

$$\frac{A_07}{97}$$



Renato Capasso

## **Impiego di biopolimeri complessi**

Decontaminazione di acque inquinate da metalli pesanti,  
agrofarmaci o idrocarburi policiclici aromatici



Copyright © MMXII  
ARACNE editrice S.r.l.

[www.aracneeditrice.it](http://www.aracneeditrice.it)  
[info@aracneeditrice.it](mailto:info@aracneeditrice.it)

via Raffaele Garofalo, 133/A-B  
00173 Roma  
(06) 93781065

ISBN 978-88-548-4769-9

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,  
di riproduzione e di adattamento anche parziale,  
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie  
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: giugno 2012

# Indice

- 9 *Prefazione*
- 11 *Introduzione*
- 15 **Capitolo I**  
*Produzione e caratterizzazione della polimerina recuperata dalle acque di scarto della molitura delle olive*
- 21 **Capitolo II**  
*Rimozione di metalli pesanti e di erbicidi ionici e ionizzabili da acque simulatamente inquinate, mediante adsorbimento sulla polimerina, sui suoi derivati e su altri adsorbenti di origine vegetale e minerale*
- 2.1. Metodologia, dati e meccanismo di adsorbimento dei metalli pesanti e degli erbicidi considerati, 32 – 2.2. Processo di adsorbimento ciclico per la rimozione dei metalli pesanti e degli erbicidi considerati da acque simulatamente inquinate e sua potenziale applicazione per la purificazione di acque reflue, 45.

59 Capitolo III

*Rimozione del fenantrene da acque inquinate simultaneamente, mediante adsorbimento su micro- o nanoparticelle di ossido di alluminio ( $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $n\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sulla polimerina e sui loro complessi ( $\text{pol}-\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{pol}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ )*

3.1. Metodologia, dati e meccanismo di adsorbimento della pol su  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $n\text{Al}_2\text{O}_3$ , 60 – 3.2. Metodologia, dati e meccanismo di adsorbimento del fen sulla pol, su  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $n\text{Al}_2\text{O}_3$ , 64 – 3.3. Adsorbimento del fen su complessi normali o disidratati della pol con  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{pol}-\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{dpol}-\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{pol}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{dpol}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 66 – 3.4. Processo di adsorbimento ciclico del fen sulla pol,  $\text{dpol}-n\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  per la rimozione dell'inquinante da acque contaminate simultaneamente e sua potenziale applicazione per la purificazione di acque reflue, 67.

71 Capitolo IV

*Produzione e caratterizzazione della lignimerina, recuperata dalle acque di scarto della produzione industriale della cellulosa*

77 Capitolo V

*Rimozione individuale del Cu(II) e dello Zn da acque contaminate simultaneamente, mediante adsorbimento sulla lignimerina e sulla H-lignimerina*

5.1. Metodologia, dati e meccanismo di adsorbimento individuale dei metalli pesanti, 78 – 5.2. Processo di adsorbimento ciclico sulla lignim e sulla H-lignim per la rimozione individuale dello Zn e Cu(II) da acque simultaneamente inquinate e sua potenziale applicazione per la purificazione di acque reflue, 80.

- 83 Capitolo VI  
*Le pectine, quali potenziali adsorbenti per la decontaminazione di acque reflue, recuperate dalle acque di scarto della produzione industriale di succhi di frutta*
- 85 *Conclusioni e possibili sviluppi applicativi*
- 89 *Bibliografia*





## Prefazione

L'intensa attività antropica, sviluppata negli ultimi decenni sia a livello industriale che agrario per soddisfare il crescente bisogno di una qualità di vita migliore, ha causato, per converso, problemi di inquinamento ambientale, dovuto alla introduzione e alla diffusione nei comparti ambientali di composti tossici, identificabili soprattutto come metalli pesanti, agrofarmaci e idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Questo saggio ha l'ambizione di proporre con semplicità, ma anche con rigore scientifico, una possibile strategia di prevenzione e di protezione dell'ambiente, particolarmente del comparto acqua, dall'inquinamento di composti tossici, soprattutto di metalli pesanti e di agrofarmaci, strategia consistente nel riciclo degli stessi materiali di scarto naturali dell'industria agroalimentare e forestale, da impiegare come adsorbenti compatibili con l'ambiente e la salute umana, per purificare le acque derivanti dalle attività antropiche.

Inoltre, la strategia prevede anche il riuso o la degradazione degli adsorbenti esausti e il recupero dei metalli pesanti, ottenendo possibilmente un rilascio zero nell'ambiente dei residui inquinanti, al termine di tutto il ciclo delle attività antropiche e di purificazione delle acque reflue.

Questa rassegna si rivolge ai ricercatori ed ai tecnologi che operano nel settore del recupero e della protezione

dell'ambiente, soprattutto del comparto idrico. Essa si rivolge anche a quegli studenti universitari che desiderano approfondire le loro conoscenze nel campo delle scienze agrarie ed ambientali.

Renato Capasso

Prof. Ordinario di Chimica e Biochimica Agraria  
dell'Università degli Studi di Napoli Federico II

## Introduzione

La protezione delle acque superficiali e del sottosuolo dall'inquinamento di metalli pesanti, di erbicidi e/o di idrocarburi policiclici aromatici (IPA), presenti in acque reflue di origine agricola o industriale, rappresenta una questione ambientale e politica di notevole interesse, considerando anche l'importanza vitale dell'acqua, specialmente per i paesi poveri della terra.

Per questo motivo, da un ventennio sono condotti molti studi dalla comunità scientifica internazionale sulla protezione e sulla purificazione delle acque, usando specialmente processi di adsorbimento.

Più in particolare, sono oggetto di studio molti adsorbenti di natura vegetale, denominati bio-adsorbenti, derivanti da scarti industriali e agricoli, con l'obiettivo di riciclare materiali a costo zero per usi ecologici (v. rif. 1-4).

Fra i numerosi tipi di adsorbenti organici naturali indagati negli ultimi anni, la polimerina (pol), una miscela polimerica organica, ovvero un biopolimero complesso acido umico-simile, recuperato dalle acque di scarto della molitura delle olive, dette anche acque di vegetazione (AV) (5-8), mostra notevoli capacità e versatilità di adsorbimento di composti tossici, sia inorganici (8-10) che organici (11-14), sciolti in acque inquinate simultaneamente.

Più recentemente, una miscela polimerica organica, recuperata dalle acque di scarto della produzione della cellulosa con il metodo Kraft (ASCK), denominata ligni-

merina (lignim), ovvero un biopolimero complesso, anche questo acido umico-simile, si rivela chimicamente molto simile alla pol e con buone capacità di adsorbimento di metalli pesanti (15, 16).

Sulla base delle loro spiccate proprietà adsorbenti, la pol e la lignim potrebbero essere utilizzate in processi di purificazione di acque reflue di origine industriale o agricola.

Pertanto, nel presente saggio è descritta la rimozione da acque simulatamente inquinate dei metalli pesanti di natura cationica, come rame [ Cu(II)], zinco (Zn) e/o cromo in forma cationica [ Cr(III)] o anionica, come cromato [Cr(VI)] o arseniato [As(V)], mediante adsorbimento sulla pol.

La rassegna è condotta mettendo a confronto la capacità adsorbente di questa matrice con suoi derivati sintetici, come la K-polimerina (K-pol), un complesso organominerale come la ferridrite-polimerina (ferr-pol) e il minerale da solo come la ferridrite (ferr).

La rassegna tratta anche della rimozione da acque simulatamente e singolarmente inquinate di erbicidi ionici, come il 2,4-D, l'MCPA, la simazina e il cialofop, mediante adsorbimento sulle stesse matrici indicate sopra, con esclusione della K-pol.

Inoltre, si riporta la descrizione della rimozione da acque simulatamente contaminate del fen, quale rappresentativo degli IPA, mediante adsorbimento sulla pol, in confronto con le micro- o nano-particelle dell'ossido di alluminio da sole ( $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e complessate con il bio-adsorbente ( $\text{pol-}\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{pol-}n\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

L'adsorbimento degli erbicidi e del fen sugli adsorbenti citati è passato in rassegna mettendo in evidenza anche il loro possibile uso nei sistemi cosiddetti a letto biologico,

utilizzabili per la protezione delle acque superficiali e profonde nelle zone di cosiddetto *inquinamento puntiforme* (4), di cui si tratterà più dettagliatamente nei prossimi capitoli.

Nel presente saggio è riportato anche un breve studio condotto sulla rimozione da acque simulatamente e singolarmente inquinate del Cu(II) e dello Zn mediante adsorbimento sulla lignim e su un suo derivato, la H-lignim, in confronto con la pol e la K-pol, e con alcune lignine.

La rassegna, in generale, è condotta sui seguenti aspetti: 1) metodo di produzione e caratterizzazione dei due adsorbenti naturali (cioè della pol e della lignim) e dei loro derivati sintetici; 2) metodologia e dati di adsorbimento elaborati secondo le equazioni di Langmuir e/o di Freundlich, così come sul meccanismo di adsorbimento dei metalli pesanti e dei composti organici considerati e 3) sui risultati ottenuti dallo studio condotto sull'adsorbimento ciclico su tutti gli adsorbenti considerati, rinnovati ad ogni ciclo, dei metalli pesanti e dei composti tossici considerati, al fine di decontaminare le acque inquinate simulatamente dagli stessi inquinanti considerati, usati singolarmente e/o in miscela.

La capacità e il meccanismo di adsorbimento di tali inquinanti sulle polimerine e sulle lignimerine sono analizzati anche in confronto con altri adsorbenti naturali noti, come gli acidi umici, le lignine e altre sostanze organiche vegetali.

Sono esaminati in comparazione anche alcuni aspetti tecnologici ed economici dei sistemi adsorbenti considerati.

Inoltre, si discute brevemente sul possibile sviluppo su larga scala dei processi di adsorbimento ciclico considerati, per la loro potenziale applicazione nella purificazione di acque reflue di origine industriale o agricola, contenenti metalli pesanti, agrofarmaci o/e IPA.

Infine, si illustrano le potenzialità delle pectine come adsorbenti di composti tossici. Le pectine sono polimeri polisaccaridici complessi prodotti come scarto della premitura delle mele e degli agrumi nell'industria dei succhi di frutta (17).

## Produzione e caratterizzazione della polimerina recuperata dalle acque di scarto della molitura delle olive

La produzione di olio extravergine, derivante dalla molitura delle olive, è realizzata sostanzialmente in tutti i paesi europei, africani e asiatici che si affacciano nel Mediterraneo. La Spagna e l'Italia sono i maggiori produttori al mondo di questo alimento.

Purtroppo, la sua produzione causa la formazione di grandi quantità di acque scure e dense, denominate acque di vegetazione (AV), che danno problemi di smaltimento, data la loro tossicità.

Per questa problematica, la comunità scientifica internazionale conduce da molti anni ricerche sul loro riciclo, onde ottenere materiali utili all'agricoltura, all'industria e alla tecnologia ambientale.

In questa prospettiva, è stata isolata dalle AV per la prima volta nel 2002 la sua frazione polimerica organica e polielettrolita, nota come polimerina (pol) (v. rif. 6).

La pol è recuperata dalle AV secondo uno schema consistente sostanzialmente in tre passaggi.

Nel primo passaggio, un campione di AV scure e dense è filtrato e centrifugato, ottenendo una soluzione scura,

ma limpida, che è concentrata sotto pressione ridotta fino a metà del suo volume iniziale. Nel secondo passaggio, il campione concentrato è sottoposto a un processo di precipitazione mediante metanolo freddo, e centrifugato. Nel terzo, il precipitato scuro è disciolto in acqua distillata; la soluzione così ottenuta è dializzata e la frazione non permeata liofilizzata, lasciando un residuo secco e scuro, che rappresenta la miscela polimerica bruna denominata pol. In sintesi, da un litro di AV può essere recuperata fino a 10 g di pol.

In particolare, la pol si rivela una miscela polielettrolita simile agli acidi umici, composta da polisaccaride, cateco-melanina e proteina. Essa evidenzia anche la presenza di metalli, come calcio (Ca), magnesio (Mg), potassio (K), sodio (Na) e ferro [Fe (III)], legati o chelati con anioni carbossilato e altri caratteristici gruppi funzionali nucleofili. La distribuzione del suo peso molecolare relativo è stabilita in un intervallo compreso tra 1 e 50 kDa, confermando inoltre che tale miscela polimerica è eterogenea e complessa, formata cioè da aggregati composti da proteina, melanina e polisaccaride, e da un polisaccaride libero (v. Tab. 1.1).

Le sostanze costituenti gli aggregati rivelano di essere fortemente legate le une alle altre mediante una combinazione di legami covalenti, ponti d'idrogeno e interazioni  $CH - \pi$ .

È interessante notare che la pol conferisce il caratteristico colore scuro alle AV.

Più recentemente, la pol è stata identificata mediante LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry), anche negli scarti della produzione dell'olio di oliva realizzata con il cosiddetto *sistema a due fasi* più moderno, utilizzato per la prima volta in Spagna (18).



	Pol	K-pol	Acido umico	Ferr-pol	Ferr
Polisaccaridi (%)	43,07	44	–	–	–
Proteine (%)	22,4	23,8	–	–	–
Composti aromatici totali (%)	29,76	26,2	–	–	–
Metalli (%)	4,77 (Na, K, Ca, Mg, Fe)	6,0 (Na, K, Ca, Mg, Fe)	–	–	–
Pmr (peso moleolare relativo, kDa)	primo picco: 2<pmr<10,0; secondo picco: 45,0	3,5<pmr<10,	1<pmr<100–	–	–
UV ( $\lambda_{max}$ , nm, MeOH)	270 (spalla) 410 (picco)	270 (spalla) 410 (picco)	–	–	–
COOH (mmoli Kg <sup>-1</sup> )	5826	–	–	–	–
OH fenolico (mmoli Kg <sup>-1</sup> )	3893	–	–	–	–
Carbonio	41,49	–	–	4,35	–
Punto di carica zero	2,2	–	–	7,7	9,4
Area superficiale (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	312	–	–	380,7	484,2
E4/E6	3,82	–	3,60	–	–

Tabella I.1: Dati chimici e chimico-fisici della pol e K-pol comparati con quelli degli acidi umici, e dati chimici e chimico-fisici della ferr e della ferr-pol. Adattata da 6, 9 e

La pol è trasformata nel suo derivato salificato e saturato con potassio denominato K-polimerina (K-pol) (9). Più specificamente, questa è preparata sciogliendo la miscela polimerica in una soluzione di  $\text{KNO}_3$  e aggiungendo alla stessa KOH fino ad arrivare a pH 12, valore a cui i legami carbossimetilesteri presenti nella pol sono idrolizzati liberando ioni carbossilato. La soluzione è dializzata contro acqua pura lasciando un residuo scuro denominato appunto K-pol, le cui proprietà chimiche, chimico-fisiche e spettroscopiche sono riportate nelle Tabelle 1.1 e 1.2. I suoi componenti organici (polisaccaride, catecolmelanina e proteina) sono anch'essi fortemente legati tra di loro come nella pol, formando un aggregato sopramolecolare e polielettrolita, che mostra un peso molecolare medio di 6,3 kDa e i suoi contro-ioni sono rappresentati in prevalenza da ioni potassio (v. Tab. 1.1).

La conversione della pol nella K-pol è fatta con l'obiettivo di produrre un adsorbente con una capacità di adsorbimento di metalli cationici incrementata rispetto alla pol (7, 9). Infatti, la percentuale di metalli nella K-pol è più alta che nella pol, specialmente per quanto riguarda il potassio, a causa dell'idrolisi dei legami estere presenti nella biomiscela, che produce ulteriori ioni carbossilato, con il conseguente incremento di siti di adsorbimento negativi. Queste caratteristiche sono confermate dall'analisi dello spettro DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) della K-pol in confronto con la pol, i cui dati in dettaglio sono riportati nella Tabella 1.2.

Quindi la K-pol può essere considerata un derivato della pol salificato prevalentemente con potassio. È interessante inoltre notare che essa presenta lo spettro DRIFT molto simile agli spettri dell'umato di sodio (Na-umato) e di rame (Cu-umato), pubblicati da Piccolo e Conte (19), dati

K-pol	Pol	Acidi umici
3266 (OH alcolico e fenolico)	3313 (OH alcolico, fenolico e di acido carbossilico)	3400-2900
-	2924 (C-H di estere OCH <sub>3</sub> )	
-	1723 (estere OC-OCH <sub>3</sub> + COOH)	1725-1720
1594 (nucleo aromatico + COO simmetrico)	1639 e 1510 (nucleo aromatico + C=O peptide + COO <sup>-</sup> simmetrico)	1590-1517
1390 (COO <sup>-</sup> asimmetrico)	1439 e 1354 (COO <sup>-</sup> + simmetrico e asimmetrico OCH <sub>3</sub> di estere)	1400-1390
-	1261 (OCO-CH <sub>3</sub> di estere)	1280-1200
1074 (C-OH alcolico)	1072 (C-OH alcolico)	1170-950
	1042 (OC-OCH <sub>3</sub> di estere)	

Tabella 1.2: Dati di spettroscopia DRIFT (KBr, cm<sup>-1</sup>) della pol e della K-pol comparati con quelli degli acidi umici. Adattata da 9 e 15.

che corroborano ulteriormente la natura di acido umico-simile della pol (cfr. i dati rispettivi nelle Tab. 1.1 e 1.2).

La pol è trasformata anche in un complesso con la ferri-drite (ferr), definito ferridrite-polimerina (ferr-pol) per studiare l'influenza della ferr  $[Fe(OH)_x]$ , un ossido di ferro scarsamente cristallino, sulla sua capacità di adsorbimento sia di metalli pesanti che di erbicidi ionici, dopo immobilizzazione su una matrice minerale (9, 10, 13). Le proprietà chimiche e chimico-fisiche del complesso sono mostrate anch'esse in Tabella 1.1.

Infine, la pol è immobilizzata sia su microparticelle di ossido di alluminio ( $\mu Al_2O_3$ ) che su nanoparticelle dello stesso tipo di ossido ( $nAl_2O_3$ ), per ottenere altri due complessi adsorbenti, il pol- $\mu Al_2O_3$  e il pol- $nAl_2O_3$  quali sistemi

filtranti di acque contaminate simultaneamente da fen, un inquinante rappresentativo degli IPA (14).

La pol si fissa per intero sulle particelle di  $nAl_2O_3$ , mentre sulle particelle di  $\mu Al_2O_3$  si fissa soltanto la sua frazione melaninica.

Molti studi condotti in precedenza suggeriscono l'applicazione dell' $Al_2O_3$  spalmato con tensioattivi anionici in tecniche di trattamento di acque reflue (20, 21).

La pol, pertanto, può rappresentare una vantaggiosa alternativa all'uso di tensioattivi sintetici, essendo un tensioattivo organico-naturale e derivante da scarti agricoli a costo zero.

In conclusione, la pol e tutti suoi derivati sopra considerati sono proposti come adsorbenti per la potenziale purificazione di acque inquinate da metalli pesanti (8-10), erbicidi ionici (11-13) o/e IPA (14), in confronto con acidi umici e con altri adsorbenti di origine vegetale.