

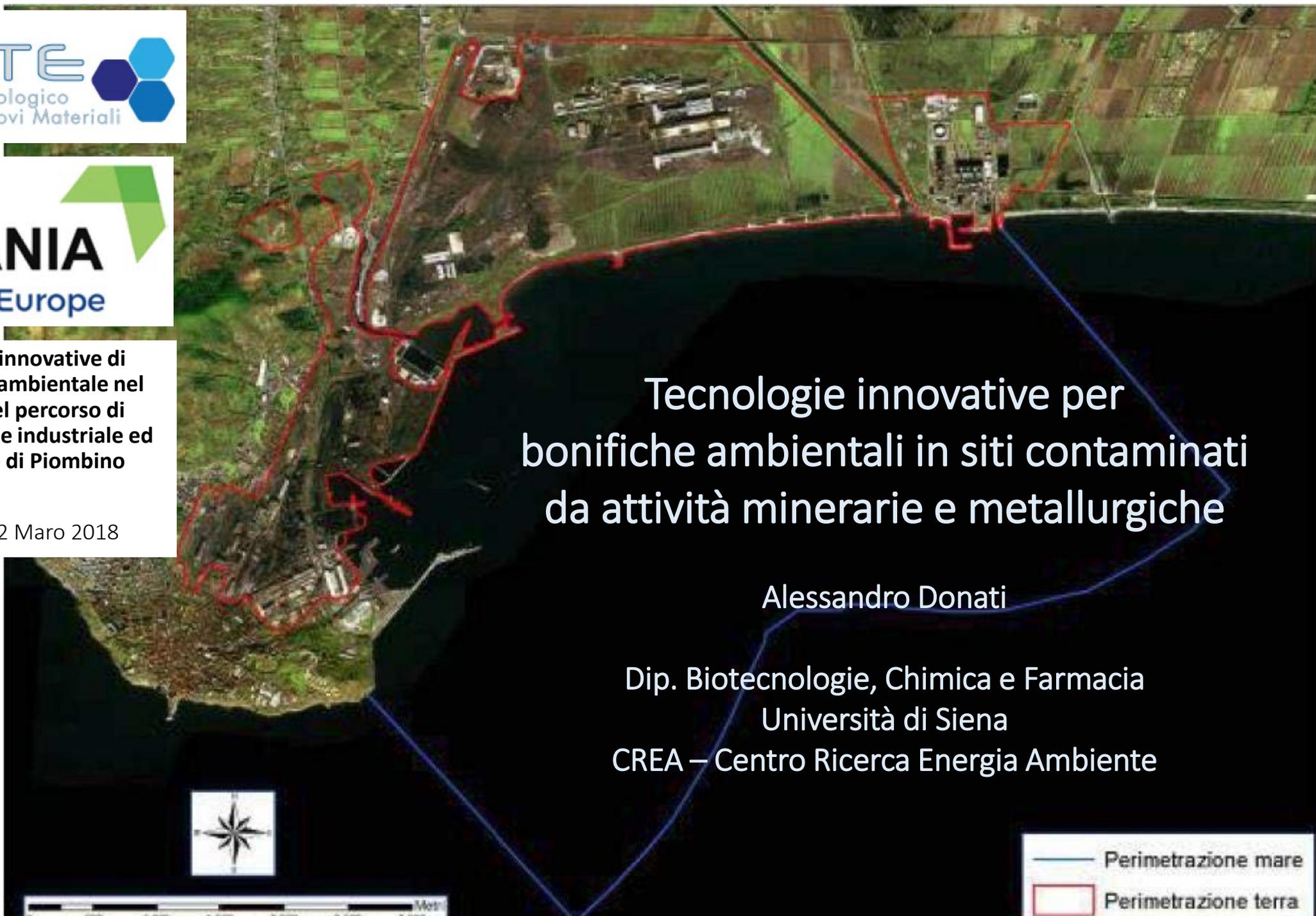
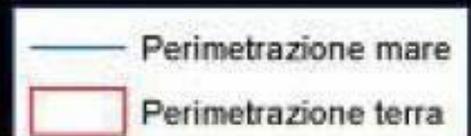
Tecnologie innovative di
remediation ambientale nel
contesto del percorso di
riqualificazione industriale ed
ambientale di Piombino

Piombino, 2 Maro 2018

Tecnologie innovative per bonifiche ambientali in siti contaminati da attività minerarie e metallurgiche

Alessandro Donati

Dip. Biotecnologie, Chimica e Farmacia
Università di Siena
CREA – Centro Ricerca Energia Ambiente



Tecnologie innovative di
remediation ambientale nel
contesto del percorso di
riqualificazione industriale ed
ambientale di Piombino

Piombino, 2 Maro 2018



- Attività di Bonifica (immediata)
 - Dlgs 152/2006
 - (MISP) - ARSS
- Attività di Ricerca (medio periodo)
- Obiettivi per siti medio grandi con notevoli quantità di suolo contaminato o falde contaminate di notevole potenza

— Perimetrazione mare
□ Perimetrazione terra

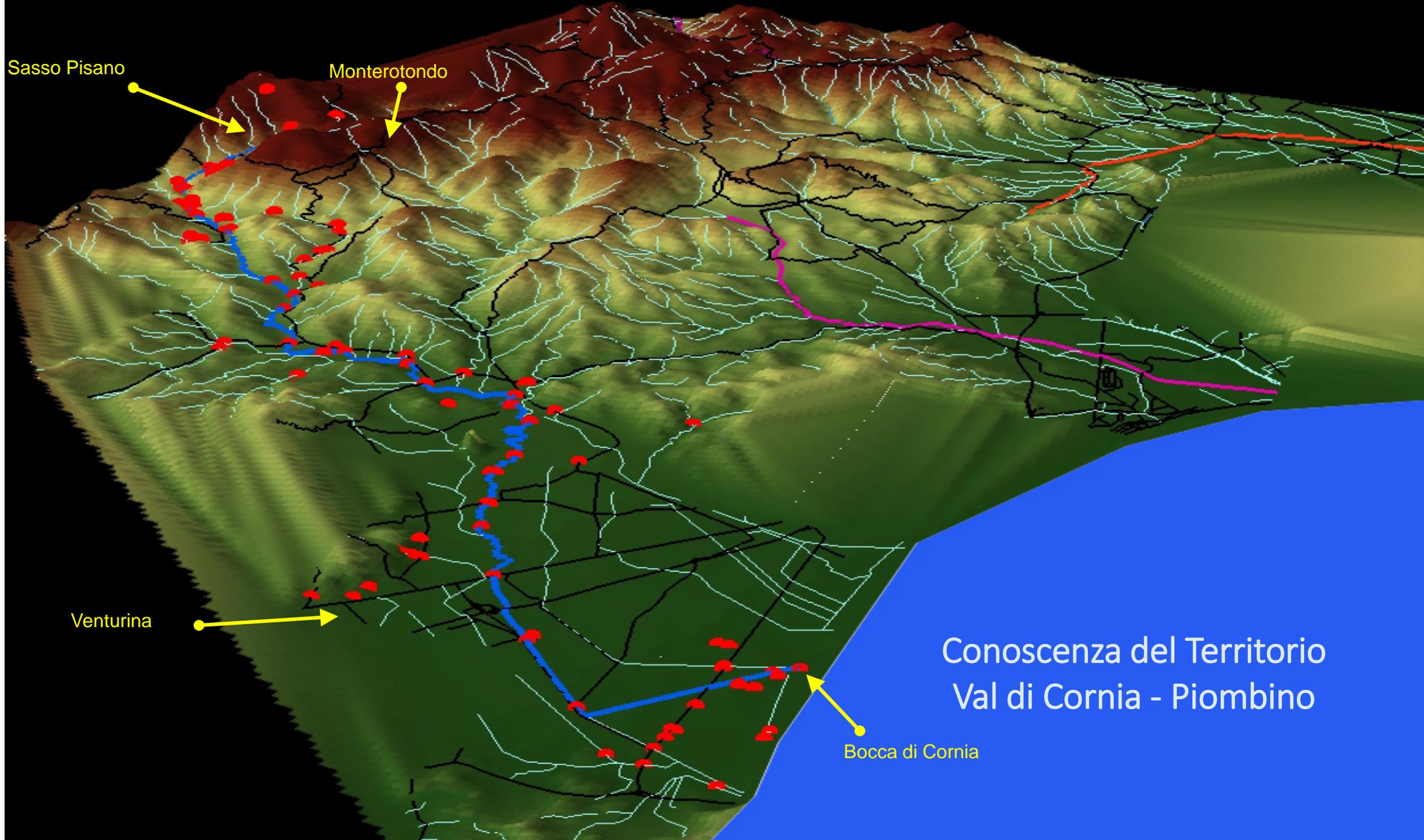
Sasso Pisano

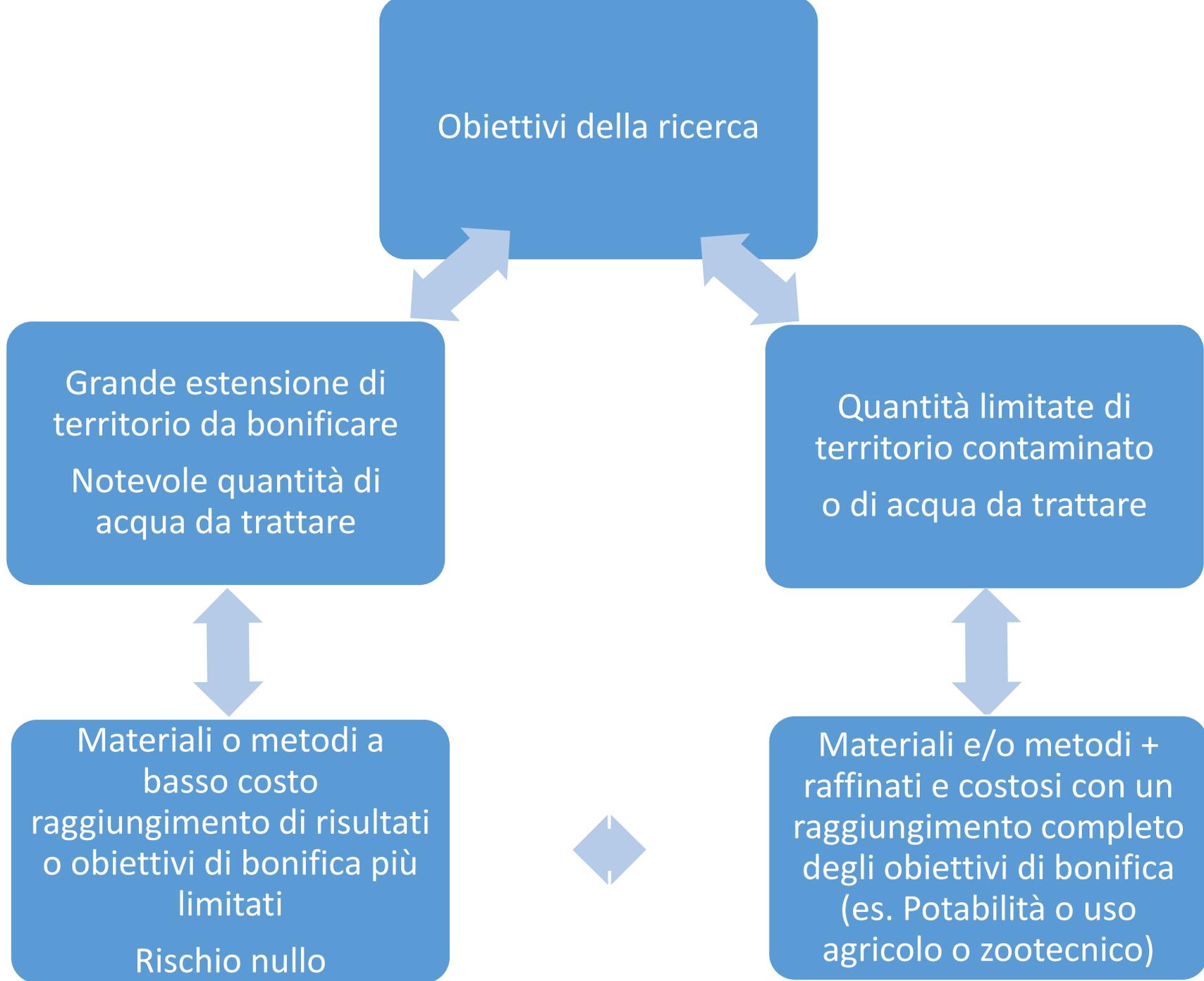
Monterotondo

Venturina

Bocca di Cornia

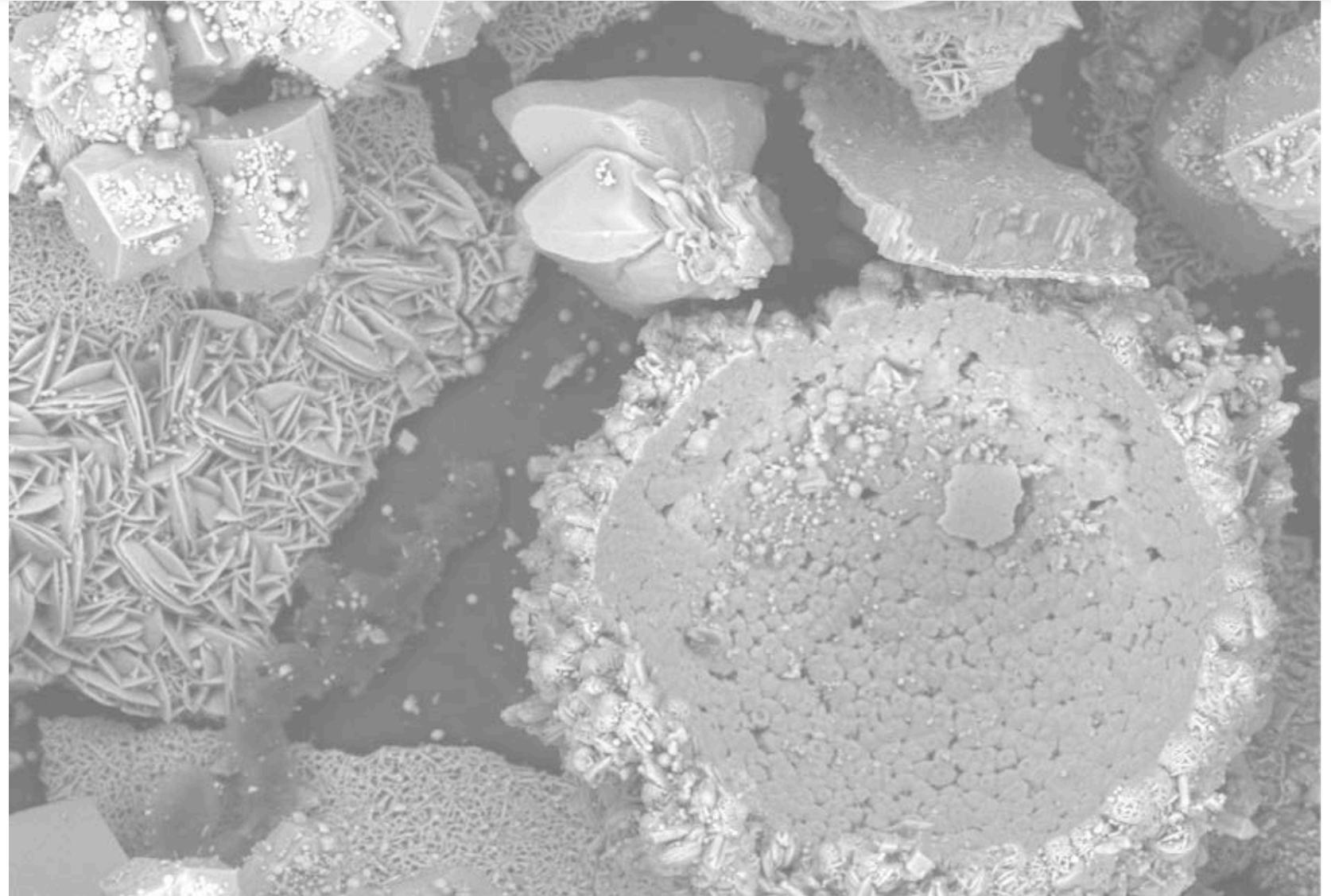
Conoscenza del Territorio
Val di Cornia - Piombino





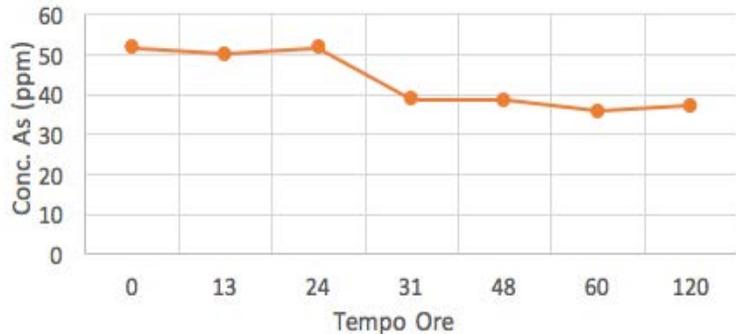
Adsorbimento/co-precipitazione As e Metalli con Calcite

- BASSO COSTO
- UTILIZZABILI SU LARGA SCALA
- FACILMENTE REPERIBILE E/O OTTENIBILE PER PRECIPITAZIONE
- FACILMENTE MANIPOLABILE
- NON APPORTA O LASCIA RESIDUI CON ALTRE COMPONENTI TOSSICHE
- STABILE E POCO SOLUBILE IN CONDIZIONI OPPORTUNE
- SIMULA CONDIZIONI NATURALI



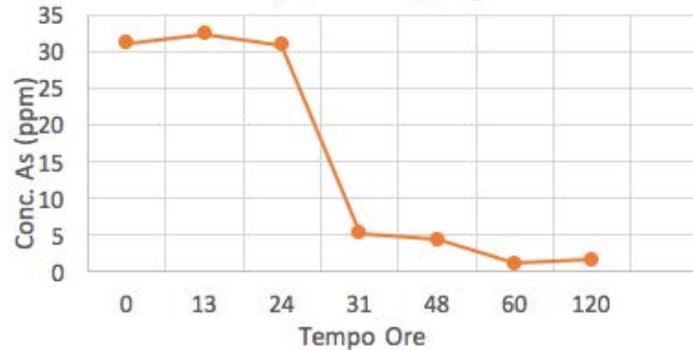
Eliminazione di As(III) e As(V) da una soluzione acquosa

As (III) 50 mg/Kg



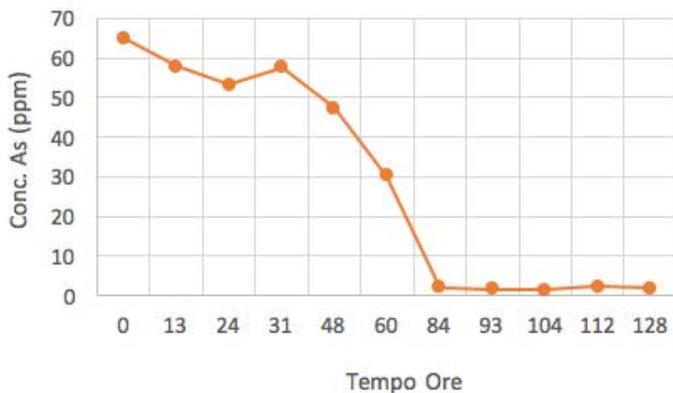
| Campione | Tempo ore | As mg/Kg |
|----------|-----------|----------|
| 1 | 0 | 51.84 |
| 2 | 12 | 50.22 |
| 3 | 24 | 51.65 |
| 4 | 31 | 38.77 |
| 5 | 48 | 38.49 |
| 6 | 60 | 35.73 |
| 7 | 120 | 37.23 |

As (V) 30 mg/Kg



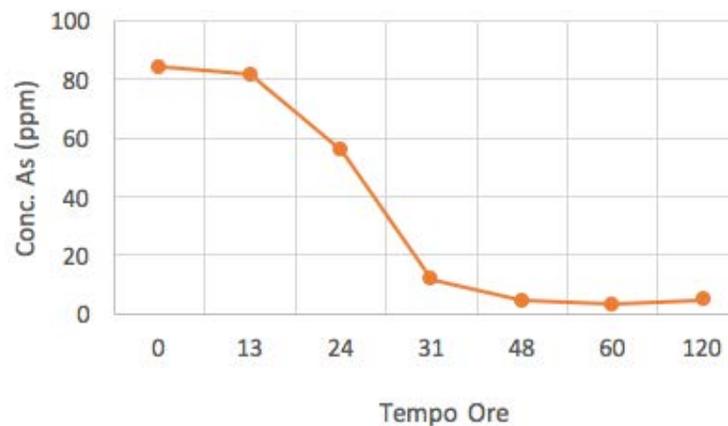
| Campione | Tempo ore | As mg/Kg |
|----------|-----------|----------|
| 29 | 0 | 31.15 |
| 31 | 13 | 32.33 |
| 33 | 24 | 30.85 |
| 35 | 31 | 5.24 |
| 37 | 48 | 4.30 |
| 39 | 60 | 1.07 |
| 41 | 120 | 1.60 |

As (V) 60 mg/Kg



| Campione | Tempo ore | As mg/Kg |
|----------|-----------|----------|
| 28 | 0 | 64.90 |
| 30 | 13 | 57.77 |
| 32 | 24 | 53.13 |
| 34 | 31 | 57.64 |
| 36 | 48 | 47.23 |
| 38 | 60 | 30.26 |
| 40 | 84 | 1.98 |
| 43 | 93 | 1.64 |
| 45 | 104 | 1.44 |
| 47 | 112 | 2.29 |
| 49 | 128 | 1.74 |

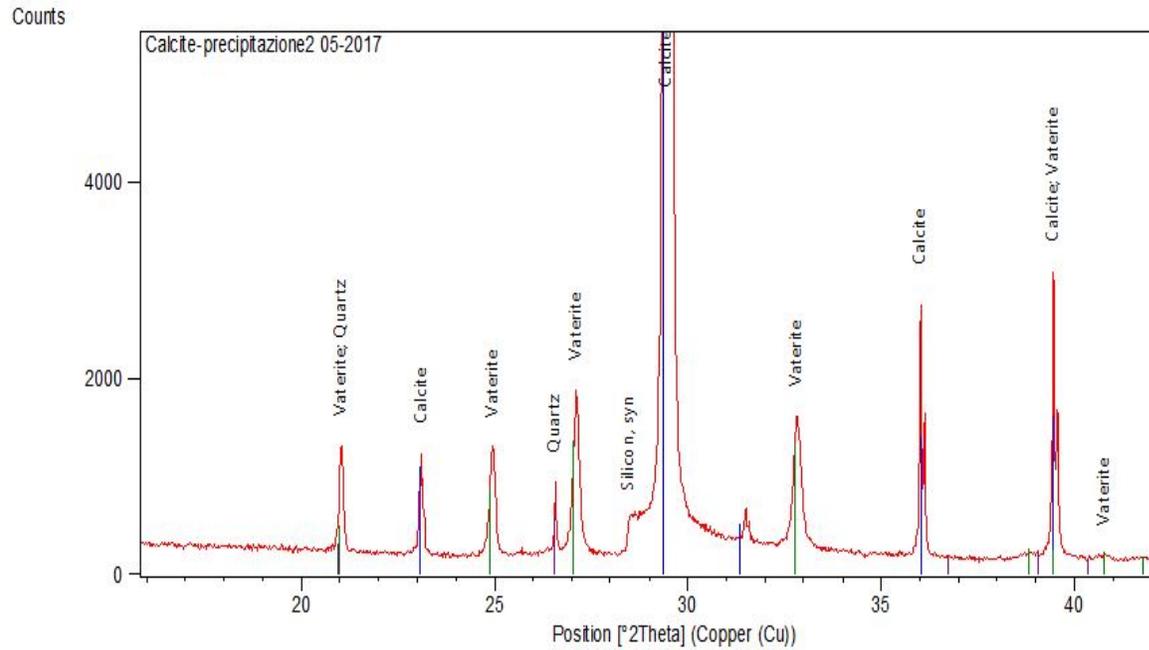
As (V) 80 mg/Kg



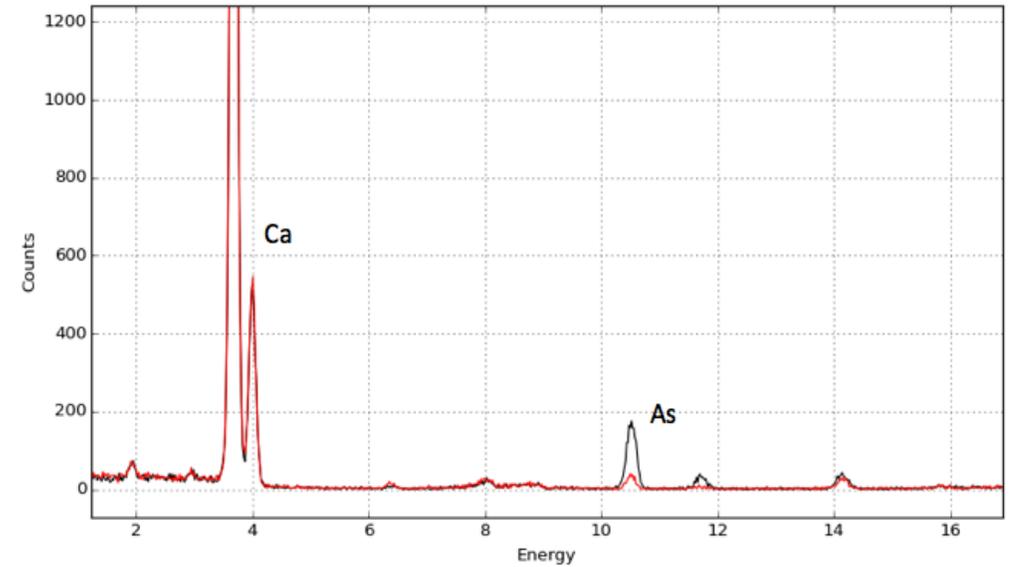
| Campione | Tempo ore | As mg/Kg |
|----------|-----------|----------|
| 42 | 0 | 84.00 |
| 44 | 13 | 81.64 |
| 46 | 24 | 55.85 |
| 48 | 31 | 11.79 |
| 50 | 48 | 4.47 |
| 52 | 60 | 3.01 |
| 54 | 120 | 4.63 |

Analisi XRD e XRF

Diffrattogramma dei Cristalli di Calcite



Spettri XRF di As(III) e As (V) Sovrapposti

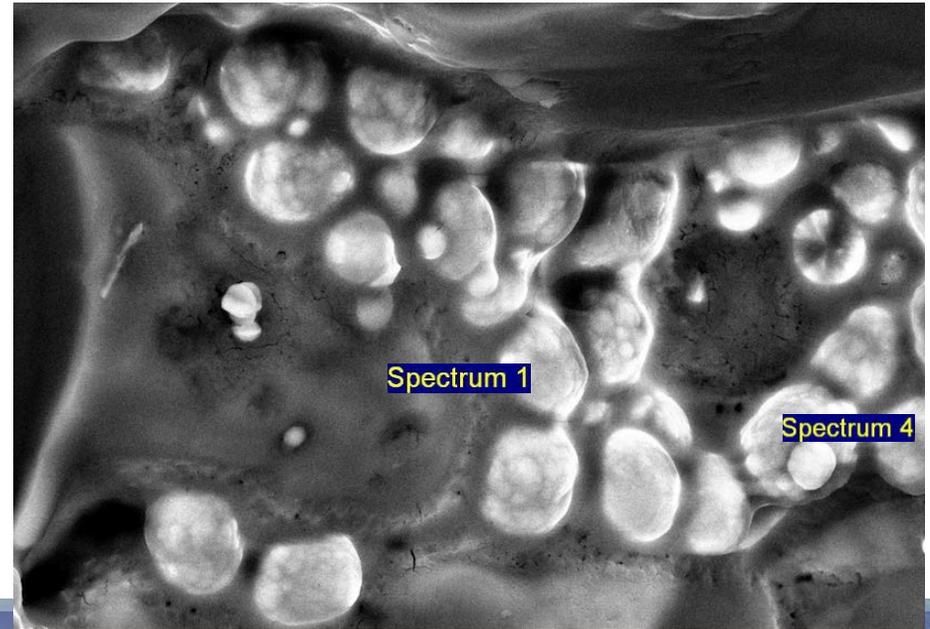


| Campione | Cl (%) | Ca (%) | As (mg/Kg) |
|----------------------------|--------|--------|------------|
| As (V) 30 mg/Kg non lavato | 6,6 | 79 | 614 |
| As (V) 30 ppm lavato | - | 84 | 674 |
| As (V) 60 ppm non lavato | 5,8 | 80 | 668 |
| As (V) 60 ppm lavato | - | 83 | 660 |
| As (III) 50 ppm lavato | - | 83 | 85 |

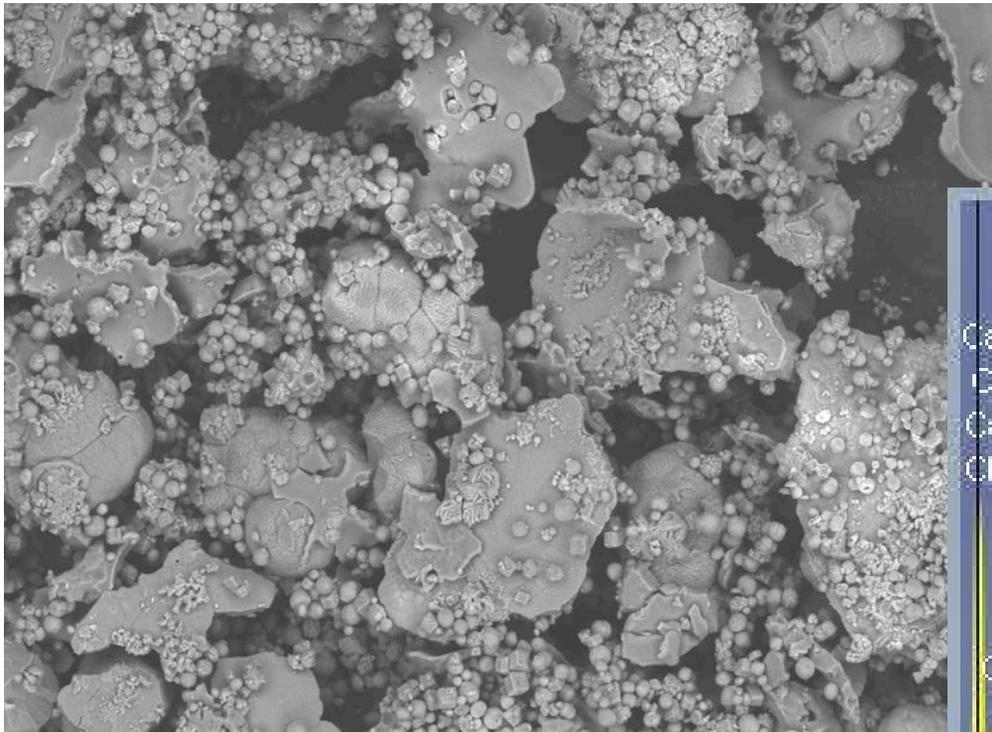
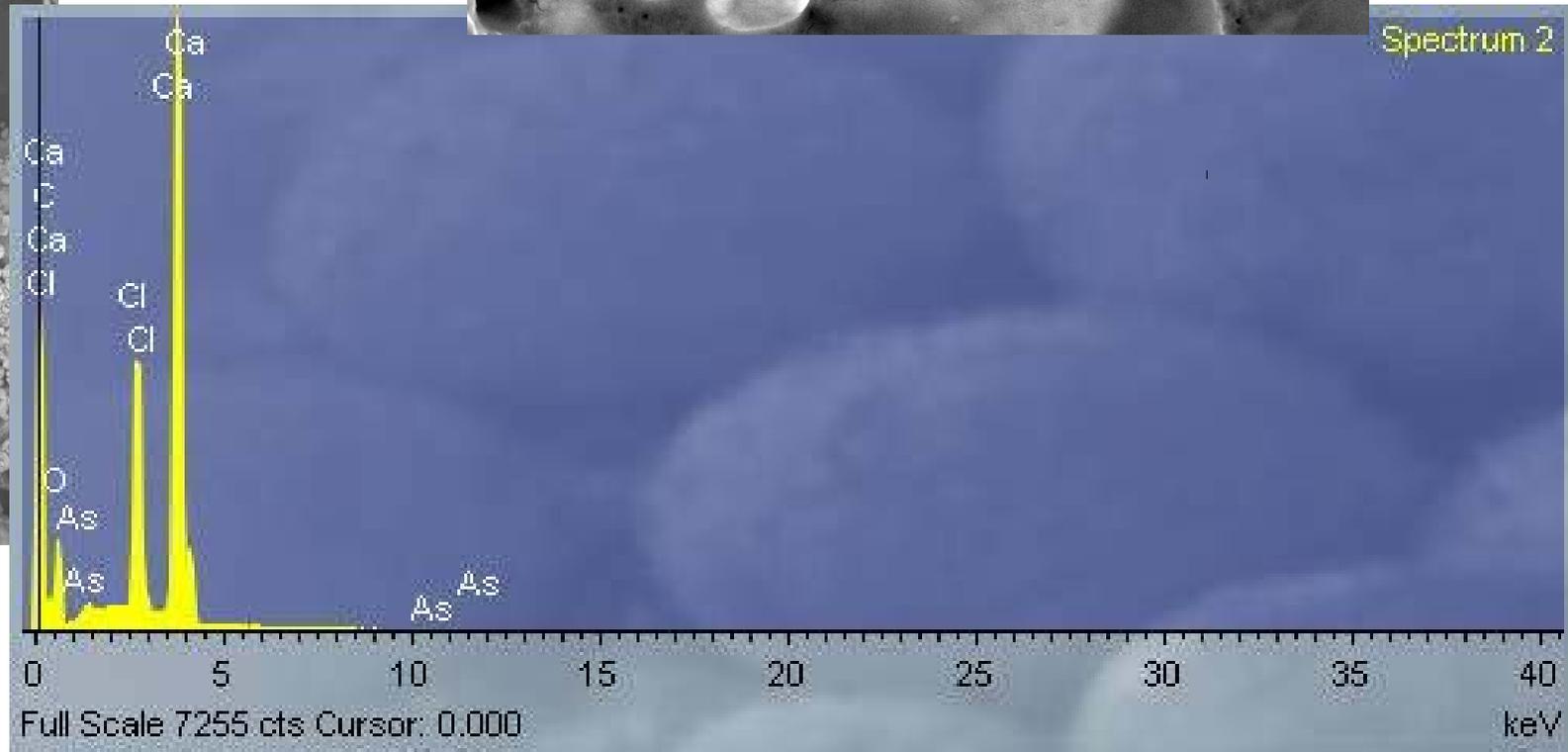
Analisi FESEM/EDX

STRUTTURE GLOBULARI

- Si formano poche ore dopo l'inizio della reazione
- Presenza di As



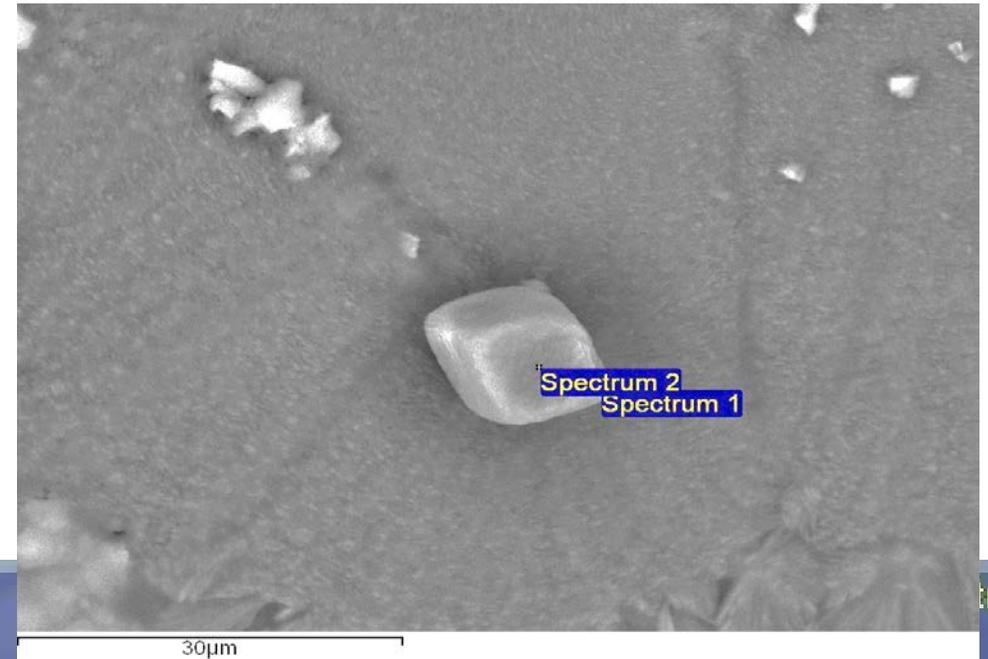
Spectrum 2



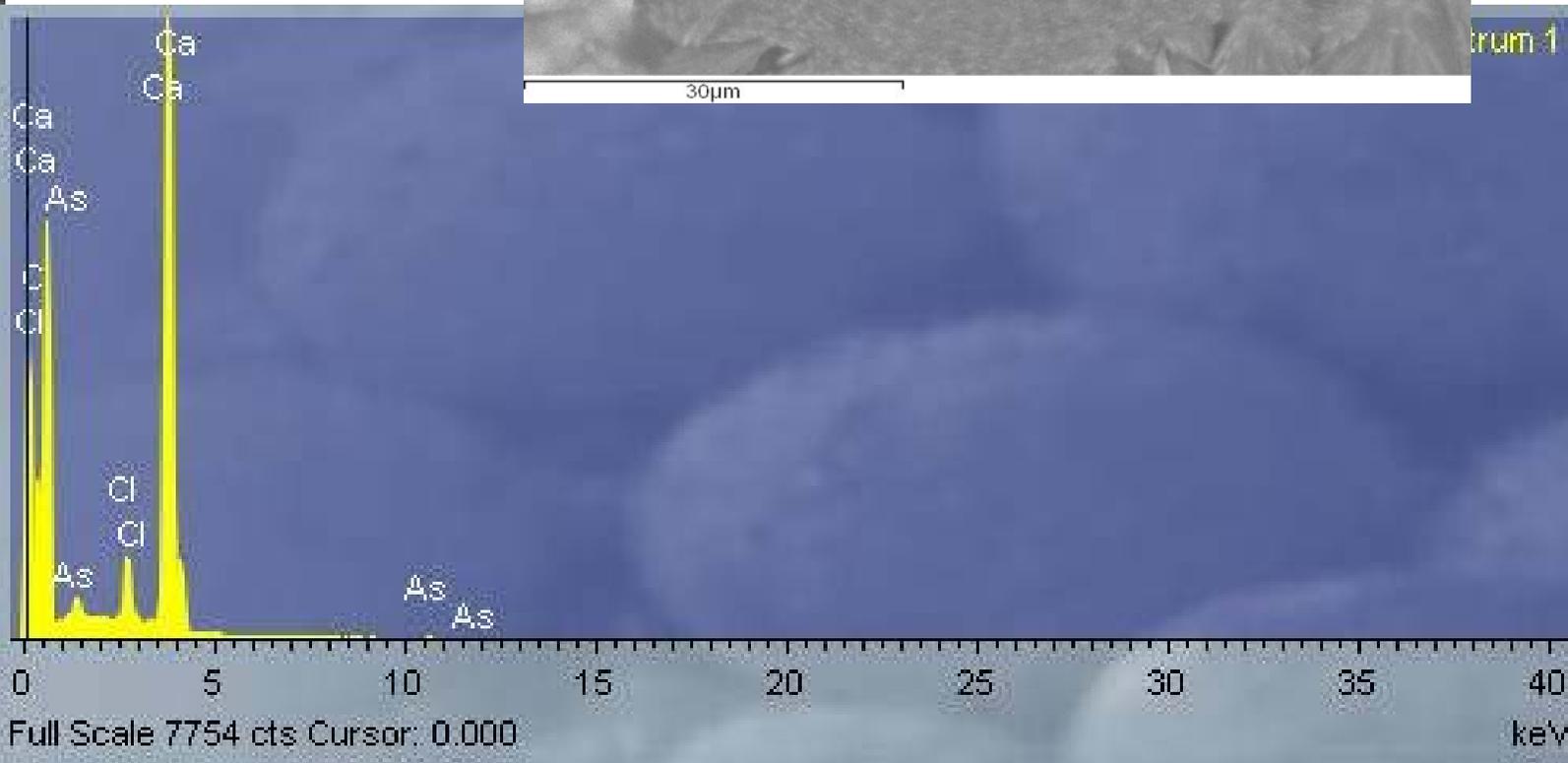
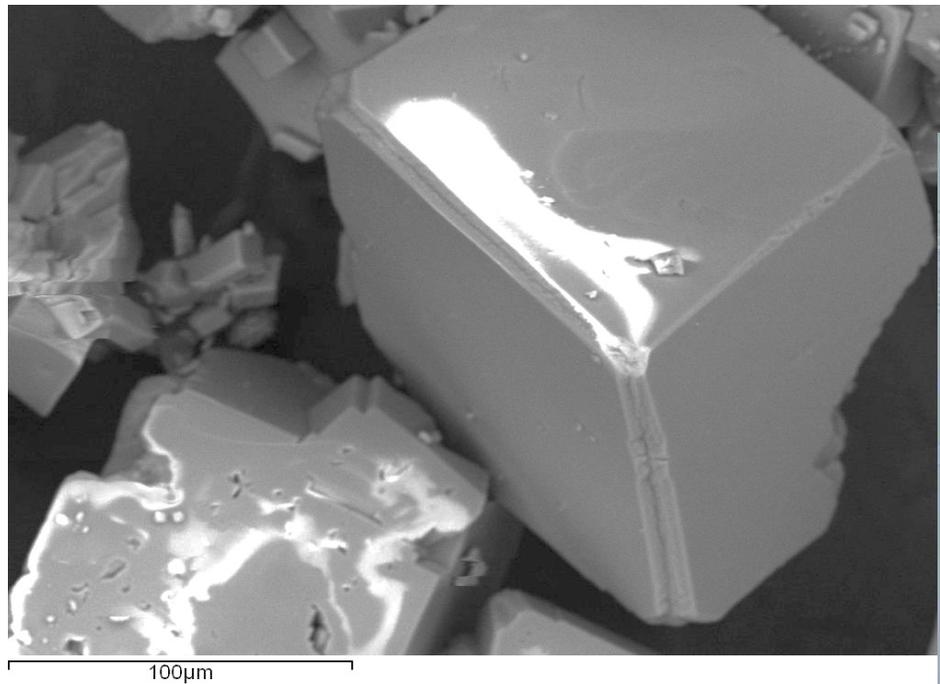
Analisi FESEM/EDX

STRUTTURE CRISTALLINA REGOLARE

- Cinetica di reazione più lenta
- Alta concentrazione di As



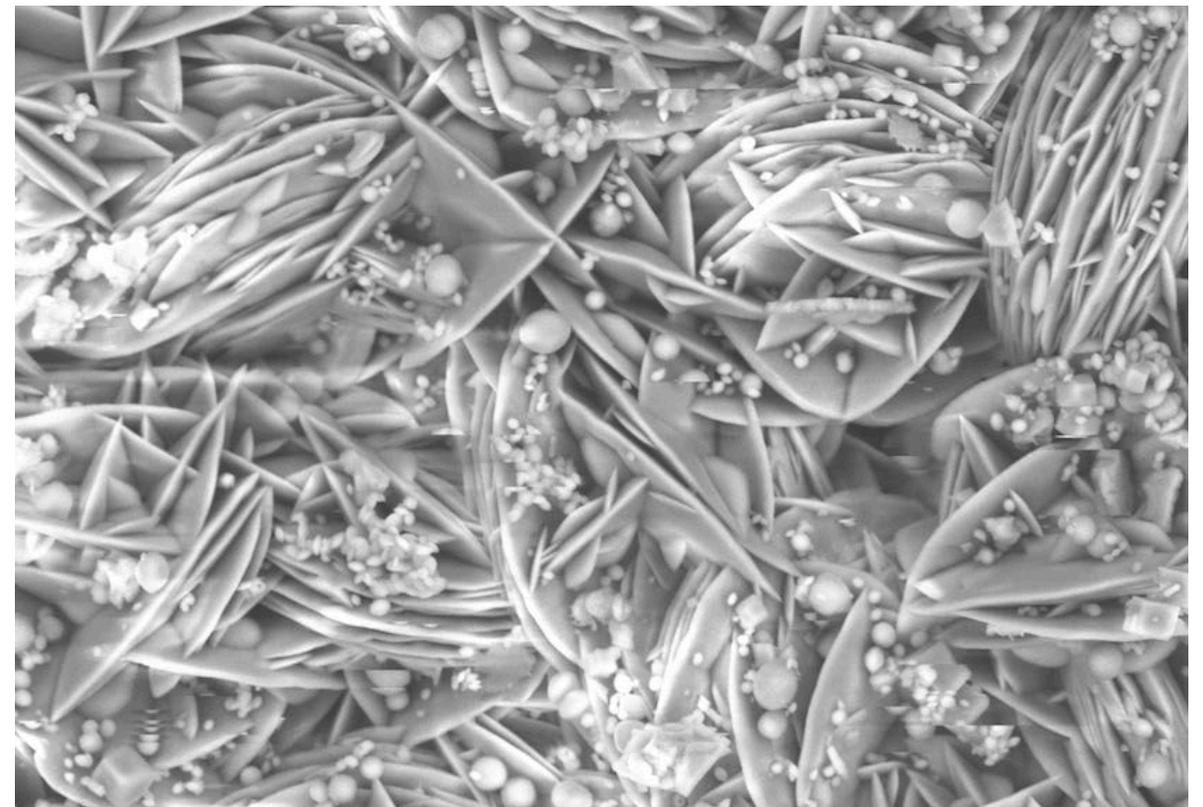
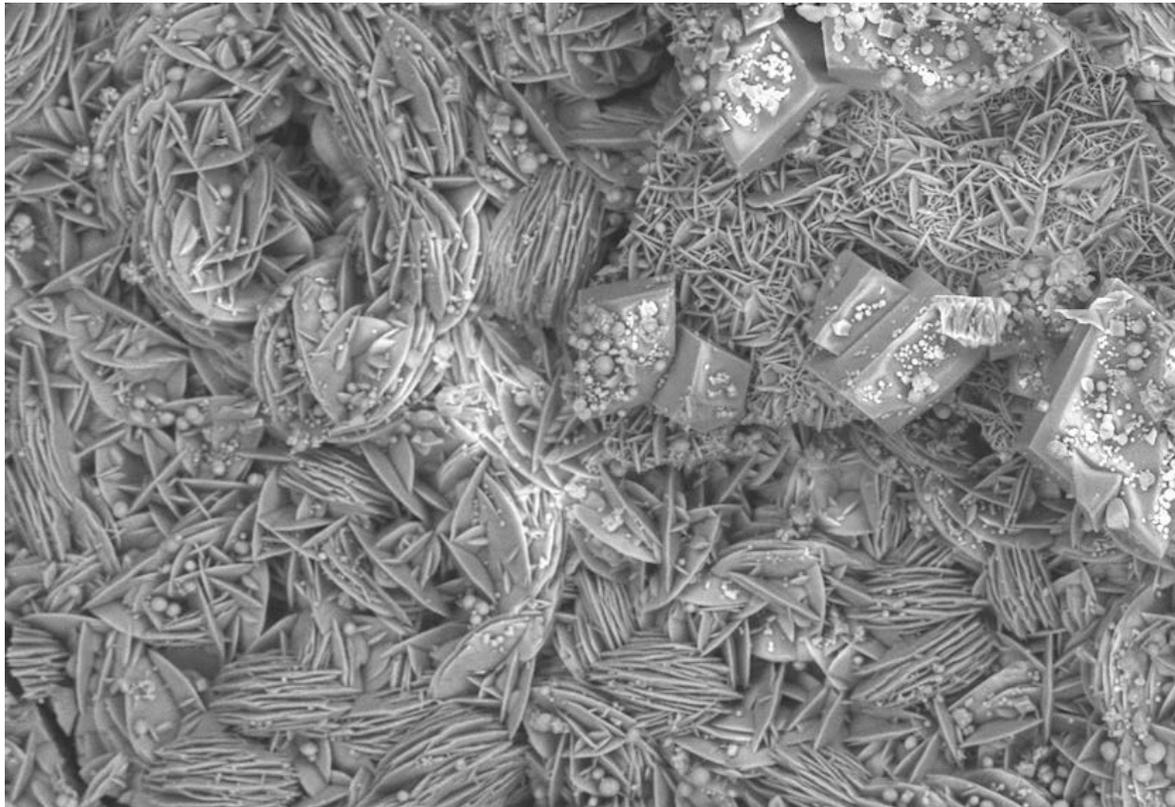
trum-1



Analisi FESEM/EDX

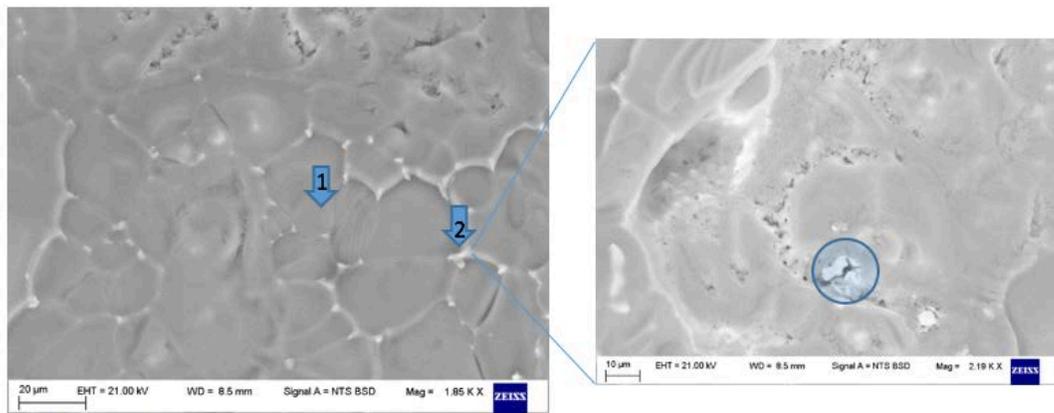
Struttura a «rosa del deserto»

- Cinetica di formazione molto lenta
- Bassa presenza di As (V)
- Strutture globulari tra i piani lamellari della struttura a “rosa del deserto”

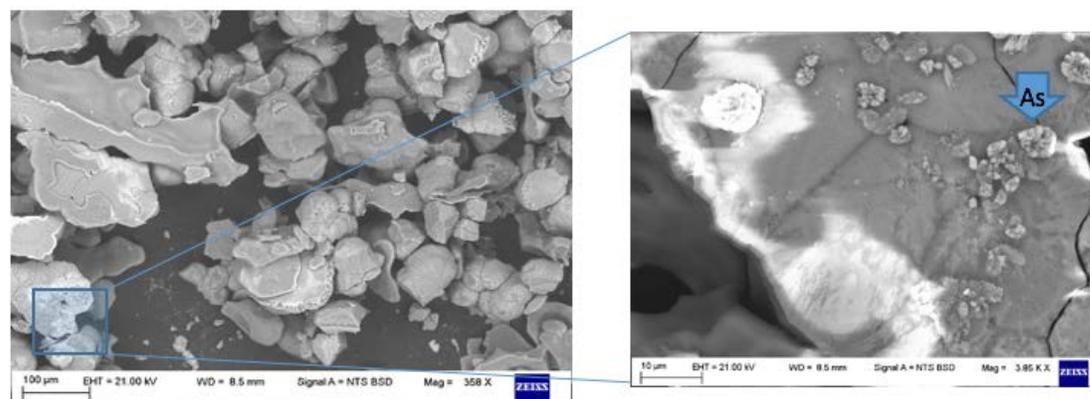


Evoluzione dei cristalli di $\text{CaCO}_3 - \text{AsO}_4^{-3}$

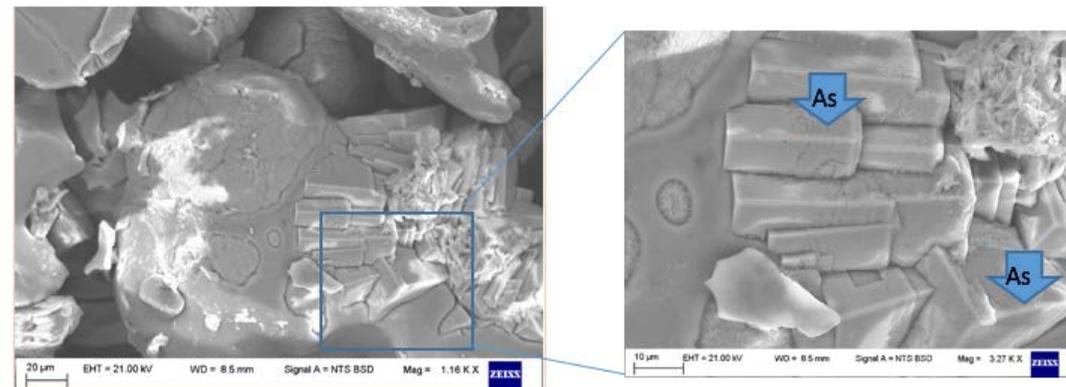
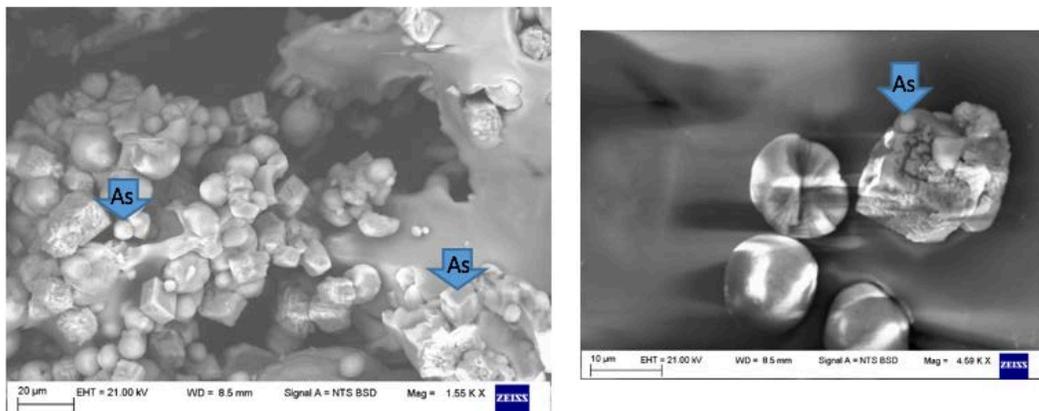
Inizio reazione



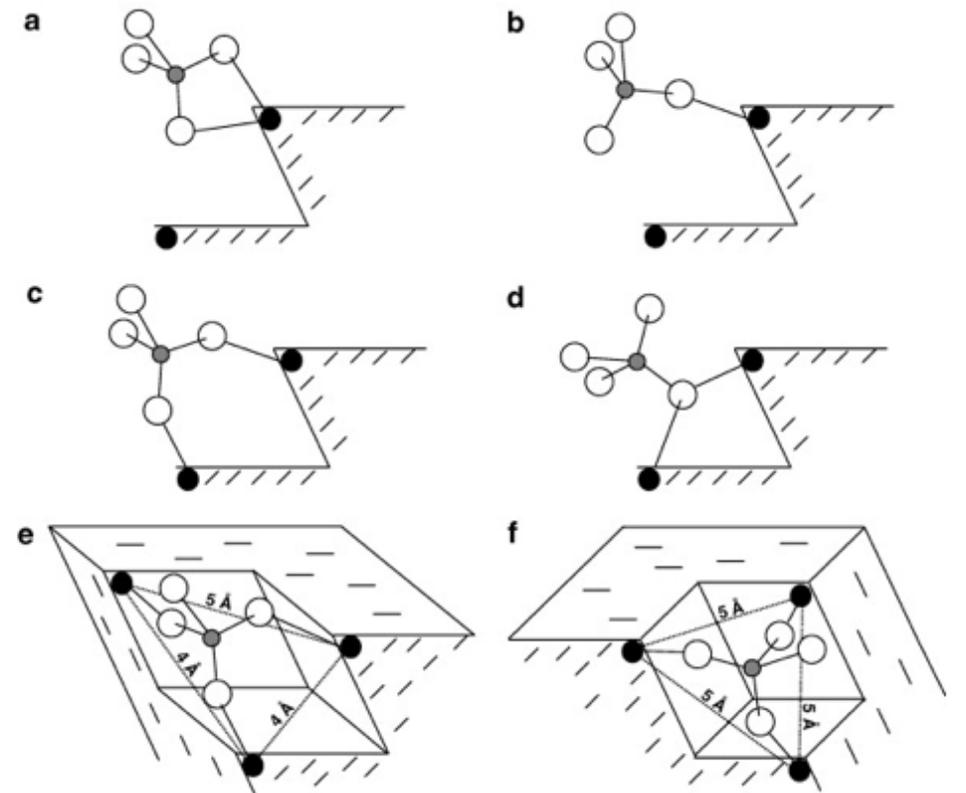
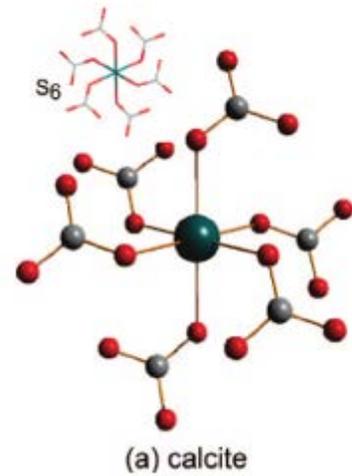
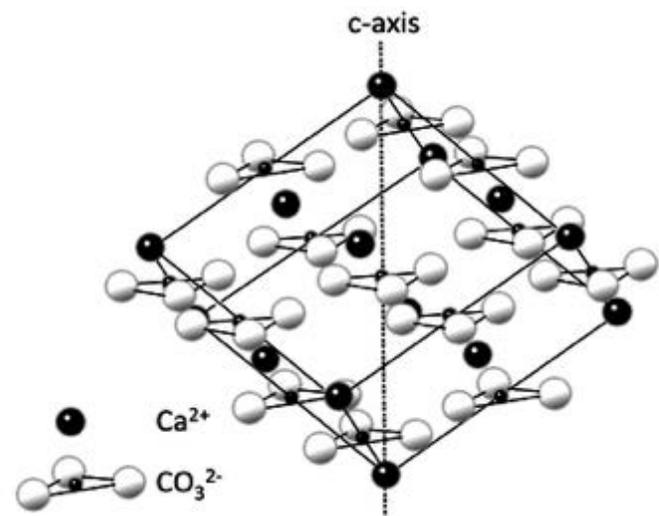
Dopo 6 ore



Dopo 72 ore



Interazione ione arseniato – cristallo di calcite

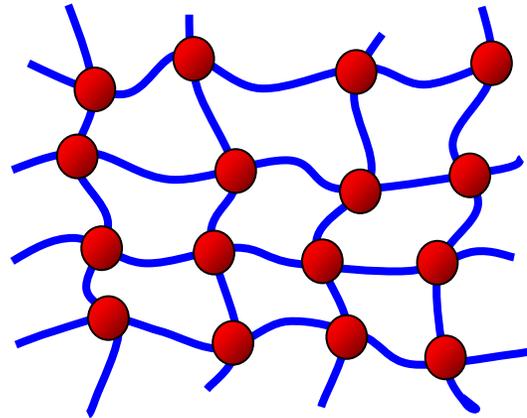


Risultati co-precipitazione arseniato/ito - calcite

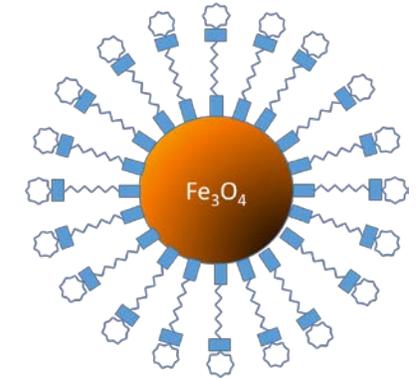
- Notevole deplezione di Arseniato dalla soluzione
- Incorporazione stabile di arseniato nei cristalli di Calcite
- Basso adsorbimento di Arsenito (As^{+3})
- Possibilità di migliorare adsorbimento As^{+3} utilizzando agenti co-precipitanti
- Possibilità di uso come adsorbente passivo
- Possibilità di estensione della ricerca ai gessi (CaSO_4)

Particelle magnetiche ingegnerizzate o funzionalizzate

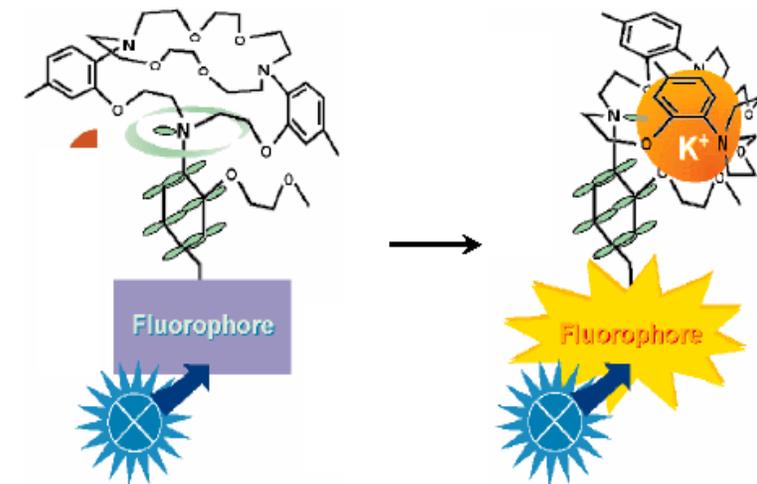
- Rimozione selettiva di Metalli e/o As
- Possibilità di Modulazione dell'azione
- Utilizzazione come sensori
- Utilizzazione in condizioni controllate
- Piccole quantità
-



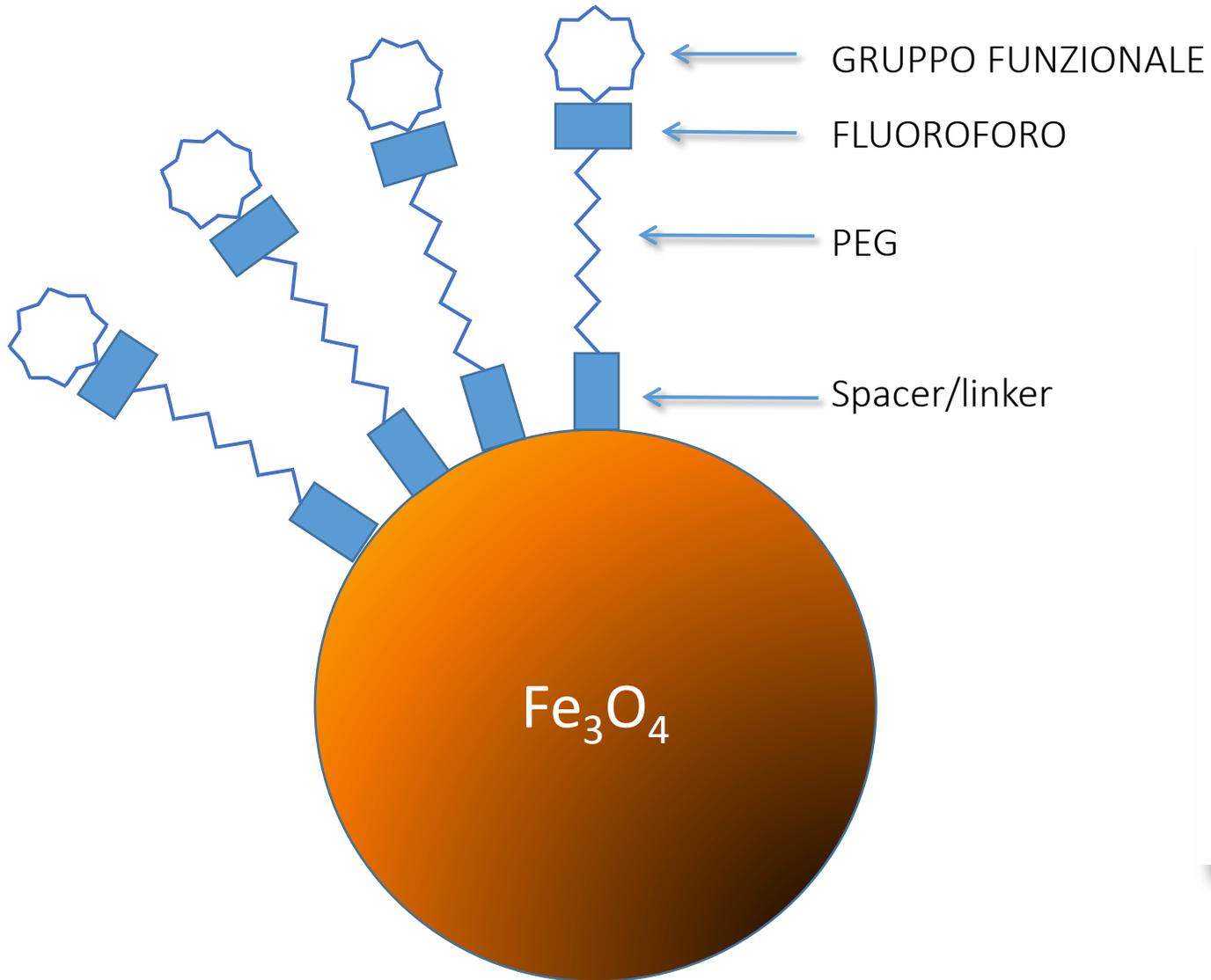
Idrogel magnetici



Particelle funzionalizzate

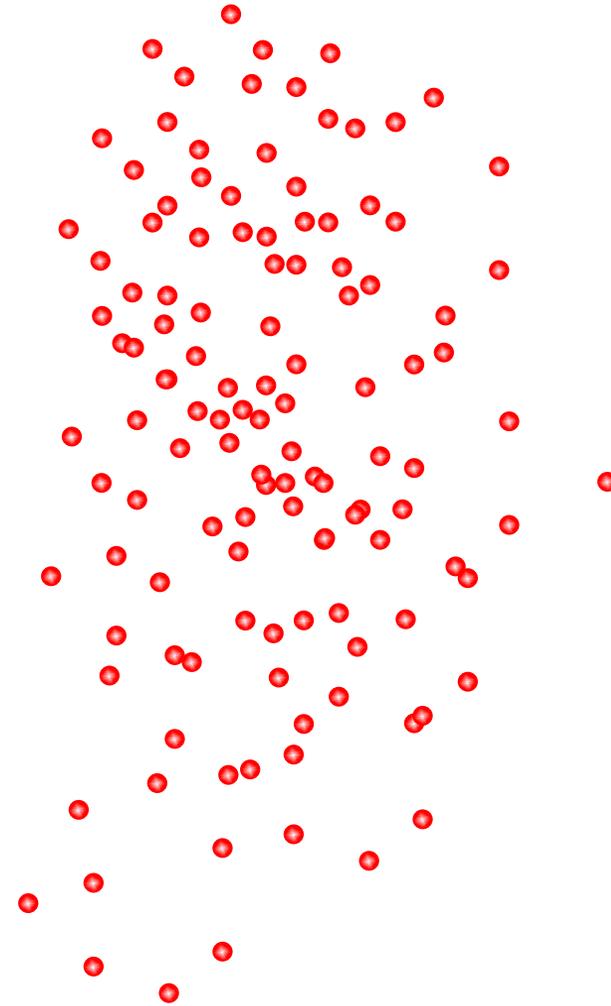
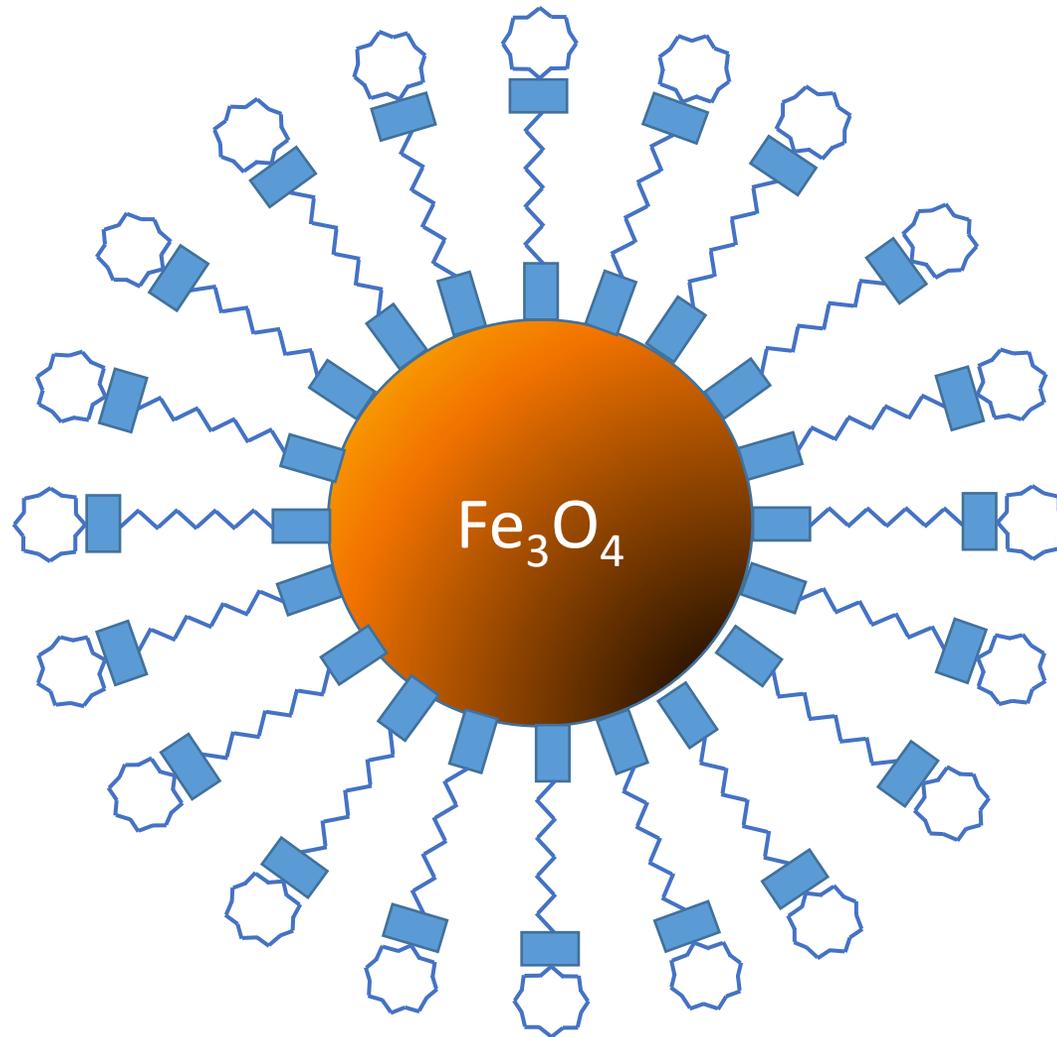


Particelle di magnetite funzionalizzata

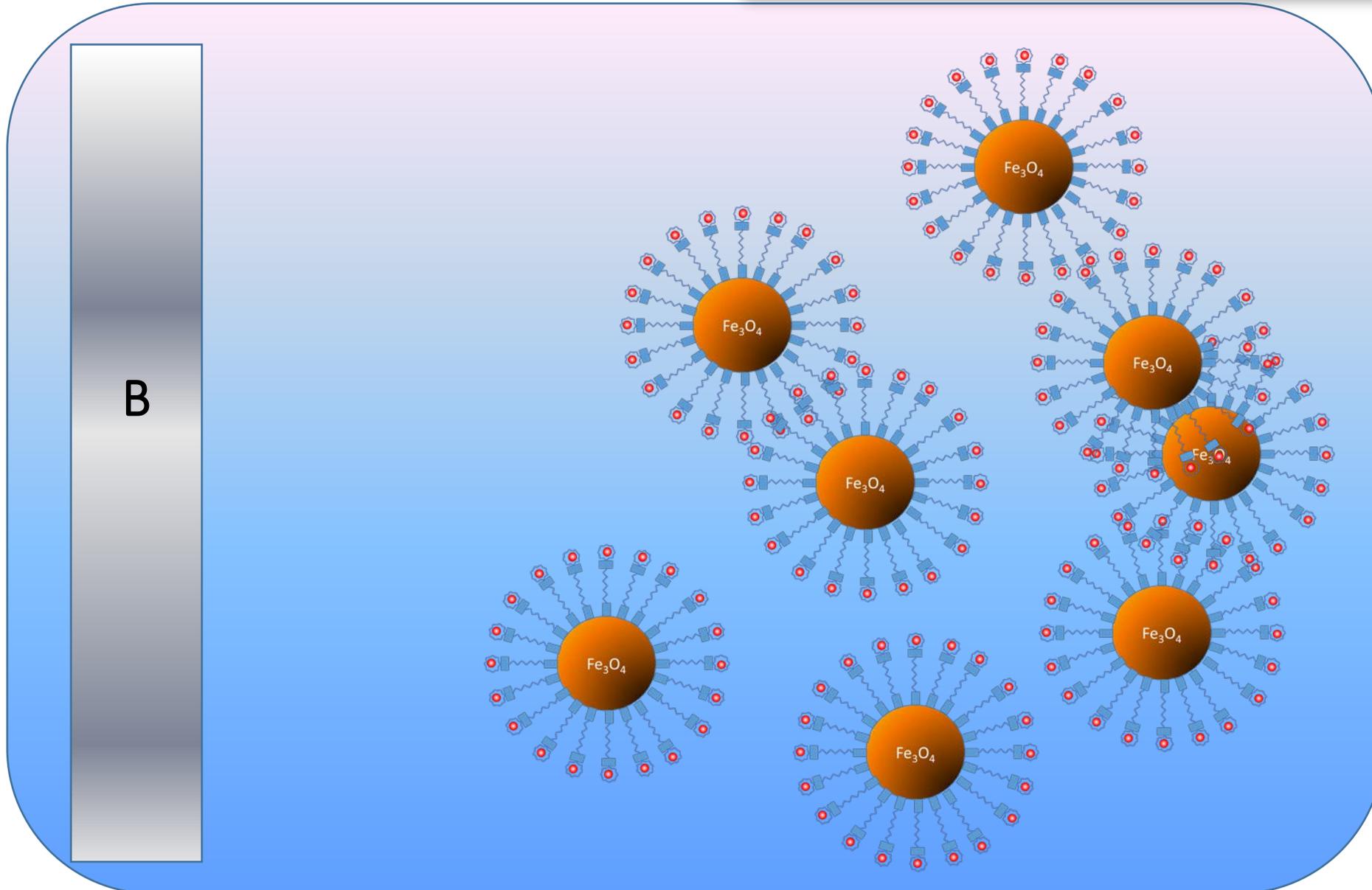


- Decontaminazione selettiva da As o metalli
- Facilmente rimuovibile dall'ambiente di reazione
- Uso duale come sensore di:
 - presenza metalli
 - reazione
 - avvenuta rimozione

Particelle di magnetite funzionalizzata

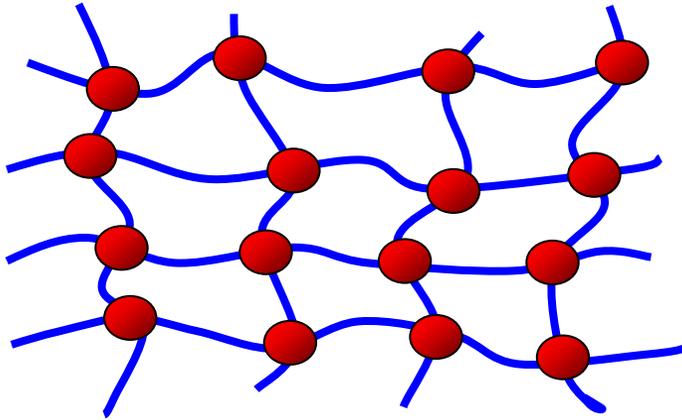


Particelle magnetite funzionalizzata



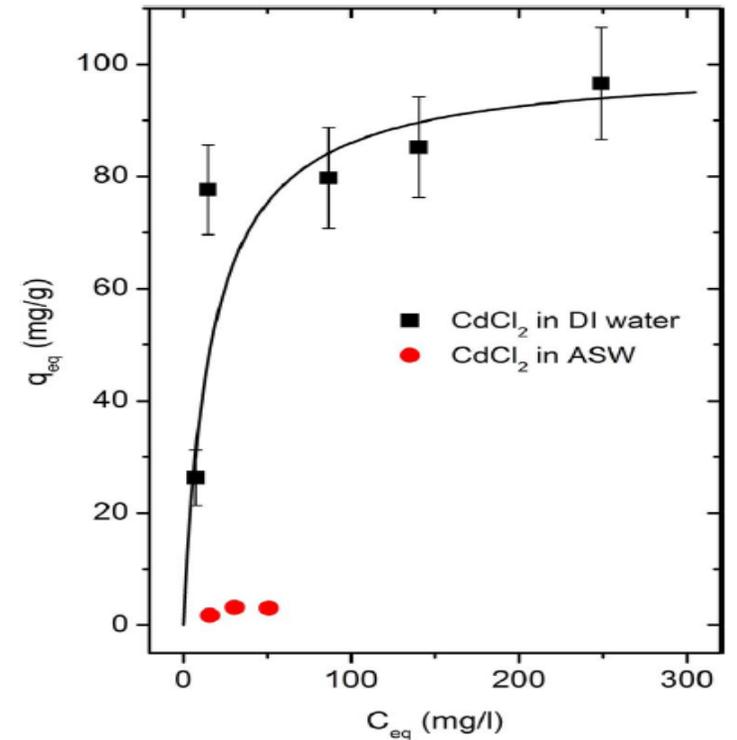
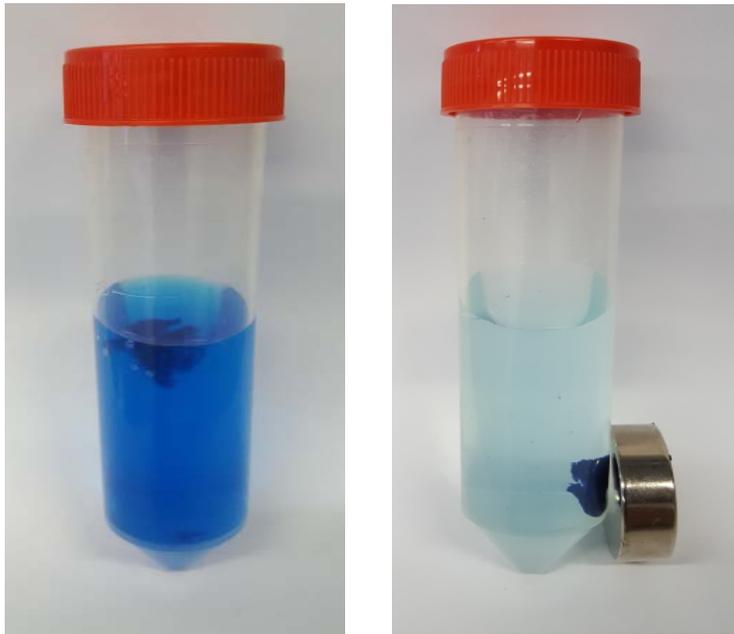
Facilità di
rimozione
dall'ambiente
di reazione

Idrogeli magnetici



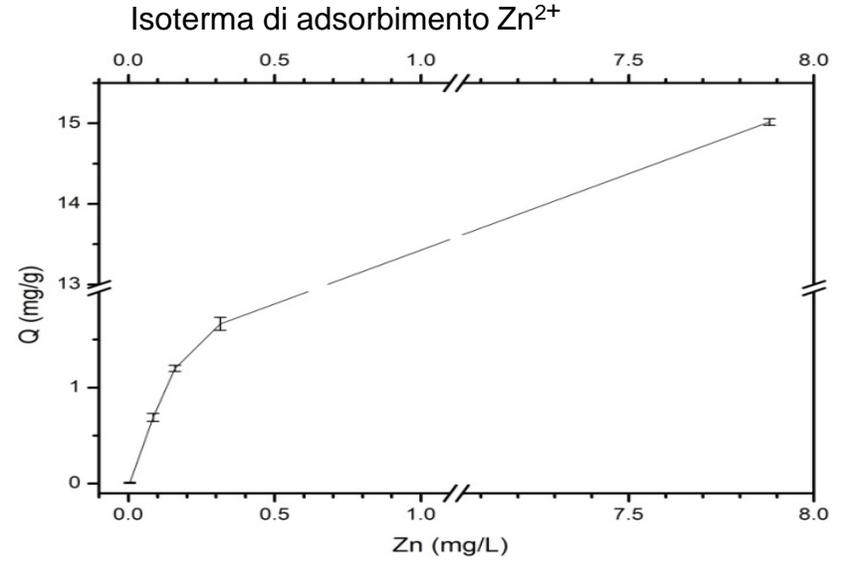
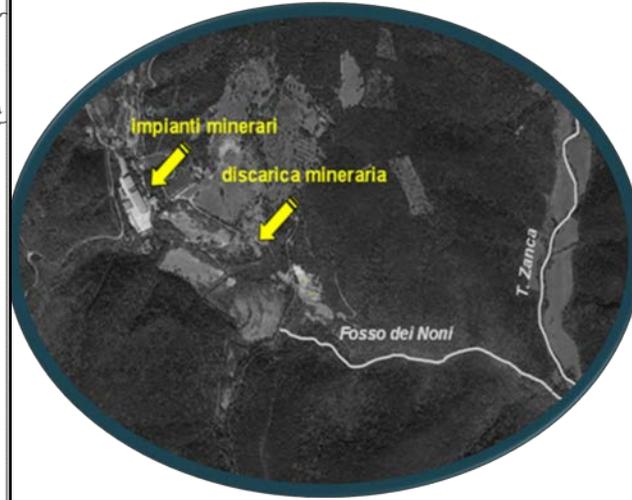
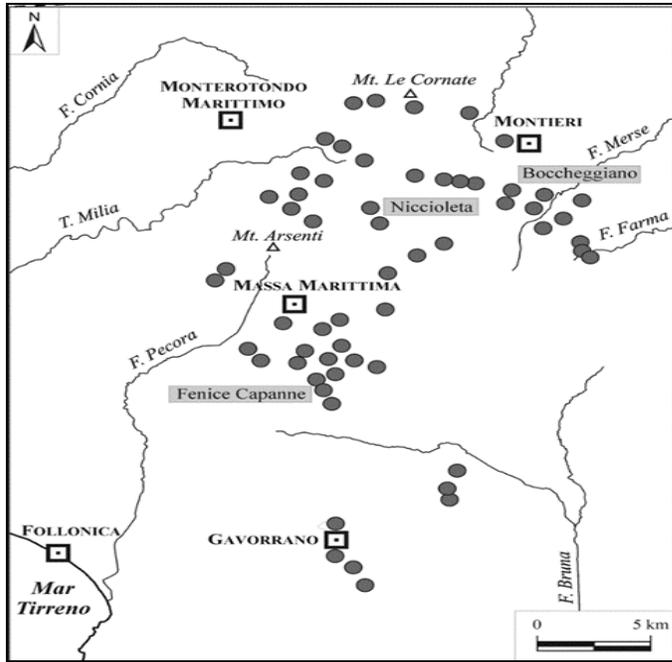
Idrogel a base di carbossimetilcellulosa (CMC) «cross linked» con nanoparticelle di Fe_3O_4 funzionalizzate

Rimozione di inquinanti organici ed ioni di metalli pesanti da acque dolci

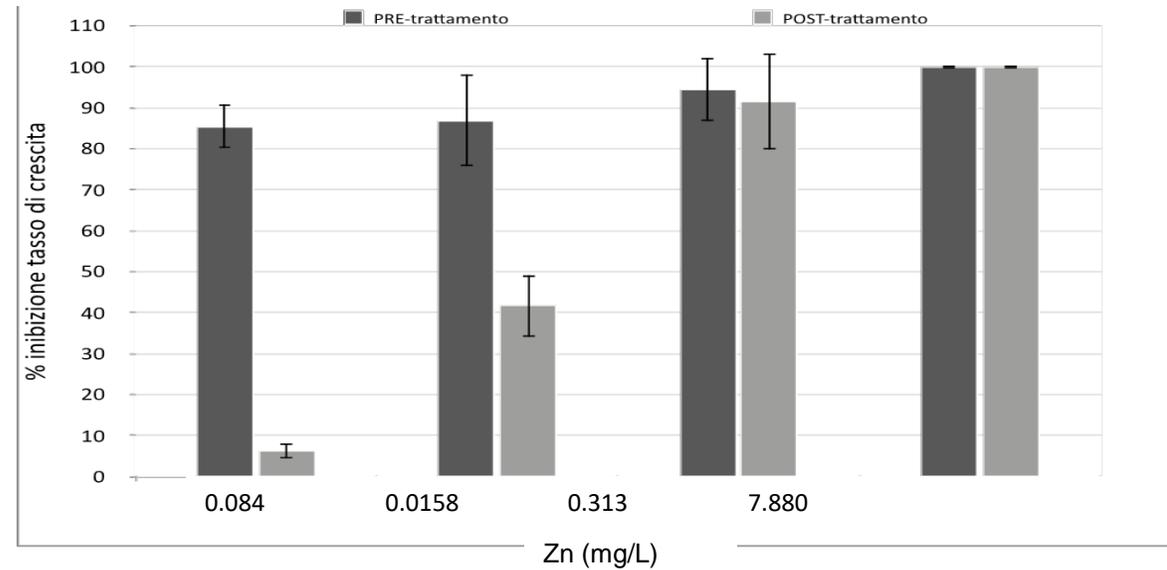


Prove preliminari sull'eliminazione di Zn^{2+} da acque fluviali in aree minerarie

Distretto minerario Colline Metallifere e sito minerario di Fenice Capanne



Effetto sulla inibizione delle crescita algale del trattamento delle acque minerarie con idrogel



Ringraziamenti

Andrea Atrei

Andrea Cappelli

Alessandro Donati

Agnese Magnani

Claudio Rossi

Ilaria Corsi (DSFTA)



DIPARTIMENTO DI BIOTECNOLOGIE,
CHIMICA E FARMACIA

DIPARTIMENTO DI ECCELLENZA

