

Tensioattivi sintetici e naturali per il risanamento ambientale: caratterizzazione e studio di mobilizzazione di contaminanti

Berardino Barbati¹, Marco Bellagamba², Laura Lorini¹, Marco Buccolini², Luciano Galantini¹, Marco Petrangeli Papini¹

¹ Sapienza Università di Roma, Piazzale Aldo Moro 5, 00185 Roma; ² Chimec S.p.A Via Ardeatina, 00071 Pomezia (Rm)

berardino.barbati@uniroma1.it

mbellagamba@chimec.it

9^a Conferenza Chimica Sostenibile

Innovazione e economia circolare



L'AZIENDA :

- CHIMEC: Società italiana operante nel settore dell'oil & gas da più di 50 anni.

35+
nationalities



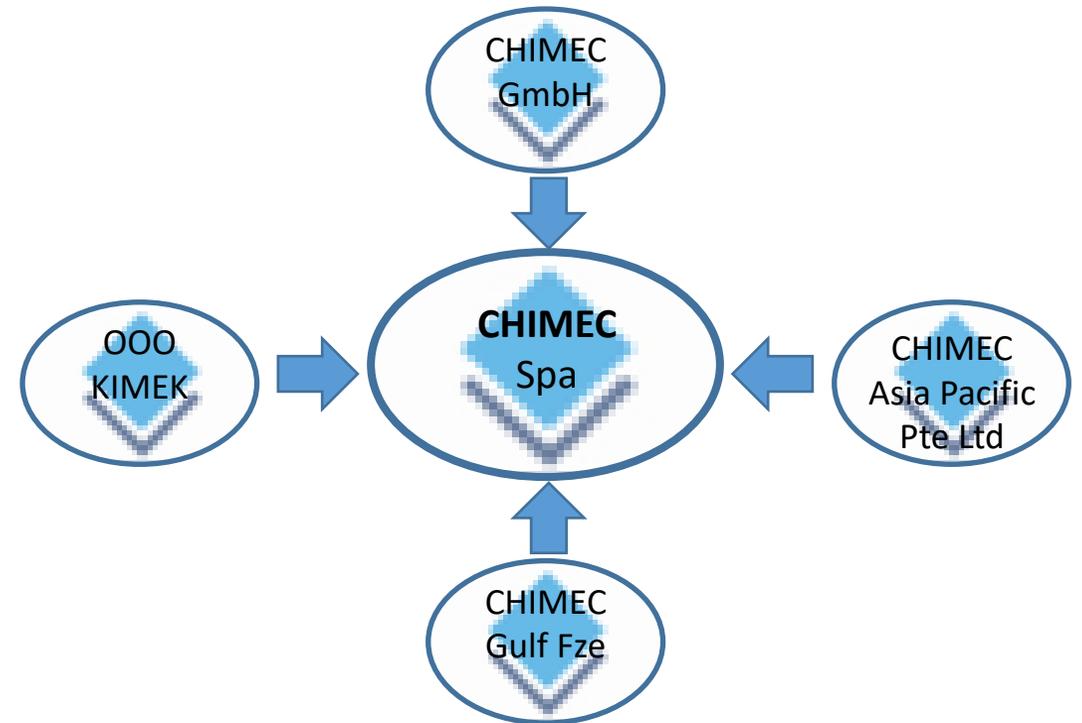
65+
countries



1100+
products

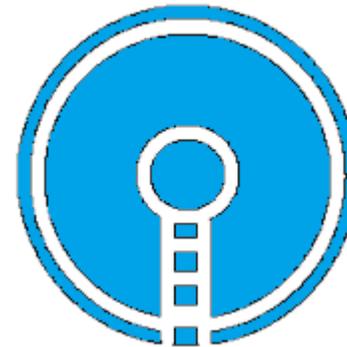
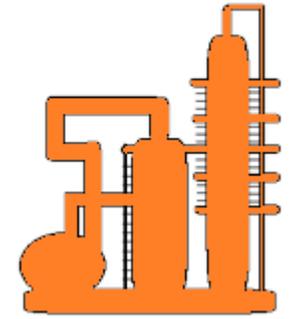
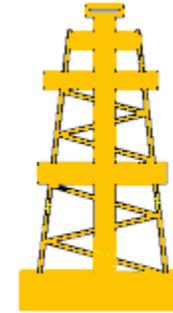


- 1 Società madre, 4 società controllate



LE BUSINESS LINE

- Oilfield
- Process
- Fuel Additives
- Water
- Decontamination



PROGETTO SOIL REMEDIATION

- Realizzazione di formulazioni per la tecnologia di *soil remediation* nota come *soil flushing*.
- Convergenza di diverse competenze dalle business line Oilfield, Decontamination e Water.
- Atteso un *Time to Market* breve.

FLUSHING: CRITERI DI SCELTA DEI TENSIOATTIVI.

La selezione dei tensioattivi dovrebbe effettuarsi sulla base di:

- Capacità emulsionante nei confronti degli inquinanti di interesse. *
- Impatto ambientale: elevata biodegradabilità, bassa tossicità. *
- Origine delle materie prime per la sintesi: Sostenibilità.
- Capacità di trattamento, costi, requisiti normativi e vincoli di tempo.

FLUSHING: I TENSIOATTIVI SELEZIONATI

100% *Biobased* → Sintesi oleochimica → Alchilpoliglicosidi(APG) → **APG1** (parte lipofila del tensioattivo 'corta')
 → **APG2** (mix di APG, con parte lipofila 'corta' e 'lunga')

Biotensioattivi → Processo fermentativo → Glicolipidi → Soforolipidi, **SL1**
 → Ramnolipidi **RL1** e **RL2**

PROFILO ECOTOSSICOLOGICO

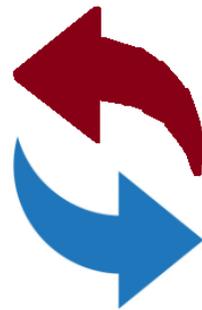
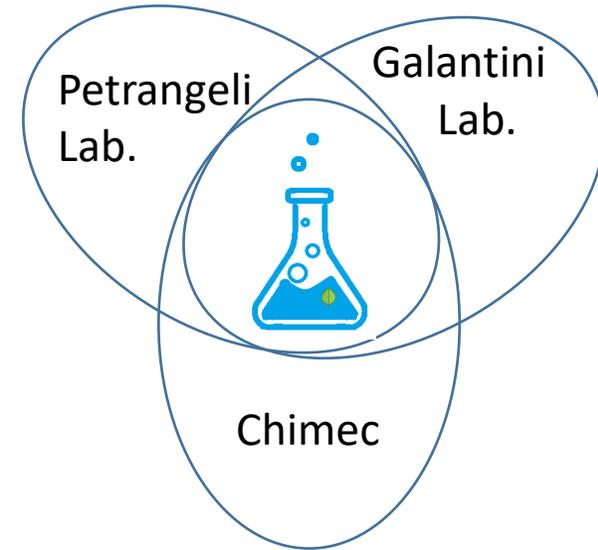
	BIODEGRADABILITA'	PESCI	ALGHE	CROSTACEI
APG catena corta	PRONTAMENTE BIODEGRADABILE			
APG catena lunga				
SL 1				
RL1				
RL2				

Fonte: Dati ECHA

Criterio di classificazione della direttiva europea No. 67/548/EEC (EEC, 1967).	
	Intervallo di valori
Classe di Tossicità	LC _{50/96h} /EC _{50/48h} , mg/L
Very toxic	LC ₅₀ -EC ₅₀ <1
Toxic	1<LC ₅₀ -EC ₅₀ <10
Harmful	10<LC ₅₀ -EC ₅₀ <100
Safe	LC ₅₀ -EC ₅₀ >100

IDENTIFICAZIONE DI UN PARTNER PER ACCELERARE LO SVILUPPO PRODOTTI.

- CHIMEC: Conoscenze formulative.
- Prof. Petrangeli: Conoscenze applicative sulla *remediation*.
- Prof. Galantini: Caratterizzazione chimico-fisica.



Contaminazione delle matrici ambientali

NAPLs (Non Aqueous Phase Liquids)

Contaminanti organici **idrofobici**

Immiscibili con H₂O

Solubilità in H₂O **limitata**

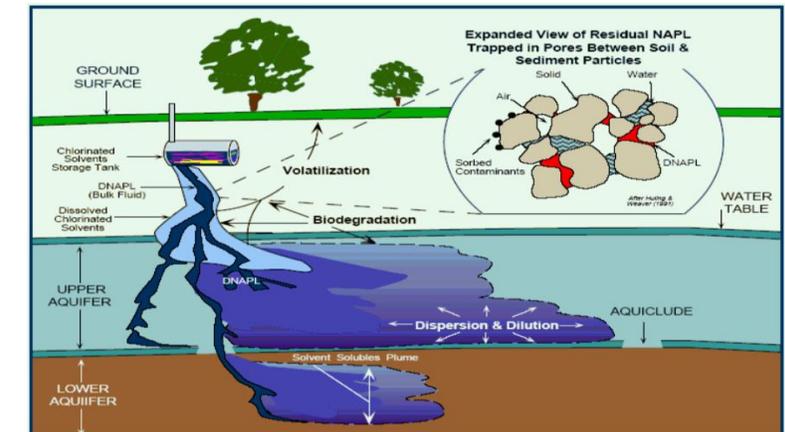
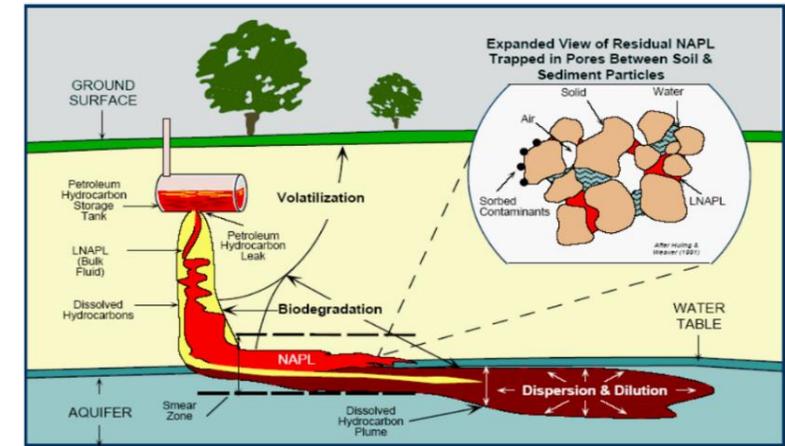
Elevata tendenza ad adsorbirsi

Light-NAPLs

- $\rho < \text{H}_2\text{O}$
- Idrocarburi petroliferi
- Miscela multicomponente

Dense-NAPLs

- $\rho > \text{H}_2\text{O}$
- Solventi clorurati
- Monocomponente



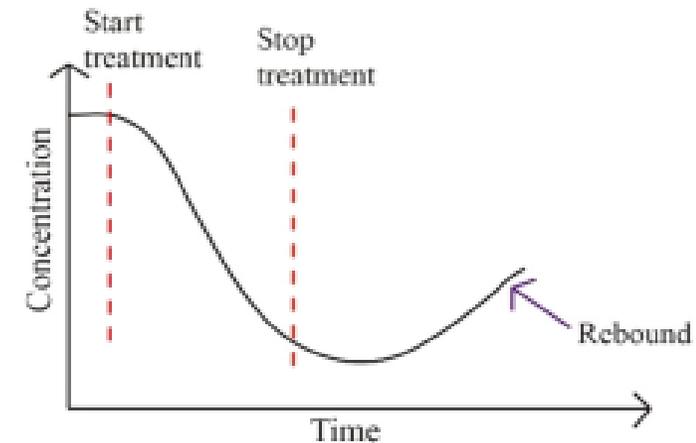
Criticità nelle operazioni di bonifica

- Scarsa solubilità ed immiscibilità in H₂O
- Diffusione nelle porosità del suolo e in strati a bassa permeabilità

Bassa efficienza per le convenzionali tecniche di bonifica (es: pump & treat)

- Back-diffusion e desorbimento

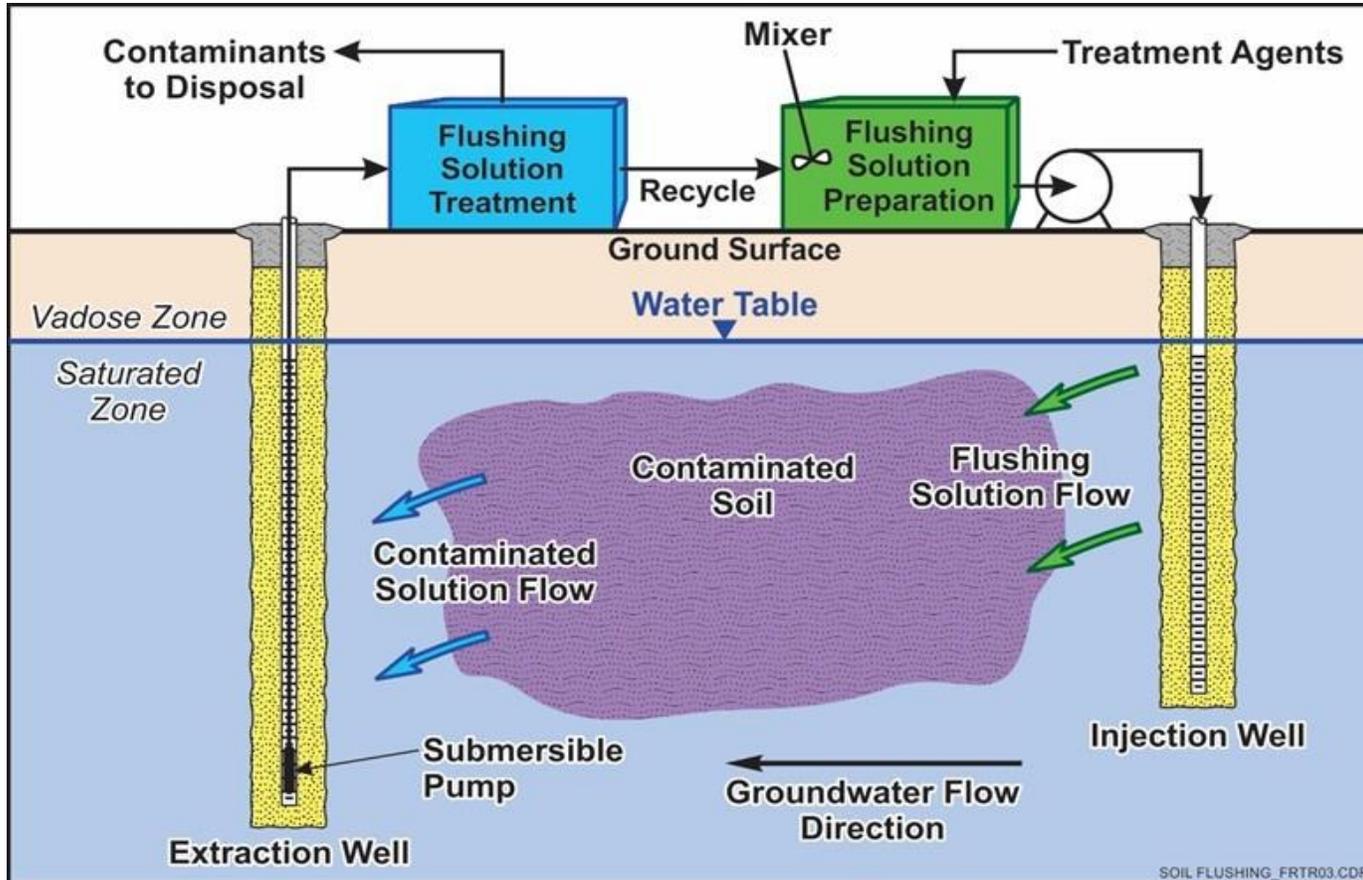
Risalita delle concentrazioni in falda anche dopo il trattamento
(REBOUND)



SEAR (Surfactant Enhanced Aquifer Remediation)

Processi di *soil flushing in-situ*, in cui si utilizzano **soluzioni di tensioattivi**, capaci di diminuire la tensione interfacciale tra fasi immiscibili e aumentare la solubilità apparente di composti poco solubili, favorendo la mobilizzazione della massa contaminante.

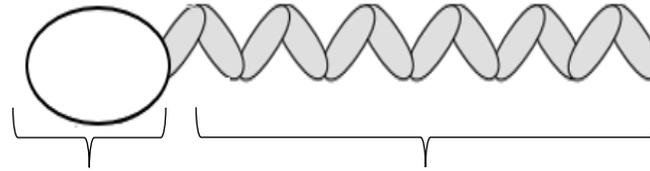
Soil Flushing



Vantaggi:

- ✓ Velocità di esaurimento della sorgente di contaminazione.
- ✓ Maggior concentrazione della fase acquosa da trattare (minori costi di trattamento).
- ✓ Superamento del rebound.
- ✓ Ridotta alterazione del paesaggio e ridotta esposizione degli operatori

Tensioattivi



Struttura **anfifilica** = Gruppo idrofilo (**testa polare**) + Gruppo idrofobico (**coda apolare**)

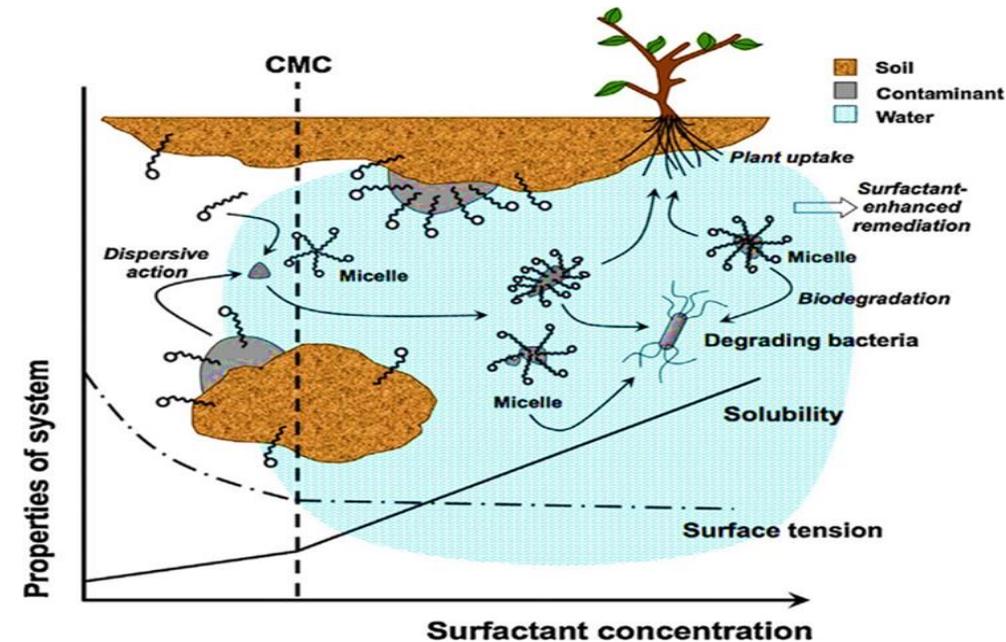
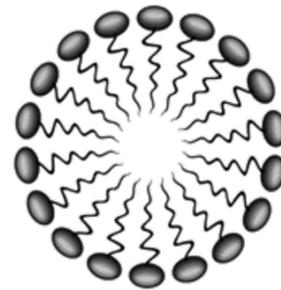
- Si adsorbono all' interfaccia fra due fasi immiscibili ed orientano il gruppo idrofilico verso la fase acquosa ed il gruppo idrofobico verso la fase organica apolare.



- In corrispondenza della **Concentrazione micellare critica (CMC)** le molecole di tensioattivo si aggregano in micelle.

↓
Aumento della solubilità di composti idrofobici

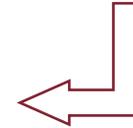
→ **Solubilizzazione** e trasferimento di massa dei NAPLs



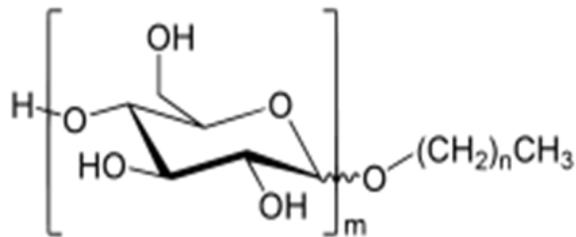
Scopo della collaborazione

*Studio di processo per la rimozione tramite solubilizzazione di NAPLs adsorbiti mediante l' approccio **tecnologia SEAR***

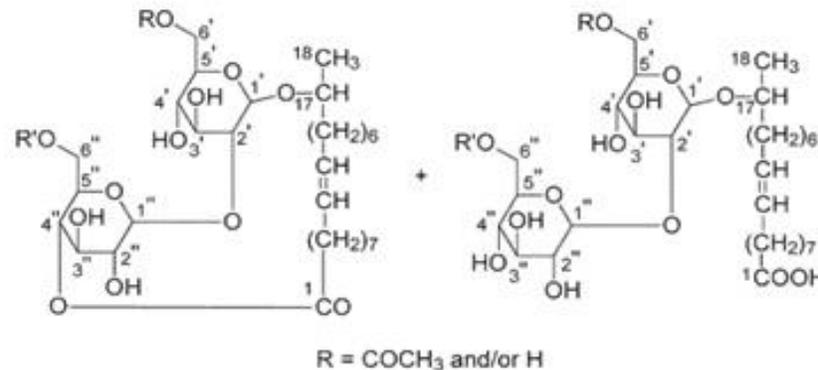
5 tensioattivi **non-ionici, sugar based e biodegradabili**,
ottenuti da fonti rinnovabili o per via biologica



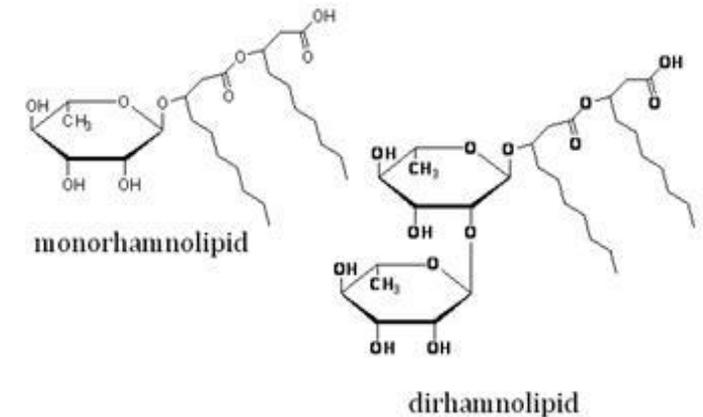
ALCHILPOLIGLICOSIDI
(APG1 e APG2)
(sintetici)



SOFOROLIPIDI
(SL)
(biosurfattanti)



RAMNOLIPIDI
(RL1 e RL2)
(biosurfattanti)



Organizzazione della sperimentazione

CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA

- 1° Fase: determinazione sperimentale della CMC e del comportamento superficiale dei tensioattivi

STUDIO DELLA MOBILIZZAZIONE DI CONTAMINANTI ADSORBITI

- 2° Fase: sperimentazione batch \implies Adsorbimento dei contaminanti
- 3° Fase: sperimentazione in continuo \implies Simulazione del processo di *soil flushing*

Fase 1: Caratterizzazione dei tensioattivi

Misura della tensione superficiale liquido-aria (γ) di soluzioni di tensioattivo a diversa concentrazione:

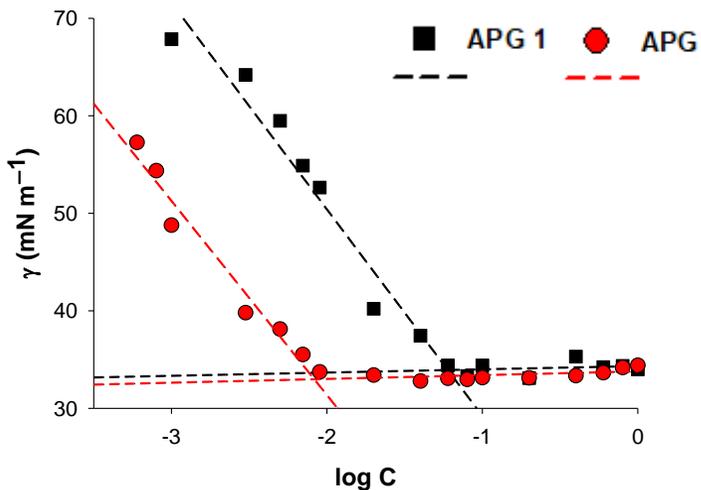
- Metodo dell' anello di Du-Nouy
- Approccio della diluizione progressiva

ELABORAZIONE DEI DATI

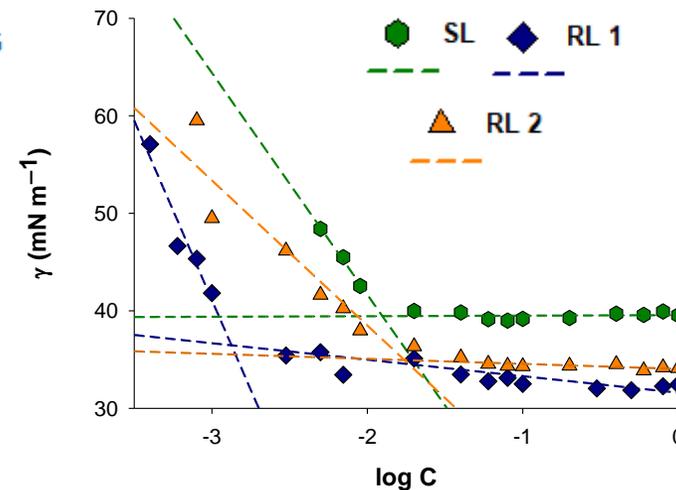
- Grafico γ vs $\log C$
- Diminuzione di γ al crescere della concentrazione di tensioattivo
- γ si stabilizza al valore minimo (γ_{CMC}) quando $C \geq CMC$



γ vs $\log C$ (synthetic surfactants)



γ vs $\log C$ (biosurfactants)



Surfattante	CMC (%wt)	γ_{CMC} (mN/m)	π_{CMC} (mN/m)	γ_{H_2O} (mN/m)
APG1	$6 \cdot 10^{-2}$	33.92	38.87	72.8
APG2	$7 \cdot 10^{-3}$	32.95	39.85	
SL	$1.25 \cdot 10^{-2}$	39.45	33.35	
RL1	$1.34 \cdot 10^{-3}$	36.45	36.35	
RL2	$1.73 \cdot 10^{-2}$	34.94	37.85	

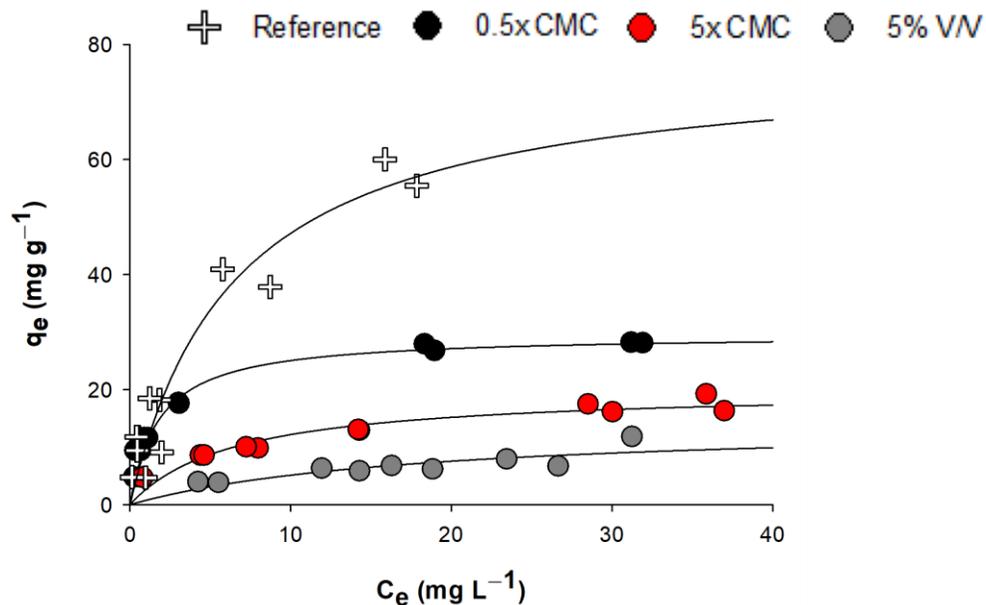
Fase 2: Mobilizzazione di contaminanti adsorbiti (test in batch)

Valutazione dell' adsorbimento tramite test in isoterma in assenza o in presenza dei tensioattivi

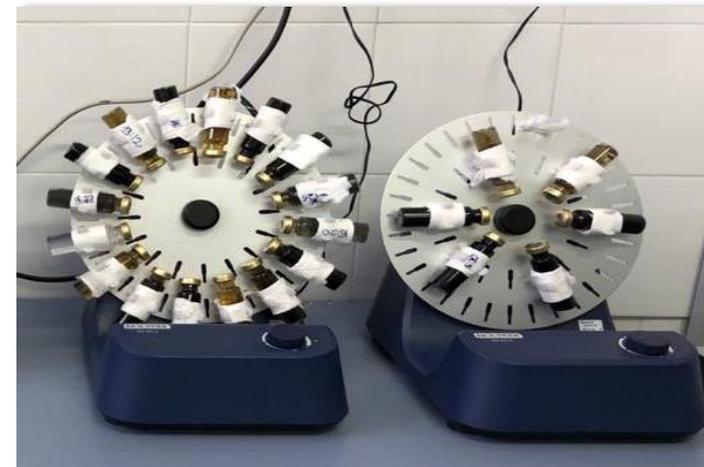
- Materiale adsorbente: Pine-Wood Biochar (PWB)
- Contaminanti selezionati: Toluene (LNAPLs) e PCE (DNAPLs)
- Variazione del rapporto solido / liquido
- Soluzioni contaminate a concentrazione costante (50ppm) + tensioattivo a diversa concentrazione [0.5x CMC – 5x CMC – 5% v/v]
- Elaborazione dati di equilibrio mediante **modello Langmuir** e calcolo dei parametri termodinamici



PWB



$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$



		Isoterme con TOLUENE			Isoterme con PCE		
		Concentrazione surfattante					
Surfattante	Parametri	0.5x CMC	5x CMC	5 % v/v	0.5x CMC	5x CMC	5 % v/v
Riferimento	q_{\max} (mg g ⁻¹)	77.71			114,12		
	K_L (L mg ⁻¹)	0.15			0.29		
APG 1 CMC=6 10 ⁻² %wt	q_{\max} (mg g ⁻¹)	36.42	20.28	17.36	51.35	28.68	25.55
	K_L (L mg ⁻¹)	0.081	0.053	0.040	0.076	0.050	0.051
APG 2 CMC=7 10 ⁻³ %wt	q_{\max} (mg g ⁻¹)	29.58	20.14	14.36	44.03	39.42	13.90
	K_L (L mg ⁻¹)	0.55	0.015	0.055	0.38	0.085	0.069
SL CMC=1.25 10 ⁻² %wt	q_{\max} (mg g ⁻¹)	33.75	30.77	30.38	39.32	25.30	31.85
	K_L (L mg ⁻¹)	0.55	0.09	0.059	0.58	0.17	0.09
RL 1 CMC=1.34 10 ⁻³ %wt	q_{\max} (mg g ⁻¹)	51.31	51.16	22.53	142.32	90.75	50.83
	K_L (L mg ⁻¹)	0.46	0.36	0.14	0.12	0.18	0.11
RL 2 CMC=1.73 10 ⁻² %wt	q_{\max} (mg g ⁻¹)	27.95	27.44	24.05	43.00	15.86	15.87
	K_L (L mg ⁻¹)	0.48	0.075	0.061	0.35	0.23	0.27

Fase 3: Mobilizzazione di contaminanti adsorbiti (test in continuo)

Simulazione in laboratorio del processo di **soil flushing**

- 6 colonne cilindriche a letto fisso ($h = 13\text{cm}$; $d = 2.6\text{cm}$; $V = 68.98\text{ cc}$)
- Impaccamento con sabbia non adsorbente
- *Zona reattiva* centrale impaccata con sabbia non adsorbente + 4% PWB
- Alimentazione continua con portata costante $Q = 0.6\text{ mL/min}$

1) TEST CON TRACCIANTE

Segnale a gradino alimentando KBr (100 mg/L) per la determinazione dei parametri fluidodinamici (HRT, Volume dei vuoti e porosità)

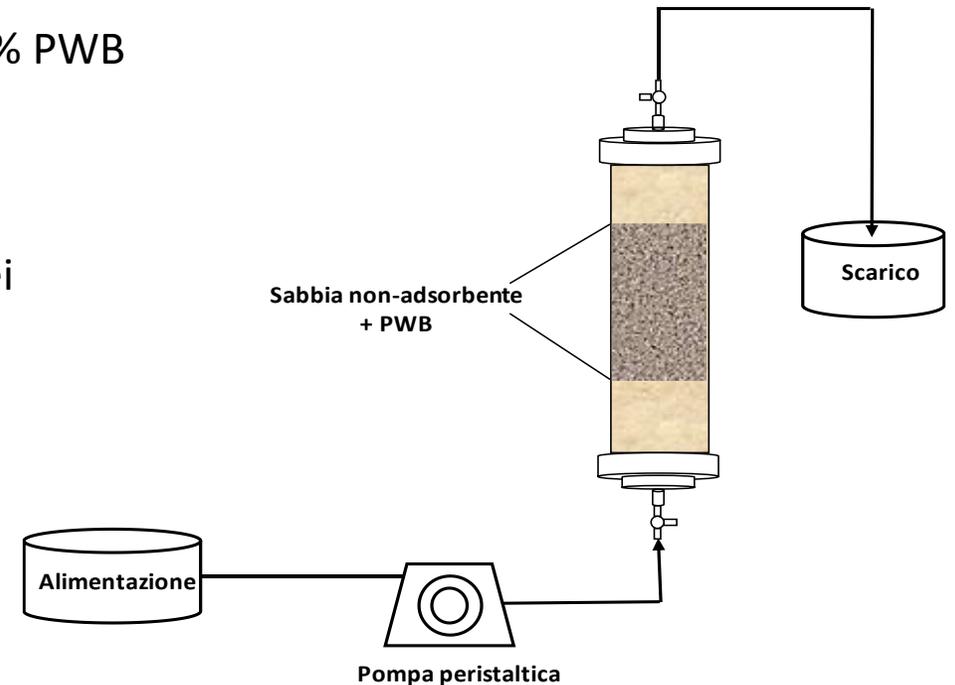
2) FASE DI CONTAMINAZIONE

Alimentazione della soluzione contaminata con toluene o PCE (100 mg/L) fino ad equilibrio con la zona reattiva ($C_{out} / C_{in} = 1$)

3) FASE DI LAVAGGIO (FLUSHING)

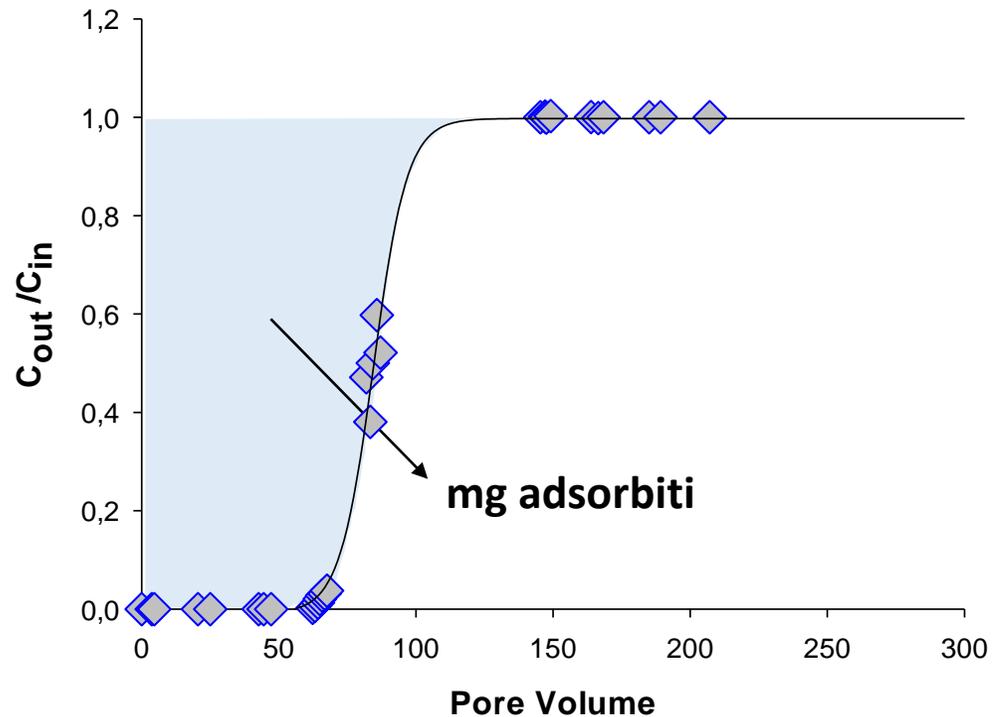
Alimentazione della soluzione di lavaggio.
Arrestata quando $C_{out} = 6\% C_{in}$

- **APG2 5x CMC**
- **RL2 5x CMC**
- **H₂O (Prova di riferimento)**



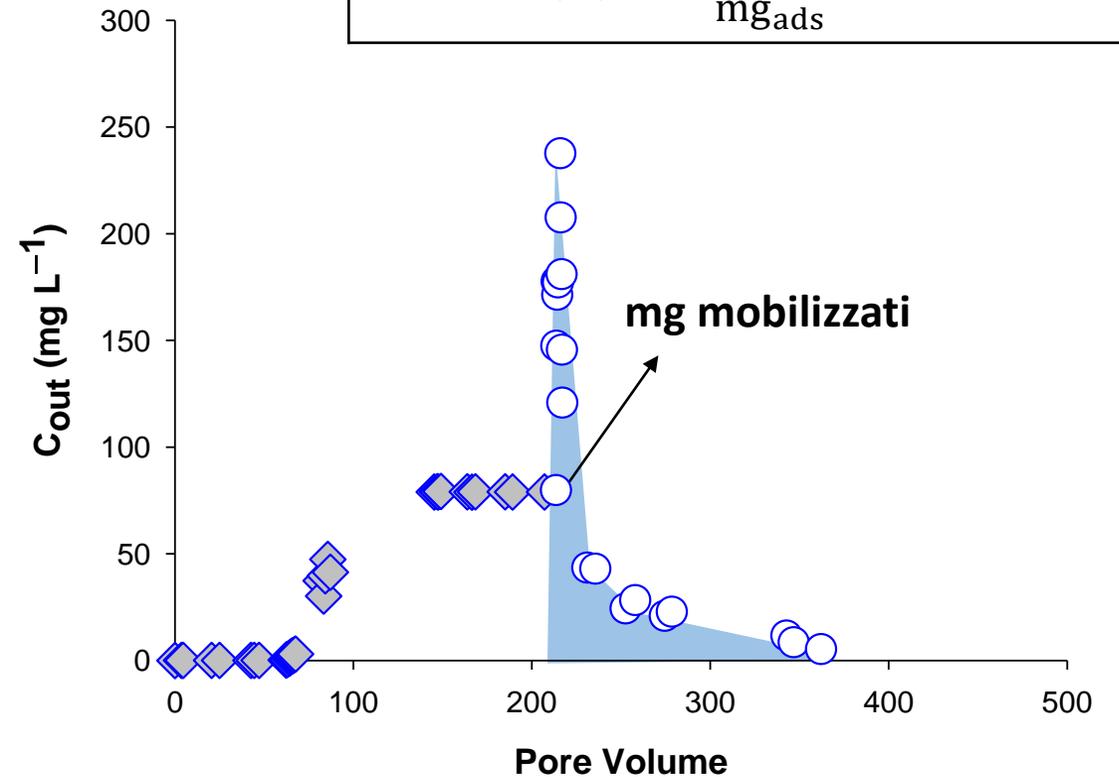
Elaborazione dei dati: curva di breakthrough e curva di flushing

FASE DI CONTAMINAZIONE



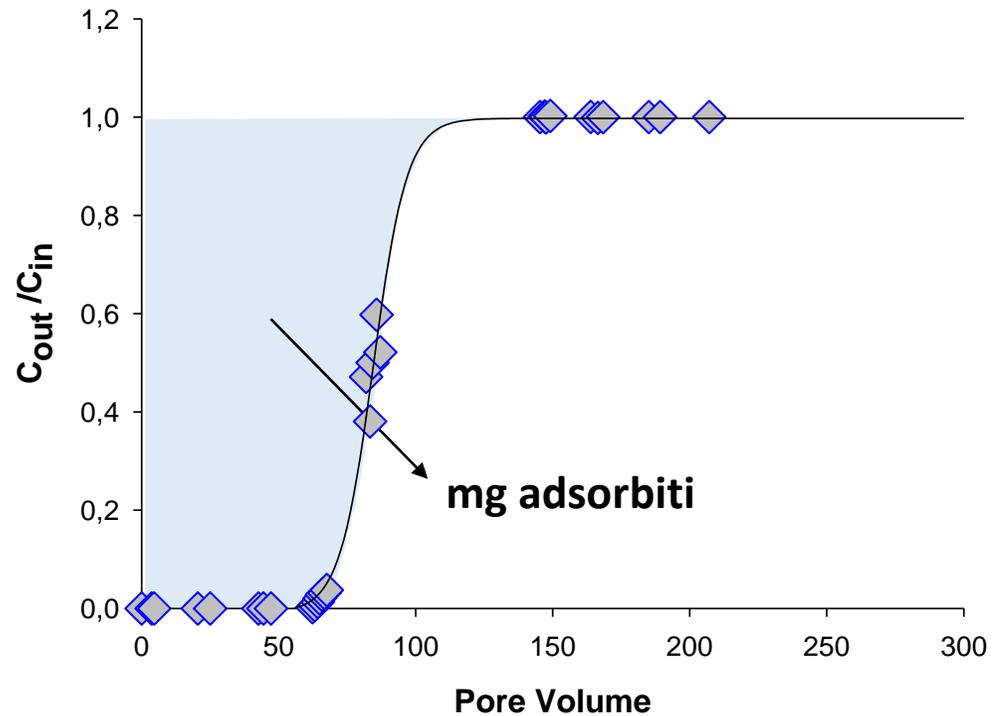
FASE DI LAVAGGIO (FLUSHING) con tensioattivo

$$R(\%) = \frac{mg_{mobilizz.}}{mg_{ads}} * 100$$



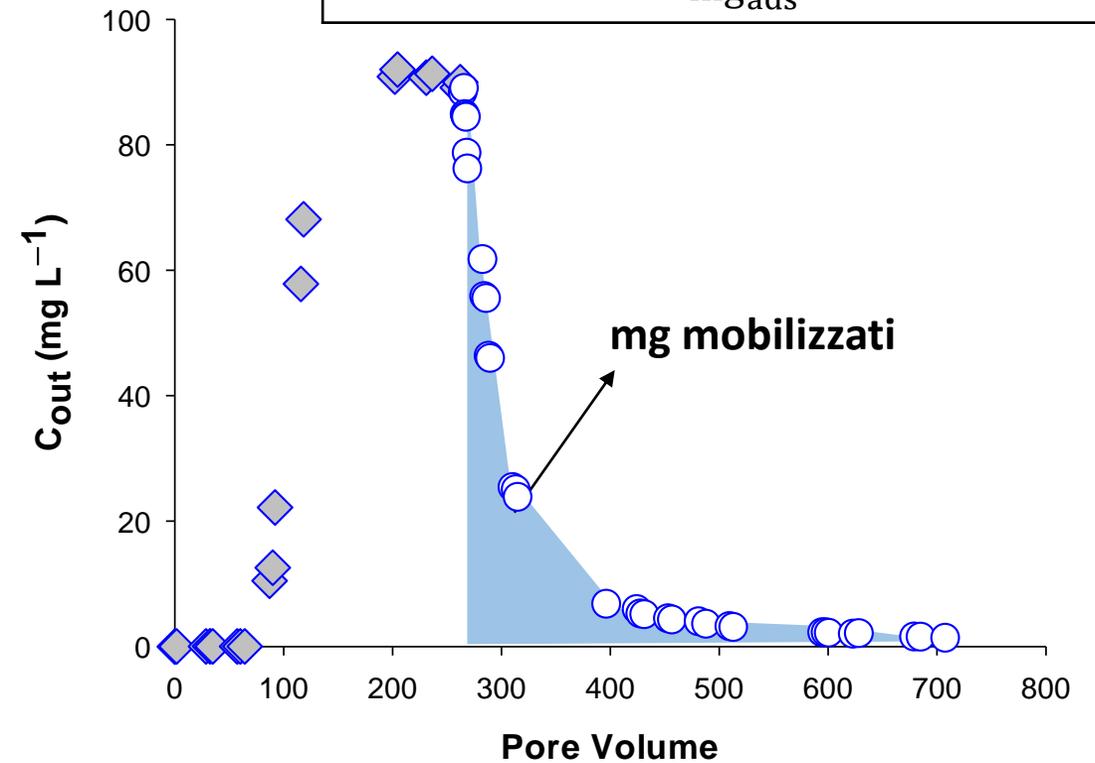
Elaborazione dei dati: curva di breakthrough e curva di flushing

FASE DI CONTAMINAZIONE



FASE DI LAVAGGIO (FLUSHING) con H₂O

$$R(\%) = \frac{mg_{mobilizz.}}{mg_{ads}} * 100$$



Risultati della sperimentazione in continuo: considerazioni finali

Contaminazione

Flushing

	Durata (d)	Pore Volume	mg tot adsorbiti	Cout max (mg/L)	Durata (d)	Pore Volume	mg tot mobilizzati	Rimozione (%)
Toluene-APG2	7	145	296	238	7	130	204	69
Toluene-RL2	4	117	274	316	3	102	225	82
Toluene-H ₂ O	7	202	305	-	6	260	126	41
PCE-APG2	14	339	405	325	11	190	373	92
PCE-RL2	10	293	372	323	9	229	361	97
PCE-H ₂ O	10	349	405	-	19	458	218	54

Conclusioni

- ❑ Eccetto il biosurfattante RL1, tutti i tensioattivi hanno mostrato buone proprietà interfacciali.

- ❑ Solubilizzazione efficace dei NAPLs e significativa riduzione del loro adsorbimento su matrici porose quando vengono impiegati ad una concentrazione superiore alla CMC.  Maggior interesse per **APG2 (sintetico)** e **RL2 (naturale)**:
 - Bassa CMC (0.007 % e 0.0134 %)
 - Elevata riduzione dell' adsorbimento

- ❑ Elevata efficacia nella mobilizzazione di contaminanti adsorbiti nella sperimentazione in continuo (flushing).  Potenziale applicabilità nel risanamento mediante *tecnologia SEAR*.

- ❑ In particolar modo il **biosurfattante RL2** presenta caratteristiche vantaggiose:
 - Bassa CMC
 - Elevata capacità di mobilizzazione di entrambi i NAPLs adsorbiti (82% per toluene, 97% per PCE)
 - Biodegradabilità ed ecocompatibilità
 - Ridotto effetto di contaminazione secondaria



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA



FEDERCHIMICA
CONFINDUSTRIA

GRAZIE PER L'ATTENZIONE