono concentrate anche sull'applicazione degli US alle matrici solide, con l'obiettivo principale di desorbire i composti inorganici.

La presenza contemporanea di contaminanti sia organici che inorganici nei sedimenti, rappresenta una sfida importante nella scelta di una tecnologia di bonifica che possa essere efficace per ogni tipo inquinante. A tal proposito, invece, l'applicazione degli US può promuovere sia il desorbimento dei contaminanti dalle particelle solide che la degradazione dei composti organici nella matrice liquida.

Pertanto, lo scopo di questo lavoro è stato lo studio dell'efficacia di tecnologie avanzate per la bonifica dei sedimenti contaminati. A tal fine, l'attività sperimentale è stata divisa in due parti principali:

- la prima parte è stata focalizzata sullo studio dell'efficacia del trattamento ad US nel promuovere la riduzione, in un'unica fase, della contaminazione organica ed inorganica;

- la seconda parte, eseguita sulla base dei risultati della fase precedente, è stata dedicata alla valutazione dell'efficacia degli US come pretrattamento di un'altra nota tecnica di bonifica. In particolare, gli US sono stati implementati come pretrattamento al processo elettrocinetico (EK).

La prima parte dell'attività è stata condotta presso il laboratorio della Divisione di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'Università di Salerno. Durante questa fase la frequenza di sonicazione ed il tempo di trattamento sono stati variati per analizzare il loro effetto sulle rese di rimozione dei contaminanti organici (B $[\alpha]$ A e B $[\alpha]$ P) ed inorganici (Cd, Pb e Zn).

I risultati sperimentali hanno dimostrato che l'applicazione delle onde ultrasoniche ha portato a una riduzione complessiva della concentrazione di contaminanti. Le migliori prestazioni sono state ottenute per i composti organici, con elevate efficienze di rimozione raggiunte dopo pochi minuti di trattamento. I metalli pesanti hanno mostrato, invece, rese di rimozione poco variabili durante tutti gli esperimenti, nonostante la variazione della frequenza di sonicazione e del tempo di trattamento. Inoltre, il desorbimento dei composti inorganici ha mostrato risultati variabili per ciascuno dei composti considerati e percentuali più elevate per Cd e Zn rispetto al Pb.

Al fine di migliorare il desorbimento dei metalli pesanti tramite il trattamento ad US, due diverse soluzioni di trattamento, ovvero, acido citrico ed acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), sono state testate durante il processo di sonicazione. Entrambe le soluzioni hanno apportato un miglioramento dei rendimenti di desorbimento, tuttavia, i migliori risultati sono stati raggiunti con l'impiego dell'acido citrico ed una frequenza di sonicazione di 130 kHz. Come notato in precedenza, la variazione del tempo di trattamento non ha mostrato un contributo significativo nel processo di desorbimento, tale risultato evidenza come un lungo trattamento ad US non risulta giustificato. Pertanto, per l'ottimizzazione del processo è stato ridotto il tempo di trattamento. A tal fine, sono stati eseguiti ulteriori test ad US utilizzando una soluzione di acido citrico, una frequenza di sonicazione di 130 kHz ed un tempo di trattamento di 2.5 minuti.

Al seguito di tali test è stata osservata una leggera diminuzione della percentuale di desorbimento per ciascun metallo considerato. Tuttavia, i

rendimenti di desorbimento sono stati soddisfacenti, con percentuali che si sono attestate intorno a valori sempre superiori al 75%.

La seconda parte del lavoro è stata eseguita presso il laboratorio del gruppo di Bioingegneria e Processi Sostenibili (BIOSUV) dell'Università di Vigo (Spagna). Al fine di valutare l'efficacia degli US come pretrattamento, tale tecnologia è stata applicata prima del processo elettrocinetico (EK). A tal fine le efficienze di rimozione mostrate dal processo combinato (US + EK) sono state confrontate con quelle ottenute grazie all'utilizzo del solo processo EK. I risultati relativi al desorbimento di Cd e Zn, hanno mostrato efficienze di trattamento comparabile, tra il solo processo EK ed il processo combinato US + EK, con percentuali prossime al completo desorbimento. Per il Pb, invece, l'utilizzo del pretrattamento ad US ha comportato un significativo aumento della percentuale di desorbimento promuovendo anche un effetto sinergico.

A valle dell'attività sperimentale, i risultati ottenuti hanno dimostrato che la tecnologia ad US potrebbe essere considerata una promettente alternativa per l'abbattimento dei composti organici e dei metalli pesanti dai sedimenti contaminati.

Il processo studiato si è rivelato molto versatile e offre prestazioni interessanti come singolo trattamento o in combinazione con altre tecnologie di bonifica.