



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

**PROVE SPERIMENTALI DI TRATTAMENTO DI SEDIMENTI CONTAMINATI
DA IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI) MEDIANTE
PERMANGANATO DI POTASSIO**

Dr.ssa Ester Cannata

Tutor: Ing. Fabiano Pilato

Data	Firma Stagista	Firma Tutor	Firma Responsabile Servizio
Luglio 2011	<i>Cannata Ester</i>	<i>Fabiano Pilato</i>	

**PROVE SPERIMENTALI DI TRATTAMENTO DI SEDIMENTI
CONTAMINATI DA IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI)
MEDIANTE PERMANGANATO DI POTASSIO**

Abstract

I sedimenti dragati dal porto di Livorno presentano una forte contaminazione da IPA.

Lo scopo di questo lavoro è quello di studiare su scala laboratorio una tecnica che permetta di abbattere i livelli di IPA.

Si è cercato di raggiungere il suddetto obiettivo tramite l'utilizzo di due composti ossidanti: il **permanganato di potassio** ed il **persolfato di sodio**.

In particolare sono state utilizzate tre soluzioni a concentrazione diversa di permanganato di potassio per 48 ore, invece di persolfato di sodio è stata utilizzata una soluzione sola, ma con tempi di contatto diversi.

Il controllo sia del permanganato che di persolfato residuo ha lo scopo di fare una valutazione della domanda di ossidante dei sedimenti per poter effettuare un calcolo della concentrazione eventualmente da utilizzare in un intervento di bonifica.

INDICE

<i>Prefazione</i>	pg.4
<i>Introduzione</i>	pg.5
IPA	
<i>Meccanismo di formazione</i>	pg. 6
<i>Proprietà chimico fisiche e reattività</i>	pg.7
<i>Fonti di IPA</i>	pg. 7
<i>Effetti sull'uomo</i>	pg. 8
ANALISI E METODI	
<i>Campionamento</i>	pg. 9
<i>Analisi fatte sui campioni</i>	pg. 9
<i>Contenuto di umidità</i>	pg. 9
<i>pH</i>	pg.10
<i>Idrocarburi policiclici aromatici totali</i>	pg. 10
<i>Granulometria</i>	pg. 12
<i>Sostanza organica</i>	pg. 13
ISCO	
<i>Permanganato di potassio</i>	pg. 15
<i>Prove con il permanganato di potassio</i>	pg. 15
<i>Preparazione della soluzione di permanganato</i>	pg. 16
<i>Standardizzazione della soluzione di permanganato</i>	pg. 16
<i>Allestimento prove</i>	pg. 17
<i>Controllo del permanganato residuo</i>	pg. 19
RISULTATI	
<i>pH</i>	pg. 21
<i>granulometria</i>	pg.21
<i>T.O.C.</i>	pg.22
<i>Umidità</i>	pg.22
<i>Idrocarburi policiclici armatici</i> <i>(riscontrati dopo il trattamento)</i>	pg.22

<i>Percentuale di permanganato consumato</i>	pg.23
 PERSOLFATO DI SODIO.....	pg. 24
<i>Analisi sui campioni</i>	pg. 24
<i>Preparazione della soluzione di tiosolfato di sodio 0,1 N</i>	pg. 26
<i>Standardizzazione della soluzione di tiosolfato di sodio</i>	pg. 27
<i>Calcolo del persolfato consumato</i>	pg. 28
 CONCLUSIONI.....	pg.29
 <i>Bibliografia</i>	pg.30

Prefazione

L'oggetto dello studio svolto è riconducibile al modulo *“Studio per la sperimentazione di prove di trattamento di sedimenti contaminati”*, i cui obiettivi principali risultano *“l’acquisizione di capacità di sperimentare processi di trattamento di sedimenti a scala laboratorio al fine di ridurre la presenza contaminanti e ridurre gli effetti tossici su organismi modello; la capacità di analisi e rielaborazione dei dati ottenuti”*.

Il lavoro descritto nel presente elaborato si riferisce infatti all’esperienza svolta per l’individuazione e nell’applicazione di un processo di trattamento chimico-fisico finalizzato all’abbattimento degli IPA presenti nei sedimenti di un’area portuale di Livorno.

Le prove di trattamento, di cui nei paragrafi seguenti se ne descrivono le varie fasi, sono state condotte nei laboratori della struttura ISPRA presente a Livorno ed hanno riguardato, infatti, porzioni di sedimento contaminato principalmente da idrocarburi, prelevato dai fondali del porto di Livorno.

Le attività di seguito riportate fanno parte di un programma di attività più ampio, preceduto da una ricerca bibliografica e da una ricognizione/approvvigionamento degli strumenti e delle attrezzature necessarie, che ha portato, alla fine, ad allestire le prove sperimentali di abbattimento delle concentrazioni di IPA, a scala laboratorio, mediante utilizzo di permanganato di potassio e, in aggiunta, anche con l’utilizzo di persolfato di sodio.

La tempistica a disposizione ed i numerosi inconvenienti tecnici intercorsi nel periodo dello stage, non hanno purtroppo permesso di completare e perfezionare lo studio condotto, che resta pertanto privo delle attese considerazioni finali relative proprio all’efficienza dei processi sperimentati.

Introduzione

Le Legge 426/98 “nuovi interventi in campo ambientale”, mediante criteri e principi elencati nel D.Lgs. 5 febbraio 1997 n 22 all’articolo 18, comma 1, lettera n, ha individuato il porto di Livorno Sito di Interesse Nazionale. Esso rientra nei suddetti siti in base alle sue caratteristiche, alla qualità e pericolosità degli inquinanti presenti, nonché al loro impatto sull’ambiente circostante in termini di rischio sanitario ed ecologico.

L’area portuale di Livorno, come meglio definita nel D.M. Ambiente del 24 febbraio 2003, occupa 1.600.000 m² di superficie marina ed un’area terrestre di 2.500.000 m². Al suo interno insistono, oltre alle attività legate al trasporto marittimo, attività produttive di tipo chimico, di deposito e stoccaggio di rinfuse liquide, di prodotti chimici, solventi ed oli minerali, di prodotti agricoli, forestali e carta. Sono inoltre presenti aree dedicate al traffico di rame e materiali non ferrosi ed aree specializzate nel trattamento di rifiuti tossici.

In particolare, l’area industriale e portuale di Livorno è caratterizzata dalla presenza di importanti insediamenti produttivi classificati come “industrie a rischio di incidente rilevante” e da uno scalo ferroviario con movimentazione di sostanze pericolose. Ciò ha determinato il riconoscimento di tutta l’area come “area critica ad elevata concentrazione di attività industriali” (L. 137/97).

Data la notevole attività portuale e la necessità di permettere l’accesso in porto a navi sempre più imponenti, si presenta spesso la necessità di approfondire i fondali.

Numerose campagne di caratterizzazione sono state condotte negli anni: i sedimenti portuali sono stati sottoposti ad analisi chimico-fisica e biologica, da cui emerge una diffusa contaminazione soprattutto da metalli pesanti ed idrocarburi.

I sedimenti recentemente dragati (dal 2002) sono stati “stoccati” in una specifica vasca di contenimento (*vasca di colmata*), costituita da un bacino chiuso e parzialmente impermeabilizzato posto nella zona antistante la *Torre del Marzocco*, con una capacità di circa 1,5 milione di metricubi. La deposizione dei sedimenti dragati in vasche di colmata costituisce tuttavia una soluzione più o meno temporanea e rimane quindi aperto il problema della gestione dei sedimenti.

Un’alternativa potrebbe essere rappresentata dai trattamenti per l’abbattimento della contaminazione presente e successivo riutilizzo dei sedimenti. Alcuni principi vengono stabiliti dalla legge n 264/2006, la quale modifica la legge n 84/1994, nonché il D.M. 7.11.2008 che fa un’eccezione per i Siti di Interesse Nazionale.

Meccanismo di formazione

$$\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H} + \text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$$
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H} + \text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

C1=CC=CC=C1C
 $\xrightarrow{\text{HCHO}}$
C1=CC=CC=C1CC
 $\xrightarrow{\text{HCHO}}$
C1=CC2=C(C1)C=CC=CC2

I fattori che favoriscono la produzione di IPA sono le temperature elevate (650- 900 °C) e la carenza di ossigeno, infatti la velocità di formazione aumenta al diminuire del rapporto ossigeno-combustibile.

Proprietà chimico-fisiche e reattività

Sono caratterizzati da elevata stabilità e struttura geometrica piana. Le loro caratteristiche variano in base al numero di atomi di carbonio, sono in genere solidi a temperatura ambiente e insolubili in acqua. La solubilità decresce all'aumentare del numero di atomi di carbonio, per cui gli IPA con meno di quattro anelli benzenici si possono trovare anche liberi nei sistemi acquosi, invece quelli con più di quattro anelli si trovano sempre legati a sostanze particellari o sostanze oleose presenti nei sistemi acquatici.

Anche la loro tensione di vapore varia in funzione del numero degli anelli benzenici ma è comunque abbastanza bassa, per cui anche in atmosfera si trovano spesso legati al particolato.

Sono molecole poco reattive, in quanto aromatiche, infatti subiscono più facilmente reazioni di sostituzione, la quale non richiede variazione di energia piuttosto che di addizione che necessitando della rottura dei legami.

Fonti di IPA

Le fonti IPA possono essere molteplici, principalmente di origine antropica, ma esistono anche fonti naturali il cui contributo è però irrisorio.

Tra le fonti naturali rientrano le emissioni vulcaniche, incendi di biomassa e sintesi da parte di alcuni microrganismi.

Sicuramente il maggior contributo è dato dalla combustione di materiale organico, come petrolio, legna, e carbone o dalla pirolisi di materiale plastico, in misura minore dal fumo di sigaretta e dalla superficie degli alimenti affumicati. Altro forte di emissione è rappresentato dagli autoveicoli soprattutto in città, e dal traffico aereo, nautico e ferroviario.

Gli IPA quindi rischiano di contaminare in modo irreparabile tutte le matrici ambientali. A causa della fuoriuscita del petrolio dalle navi cisterna, dalle raffinerie e dai punti di trivellazioni se ne possono trovare nelle acque dei mari laghi e fiumi. Da qui possono dare fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione avendo la tendenza ad accumularsi nei tessuti adiposi degli organismi marini ed entrare così nella nostra catena alimentare.

Effetti sull'uomo

Da i numeri studi condotti negli anni si evince che essi hanno una tossicità multi organo. Grazie alla loro elevata liposolubilità attraversano facilmente le membrane biologiche senza bisogno di trasporto attivo. La tossicità primaria è bassa ma in seguito a processi metabolici di biotrasformazione la loro tossicità aumenta notevolmente. Gli IPA con una struttura con più di tre anelli vengono metabolizzati a dioli epossidici che sono capaci di legarsi covalentemente al DNA o RNA ed avere così effetti mutageni.

Sono implicati particolarmente nella comparsa dei tumori di:

- ✓ polmone
- ✓ vescica
- ✓ cute
- ✓ rene
- ✓ laringe
- ✓ mammella.

Hanno inoltre effetti immunotossici, sono responsabile infatti della comparsa di allergie, immunosoppressione e degenerazione linfocitaria.

Sono causa anche di :

- ✓ arteriosclerosi
- ✓ nefrotossicità
- ✓ epatotossicità
- ✓ teratogenicità
- ✓ alterazioni endocrine.

ANALISI E METODI

La prima fase della presente ricerca è stata quella di caratterizzazione dei campioni da noi prelevati, in modo da poterci fare un'idea sia delle caratteristiche dei sedimenti sia della quantità di inquinante presente, informazioni utili sia per la scelta della tecnica da utilizzare, sia per le caratteristiche operative della ricerca.

Inoltre la caratterizzazione iniziale ci serve anche come termine di paragone, in modo da confrontare il carico degli inquinanti pre e post trattamento e renderci conto della resa della tecnica utilizzata.

Campionamento:

Il campionamento viene fatto tramite strumenti meccanici, benna o box corer.

Tali strumenti vengono calati nella stazione di campionamento tramite verricello. I sedimenti vengono rimossi dallo strumento meccanico tramite una spatola di acciaio. Prima di disporli in barattoli di plastica etichettati, vengono omogeneizzati.

Nel caso qui discusso si è deciso di utilizzare una benna, la quale permette di prelevare solo la porzione superficiale del sedimento, precludendo la possibilità di un prelievo della porzione a livello profondo. I campioni sono poi stati conservati in una camera termostata ed una parte di loro invece è stata congelata, in modo da conservarne un'aliquota utile all'analisi degli IPA sul tal quale ed un eventuale campione di controprova.

Analisi fatte sui campioni:

Contenuto di umidità

pH

IPA totali

granulometria

sostanza organica

Contenuto di umidità:

Il contenuto di umidità si calcola facendo il rapporto tra il peso umido del sedimento e quello del peso secco moltiplicato per 100.

Materiale:

capsula in porcellana

bilancia

metodo

Si pesano per cui 50 gr di sedimento e dopo averli posti nelle apposite capsule in porcellana, si mettono in stufa a 110°C per 12 ore. Si fanno raffreddare all'interno di un essiccatore e si pesano un'altra volta.

calcoli

Peso iniziale-peso finale= contenuto di umidità

.pH:

Il pH viene determinato per via potenziometrica utilizzando un pHmetro su una sospensione sedimento-acqua.

Materiale:

bilancia

cilindro

pHmetro

acqua distillata

metodo:

Viene fatta una sospensione sedimento –acqua pesando 10 gr di sedimento secco, i quali vengono posti in un cilindro graduato a cui vengono successivamente aggiunti 25 ml di acqua distillata.

La sospensione viene mantenuta in agitazione per 30 minuti tramite un agitatore magnetico. Dopo una sedimentazione di 30 minuti tramite un pHmetro viene effettuata la misura del pH.

IPA totali

Gli IPA vengono prima saponificati e poi estratti con una miscela di ciclo esano: metanolo. Vengono poi letti tramite cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC).

Materiale e reagenti

Bilancia

Pallone da 100 ml con collo smerigliato

Bagno maria

Provettone da centrifuga

Rotavapor

Agitatore
Centrifuga
Colonna cromatografica
Beuta
Cilindro graduato
HPLC
10 gr di sedimento
30 ml di KOH 2 N in metanolo
40 ml di cicloesano
20 ml di metanolo:acqua 4:1
20 gr sodio solfato
Etere di petrolio
10 ml tetrabutylammoniosolfato
20 ml diclorometano
25 gr sodio solfito
5 gr gel di silice
75 ml n-esano
2ml di aceto nitrile

Metodo:

Si pesano g 10 di sedimento in un pallone da 100 ml con collo smerigliato e si aggiungono 30 ml di potassa alcolica (KOH 2N in metanolo). Si mette ad agitare per 15 minuti e si mette a refluire su di un bagnomaria a 80°C per due ore.

Si trasferisce il contenuto in un provettone da centrifuga e si effettua la prima estrazione aggiungendo 40 ml di cicloesano con 20 ml di una miscela composta da metanolo:acqua estratta 4:1. Si mette su agitatore per 15 minuti e si centrifuga a 1200 giri per altri 15 minuti. Si preleva il surnatante e si passa su di una colonna (20 mm di diametro) riempita con solfato di sodio (circa 20 g) raccogliendo l'eluato in una beuta da 150 ml. Si effettuano altre tre estrazioni con 25 ml di cicloesano. Si concentra a piccolo volume e si trasferisce in un cilindro graduato da 300 ml con tappo a smeriglio usando etere di petrolio fino ad avere un volume totale di 10 ml, aggiungere 10 ml di soluzione reagente tetrabutylammonio solfito (il TBA solfito viene preparato sciogliendo 3,39 g di tetrabutylammoniosolfato in 100 ml di acqua estratta e si estrae con 20 ml di diclorometano per tre volte; gli estratti vengono saturati con 25 g di sodio solfito).

Si dibatte per 2 minuti, si lascia separare e si riprende il surnatante. Ripetere con altre tre estrazioni con 15 ml di etere di petrolio 40°-60°. Dopo aver concentrato a piccolo volume si trasferisce quantitativamente su una colonna cromatografica (10 mm di diametro con rubinetto in teflon e serbatoio) in cui vengono caricati 5 g di gel di silice (disattivato al 15%) e si eluisce con 75 ml di n-esano. Si porta con cautela a secco e si riprende con 2 ml di acetonitrile.

La determinazione viene condotta su di HPLC con rivelatore a fluorescenza.

La fase della colonna è una C18 (25 cm x 4,6 mm i.d.). L'eluizione avviene mediante un gradiente binario acqua/acetonitrile (60-100% in 30 minuti) ad un flusso di 1,5 ml/min.

La determinazione qualitativa viene effettuata sulla base del tempo di ritenzione, cioè del tempo di ritenzione relativo o dell'indice di ritenzione.

La determinazione quantitativa viene effettuata mediante l'uso di curve di calibrazione utilizzando preferibilmente la tecnica dello standard interno, altrimenti quello esterno.

Le concentrazioni sono espresse in mg/kg rispetto al peso secco.

Il limite di determinazione è di 0,001 mg/kg per singolo idrocarburo.

Granulometria

Materiali e reagenti:

bilancia

stufa

setacci ASTM

acqua distillata

perossido di idrogeno

metodo:

Si tratta il campione con una miscela di perossido di idrogeno ed acqua (2:8) per 48 ore a temperatura ambiente. Questo serve a favorire la separazione dei granuli. Trascorse le 48 ore, il campione si separa usando una maglia da 63 µm, le frazioni ottenute si essiccano in stufa a 60 °C. La frazione > 63 µm viene ulteriormente separata con pile da setacci da 1 a 4 phi con un intervallo da 0,5 phi della serie ASTM. Le frazioni così separate vengono pesate. Viene pesata anche la frazione, precedentemente separata < a 63 µm.

I risultati vengono così espressi:

ghiaia: > 2 mm

sabbia: 2mm > x > 0,063 mm

slit :0,063 mm >x > 0,004 mm

argilla: < 0,004 mm

Slit e argilla insieme costituiscono la pelite.

Sostanza organica

Il carbonio nei sedimenti può essere presente sia in forma organica che inorganica. La sostanza organica è la somma di tutti i composti che contengono carbonio organico.

Il metodo di determinazione si basa sull'ossidazione della sostanza organica da parte del dicromato di potassio in presenza di acido solforico. Il dicromato di potassio in eccesso viene poi titolato con solfato ferroso.

Materiale e reagenti:

beuta da 500 ml

pipette

burette da 50 ml

bicromato di potassio

acido solforico

difenilammina

sale di Mohr

metodo:

pesare 0,5 gr di sedimento e porlo in una beuta da 500 ml, si aggiungono 10 ml di bicromato di potassio 1N roteando la beuta, a questo punto si aggiungono 20 ml di acido solforico e si lascia a riposo 30 minuti. Trascorsa la mezz'ora si blocca la reazione aggiungendo acqua fino ad un volume di 200 ml. A questo punto si può titolare con sale di Mohr usando come indicatore la difenilammina. Il colore passa da verde/marrone a blu. Si fa inoltre una prova in bianco.

Calcoli:

$$S.O.\% = (S-T)/S * 13,4$$

S= ml di titolante letti nella prova in bianco

T=ml di titolante

$$C.O.\% = S.O.\% / 1,72$$

C.O.= carbonio organico

ISCO

L'ossidoriduzione è quella reazione chimica in cui attraverso lo scambio di elettroni gli atomi coinvolti cambiano il loro numero di ossidazione. L'ossidante si riduce accettando elettroni rilasciati dalla trasformazione di altre specie chimiche dette riducenti. Questo comunissimo processo chimico è stato sfruttato per mettere a punto una tecnica, chiamata ISCO, la quale attraverso la reazione prima descritta è capace di rendere meno tossici alcuni inquinanti organici, i quali vengono mineralizzati da alcune specie ossidanti in CO₂ ed acqua, oppure in molecole più semplici, meno tossiche che possono fungere da substrato per una successiva azione da parte di microrganismi o che possono rendere più semplice l'attenuazione naturale.

Tra i vari ossidanti utilizzati dalla suddetta tecnica, troviamo l'ozono, il perossido di idrogeno, persolfato di sodio, permanganato di potassio ecc.

Essa presenta i seguenti vantaggi:

- È applicabile ad una grande varietà di contaminanti
- I contaminanti sono distrutti in situ
- Miglioramento del trasferimento di massa
- Miglioramento dell'attività dei microbi e attenuazione naturale
- Costi competitivi
- È un trattamento relativamente veloce

Ma non è immune dal presentare alcuni svantaggi:

- La domanda naturale di ossidante potrebbe essere alta
- Bassa persistenza di alcuni ossidanti dovuta alla reazione veloce in superficie
- Potenziale mobilitazione di alcuni contaminanti
- Potenziale riduzione della permeabilità
- Potrebbe avere meno controllo ossidante/idraulico rispetto ad altre tecniche.

Gli ossidanti da utilizzati nelle prove da noi svolte sono stati il permanganato di potassio ed il persolfato di sodio.

Permanganato di potassio

Il permanganato è tra gli ossidanti più utilizzati, per via di alcune sue importanti caratteristiche. Esso ha infatti un alto potenziale di ossidazione (1,7 V), ossida inoltre una grande varietà di contaminanti e sotto varie condizioni ambientali, avendo un'alta solubilità ed un'elevata persistenza che ne permette il trasporto anche in matrici ambientali caratterizzate da una bassa permeabilità.

Il meccanismo di reazione consiste nella riduzione del permanganato e nell'ossidazione del contaminante attraverso il trasferimento di tre elettroni:



Questa reazione avviene in un range di pH che va da 3.5 a 12. Il prodotto di reazione è MnO_2 il quale è un precipitato solido.

In condizioni fortemente acide con $pH < 3.5$ il Mn si può trovare in vari stati di ossidazione ($Mn^{+2 +4 +7}$). Sotto condizioni alcaline con un $pH > 12$ Mn potrebbe essere presente nella forma Mn^{+6} . L'azione ossidante del permanganato è considerata indipendente dal pH in un range di pH che va da 4 ad 8.

Il prodotto di reazione è il biossido di manganese, che è naturalmente presente nei suoli, quindi non desta particolari preoccupazioni.

La prova qui svolta ha lo scopo sia di valutare sia l'attenuazione della concentrazione di IPA, sia fare una stima della quantità di permanganato utile alla bonifica per un'eventuale applicazione in situ.

Il permanganato difatti non è selettivo, ma ossida sia i contaminanti, che le specie organiche che inorganiche ossidabili presenti nella matrice. La quantità di permanganato ossidata viene chiamata "domanda naturale di ossidante" (NOD).

Il metodo consiste nell'aggiunta di permanganato ad una specifica quantità di sedimento e di acqua e farli reagire per un determinato periodo di tempo. Viene poi misurata la quantità di permanganato residuo per differenza dalla quantità iniziale.

Prove con il permanganato di potassio

1. preparare una soluzione di permanganato di potassio
2. standardizzare la soluzione
3. pesare tre aliquote di sedimento
4. pesare un'altra aliquota di campione e controllarne il contenuto di umidità
5. miscelare le tre aliquote di sedimento con la soluzione di permanganato
6. filtrare la soluzione dai campioni e centrifugare

7. sulla soluzione fare l'analisi del permanganato residuo

Preparazione della soluzione di permanganato:

materiale:

bilancia analitica

beker da 1L

sale di permanganato di potassio

acqua distillata

metodo:

pesare con una bilancia analitica $30,6 \pm 0,01$ gr di permanganato di potassio e dissolverli in 1L di acqua distillata mescolando per almeno un ora.

Standardizzazione della soluzione di permanganato:

Non si possono preparare soluzioni madre di permanganato di potassio per pesata diretta, in quanto esso non ha le caratteristiche di standard primario. E' infatti impossibile ottenerlo puro perché il prodotto commerciale contiene sempre MnO_2 . Inoltre l'acqua distillata usata per preparare la soluzione contiene sempre tracce di sostanza organica che possono ridurre il permanganato secondo la reazione:



Questa reazione è auto catalitica. E' inoltre catalizzata dalla luce.

Viene per cui titolata mediante ossalato di sodio. Questo viene usato come sostanza madre perché è facilmente ottenibile puro e anidro. Le tracce di umidità vengono eliminate essiccando il sale in stufa.

Materiali:

bilancia analitica

pompa

imbuto con setto poroso

beker

stufa

essiccatore

pipette da 50 ml

beute da 50 ml

acqua distillata
sale di ossalato di sodio
acido solforico

metodo:

Dopo aver preparato la soluzione per pesata come descritto prima, questa si fa bollire per circa 30 minuti in modo da ossidare a caldo le sostanze organiche presenti nell'acqua distillata. Si fa raffreddare e si lascia riposare per una notte. Il giorno successivo la soluzione viene filtrata alla pompa attraverso un imbuto a setto poroso per eliminare il biossido di manganese. La soluzione viene quindi conservata in un recipiente scuro.

Il sale di ossalato di sodio si mette in stufa per 2 ore a 110°C e si lascia raffreddare in essiccatore. Una volta raffreddato si pesa una quantità di sale utile a consumare nella titolazione all'incirca 40 ml di 4KMnO₄.



Per cui all'incirca 2,5947 grammi. Non è importante una pesata precisa, l'importante è annotare il peso fino alla quarta cifra.

Una volta pesato il sale questo si trasferisce in un beker e si scioglie in acqua distillata. Si aggiungono 20 ml di acido solforico (1:4) in modo da ridurre il permanganato a Mn²⁺.

La soluzione viene riscaldata fino a 60 °C perché altrimenti sarebbe troppo lenta.

Si titola poi con la soluzione di permanganato di potassio aggiungendolo goccia a goccia, si va avanti fino al viraggio che è visibile dalla comparsa del colore rosa.

Si annota quindi il volume di permanganato consumato leggendo nella buretta.

Allestimento delle prove:

materiale:

bilancia tecnica
agitatore
beuta da 500 ml
campioni di sedimento
permanganato di potassio
acqua distillata

calcoli:

la soluzione madre di KMnO_4 ha una concentrazione di 30,000 mg /L

dose di KMnO_4 g/kg = $V.C.0.001/ ws$

V= volume di soluzione di permanganato aggiunta in ml di suolo/acqua

C=concentrazione della soluzione di permanganato in mg/L

Ws = peso del sedimento in gr

<u>Volume di</u> <u>KMnO_4</u>	<u>Volume tot di</u> <u>acqua</u>	<u>Gr di KMnO_4/Kg</u> <u>sedimento</u>
25,0	60,0	47,8
50,0	60,0	95,63
100,0	100,0	191,26

metodo:

si prelevano tre aliquote di sedimento da 50 gr ciascuna. Ogni aliquota si trasferisce in una beuta da 500 ml. Per le prove si aggiungono quantità diverse di permanganato secondo lo schema riportato qui sotto:

16 gr di campione + 25 ml KMnO_4 prelevati dalla soluzione madre + 35 ml di acqua
(47,8 gr KMnO_4/ kg suolo)

16 gr di campione + 50 ml KMnO_4 prelevati dalla soluzione madre + 10 ml di acqua
(95,63 gr KMnO_4/ kg suolo)

16 gr di campione + 100 ml KMnO_4 prelevati dalla soluzione madre
(191,26 gr KMnO_4/ kg suolo)

Le beute si mettono sotto agitazione meccanica e si lasciano reagire per 48 ore.

Dopo 48 ore si filtra la soluzione e la fase liquida si centrifuga.

Controllo del permanganato residuo:

Sulla fase liquida si titola la quantità di permanganato residuo. Questo si controlla aggiungendo un numero di equivalenti acido ossalico pari a quello di permanganato aggiunto. L'acido ossalico reagisce con il permanganato residuo. Dopo la reazione rimane un eccesso di equivalenti di acido ossalico che è pari agli equivalenti di permanganato che hanno ossidato la sostanza organica. Questo eccesso viene titolato con la soluzione di permanganato standardizzata prima.

Materiale:

beuta da 50 ml

beker

ossalato di sodio

Ho preparato quindi una soluzione di ossalato di sodio della stessa normalità della soluzione di permanganato sciogliendo 30,5088 gr di acido ossalico in 500 ml di acqua distillata.

Metodo:

Aggiungere alla fase liquida proveniente dalle prove un quantità di soluzione di soluzione di ossalato di sodio facendo in modo di avere gli stessi equivalenti di permanganato aggiunti ad ogni campione. Si titola fino al punto di viraggio, ovvero al comparire di una colorazione rosa che persiste per almeno 30 secondi.

Ho quindi condotto l'analisi nel seguente modo:

Dalla fase liquida proveniente dalla prova svolta con l'aggiunta di 25 ml di soluzione di permanganato, per questione di praticità nello svolgere l'analisi, ho prelevato un aliquota di 10 ml e l'ho posta in una beuta ed ho aggiunto 10 ml di acido ossalico e titolato fino a viraggio, consumando 8 ml di titolante.

Dalla fase liquida proveniente dalla prova svolta con l'aggiunta di 50 ml di permanganato ho prelevato 15 ml e posti in una beuta a cui ho poi aggiunto 15 ml di soluzione di acido ossalico ed ho titolato, consumando 14,3 ml di titolante.

Dalla fase liquida dell'ultima prova svolta con l'aggiunta di 100 ml di permanganato ne ho prelevato 20 ml e li ho posti in una beuta ed aggiunto 20 ml di acido ossalico ed ho titolato consumando 15,7 ml di titolante.

Calcoli:

$V_{\text{titolante}} \cdot N_{\text{titolante}} / 1000 =$ equivalenti titolante che hanno reagito con l'eccesso di acido ossalico, *che sono uguali agli equivalenti di dell'acido ossalico residuo.*

$V_{\text{acido ossalico}} \cdot N_{\text{acido ossalico}} / 1000 =$ equivalenti totali di acido ossalico

Equivalenti Acido ossalico totali – equivalenti titolante = equivalenti acido ossalico che hanno reagito con KMnO_4 residuo

Equivalenti KMnO_4 residuo * PE $\text{KMnO}_4 =$ gr permanganato *negli ml prelevati nella fase liquida delle prove*

gr KMnO_4 : ml prelevati = x : ml totali aggiunti x = gr residui *di permanganato*

gr aggiunti totali - gr residui = gr di permanganato *consumati*

RISULTATI

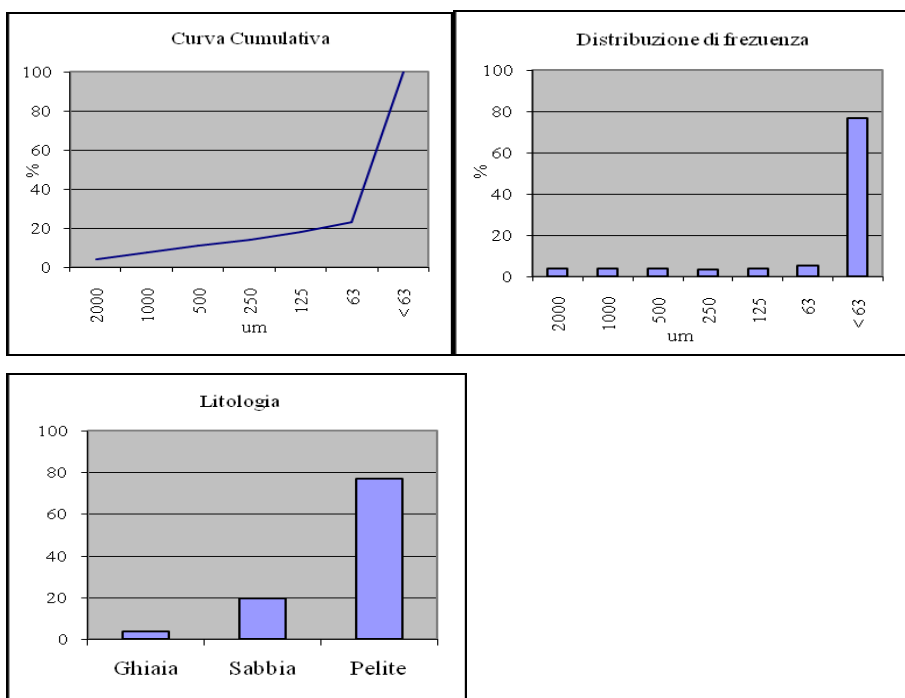
pH

7.33

Granulometria

μm	F. Semplice %	F. Cumulata %
2000	3,80	3,80
1000	3,64	7,44
500	3,64	11,07
250	3,14	14,21
125	3,80	18,02
63	5,12	23,14
< 63	76,86	100,00

Litologia (%)	
Ghiaia	3,80
Sabbia	19,34
Pelite	76,86



T.O.C.

3,48 % p/p

Umidità

47,10 %

Idrocarburi Policiclici Aromatici (riscontrati nel sedimento prima del trattamento)

Naftalene	0,010 mg/kg
Acenaftilene	0,009 mg/kg
Acenaftene	0,010 mg/kg
Fluorene	0,010 mg/kg
Fenantrene	0,080 mg/kg
Antracene	0,020 mg/kg
Fluorantene	0,20 mg/kg
Pirene	0,19 mg/kg
Benzo (a) antracene	0,080 mg/kg
Crisene	0,060 mg/kg
Benzo (b) fluorantene	0,070 mg/kg
Benzo (k) fluorantene	0,050 mg/kg
Benzo (j) fluorantene	0,060 mg/kg
Benzo (e) pirene	0,090 mg/kg
Benzo (a) pirene	0,100 mg/kg
Indeno (1,2,3cd)pirene	0,050 mg/kg
Dibenzo (a,h) antracene	0,0060 mg/kg
Benzo (g,h,i) perilene	0,070 mg/kg

Idrocarburi

IDROCARBURI <= C12	7,3 mg/kg
IDROCARBURI > C12	630 mg/kg

Percentuale di permanganato consumato

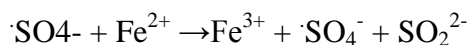
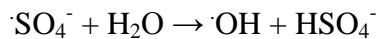
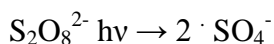
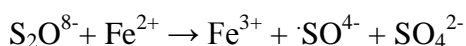
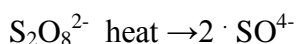
<i>prova</i>	<i>percentuale</i>
Con aggiunta di 25 ml KMnO_4	97,96%
Con aggiunta di 50 ml di KMnO_4	94,9%
Con aggiunta di 100 ml di KMnO_4	75%

Idrocarburi Policiclici Aromatici (riscontrati dopo il trattamento)

Purtroppo a causa di impedimenti tecnici e di tempistica non sono riuscita ad ottenere questi importantissimi risultati relativi alle concentrazioni degli IPA nei campioni trattati.

PERSOLFATO DI SODIO

Il persolfato di sodio è tra i più nuovi ossidanti utilizzati per le tecniche ISCO. Il sale di persolfato di sodio in soluzione acquosa si dissocia nell'anione persolfato $S_2O_8^{2-}$. Questo è un forte ossidante capace di degradare molti contaminante ambientali o catalizzare molte reazioni formando il radicale $\cdot SO_4^-$ che ha una maggiore forza ossidante. La catalisi che forma $\cdot SO_4^-$ da $S_2O_8^{2-}$ può essere raggiunta con l'elevata temperatura (dai 35 i 40 °C) con la presenza di ioni di Fe II, fotoattivazione (UV) o con la presenza di perossido di idrogeno. L'ossidazione guidata da $\cdot SO_4^-$ ha un potenziale maggiore (2,6 V) rispetto all' $S_2O_8^{2-}$ (2,1 V) ed è capace di degradare un range di contaminati più ampio e più velocemente. La formazione di $\cdot SO_4^-$ provoca la formazione di $\cdot HO$ e tutta una serie di reazioni a catena di propagazione e terminazione che degradano i contaminati.



Analisi sui campioni:

pH

sostanza organica

granulometria

IPA totali

I materiali, i metodi, e di risultati per le suddette analisi non vengono descritti perché è valido tutto ciò che è stato precedentemente scritto a proposito delle prove con il permanganato.

Prove:

materiale:

sedimenti

solfato di ferro eptaidrato

persolfato di sodio

acqua distillata

perossido di idrogeno

stufa

filtri

pompa a vuoto

bilancia analitica

falcon da 50 ml

beute da 500 ml

agitatore meccanico

metodo

verranno fatte delle prove su un'aliquota di sedimento con persolfato di sodio, con tempi di reazione diversi, ovvero 3-6-15-24 ore.

Per procedere con la prova si pesano 15 gr di sedimento e miscelano con 75 ml di acqua distillata, in modo da ottenere una sospensione 1:5. Le beute contenenti le sospensioni vengono messe sotto agitazione e contemporaneamente a riscaldare fino ad una temperatura di 60°C in modo da attivare la reazione. Una volta raggiunta la temperatura si aggiungono in ordine i reagenti :

11,5 gr di persolfato di ferro eptaidrato

Dopo qualche minuto 10 gr di persolfato di ferro

Si lasciano reagire nei tempi previsti.

Atri campioni invece vengo prima trattati con H_2O_2 .

Si pesano quindi sempre 15 gr di sedimento e si mettono nei beker, vengono addizionati lentamente 75 ml di perossido di idrogeno, e si fanno reagire. Quando sarà terminata la reazione i beker si mettono in stufa a 60°C ad essiccare. Una volta essiccati si lasciano raffreddare, e si ricrea la sospensione aggiungendo sempre 75 ml di acqua distillata e si riconduce la prova come descritto per i campioni non pre-trattati.

Sia sui campioni pre-trattati, sui campioni non trattati sia sulla prova in bianco (sedimento senza reagenti) si eseguono le stesse operazioni.

Al termine dei tempi di reazioni, quindi, le beute vengono tenute a bagno maria nel ghiaccio per 15 minuti in modo da arrestare la reazione.

Dopo di che la sospensione viene divisa in due falcon da 50 ml e centrifugata.

La fase solida viene risciacquata con acqua e si ricentrifuga. Da qui la fase solida viene trasferita in un crogliolo e messa ad essiccare a 60°C per 72 ore. Su questa verranno poi condotte analisi di pH, T.O.C.

La fase liquida viene filtrata con una pompa a vuoto attraverso dei filtri da 0,45 micron. Sul filtrato vengono condotte le analisi di pH e di persolfato residuo.

Preparazione della soluzione di tiosolfato di sodio 0,1 N:

materiale:

acqua distillata

sale di tiosolfato di sodio

ioduro di potassio

bicarbonato di sodio

acido cloridrico concentrato

dicromato di potassio

salda d'amido

beker

burette da 50 ml

pipette

bilancia analitica

metodo

si mette a bollire 1 L di acqua per eliminare la CO₂. In questo litro di acqua vengono disciolti 24,8 gr di sale di tiosolfato.

Standardizzazione della soluzione di tiosolfato di sodio:

Le soluzioni di sodio preparate come prima descritto non possono essere utilizzate come soluzioni standard a causa della loro instabilità.

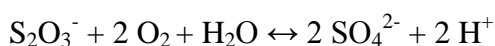
Ad influenzare la stabilità di dette soluzioni sono principalmente fattori quali: il pH acido e quindi l'anidride carbonica eventualmente disciolta nell'acqua che ne aumenta l'acidità. A pH inferiori a 5 infatti avviene la seguente reazione:



Anche il bisolfito che si forma viene ossidato dallo zolfo ma in quantità doppia rispetto al tiosolfato da cui proviene.

Un'ulteriore causa potrebbe essere la presenza di alcuni batteri capaci di metabolizzare il tiosolfato a solfito solfato e zolfo elementare.

Anche l'esposizione alla luce solare o l'ossigeno atmosferico potrebbe causare l'ossidazione del tiosolfato secondo la reazione:



Da qui deriva la necessità della loro standardizzazione.

metodo

In una beuta da 500ml si mettono

- 3 gr di KI
- 2 gr di NaHCO_3
- 100 ml di acqua distillata bollita precedentemente
- 6ml di HCL concentrato
- 4ml di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 N

Si copre il tutto con un vetrino di orologio e si lascia a reagire al buio per 5 minuti

Si porta il tutto a 300ml

Si titola con la soluzione di tiosolfato di cui si vuole controllare il titolo.

La titolazione deve andare avanti fino a che la colorazione non passa da un colore bruno a giallo, a questo punto si aggiungono 2 ml di salda d'amido, e si titola fino al punto di viraggio visibile dal passaggio di colore da nero/blu ad azzurro.

Calcoli:

$$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 * N \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 4 \text{ ml}$$

$$N \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1 \text{ N}$$

Calcolo del persolfato consumato

materiale:

acqua distillata

sale di tiosolfato di sodio

ioduro di potassio

bicarbonato di sodio

acido cloridrico concentrato

dicromato di potassio

salsa d'amido

beker

burette da 50 ml

pipette

bilancia analitica

metodo

Si mettono in una beuta:

- 3 gr di Ki
- 2 gr di NaHCO₃
- 100 ml di acqua distillata precedentemente bollita
- 6 ml di HCL
- 5 ml di filtrato

Si copre il tutto con un vetrino di orologio e si lascia a riposo per 5 minuti al buio.

Trascorsi i cinque minuti, si porta a volume di 300 ml, e si titola con la soluzione di tiosolfato di cui si è precedentemente controllato il titolo.

Calcoli:

$$\text{eq S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{eq S}_2\text{O}_8^{2-}$$

$$V \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} * N \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} = V \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} * N \text{ S}_2\text{O}_8^{2-}$$

$$N \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} = V \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} * N \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} / V \text{ S}_2\text{O}_8^{2-}$$

$$C \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} = N \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} * PM \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} / 2$$

$V S_2O_3^{2-}$ = volume del tiosolfato al viraggio

$N S_2O_3^{2-}$ = titolo del tiosolfato

$V S_2O_8^{2-}$ = volume pari a 5ml

$PM S_2O_8^{2-}$ = 192.12

$C (gr S_2O_8^{2-})$ = concentrazione dell' $S_2O_8^{2-}$ nella soluzione

$S S_2O_8^{2-}$ residuo si calcola per differenza tra quelli iniziali e quelli finali titolati nel filtrato

Concentrazione $S_2O_8^{2-}$ iniziali (cioè 10 gr di sale in 75 ml di acqua) = 107.61 gr/L

CONCLUSIONI

I risultati analitici relativi alle concentrazioni degli IPA sarebbero stati determinanti per definire l'efficienza dei trattamenti sperimentati e trarre conclusioni sull'intero processo svolto.

La mancanza di tali dati, purtroppo, per problemi tecnico-temporali imprevedibili al momento della programmazione delle attività, mi impedisce al momento di trarre conclusioni in merito al buon fine della prova o ad altre conclusioni di vario genere; appena tali risultati saranno disponibili sarà mia cura trasmettere una nota con l'aggiornamento delle attività conclusive.

Bibliografia

International conference on remediation of contaminant sediment,. *Remediation and Beneficial Reuse of Contaminant Sediments* Robert E. Hinchee, Augusto Porta, Marco Pellei, Battelle Press.

Titolazioni iodometriche: Hamilton pag. 214; Ippoliti pag. 236; Skoog-West pag. 390.

Scott G. Huling, Bruce E. Piretz Engineer Issue EPA *in situ chemical oxidation*
Ministero dell'Ambiente e tutela del territorio e del mare; Roma 2001 *programma di monitoraggio per il controllo dell'ambiente marino-costiero. Metodologie analitiche di riferimento*. Editio- lo studio editoriale s.r.l. Roma.

Ernesto Corradetti e Maritza mirti, Ascoli Piceno. Giornata di formazione *l'ambiente acquatico: sostanze pericolose e qualità a rischio*.

Inquinamento ambientale da idrocarburi policiclici aromatici (IPA) espressione dei risultati in funzione della normativa vigente e delle tecniche analitiche.

ICRAM, Aprile 2004, *Piano di caratterizzazione ambientale dell'area marino costiera propiscente il sito di interesse nazionale di Livorno*.

Legge 426/98 “nuovi interventi in campo ambientale”

D.Lgs 5 febbraio 1997 Decreto attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CEE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio.

D.M. ambiente 24 febbraio 2003 perimetrazione del sito di interesse nazionale di Livorno.

Legge 264/2006.

Legge 84/1994 Riordino della legislazione in materia portuale.

D.M. 7 novembre 2008 Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale.

Principali siti internet consultati:

www.daimon.org - giugno 2011

www.EPA.GOV - aprile 2011

www.albacom.net – maggio 2011