

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI UDINE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche



Tesi di Dottorato di Ricerca in  
TECNOLOGIE CHIMICHE ED ENERGETICHE  
XXI Ciclo

**Matrici solide contaminate da Mercurio:  
Studio di trattamenti di estrazione**

Coordinatore: Prof. Piero Pinamonti

Relatori:

Dott. ssa Clara Comuzzi

Prof. Daniele Goi

Prof.ssa Carla de Leitenburg

Dottoranda: Dott. ssa Barbara Lesa

Anno Accademico 2008-2009

**INDICE GENERALE**

## SEZIONE GENERALE

INTRODUZIONE	1
1. INQUINAMENTO AMBIENTE MARINO: INTRODUZIONE AL PROBLEMA	3
1.1 AMBIENTE COSTIERO ED EMISSIONE INQUINANTI: GENERALITA'	3
1.2 SCOMPARTO SUOLO/SEDIMENTO	6
1.3 FENOMENI DI INQUINAMENTO TRA I COMPARTI AMBIENTALI	9
1.4 ANALISI DEL RISCHIO	11
1.4.1 Cenni sulla normativa vigente	11
1.4.2 Cos'è l'analisi di Rischio	14
2. INQUINAMENTO E PROBLEMI ECOLOGICI DA METALLI E INQUINANTI ORGANICI PERICOLOSI	19
2.1 TIPOLOGIE DI INQUINANTI	19
2.2 INQUINANTI INORGANICI	20
2.2.1 Piombo	22
2.2.2 Cadmio	24
2.2.3 Arsenico	25
2.2.4 Cromo	26
2.2.5 Nichel, Rame, Cobalto	27
2.2.6 Fosforo e Azoto	28
2.3 INQUINANTI ORGANICI	29
2.3.1 Idrocarburi	31
2.3.2 Pesticidi	33
2.3.3 Diossine	34
3. IL MERCURIO E COMPOSTI	37
3.1 PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE	37
3.2 I CAMPI DI UTILIZZO DEL MERCURIO	39
3.3 IL PROCESSO CON CELLE A CATODO DI MERCURIO E LE PREOCCUPAZIONI AMBIENTALI	39

3.4	PARTICOLARITA' SU INQUINAMENTO DEL PROCESSO CON CELLE A CATODO DI MERCURIO	40
3.4.1	Mercurio nei prodotti	43
3.4.2	Mercurio nelle acque di scarico	44
3.4.3	Mercurio nell'aria di processo	45
3.4.4	Mercurio nei residui	46
3.5	INQUINAMENTO DA MERCURIO E TIPOLOGIE DI MERCURIO	46
3.6	CICLO BIOGEOCHIMICO DEL MERCURIO	49
3.7	CENNI DI TOSSICOLOGIA	51
3.7.1	Aspetti tossicologici del mercurio (su uomo e natura)	52
4.	IL COMPARTO "SEDIMENTO" E SUA CONTAMINAZIONE	59
4.1	CENNI DI CHIMICA AMBIENTALE	59
4.2	IL SEDIMENTO COME COMPARTO AMBIENTALE	61
4.3	SEDIMENTI ED INQUINANTI	63
4.4	PROCESSI DI ADSORBIMENTO NEL SUOLO E NEL SEDIMENTO	63
4.5	RUOLO DELLA SOSTANZA ORGANICA	66
4.5.1	Acidi Umici	68
4.6	MERCURIO E SEDIMENTI	70
4.6.1	Ciclo biogeochimico del Mercurio in ambienti acquatici	72
	INTRODUZIONE ALLA SEZIONE SPERIMENTALE	77
	SEZIONE SPERIMENTALE A	79
5.	TECNICHE DI SOIL-WASHING E ULTRASUONI PER LA DECONTAMINAZIONE DI MATRICI INQUINATE	79
5.1	TECNICHE PER IL RISANAMENTO DI SEDIMENTI CONTAMINATI	79
5.2	PROCESSO DI SOIL- WASHING	80
5.2.1	Descrizione della tecnologia	82
5.2.1.1	Pretrattamento	83
5.2.1.2	Separazione Fisica	83
5.2.1.3	Trattamento della frazione fine	84
5.2.1.4	Trattamento delle acque di processo	85
5.2.1.5	Trattamento delle emissioni atmosferiche	86
5.3	SOIL-WASHING ED ULTRASUONI	87
5.3.1	Gli ultrasuoni	87
5.3.2	Onde ultrasonore	87
5.3.3	L'origine degli effetti sonochimici: La Cavitazione	90
5.3.4	Parametri che influenzano la cavitazione	93
5.3.5	Sistemi chimici influenzabili dagli ultrasuoni	95
5.3.5.1	Reazioni omogenee (fase liquida)	95
5.3.5.2	Reazioni eterogenee (fase liquida e fase solida)	97

5.3.5.3	Reazioni eterogenee (liquidi immiscibili)	98
5.3.6	La generazione degli ultrasuoni: i trasduttori	99
5.3.6.1	L'apparecchiatura per generare ultrasuoni	100
6.	MATERIALI E METODI	105
6.1	STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	105
6.2	PROGRAMMAZIONE DELLA PROVE EFFETTUATE	110
6.3	PROCEDURE OPERATIVE	111
6.3.1	Inquinamento artificiale della matrice di partenza	111
6.3.2	Trattamento acido	112
6.3.3	Preparazione del campione per la determinazione analitica: digestione a microonde	113
6.3.4	Misura del pH	115
6.3.5	Misura dell'umidità	115
6.3.6	Trattamento ad ultrasuoni	115
6.4	ANALISI DEI RISULTATI	120
6.4.1	Studi preliminari sulle modificazioni di pH	120
6.4.2	Prove di sonicazione in continuo seguite da trattamento acido	122
6.4.3	Prove di sonicazione in batch precedute o seguite da trattamento acido	124
6.5	PROBLEMI RISCONTRATI DURANTE LA PRIMA FASE SPERIMENTALE	126
6.6	SOLUZIONI APPORTATE: UTILIZZO AMA 254	128
6.7	PROVE DI ESTRAZIONE SU ALLUMINA	129
6.8	PROVE DI ESTRAZIONE SU FANGO CALCINATO	134
6.9	PROVE DI ESTRAZIONE SU FANGO ARTIFICIALMENTE INQUINATO	138
6.10	PROVE DI ESTRAZIONE SU SILICA	142
6.11	CONCLUSIONI AL TERMINE DELLA PRIMA SESSIONE DI PROVE	147
	SEZIONE SPERIMENTALE B	149
7.	TRATTAMENTI TERMICI E DI SCAMBIO IONICO PER LA RIMOZIONE DI Hg DA MATRICI CONTAMINATE	149
7.1	TRATTAMENTI TERMICI	149
7.1.1	Incenerimento e Termodistruzione	150
7.1.2	Trattamenti di Termodistruzione ed Immobilizzazione: vetrificazione in situ	152
7.1.3	Desorbimento termico	153
7.1.4	Desorbimento termico ex situ	155
7.1.5	Desorbimento termico in situ: estrazione con vapore	157
7.2	TEORIA SCAMBIO IONICO	159
7.2.1	Importanza dello scambio cationico	162
7.2.2	Capacità di scambio cationico	162

8. MATERIALI E METODI	165
8.1 DESCRIZIONE DELLA PROCEDURA: TRATTAMENTO TERMICO E TRATTAMENTO TERMICO ASSOCIATO A SONICAZIONE	165
8.2 PROVE DI TRATTAMENTO TERMICO	167
8.2.1 Trattamento termico sul Campione A (matrice fangosa inquinata)	167
8.2.2 Trattamento termico sul fango reale artificialmente inquinato	170
8.2.3 Trattamento termico sulla silice	171
8.2.4 Trattamento termico sul fango calcinato	173
8.2.5 Trattamento termico sul Campione B (sedimento naturalmente inquinato)	176
8.3 CONFRONTO GRAFICI DSC-TGA	178
8.4 CONSIDERAZIONI SUL TRATTAMENTO TERMICO	180
8.5 TRATTAMENTO TERMICO ASSOCIATO AL TRATTAMENTO CON SALI	184
8.6 PROVE PRELIMINARI DI DISTILLAZIONE	186
8.6.1 Distillazione sedimento artificialmente inquinato (200ppm) trattato con soluzione di NaCl al 15%	186
8.6.2 Distillazione sedimento artificialmente inquinato (200ppm) trattato con soluzione di $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ al 15%	187
8.6.3 Distillazione sedimento artificialmente inquinato (200ppm) trattato con soluzione di $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+\text{Cl}^-$ al 15%	188
8.6.4 Distillazione sedimento artificialmente inquinato (200ppm) trattato con $\text{H}_2\text{O}$	188
8.6.5 Trattamento del fango artificialmente inquinato (200ppm) con $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+\text{Cl}^-$ a temperatura ambiente	189
8.6.6 Trattamento di distillazione del Campione B	190
8.7 CONSIDERAZIONI SUL TRATTAMENTO DI DISTILLAZIONE	191
SEZIONE SPERIMENTALE C	193
9. TRATTAMENTO CON MOLECOLE ORGANICHE DI NUOVA SINTESI PER LA RIMOZIONE DI Hg DA MATRICI CONTAMINATE	193
9.1 INTRODUZIONE	193
9.1.1 I chelanti	193
9.1.2 Le Porfirine espanse	195
9.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DELLA PENTAFIRINA (PC1)	198
9.2.1 Sintesi della pentafrina	198
9.2.2 Caratterizzazione della porfirina espanza (PC1)	215
9.2.2.1 Analisi ESI-MS2	216
9.2.2.2 Analisi 1H NMR	220
9.2.2.3 Analisi UV-Vis	222
9.3 RISULTATI PRELIMINARI	223
9.4 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE	227

CONCLUSIONI	231
BIBLIOGRAFIA	235

FULL TEXT AVAILABLE BY AUTHOR