



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea

Scienze del Controllo Ambientale e della Protezione Civile

**STRATEGIE DI MITIGAZIONE DELL'IMPATTO AMBIENTALE DOVUTO AD EVENTI ACCIDENTALI DI
FUORIUSCITE DI PETROLIO**

**MITIGATION STRATEGIES OF THE ENVIRONMENTAL IMPACT DUE TO ACCIDENTAL EVENTS OF OIL
SPILLS**

**Tesi di Laurea di:
Marco Cirilli**

**Docente Referente:
Antonio Dell'Anno**

Sessione Autunnale

Anno Accademico 2020/2021

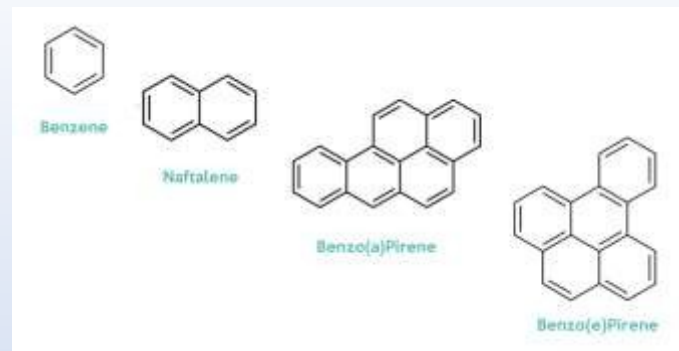
NATURALE

- Seepage
- Asphalt volcano



ANTROPICO

- Scarichi fognari
- Reflui industriali
- Acque di sentina
- Lavaggio cisterne
- Incidenti navali, piattaforme e condotte

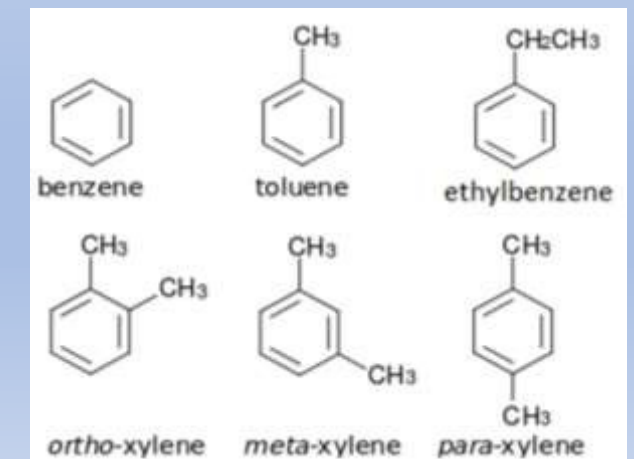


OIL SPILL



IDROCARBURI RILASCIATI

- Composti **lineari**, **ramificati** e **ciclici** detti paraffine e nafteni (butano, cicloesano, cere)
- Composti **aromatici** aventi anello benzenico come IPA, BTEX
- Composti **polari** contenenti azoto, zolfo e ossigeno (resine ed asfalteni)

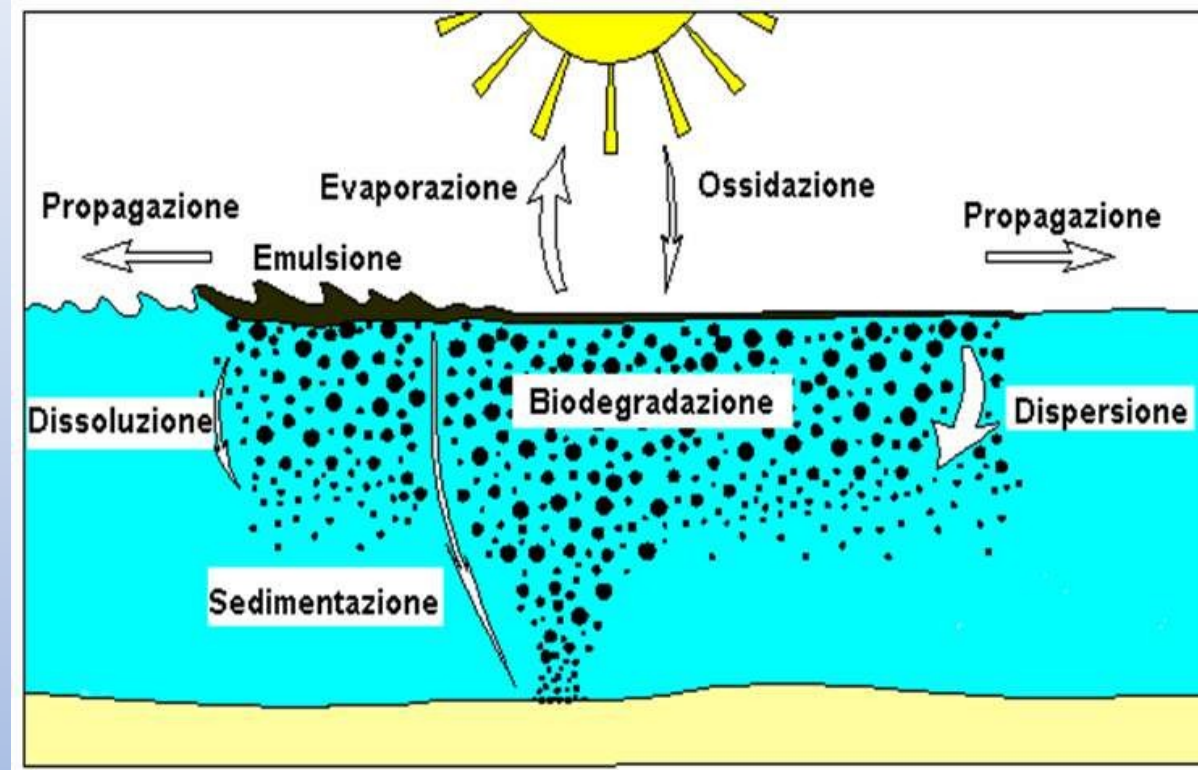


WEATHERING

Insieme dei processi subiti dal petrolio dopo la dispersione che ne modificano le proprietà

Processi coinvolti:

- Evaporazione
- Emulsificazione
- Dispersione
- Dissoluzione
- Foto-ossidazione
- Sedimentazione
- Catrame
- Biodegradazione



Proprietà del petrolio:

- Densità
- Viscosità
- Solubilità
- Punto di flash

Dopo lo sversamento il petrolio si stratifica con spessore dipendente dalla densità e viene trasportato per effetto del vento e delle correnti

CONSEGUENZE

Danni sulla salute:

- diretti agli uccelli (piumaggio impregnato) e agli organismi marini della colonna d'acqua e bentonici (bioaccumulo, ormonali, DNA, proteine)
- danni sull'uomo dovuti a ingestione di pesce o acqua contaminata; gli addetti alla rimozione potrebbero respirare la frazione più volatile

Perdite economiche:

- per la pesca e l'allevamento
- per le industrie di costa che sfruttano l'acqua marina
- per tutte le attività legate al turismo



Il **ripristino** delle condizioni ambientali e del livello di produzione potrebbe non avvenire in maniera completa a seguito delle **difficoltà** che si incontrano durante i **processi di rimozione del petrolio** che può persistere per **decenni**, inoltre a questo si somma anche **l'effetto psicologico** che l'evento stesso e il racconto da parte dei media hanno prodotto negli abitanti del luogo e in tutti coloro che sono stati raggiunti dalla notizia.

PROCESSI DI RIMOZIONE

Gli interventi sullo sversamento hanno come obiettivo l'eliminazione, la stabilizzazione, l'immobilizzazione della macchia. Essi si dividono in *fisici, chimici, fisico-chimici, biologici e termici*

❖ METODI TERMICI

Gli interventi **termici** consistono nell'incendiare lo strato di idrocarburi precedentemente confinato, in maniera tale da eliminarlo attraverso una **combustione** di idrocarburi e producendo acqua e anidride carbonica (molto utilizzata in presenza di ghiaccio).

L'accensione è difficile in caso di oli molto viscosi o su emulsioni di questi, a causa della quantità d'acqua eccessiva contenuta.

Inoltre, viene rimossa visivamente la contaminazione ma al contempo si producono effetti tossici secondari con formazione di ceneri e residui che sedimentano, ossidi di azoto e zolfo, IPA e monossido di carbonio.



❖ METODI FISICI

Procedure per delimitare, trasportare, ispessire e rimuovere il petrolio

✓ **BOOMS**

Barriere galleggianti disposte a circondare il petrolio per confinarlo ed aumentare lo spessore della macchia, intervenendo poi con l'ignizione o le scrematrici



PARAMETRI OPERATIVI:

- Capacità di galleggiamento
- Sollevamento di risposta
- Rollio di risposta

POSSIBILI FALLIMENTI:

- Trascinamento
- Drenaggio
- Superamento e affondamento
- Rotazione

✓ SCREMATRICI

Apparecchi adoperati in combinazione con le barriere, che hanno il compito di aspirare o separare il petrolio dall'acqua ed immagazzinarlo. Vengono utilizzate da costa o da imbarcazioni in base al tipo di sversamento. Sono macchinari che non modificano le caratteristiche del petrolio, il quale può essere riutilizzato in seguito.



TIPOLOGIE:

Superficie oleofilica

- utilizzano una superficie in materiale oleofilico che scorrendo sulla superficie del mare separa l'acqua dagli idrocarburi
- hanno un alto rapporto di recupero olio/acqua (90%) quindi sono molto efficienti
- lavorano peggio con oli pesanti o emulsioni ma riescono ad evitare detriti come legno e ghiaccio.

Suzione

- sfruttano l'effetto vuoto generato da una pompa per aspirare l'olio e dirigerlo al serbatoio.
- tendono ad accumulare acqua e detriti
- se la frazione di idrocarburi a basso peso molecolare è dominante nella miscela c'è rischio di incendio
- può essere utilizzato un filtro a maglia contro i detriti.

Innalzamento

- il petrolio viene sollevato da "palette" e rilasciato in un serbatoio di raccolta.
- hanno funzionalità con petroli a densità media ma vengono intralciate da detriti.

Immersione

- la miscela di idrocarburi cade per gravità all'interno di un pozzetto galleggiante separandosi dall'acqua, viene poi prelevato da una pompa.
- la scrematrice ha un buon rapporto di recupero ma si intasa facilmente in caso di ghiaccio
- preleva anche acqua in caso di mare mosso.

✓ ASSORBIMENTO

L'**assorbimento** è il processo che ha luogo quando una sostanza entra nel volume o nella massa di un'altra sostanza mentre l'**adsorbimento** è la condizione che si verifica sulla superficie del substrato. L'insieme di questi due processi è l'ASSORBIMENTO e viene sfruttato per la rimozione, il petrolio viene intrappolato per capillarità ed a seguito di interazioni extra molecolari sulla superficie del materiale come le forze di van der Waals.

Assorbenti organici naturali

- facilmente reperibili, poco costosi, facili da utilizzare e spesso biodegradabili
- esempi sono canna da zucchero, segatura e in generale gli scarti derivanti dall'agricoltura in quanto contengono lignina e cellulosa (bioassorbenti) oppure fibre di cotone e lana.

Assorbenti minerali inorganici

- ottimi perché ignifughi e chimicamente inerti come argille, zeoliti, cenere, vermiculite e grafite
- non biodegradabili
- esempi: ceneri leggere ricche in calcio, scarto di alcuni processi industriali, a seguito di alcuni trattamenti che ne aumento la capacità di assorbimento
- in generale hanno capacità di assorbimento peggiori degli organici ma una volta trattati hanno performance simili

Assorbenti organici sintetici

- sottoprodotti industriali che presentano capacità di assorbire come polipropilene, poliuretano e poliestere; composti idrofobici e oleofili.
- come i minerali per essere efficienti necessitano di trattamenti.
- hanno densità bassa perciò galleggiano bene ed evitano l'affondamento del petrolio.

Materiali assorbenti carbonatici

- molto adatti per la rimozione in quanto hanno uno sviluppato sistema di pori, un'elevata superficie specifica e gruppi funzionali sulla superficie delle particelle
- sintesi di carboni attivi consiste nella **pirolisi** e nell'attivazione di **scarti di biomasse** (es. gusci delle noci di cocco)
- è stato dimostrato inoltre che la magnetizzazione aumenta la capacità di assorbimento.

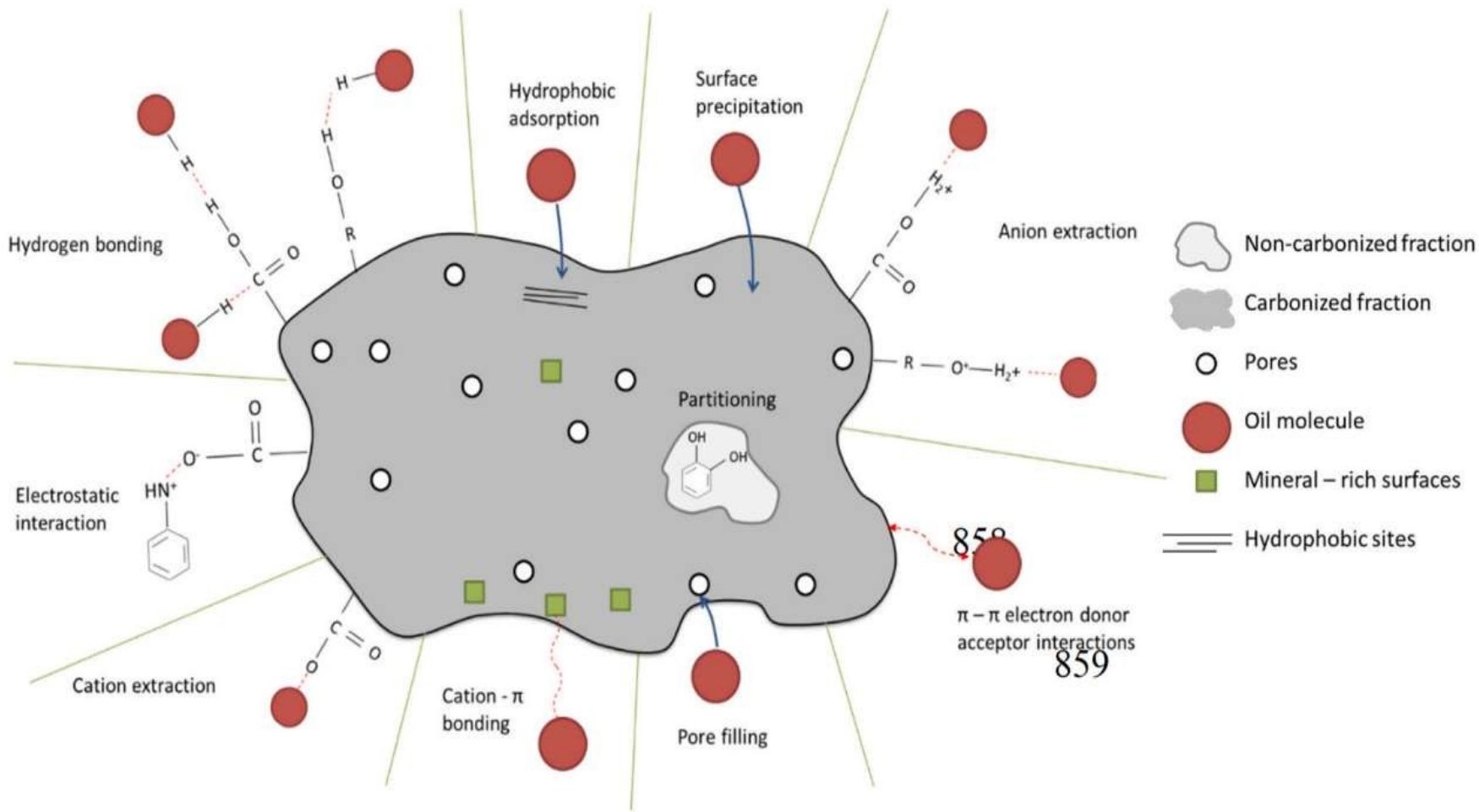
BIOCHAR

E' un solido ricco di carbonio, poroso, con elevata capacità assorbente, alta densità di gruppi funzionali in superficie. Deriva da biomassa trattata termicamente in condizioni di mancanza di ossigeno.

I metodi sviluppati per trasformare biomassa in biochar sono *pirolisi*, *torrefazione* e *gassificazione*.



- **Pirolisi:** decomposizione termica a 500° C in assenza di ossigeno la quale produce solidi come carbone, oli, liquidi e biogas. Può essere lenta, veloce e a microonde.
- **Torrefazione:** Processo termochimico che lavora tra 200-300 gradi a 1 atm e senza O_2 e avviene per via secca o umida. La secca è simile ad una pirolisi lenta mentre l'umida produce un idrochar, fango di acqua e carbone.
- **Gassificazione:** Combustione parziale che ossida la materia organica ad alte temperature (700-1500) per 10-20 secondi. Questo produce una miscela di gas (CO_2 , CH_4) ed idrocarburi a basso peso molecolare, lo scopo infatti è produrre gas come H_2 e syngas che sono carburanti gassosi più puliti. La produzione di carbone è però limitata.



Meccanismi principali di assorbimento:

- riempimento dei pori
- attrazione dovuta all'idrofobicità
- attrazione elettrostatica
- legami con gruppo ossidrilico; idrogeno; con il gruppo carbossilico; legami π .

Attivazione: Aumento dei gruppi funzionali, della superficie specifica e del numero dei pori.

Fisica: con calore e gas ossidanti viene aumentata l'oleofilicità e la densità dei micropori.

Chimica: acidi, basi e ossidanti aggiungono gruppi funzionali e aumentano superficie specifica.

Biologica: digestione anaerobica produce un biochar adatto a legare metalli e coloranti.

Magnetica: aggiunta di metalli in condizioni alcaline aumenta idrofobicità.

❖ METODI CHIMICI

I metodi chimici di rimozione del petrolio si basano sull'utilizzo di sostanze che permettono di disperdere la macchia oppure di modificarne le caratteristiche per facilitare le operazioni di rimozione.

Le principali sostanze impiegate sono:

1. **SOLIDIFICANTI:** composti che tendono ad indurire la macchia e facilitarne la rimozione meccanica, oltre che limitarne il trasporto

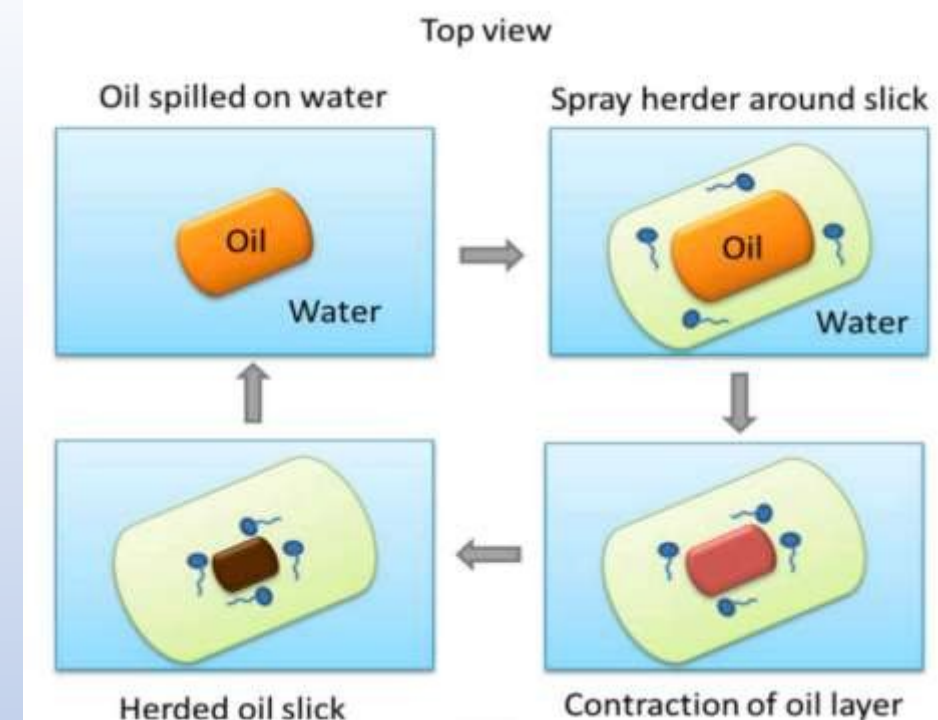
2. **DISPERDENTI:** miscela di surfattante, solvente e stabilizzante. Fondamentali per evitare la formazione di emulsioni, aumentano la superficie a disposizione per i microorganismi degradatori. Il solvente ha la capacità di diminuire la viscosità del surfattante ed ottimizzare la concentrazione di disperdente.

Il surfattante è una molecola composta da una testa idrofila che si lega all'acqua e da una coda idrofoba che lega gli idrocarburi, in questo modo si creano delle gocce stabili che si andranno a disperdere. Sono sostanze adatte da utilizzare in mare aperto, però funzionano principalmente con oli leggeri e con basso grado di weathering. Non sono ancora ben noti gli effetti di tossicità dei disperdenti sugli organismi. Sono stati studiati nanotubi di argilla in quanto emulsificanti non chimici come alternativa ecocompatibile.



3. **HERDERS:** surfattanti utilizzabili immediatamente e direttamente sull'acqua, non sulla macchia. In questo modo si può indirizzare il petrolio in una certa zona o far unire più macchie. Il surfattante con la sua doppia natura idrofoba e idrofila riesce a recintare lo sversamento e a farlo ispessire, perciò è molto utile per evitare l'espansione dello sversamento e favorisce la rimozione fisica. Tramite le nanotecnologie è stato individuato un herder non chimico cioè l'1 pentanolo in associazione a nanoparticelle di lignina.

4. **AGENTI VISCOELASTICI:** incrementano le proprietà viscoelastiche dell'oil spill così da migliorare l'efficienza di rimozione con scretatrici o altri metodi fisici. Questi agenti sono polimeri organici liposolubili a lunga catena. Dopo l'applicazione, il petrolio diventa gelatinoso in modo da evitare che si disperda sia in orizzontale che lungo la colonna d'acqua, per questo sono agenti utilizzati in aree sensibili come le barriere coralline. L'efficacia è alta solo su petrolio leggero, dal momento che con quello pesante gli agenti non riescono a mescolarsi a causa della viscosità. Se la macchia trattata non viene rimossa, essendo diventata appiccicosa, aderisce a piume, vegetazione e sedimento creando un danno superiore più del petrolio non trattato.



BIOREMEDIATION

Bonifica di siti contaminati attraverso il lavoro svolto da microorganismi capaci di degradare certe sostanze. Si divide in Biostimulation e Bioaugmentation.

- **BIOSTIMULATION:** consiste nel fornire alle comunità indigene nutrienti come Azoto, Fosforo e Potassio per aumentare la loro capacità di degradazione, in particolare di sfruttare il petrolio come fonte di carbonio. I nutrienti, infatti, sono il principale fattore limitante. Ciò che viene aggiunto sono i fertilizzanti oleofilici (Inipol EAP 22) e composti a lento rilascio di nutrienti. Le problematiche relative all'aggiunta di nutrienti sono:
 - 1) Possibilità di eutrofizzazione
 - 2) I nutrienti sono tali per tutti i microorganismi quindi potrebbe nascere competizione tra specie
 - 3) Spesso i nutrienti si diluiscono una volta rilasciati in mare perdendo la loro efficacia.
- **BIOAUGMENTATION:** consiste nell'inoculazione di specie microbiche all'interno di un sito impattato da una contaminazione; nel caso di sversamento vengono aggiunte specie diverse da quelle già presenti, in quanto ognuna di queste degrada un certo range di idrocarburi ed è necessario un consorzio. A volte le specie inoculate entrano in competizione con le indigene, ed è quindi necessario conoscere la composizione della comunità ed anche quella del petrolio. Le principali tecnologie note sono tre: **IMMOBILIZZAZIONE, MODIFICAZIONI DELLA SUPERFICIE e INGEGNERIZZAZIONE.**

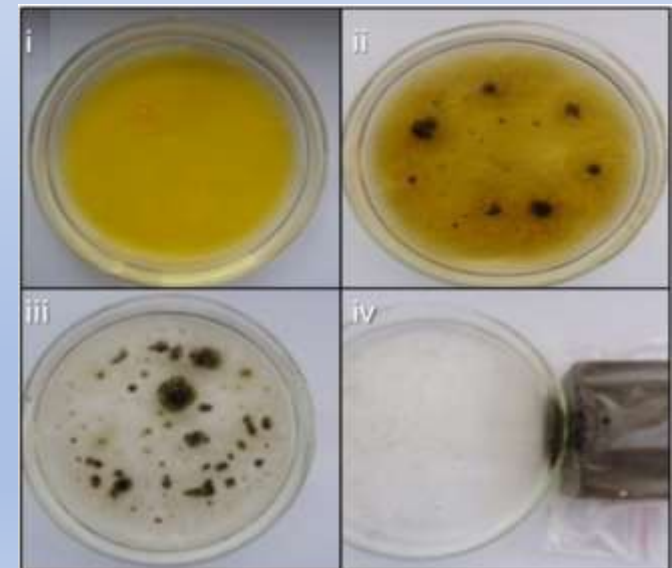
INTERAZIONE DELLE NANOPARTICELLE CON I MICROORGANISMI

1) Il limite maggiore del biorisanamento come metodo di rimozione di un oil spill sta nel non poter utilizzare microorganismi in mare aperto e la durata di mesi o anni di tali processi. Per questo motivo si stanno cercando delle sinergie tra i microbi e le nanoparticelle. Ad esempio i disperdenti aumentano la disponibilità del petrolio ma risultano tossici per i microorganismi inibendo la loro attività. Con l'utilizzo di emulsificanti minerali (HNT) si formano delle gocce adatte all'adesione di biofilm batterico e dei batteri stessi, al contrario nelle emulsioni olio in acqua dovute a disperdenti i batteri non trovano un substrato adatto.

2) I batteri possono essere sfruttati non solo per la loro capacità degradativa ma anche perché possiamo modificarne la superficie per migliorarne le caratteristiche. È stato studiato che è possibile aumentare l'idrofobicità della superficie e renderla inoltre magnetica. Così aumenta il legame microorganismi-petrolio e poi grazie ad un campo magnetico è possibile rimuovere lo sversamento. È un metodo ancora sperimentale però ha prodotto risultati ottimi di rimozione e si pensa possa essere applicato anche a grande scala.

3) Grazie a nanoparticelle di silice caricate con nutrienti limitanti vitali (N,P,K) possiamo fare in modo che il nutrimento venga rilasciato solamente in prossimità della macchia evitando competizione tra specie ed aumentando solo quelle idrocarburoclastiche.

Resta comunque da valutare l'attuabilità di queste sinergie a grande scala e l'effettiva inerzia ed ecocompatibilità delle nanoparticelle.



CONCLUSIONE

Anche con l'aumento della sicurezza dei viaggi navali, della manutenzione degli impianti e della preparazione degli addetti ai lavori gli oil spill accidentali e sistematici continueranno ad avvenire.

Per questo è importante implementare le metodologie di contrasto preventivo agli sversamenti e migliorare l'efficienza della rimozione del petrolio, favorendo in questo modo l'economia, la salute dell'uomo e l'integrità dell'ecosistema.

La ricerca dovrà essere indirizzata verso la scoperta di metodi innovativi che producano impatti sostenibili dagli ecosistemi e la riduzione del tempo necessario per il raggiungimento degli obiettivi di bonifica.