



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI



SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA
Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali
e delle Produzioni Alimentari

Indirizzo

Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo

Ciclo XXVI

I RESIDUI DEL TRATTAMENTO
DI POTABILIZZAZIONE DELLE ACQUE COME
ADSORBENTI DELL'ARSENICO IN SUOLI
CONTAMINATI

Dott.ssa Elena Mele

Direttore della Scuola: Prof.ssa Alba Pusino
Referente di Indirizzo: Prof. Ignazio Floris
Docente Guida: Dott.ssa Paola Castaldi

Anno Accademico 2012 - 2013

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare la Dott.ssa Paola Castaldi per la disponibilità, la pazienza, il sostegno, il tempo dedicatomi per la realizzazione di questo lavoro, per i suoi insegnamenti e per gli stimoli continui al fine di crescere sia dal punto di vista lavorativo che umano.

Grazie al Prof. Salvatore Deiana per la sua guida geniale ed al di sopra delle righe.

Grazie al Prof. Enzo Lombi per avermi ospitato, seguito ed aperto le porte del mondo della ricerca australiana.

Grazie a tutte le persone che lavorano e che hanno lavorato durante il mio triennio del dottorato nella sezione di Scienze Tecnologie Alimentari ed Ambientali, Dipartimento di Agraria.

Grazie a Mario Deroma tecnico di laboratorio del dipartimento per la sua preziosa assistenza e collaborazione.

Un grazie veramente speciale alla Dott.ssa Margherita Silveti per la sua infinita pazienza, per i suoi preziosi suggerimenti in laboratorio e non solo, per essermi stata vicina nei primi non facili mesi in Australia, per avermi sopportato in questi lunghi tre anni, per il suo fondamentale, insostituibile e costante aiuto, grazie.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

1.0 INTRODUZIONE	6
2.0 ORIGINE DELL'ARSENICO NELL'AMBIENTE	9
2.1 Arsenico nell'ambiente.....	9
2.2 Proprietà chimiche fisiche dell'arsenico.....	15
3.0 I RESIDUI DEL TRATTAMENTO DI POTABILIZZAZIONE DELLE ACQUE: WATER TREATMENT RESIDUES (WTRs)	17
4.0 SCOPO TESI.....	20
5.0 MATERIALI E METODI	22
5.1 Descrizione dei Fe- e Al-WTRs usati.....	22
5.2 Isotherme di adsorbimento dell'As(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0 ..	24
5.3 Isotherme di adsorbimento del P(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0	25
5.4 Cinetiche di adsorbimento dell'As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0	25
5.5 Estrazioni sequenziali sui Fe- e Al-WTR scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0.	26
5.6 Adsorbimento competitivo tra As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0,7.0, e 9.0	27
5.7 Spettroscopia FT-IR	28
5.8 Caratterizzazione fisico-chimica del suolo contaminato	28
5.9 Allestimento dei microcosmi.....	29
5.10 Estrazioni sequenziali dell'As e Pb nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al- WTR	30
5.11 Estrazioni sequenziali dell'As nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al-WTR	30
5.12 Estrazioni sequenziali del Pb nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al-WTR	31
5.13 La bioaccessibilità dell'As, Pb e Fe nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al- WTR	33
6.0 RISULTATI E DISCUSSIONE	35
6.1 Proprietà fisico-chimiche dei Fe- e Al-WTR	35
6.2 Isotherme di adsorbimento dell'As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTRs a pH 4.0, 7.0 e 9.0	39

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.3 Cinetiche di adsorbimento di As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTRs a pH 4.0, 7.0, e 9.0	49
6.4 Estrazioni sequenziali sui Fe- e Al-WTR scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0.	52
6.5 Spettri FT-IR del Fe- e Al WTR scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0.	56
6.6. Adsorbimento competitivo dell'As(V) e P(V) sui Fe e Al-WTR a pH 4.0,7.0, e 9.0	60
6.7 Caratteristiche fisico-chimiche del suolo contaminato.....	64
6.8 Influenza degli ammendanti sulle proprietà chimiche del suolo contaminato .	68
6.9 Influenza degli ammendanti sulla mobilità dell'As sul suolo contaminato.....	69
6.10 Influenza degli ammendanti sulla mobilità del Pb sul suolo contaminato	72
6.11 Influenza degli ammendanti sulla bioaccessibilità in vitro dell'As, del Pb e del Fe sul suolo contaminato	75
7.0 CONCLUSIONI	79
Bibliografia.....	81

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

PUBBLICAZIONI

P. Castaldi, M. Silveti, E. Mele, G. Garau, and S. Deiana. 2012. Arsenic Mobilization by Citrate and Malate from a Red Mud-Treated Contaminated Soil. *Journal of Environmental Quality*, 42, 774-781.

P. Castaldi, E. Mele, M. Silveti, G. Garau, S. Deiana. 2013. Water treatment residues as accumulators of oxoanions in soil. sorption of arsenate and phosphate anions from an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. Accepted in press.

G. Garau, M. Silveti, E. Mele, G.F. Capra, P. Deiana, P. Castaldi, S. Deiana. 2013. Evaluation of the metal(loid)-fixing capabilities of iron and aluminium-based products: influence on microbial and biochemical features and plant growth in an amended polluted soil. *Journal of Environmental Management*. Accepted in press.

Altri lavori sono in preparazione

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

1.0 INTRODUZIONE

Il suolo, risorsa vitale in larga misura non rinnovabile, svolge un ruolo importante negli equilibri tra i diversi comparti ambientali, poiché regola gli scambi e la dinamica degli elementi tra acqua – suolo – aria, ne condiziona le trasformazioni e inoltre, agendo da filtro e da sistema tampone, protegge le acque superficiali e profonde e le catene alimentari dall'inquinamento.

L'azione di filtrazione di liquidi e solidi è prevalentemente il risultato di proprietà fisiche meccaniche dei suoli (composizione granulometrica, permeabilità, struttura), l'effetto tampone si realizza in seguito ad adsorbimento dovuto all'azione del complesso di scambio dei suoli ed alla precipitazione fisico-chimica, dipendente in larga misura dalla reazione (pH) e dallo stato ossido-riduttivo del suolo. Biodegradazione e decomposizione biochimica, altri processi responsabili del controllo della dinamica degli inquinanti nel suolo, sono correlate all'attività biologica: un elevato tenore in sostanza organica è generalmente indice di una buona funzionalità biologica. La capacità protettiva e depurativa del suolo non è però infinita, pertanto quando si supera il limite, differente da suolo a suolo, gli inquinanti organici e inorganici possono essere mobilizzati nell'ambiente e così contaminare i corsi d'acqua e le falde o le catene alimentari attraverso la loro assimilazione da parte delle piante e della microfauna. L'inquinamento del suolo può essere causato da sostanze organiche le quali possono essere degradate dai microrganismi del suolo e da sostanze inorganiche quali i metalli pesanti e metalloidi (es: l'arsenico) che richiedono complessi trattamenti per poter essere allontanati dal suolo. I metalli pesanti nel suolo possono essere presenti come: ioni metallici liberi, solubili, complessati, scambiabili, legati alla sostanza organica; precipitati di diversa solubilità ossidi, carbonati ed idrossidi, o possono partecipare alla formazione della struttura dei silicati. La tossicità dei metalli nel suolo dipende dalla loro mobilità e biodisponibilità, vale a dire dalla capacità di essere trasferiti dal suolo agli organismi viventi funzione, dalla concentrazione totale dell'elemento, da fattori chimico-fisici quali pH, Eh, sostanza organica, contenuto di argilla e fattori biologici

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

quali bioassorbimento, bioaccumulo, solubilizzazione. I metalli pesanti, con l'eccezione del Fe e dell'Al appartengono ai cosiddetti "elementi in traccia" presenti nei più comuni suoli e nella rocce della crosta terrestre. Le concentrazioni di tali elementi, naturalmente presenti nei suoli e nelle rocce come elementi accidentali, sono di parte per milione (ppm) o per miliardo (ppb). Vengono considerati metalli pesanti Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, Tl, V, Zn ed alcuni metalloidi quali As, Bi, Sb e Se. La pericolosità degli elementi in traccia nel suolo è legata alla mobilità ovvero alla capacità di migrare in strati di suolo profondi fino al raggiungimento della falde acquifere ed alla biodisponibilità ovvero all'attitudine ad essere assorbiti dalla vegetazione con ingresso diretto nella catena alimentare e quindi animali ed uomo. A seconda delle sorgenti è possibile distinguere pesanti gli elementi in traccia in litogenici, pedogenici ed antropogenici. Si definiscono litogenici i costituenti della roccia, pedogenici quelli che si originano dalla disgregazione delle rocce e che portano alla formazione dei suoli. Mentre i metall(oid)i antropogenici sono quelli derivanti dalle attività antropiche quali attività industriali, estrattive e di lavorazione dei minerali, produzione di energia con combustibili fossili, quali carbone e petrolio, spandimento dei fanghi di depurazione, distribuzione di erbicidi, insetticidi e fertilizzanti nonché traffico veicolare.

In Sardegna la contaminazione del suolo è principalmente legata alle attività industriali e minerarie ancora operanti ma con alta probabilità di dismissione o già dimesse in questi ultimi decenni, dislocate in particolar modo nel Sud. Oggi le coltivazioni dei filoni metalliferi (Pb, Zn, Cu, Ag), che nel secolo passato hanno caratterizzato l'economia isolana, sono del tutto cessate a causa della competitività dei distretti economici di altre parti del mondo, grazie alla "globalizzazione", lasciando però nel nostro territorio una situazione di degrado del paesaggio (es. grandi scavi con pericolo frane ed un aumento dell'erosione) ed una contaminazione ambientale riguardante i comparti suolo, acqua (es. materiali di risulta con concentrazioni di metalli pesanti significative) che meriterebbero una seria ed incisiva azione di bonifica e recupero.

L'attività mineraria è tra le attività industriali che maggiormente possono generare un rilevante impatto ambientale quali: la modificazione più o meno permanente del

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

paesaggio, la sottrazione ad altre attività (es. agricoltura) di aree più o meno estese, la creazione di morfologie instabili soggette a frane e crolli, la possibile interferenza con la falda freatica e la dispersione di elementi tossici sottoforma di polveri e gas. In particolare, L'attività mineraria pregressa ha determinato la contaminazione da Pb ed As dei comparti suolo acqua della zona sud-orientale della Sardegna in prossimità del salto di Quirra, più precisamente nell'area mineraria dismessa di Baccu Locci, sita nel comune di Villaputzu e San Vito, dove nel passato, data la presenza dell'arsenopirite si estraeva l'arsenico per l'industria chimica.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

2.0 ORIGINE DELL'ARSENICO NELL'AMBIENTE

2.1 Arsenico nell'ambiente

La presenza dell'arsenico nell'ambiente è conseguenza di fenomeni naturali e di processi di contaminazione ambientale dovuti all'attività dell'uomo. In questo paragrafo si riportano brevemente alcune informazioni sull'origine dell'arsenico, utili per comprendere il differente contributo dato da tali cause.

Fattori naturali

Tra i fattori naturali ricordiamo l'attività vulcanica ed i processi di alterazione superficiale (weathering) e l'attività biologica. L'arsenico è un elemento chimico presente in natura, è il 20° elemento in ordine di abbondanza nella crosta terrestre, con una quantità di circa $1.5-3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ed è rilevabile in molte acque ed in quasi tutti i tessuti animali e vegetali. Il contenuto di As nelle rocce sedimentarie è molto più elevato che nelle rocce ignee in queste ultime la concentrazione di As varia da <1 a $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mentre nelle rocce sedimentarie di origine argillosa (argilliti, argilloscisti, ecc.) il livello di As varia da <1 a $900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, più elevato di quello di calcari e arenarie ($<1-20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Le rocce fosfatiche hanno un contenuto di As che varia da <1 a $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Esso è il costituente fondamentale di circa 250 minerali, il più abbondante minerale puro dell'Arsenico è l'arsenopirite (FeAsS), seguito da altri due minerali arsenosolfati il realgar (As_2S_2) e l'orpimento (As_2S_3). I principali minerali dell'Arsenico sono riportati nella tabella seguente (Tabella 2.1.)

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Tabella 2.1. Principali minerali dell'arsenico presenti in natura [1].

Minerali	Composizione	Presente in
<i>Arsenico nativo</i>	As	Vene idrotermali
<i>Niccolite</i>	NiAs	Vene e depositi di noriti
<i>Realgar</i>	AsS	Depositi, spesso associato con orpimento e argilla e marmo. Depositi di sorgenti termali
<i>Orpimento</i>	As ₂ S ₃	Vene idrotermali, sorgenti termali, prodotto di sublimazione vulcanica
<i>Cobaltite</i>	CoAsS	Rocce metamorfiche
<i>Arsenopirite</i>	FeAsS	Vene minerali
<i>Tennantite</i>	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Vene idrotermali
<i>Elargite</i>	Cu ₃ AsS ₄	Vene idrotermali
<i>Arsenolite</i>	As ₂ O ₃	Minerale secondario formato dall'ossidazione dell'arsenopirite, arsenico nativo ed altri minerali dell'arsenico
<i>Claudetite</i>	As ₂ O ₃	Minerale secondario formato dall'ossidazione di realgar, arsenopirite ed altri minerali dell'arsenico
<i>Scorodite</i>	FeAsO ₄ .2H ₂ O	Minerale secondario
<i>Annabergite</i>	(Ni, Co) ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	Minerale secondario
<i>Hoernesite</i>	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	Minerale secondario
<i>Conichalcite</i>	CaCu(AsO ₄)(OH)	Minerale secondario
<i>Pharmacosiderite</i>	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	Prodotto dell'ossidazione dell'arsenopirite ed altri minerali dell'As

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Fattori antropici

Attività industriali: Il triossido di arsenico (As_2O_3) è la forma più comune con cui numerose industrie liberano arsenico nell'ambiente. In particolare rilasciano notevoli quantità di arsenico le industrie di ceramiche, le industrie produttrici di componenti elettronici (semiconduttori, circuiti integrati), le industrie di cosmetici, le industrie tessili, i colorifici e le vetrerie. L'arsenico unito al piombo viene utilizzato per la preparazione di pallini da caccia; allo stato di estrema purezza trova applicazione in elettronica per le sue proprietà semiconduttrici inoltre viene utilizzato anche come componente di leghe metalliche nelle quali, introdotto in piccole quantità, ha la proprietà di conferire durezza e resistenza termica (produzione di acciaio, ottone e piombo).

Attività minerarie: L'arsenico è un componente naturale dei minerali che contengono Pb, Zn, Cu e Au e, conseguentemente, durante i processi minerari di estrazione e fusione ed il successivo abbandono senza una messa in sicurezza delle aree ha esposto i materiali di scarto, all'azione erosiva degli agenti atmosferici con conseguente rilascio di particelle fini metallo contaminate che potenzialmente possono contaminare i suoli vicini e/o essere trasportate dalle acque superficiali, ampliando notevolmente a contaminazione rispetto all'area interessata dalle attività estrattive originali.

Processi di combustione del carbone: Le concentrazioni di arsenico presenti nel carbone sono piuttosto variabili ($2\text{-}82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in funzione dell'origine geologica. Inoltre il contenuto di arsenico presente nelle ceneri è inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle di cenere. Le particelle di cenere più piccole sono dunque quelle più pericolose, anche perché possono essere trasportate ad una certa distanza dal luogo di produzione e successivamente ricadere (fall-out) contaminando il suolo e le acque superficiali.

Attività agricole: Negli anni passati perlomeno fino agli anni 50–60, sono stati adoperati nella coltivazione in pieno campo ma soprattutto in serra, numerosi pesticidi (insetticidi e anticrittogamici) a base di arsenico: arseniato di piombo (PbAsO_4), arseniato di calcio (CaAsO_4), arseniato di magnesio (MgAsO_4), arseniato (ZnAsO_4) e arsenito (ZnAsO_3)

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

di zinco che hanno determinato così un accumulo di Arsenico nel suolo piuttosto consistente. Un'altra causa di contaminazione è la presenza dell'arsenico come impurezza nei fertilizzanti commerciali, in particolare, nei concimi fosfatici dove si va da una concentrazione di $8.1-17.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nel fosfato monoammonico, ad una concentrazione di $6.8-12.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nel fosfato biammonico.

Scarti di conceria: storicamente l'arsenito di Na è sempre stato utilizzato nel trattamento delle pelli animali. Selvicoltura: l'As ha eccellenti proprietà nella conservazione del legno ed è spesso utilizzato nell'industria del legname oltre al Cu e Cr.

Arsenico nell'atmosfera

L'arsenico arriva nell'atmosfera attraverso l'erosione del suolo esercitata dal vento, le emissioni vulcaniche, la volatilizzazione dell'elemento dal suolo, gli aerosol di acqua di mare, l'inquinamento antropico, e ritorna sul terreno attraverso deposizioni umide e secche. L'arsenico atmosferico consiste principalmente di As_2O_3 in polvere.

Arsenico nel suolo

La contaminazione del suolo da arsenico dipende sia da fattori naturali che da fattori antropici. Indipendentemente dalla loro origine nel suolo subiscono la stessa dinamica. Le forme inorganiche sono le più abbondanti, presenti soprattutto in minerali ferrosi e solfuri di origine vulcanica come l'arsenopirite (FeAs), realgar (AsS) e orpimento (As_2S_3). I più comuni composti inorganici sono l'ossido di arsenico trivalente (As_4O_6 , arsenico bianco) e l'ossido di arsenico pentavalente (As_2O_5). Dall'ossido di arsenico trivalente si ottengono gli arseniti corrispondenti, come l'arsenito di piombo, l'arsenito di rame e l'idruro arsenioso o arsina (AsH_3).

Gli ioni arseniato sono adsorbiti con maggiore affinità sugli ossidi di manganese e ferro piuttosto che su quelli di alluminio, mentre gli ioni arsenito sono fortemente fissati sulle superfici di ossidi di ferro ma molto debolmente su ossidi di alluminio ed è proprio il fenomeno dell'adsorbimento che regola la biodisponibilità del metalloide nel sistema

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

suolo-acqua-pianta e quindi l'eventuale tossicità. Arseniato di Fe e di Al (AlAsO_4 , FeAsO_4) sono dominanti nei suoli acidi e sono meno solubili dell'arseniato di Ca (Ca_3AsO_4), la principale forma dell'As in suoli alcalini e calcarei.

La mobilità dell'As(V) aumenta all'aumentare del pH in un intervallo di pH comunemente riscontrato nei suoli (3–8), mentre l'As(III) tende ad assumere un comportamento opposto. La figura 2.1. mostra come nel range di pH più comune dei suoli (5–8) l'As(V) è presente maggiormente come specie H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} .

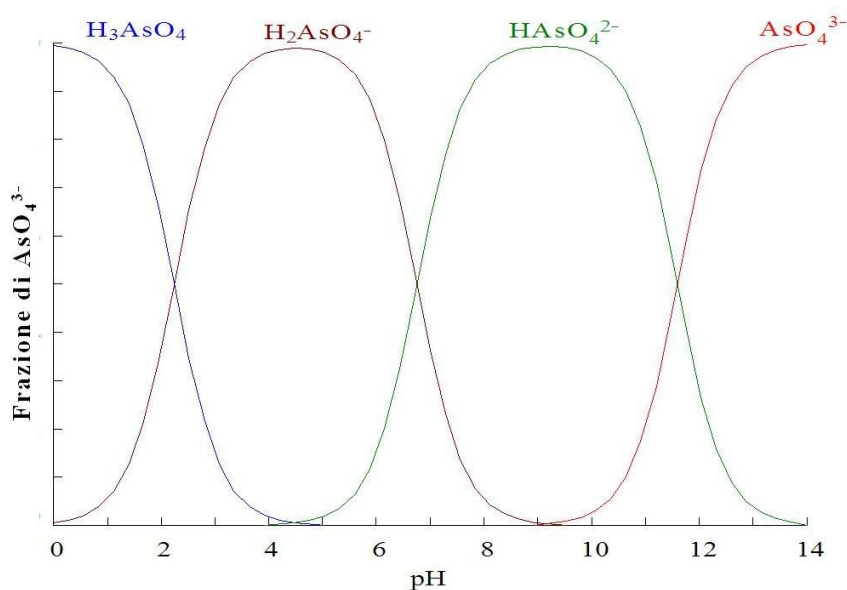


Figura 2.1. Diagramma di speciazione delle specie di arseniato.

La mobilità dell'As nel suolo dipende dal pH, dal potenziale redox, dai processi di riduzione/ossidazione (biotica e abiotica) di minerali primari (come ad esempio la arsenopirite FeAsS), da fenomeni di adsorbimento/desorbimento, dissoluzione/precipitazione, riduzione e solubilizzazione di ossidi di Fe e Mn, ai quali risulta prevalentemente associato. Anche la sostanza organica del suolo svolge un importante ruolo sulla mobilità dell'As nella soluzione del suolo; in particolare in

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

ambienti acidi, l'adsorbimento del metalloide può essere regolato dagli acidi umici della sostanza organica con massimi adsorbimenti intorno a pH 5.5. Viceversa in ambienti alcalini è favorito il rilascio o la solubilizzazione dell'arsenico.

Nella rizosfera oltre ai fattori appena elencati rivestono una notevole importanza nella mobilità dell'As, il rilascio da parte degli apparati radicali delle piante di agenti chelanti e riducenti come gli acidi citrico, malico ed ossalico, fotosiderofori e siderofori. Per l'As(V) il massimo adsorbimento sugli acidi umici si ha intorno a pH 5.5, mentre per l'As(III) si ha ad un pH più elevato. in ambienti relativamente acidi.

Nel suolo sono presenti anche i composti organici dell'arsenico che possono essere trasformati per biometilazione, ovvero reazione con CH_3 , attraverso l'attività di batteri (*Escherichia coli*, *Flavobacterium sp.*, *Methanobacterium sp.*) e funghi (*Aspergillus glaucus*, *Candida humicola*). In condizioni ossidanti si ha la formazione di acido monometilarsinico (MMA), acido dimetiliarsinico (DMA) e ossido di trimetilarsina (TMAO). In generale, i composti inorganici sono più tossici dei composti organici e lo stato trivalente è più tossico dello stato pentavalente.

Arsenico nelle acque

La concentrazione di arsenico nelle acque del mare oscilla fra 0.001 a 0.008 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Tra i composti organici dell'arsenico comuni nell'ambiente marino, si ritrovano sali di tetrametilarsonio, arsenocolina, arsenobetaina e ossidi di dimetilribosilarsina. Tuttavia, solo una frazione minima dell'arsenico totale negli oceani rimane in soluzione, poiché la maggior parte risulta adsorbito ai corpuscoli in sospensione. La concentrazione di arsenico nelle acque dolci varia in funzione della fonte e dall'ambiente geochimico. In condizioni naturali la più alta concentrazione di As è presente nelle acque sotterranee, a causa della forte interazione acqua-roccia, della maggiore probabilità che negli acquiferi si creino le condizioni fisiche e geochimiche favorevoli per la mobilizzazione e l'accumulo dell'elemento. Alte concentrazioni di arsenico si ritrovano in acque sotterranee in condizioni sia riducenti che ossidanti ed in aree ad elevata attività geotermale, mineraria e industriale. La concentrazione di arsenico nelle acque interne

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

varia da $1-10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ fino a raggiungere livelli di $100-5000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In particolare la concentrazione nelle acque di fiume è generalmente compresa nel campo $0.1-0.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ più bassa rispetto alle acque marine può talvolta arrivare a $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, il contenuto è sempre fortemente influenzato dalla litologia del substrato roccioso. La concentrazione di As massima consentita nelle acque potabili è pari a $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (tale limite è stato stabilito dal WHO nel 2001 in quanto fino a tale data il limite era di $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). L'As è presente nelle acque naturali soprattutto in forma inorganica, come ossianione trivalente (arsenito) o pentavalente (arseniato). Le forme organiche possono essere prodotte dall'attività biologica, specialmente nelle acque superficiali, ma di rado sono quantitativamente importanti. Tuttavia, possono ritrovarsi dove l'acqua è significativamente inquinata dall'attività industriale.

In condizioni ossidanti e a valori di $\text{pH} < 6.9$ è dominante $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$, ad alti valori di pH diventa dominante HAsO_4^{2-} mentre H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} possono essere presenti rispettivamente in condizioni estremamente acide ed alcaline. In condizioni riducenti, e a $\text{pH} < 9.2$ predomina la specie trivalente, l'arsenito [2].

2.2 Proprietà chimiche fisiche dell'arsenico

L'arsenico è un metalloide, appartiene al V gruppo della tavola periodica degli elementi, ha dunque caratteristiche chimico-fisiche comprese tra quelle dei metalli e dei non metalli. Ha peso atomico 75, raggio ionico 1.39 \AA , numero atomico 33 e la densità di 5.72 g/cm^3 ; sublima a 613°C e presenta un punto di fusione di 814°C . La sua forma cristallina è di colore grigio metallico lucente.

L'arsenico può presentare stati di ossidazione +5, +3, 0 e -3, ma in condizioni naturali sono importanti soprattutto gli stati +3 +5. L'As(V) è la forma prevalente nei terreni in condizioni ossidanti, e domina la fase solida del suolo mentre l'As(III), è prevalente in condizioni riducenti, come suoli saturi d'acqua (risaie) o suoli con rilevante sostanza organica. L'As(III), è più tossico e mobile rispetto all'As(V). In generale, le forme di

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

inorganiche dell'As rispetto alle forme organiche sono più mobili e tossiche per le piante, gli animali e gli esseri umani. La forma chimica e lo stato di ossidazione sono molto importanti nel determinare la tossicità che per Whitacre e Pearse (1972) decresce nell'ordine arsina > As(III) > ossidi di As > As(V) > As organico, mentre per Vega et al. (2001) segue l'ordine As(III) > MMAO > DMA(III) > DMA(V) > MMA(V) > As(V).

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

3.0 I RESIDUI DEL TRATTAMENTO DI POTABILIZZAZIONE DELLE ACQUE: WATER TREATMENT RESIDUES (WTRs)

Nel tradizionale processo di trattamento di coagulazione-filtrazione delle acque potabili, i solidi sospesi e la materia organica naturale vengono rimossi dall'acqua attraverso l'aggiunta di coagulanti come l'alluminio sotto forma di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ed i sali di ferro [in particolare $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$], con conseguente produzione di prodotti di scarto. Quando l'alluminio viene aggiunto all'acqua reagisce con il bicarbonato per formare idrossido(ossido) di Al amorfo:



Reazioni simili si verificano con sali di Fe utilizzati durante il trattamento dell'acqua. I prodotti di scarto del trattamento di potabilizzazione delle acque (conosciuti con l'acronimo inglese drinking-Water Treatment Residuals, WTRs) sono miscele fisiche di idrossidi di Fe o Al, o CaCO_3 contenenti anche sedimenti, carbone attivo, polimeri e sostanza organica. A seconda del coagulante (sali di Fe o Al) utilizzato, i WTRs sono indicati come Fe-o Al-WTR. Gli idrossidi di Al e Fe dei WTRs sono di solito amorfi [3, 4]. La maggior parte del C presente nei WTRs è associato alla sostanza organica naturalmente presente nell'acqua in ingresso all'impianto, dal momento che i polimeri organici usati come coagulanti vengono aggiunti a concentrazioni molto basse (0.15–0.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Le caratteristiche dell'acqua grezza sono molto importanti perché determinano quelle che sono le caratteristiche chimico-fisiche e strutturali dei WTRs, tali proprietà conferiscono ai fanghi una composizione complessa e variabile (Tabella 3.2.) con differenze tali che si ripercuotono nelle capacità di questi residui ad agire come sorbenti nei confronti di diversi costituenti inorganici ed organici.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Tabella 3.2. Caratterizzazione WTRs.

WTR	pH	EC (mS/cm)	C	N	P	Al	Fe	As (mg/kg)	Ca	Mn	Pb	Zn	Ref
Al	5.3- 7.8	0.22-1.1	17- 149	1.3- 18.4	-	-	-	-	-	-	-	-	[5]
Al	5.6	-	-	4.5	3.2	87.1	4.6	0.015	-	-	-	-	[4]
Al	5.65	0.45	-	5.5	2.4	107	4.9	0.005	0.87	0.09	0.003	-	[6]
Al	6.1	-	-	6.5	3.5	110	12.2	-	-	-	-	-	[4]
Al	5.1	0.363	330	4.5	-	113	12.3	-	-	-	-	-	[7]
Al	6.7	-	-	-	0.311	145.5	2.43	-	-	-	0.006	0.005	[8]
Al	7.2	-	-	-	1.61	127.4	14.9	-	-	-	0.016	0.051	[8]
Al	-	-	-	-	1	97.8	6.9	0	10.6	0.04	-	-	[9]
Al	-	-	-	-	0.6	126.2	8.3	0	1.3	1	-	-	[9]
Fe	6	-	-	7.8	2.7	1.34	170	0.009	-	-	-	-	[10]
Fe	5.5	-	-	7.9	2.75	9.8	251	0.013	-	-	-	-	[4]
Fe	5.4	0.16	400	10	-	1.34	268	-	-	-	-	-	[7]
Fe	-	-	-	-	10	6.7	277.3	0	4.7	0.9	-	-	[9]
Fe	-	-	-	-	1.4	33.2	271.3	0.1	32.2	6.8	-	-	[9]

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

I WTRs presentano elevata superficie specifica e porosità, sono caratterizzati dalla presenza di idrossidi di Fe ed Al amorfi caratteristiche queste che ne determinano le capacità adsorbenti [3, 11]. Data l'elevata affinità degli ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al, naturalmente presenti nei suoli, nei confronti delle forme anioniche dell'As (arseniato e arsenito), questi materiali potrebbero rivelarsi efficaci anche nei processi di immobilizzazione dell'arseniato e arsenito dalla fase liquida di suoli contaminati. Precedenti studi hanno evidenziato che i WTRs sono in grado di ridurre notevolmente il contenuto di fosforo (P) solubile in un suolo [4, 12] pertanto questi materiali potrebbero essere utilizzati come sorbenti dell'As nel suolo, considerato che l'As ha caratteristiche chimiche molto simili al P. Studi condotti sulle interazioni WTR-P evidenziano che il principale meccanismo responsabile dell'assorbimento è la diffusione intraparticellare nella struttura porosa del WTR [12]

Ad oggi, però rimangono poco chiari i meccanismi di interazione tra i WTRs con l'arseniato e arsenito, nonché la stabilità di un eventuale adsorbimento nel tempo.

I WTRs sono considerati rifiuti, ma data la loro composizione e reattività, potrebbero essere utilizzati come potenziali ammendanti per il risanamento ambientale di suoli contaminati ed una loro applicazione rappresenterebbe una valida alternativa, dal punto di vista economico ed ambientale, al loro smaltimento.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

4.0 SCOPO TESI

La contaminazione da arsenico rappresenta uno dei problemi ambientali di maggior rilievo, in particolare per quanto concerne la qualità delle acque e dei suoli. La necessità di impedire la diffusione della contaminazione e di recuperare il suolo e le acque inquinate, ha indotto diversi ricercatori ad occuparsi di tale problematica, sia attraverso indagini sul contenuto e distribuzione spaziale dell'arsenico, che sulla speciazione ed interazione del contaminante con l'ambiente.

La tossicità dell'arsenico nel suolo è correlata non tanto alla sua concentrazione totale, quanto alla sua frazione mobile potenzialmente biodisponibile. Al fine di quantificare la mobilità e biodisponibilità di questo elemento è necessario identificare le sue interazioni con i diversi componenti del suolo che possono "sequestrare" l'arsenico; questi costituenti possono infatti impedirne la diffusione, ritardarne il trasporto e, in relazione all'intensità dell'interazione fra l'arsenico e le componenti edafiche attive nell'adsorbimento, tenere il livello della concentrazione mobile dei contaminanti al di sotto del limite di tossicità.

Relativamente alla valutazione del rischio legato all'uomo, in questi ultimi anni numerosi studi hanno dimostrato che l'ingestione accidentale di suoli contaminati da arsenico costituisce una importante problematica ambientale, maggiore rispetto a quella derivante dall'assorbimento del contaminante attraverso la pelle o dalla sua inalazione. Una volta ingerito il suolo contaminato, il rischio per la salute umana è associato alla frazione del metalloide disponibile (bioaccessibile) per l'assorbimento nella circolazione sistemica. La bioaccessibilità di un contaminante è pertanto definita come la sua frazione solubile nel tratto gastrointestinale e disponibile per il trasporto attraverso il lume intestinale.

L'obiettivo della ricerca svolta è quello di dare un contributo allo sviluppo delle conoscenze relative al recupero di suoli Arsenico contaminati attraverso l'utilizzo di metodologie di trattamento "*in situ*" a basso costo, non invasive, che non alterino le caratteristiche biologiche e fisico/chimiche dei suoli da bonificare. Tali metodologie si

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

basano sull'impiego di materiali adsorbenti reperibili a basso costo, non pericolosi per l'ambiente, in grado di ridurre la mobilità, biodisponibilità e bioaccessibilità del contaminante attraverso reazioni di adsorbimento e/o di precipitazione.

Nello specifico l'obiettivo di questa tesi riguarda lo studio dei meccanismi d'interazione fra l'arsenico ed i fanghi derivanti dal trattamento di potabilizzazione delle acque, conosciuti con l'acronimo inglese WTRs (Water Treatment Residuals). Saranno selezionati due differenti tipi di WTRs, uno a base di Fe (Fe-WTR) e l'altro a base di Al (Al-WTR), provenienti dall'impianto pubblico di trattamento di potabilizzazione delle acque Abbanoa S.p.A. (Italy). La capacità del Fe- e dell'Al-WTR ad adsorbire l'arseniato [As(V)] da soluzioni acquose sarà quantificata attraverso isoterme di adsorbimento condotte a diversi valori di pH. Attraverso una procedura di estrazione sequenziale ed indagini spettroscopiche (FT-IR) saranno investigati i meccanismi di interazione che regolano l'accumulo dell'arseniato da parte dei WTRs. Contemporaneamente sarà valutata l'affinità del Fe- e dell'Al-WTR nei confronti del fosfato, anione agronomicamente importante con caratteristiche fisico-chimiche simili a quelle dell'arseniato, e potenzialmente in grado di competere con quest'ultimo per gli stessi siti di adsorbimento.

Successivamente sarà valutata la reale mobilità e bioaccessibilità dell'arsenico in un suolo contaminato da tale metalloide proveniente dalla zona mineraria di Baccu Locci, Villaputzu (provincia di Cagliari), in seguito al trattamento con i WTRs precedentemente menzionati. Per valutare la frazione di arsenico mobile, potenzialmente biodisponibile, sarà condotta una procedura di estrazione sequenziale. La bioaccessibilità dell'As sarà valutata attraverso metodi *in vitro* che simulano in laboratorio le condizioni del tratto gastrointestinale.

Le informazioni ottenute da questo studio potrebbero rappresentare una base scientifica importante per lo sviluppo di una tecnologia volta al recupero "*in situ*" di suoli contaminati da arsenico, attraverso l'utilizzo dei fanghi derivanti dal processo di potabilizzazione delle acque, come ammendanti.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

5.0 MATERIALI E METODI

5.1 Descrizione dei Fe- e Al-WTRs usati

In questo lavoro sono stati utilizzati due differenti tipi di WTRs, uno a base di Fe e l'altro a base di Al, provenienti dall'impianto pubblico di trattamento di potabilizzazione delle acque Abbanoa S.p.A. (Italia).

Il WTR a base di Al (Al-WTR) è stato prelevato nell'impianto situato in località Truncu Reale (Sassari), dove le acque grezze sono state trattate con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, mentre il WTR a base di Fe (Fe-WTR) è stato prelevato nell'impianto di Bidighinzu in Sassari, dove è stato usato come coagulante il $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Tutti i WTR campionati sono stati lasciati ad essiccare all'aria e successivamente sono stati accuratamente pestati ed omogeneizzati con un mortaio. Prima delle analisi i WTRs sono stati essiccati a 105°C per 24 h, successivamente sono stati essiccati fino al raggiungimento di un peso costante, quindi finemente macinati e setacciati a <0.02 mm. Il pH e la conducibilità elettrica (EC) sono stati determinati con un rapporto 1:2.5 WTR/acqua distillata. La superficie specifica dei WTRs è stata determinata attraverso il metodo di adsorbimento BET/ N_2 (Sorptomatic Carlo Erba Milano, Italia) [13]. La sostanza organica totale è stata determinata usando il metodo di Walkley and Black [14]. Per quantificare gli acidi umici (HA) e gli acidi fulvici (FA) (% s.s.) 2 g di WTR sono stati trattati con 100 mL di una soluzione di $\text{NaOH}/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.1N per 48 h a 65°C [15]. Dopo centrifugazione il surnatante è stato filtrato con filtri $0.45 \mu\text{m}$ Millipore e stoccato sotto N_2 a 4°C [15]. Gli HA e FA sono stati frazionati attraverso acidificazione dei 25 mL dell'estratto con H_2SO_4 (pH <2) al 50%, successivamente gli HA sono stati separati in seguito a centrifugazione (recupero degli HA precipitati) dagli FA (solubili a pH acidi). Gli FA sono stati quindi purificati attraverso il passaggio in una colonna di polyvinylpyrrolidone (PVP) e risolubilizzati con NaOH 0.1 N. La concentrazione degli HA (% s.s.) e FA (% s.s.) è stata ottenuta dalla mineralizzazione di 10 mL dell'estratto

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

con 5 mL di $K_2Cr_2O_7$ 2N e 20 mL di H_2SO_4 al 96% per 10 min a $160^\circ C$ e successiva lettura allo spettrofotometro [15].

Il contenuto di carbonio organico disciolto (DOC) nel Fe- e nell'Al-WTR è stato determinato in accordo con il metodo proposto da Brandstetter et al [16]. L'N ed il P totali sono stati determinati rispettivamente con il metodo Kjeldhal e dell'acido ascorbico [17, 18]. Il P disponibile è stato determinato usando il metodo Olsen [19].

Il Punto di Carica Zero (pH_{PZC}) dei WTRs è stato determinato attraverso tre curve di titolazione ottenute nel range di pH compreso tra 3–10 in presenza di differenti concentrazioni di elettrolita [20].

La composizione dei due WTRs è stata analizzata usando un analizzatore a Raggi X con energia dispersiva, PANalytical Empyrean. L'analisi a diffrazione ai raggi X (XRD) dei WTRs è stata effettuata con un diffrattometro Rigaku D/MAX ($Cu K\alpha$) dotato di un monocromatore in grafite. I dati sono stati raccolti nell'intervallo 2θ da 10° a 70° . Non è stata individuata alcuna fase cristallina, a dimostrazione della natura amorfa di entrambi i materiali.

La concentrazione totale di alcuni metalli (Pb, Cu, Cd, Zn e Mn) è stata determinata in seguito a digestione dei campioni di WTRs con una miscela costituita da acido nitrico ed acido cloridrico (rapporto HNO_3/HCl , 1:3) in forno a microonde Milestone MLS 1200, usando uno spettrometro ad adsorbimento atomico a fiamma (FAAS) Perkin Elmer Analyst 600 equipaggiato con un fornetto di grafite HGA [4]. Il Fe, Al, ed altri metalli estraibili in ossalato sono stati determinate usando il FAAS e seguendo la metodologia proposta da McKeague et al. [21, 22].

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, nelle tabelle sono riportati i valori medi.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

5.2 Isotherme di adsorbimento dell'As(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0

Tutti i reagenti chimici utilizzati sono di grado analitico e non è stato necessario un ulteriore trattamento di purificazione.

I campioni di Fe- ed Al-WTR sono stati artificialmente contaminati con soluzioni contenenti concentrazioni crescenti di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al fine di quantificare le massime quantità di As(V) adsorbibili dai due materiali. Sono state preparate tre prove sperimentali in batch per i Fe ed Al-WTR a tre diversi valori di pH (4.0, 7.0 e 9.0) e a temperatura costante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Le isoterme di adsorbimento sono state realizzate mettendo in contatto 1 g di WTR con quantità crescenti di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M. In particolare sono stati preparati 10 punti, corrispondenti a concentrazioni di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comprese tra 0.025 a 3.0 $\text{mmol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$. NaCl 0.2 M è l'elettrolita usato per mantenere costante la forza ionica. I valori di pH (4.0, 7.0, e 9.0) del Fe e dell'Al-WTR non drogati e quelli delle miscele WTR/soluzione contaminante sono stati aggiustati con soluzioni di NaOH o HCl 0.01, 0.1 o 1.0 M. I campioni (rapporto 1:25 p/v di WTR/soluzione contaminante) sono stati messi ad agitare per 24 h a temperatura costante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Al termine del periodo di contatto i campioni sono stati centrifugati a 8000 rpm per 10 min per separare la fase liquida da quella solida e filtrati con filtri per siringa Whatmann (porosità $< 2 \mu\text{m}$). Dopo il filtraggio è stata prelevata un'aliquota del surnatante, su cui è stata determinata la concentrazione di As(V) con un cromatografo ionico Dionex ICS5000 (software Chromeleon, colonna analitica IonPac AS9-HC equipaggiata con una precolonna IonPac AG9-HC, 4 mm). L'eluente utilizzato è il carbonato di sodio 11 mM con un flusso di $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Il loop di campionamento era pari a $10 \mu\text{L}$.

Le quantità di arseniato adsorbite dopo il contatto con entrambi i WTRs sono state calcolate per differenza tra le concentrazioni inizialmente aggiunte al materiale adsorbente e le concentrazioni rilevate nel surnatante.

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e nelle figure sono riportati i valori medi e le deviazioni standard.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

5.3 Isotherme di adsorbimento del P(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0

I campioni di Fe ed Al-WTR sono stati artificialmente contaminati con soluzioni contenenti concentrazioni crescenti di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ per ottenere isoterme di adsorbimento a pH 4.0, 7.0 e 9.0. Le isoterme di adsorbimento sono state ottenute come sopra descritto per le isoterme dell'As(V) (stessa concentrazione del contaminante, stessi punti, stessi tempi di contatto e stessa determinazione analitica).

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e nelle figure sono riportati i valori medi e le deviazioni standard.

5.4 Cinetiche di adsorbimento dell'As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0

Per le cinetiche di adsorbimento sono stati utilizzati contenitori in polietilene contenenti 1.0 g di ciascun WTR a cui sono stati aggiunti 25 mL di una soluzione contenente 3.0 mmol di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (la concentrazione relativa all'ultimo punto dell'isoterma).

A diversi tempi di contatto WTR/soluzione contaminante (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 360, 900 e 1440 min) i campioni sono stati centrifugati a 8000 rpm per 10 min al fine di separare la fase liquida da quella solida ed il surnatante è stato filtrato con filtri aventi porosità $<2 \mu\text{m}$. Un'aliquota del surnatante è stata prelevata per quantificare la concentrazione dell'As(V) o P(V) mediante cromatografia ionica come descritto precedentemente.

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e nelle figure sono riportati i valori medi e le deviazioni standard.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

5.5 Estrazioni sequenziali sui Fe- e Al-WTR scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0.

Le forme chimiche dell'As(V) e P(V) legate ai WTRs sono state determinate attraverso la procedura di estrazione sequenziale proposta da Wenzel et al.[23] con piccole variazioni. In particolare è stato aggiunto lo “Step 0” alla metodica originale al fine di quantificare la frazione di As(V) solubile in acqua, e sono stati eliminati gli “Steps 3 e 4” considerata la natura amorfa dei materiali usati.

Prima delle estrazioni sequenziali i campioni di Fe- e Al-WTR (1 g), saturati con arseniato o fosfato a pH 4.0, 7.0 e 9.0 (l'aggiunta del contaminante corrisponde all'ultimo punto delle isoterme di adsorbimento), sono stati lavati con 25 mL di acqua distillata, al fine di rimuovere i sali depositati in eccesso nei sorbenti, ed agitati per 2 min. I lavaggi sono stati ripetuti tre volte. Successivamente i campioni solidi sono stati messi in tubi da centrifuga e trattati con 25 mL di acqua distillata (pH 6.5) ed agitati per 2 ore a 20°C per estrarre l'As(V) o il P(V) solubile (Step 0). I campioni sono stati successivamente trattati con 25 mL di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.05 M ed agitati per 4 ore a 20°C per estrarre l'As(V) o il P(V) non-specificatamente adsorbiti (Step 1).

Lo stesso campione di WTR è stato quindi trattato con 25 mL di $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1M [nei WTRs contaminati con As(V)] o NaH_2AsO_4 1M [nei WTRs contaminati con P(V)]. I campioni sono stati quindi messi ad agitare per 16 h a 20°C per estrarre l'As(V) o il P(V) specificatamente adsorbiti (Step 2).

Dopo ciascun step del processo di estrazione i campioni di WTRs sono stati centrifugati a 8000 rpm per 10 min per separare la fase liquida da quella solida e filtrati con filtri siringa Whatmann filtri aventi porosità <2 μm .

Le concentrazioni di As(V) e P(V) sono state determinate mediante cromatografia ionica come precedentemente descritto. Ciascuno step del processo di estrazione sequenziale ai tre differenti valori di pH è stato eseguito in triplice copia, e nelle figura sono riportati i valori medi e le deviazioni standard.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

5.6 Adsorbimento competitivo tra As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTR a pH 4.0,7.0, e 9.0

Al fine di valutare l'affinità dei due WTRs nei confronti dell'As(V) e P(V) sono stati condotti esperimenti di adsorbimento in cui i due anioni sono stati addizionati contemporaneamente ai WTRs. In particolare campioni di entrambi i WTR sono stati artificialmente arricchiti con soluzioni contenenti contemporaneamente uguali concentrazioni crescenti di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ per ottenere isoterme di adsorbimento. Sono stati preparati tre esperimenti in batch a tre valori di pH (4.0, 7.0 e 9.0) a temperatura costante (25 ± 1 °C). Provette in di polietilene contenenti 1.0 g di WTR sono state riempite con 25 mL di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M. Complessivamente sono stati preparati 10 punti, corrispondenti all'aggiunta di differenti volumi delle soluzioni di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le concentrazioni di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aggiunte contemporaneamente a 1.0 g di WTR, variavano tra 0.0125 e 1.5 $\text{mmol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$ per ciascun sale (complessivamente le concentrazioni erano comprese tra 0.025 e 3.0 $\text{mmol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$). Per mantenere costante la forza ionica è stato utilizzato NaCl 0.2 M in tutti gli esperimenti in batch.

Le miscele [rapporto 1:25 p/v WTR/soluzione di As(V) e P(V)] sono state messe ad agitare per 24 h a temperatura costante (25 ± 1 °C). Dopo il raggiungimento dell'equilibrio chimico, i campioni sono stati centrifugati a 8000 rpm per 10 min per separare le fasi liquida e solida ed un'aliquota del surnatante è stato filtrato con un filtro avente porosità $< 0.2 \mu\text{m}$ per la quantificazione dei due anioni. Le concentrazioni di As(V) e di P(V) sono state determinate mediante cromatografia ionica come descritto precedentemente.

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e nelle figure sono riportati i valori medi e le deviazioni standard.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

5.7 Spettroscopia FT-IR

Gli spettri FT-IR dei WTRs sono stati registrati a temperatura ambiente usando uno spettrometro Nicolet 380 FT-IR equipaggiato con un software EZ Omnic.

Gli spettri FT-IR sono stati registrati in un range compreso tra 4000 da 400 cm^{-1} , e raccolti dopo 320 scansioni con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

Il KBr (FT-IR grade, Fluka) è stato essiccato a 130°C per 24 h. I campioni sono stati preparati pesando 4 mg di WTRs (entrambi i campioni di WTRs non trattati e drogati singolarmente ed in competizione con As(V) e P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0) con 196 mg di KBr. La miscela, prima dell'analisi spettroscopica è stata accuratamente pestata ed omogeneizzata.

5.8 Caratterizzazione fisico-chimica del suolo contaminato

Il suolo contaminato è stato prelevato (0–30 cm profondità) dalla zona mineraria di Baccu Locci (Villaputzu, Cagliari, Italia 39°31'25"N, 9°35'23"E), dove si estraeva As e Pb a partire dall'arsenopirite [FeAsS] e dalla galena [PbS], essiccato all'aria e setacciato (setaccio con maglie < 2mm) e successivamente essiccato in stufa a 105°C fino al raggiungimento di un peso costante. I valori di pH e conducibilità elettrica (EC) sono stati determinati in acqua con un rapporto 1:2.5 di suolo/acqua distillata. L'analisi granulometrica [Purdue University Soil Testing Laboratory using the pipette method (19)] ha evidenziato che si tratta di un suolo franco sabbioso-argilloso (Classificazione USDA).

La concentrazione totale di As, Cu, Pb e Zn è stata determinata nella frazione <250 μm mediante spettrometro ottico ad emissione con plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES Perkin Elmer, Optima 5300V), in seguito a digestione con acqua regia (HNO_3 e HCl miscela 1:3 v/v, USEPA Metodo 3051A) in forno a microonde CEM Discover SP-D.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

I campioni sono stati mineralizzati in triplice copia e un materiale standard di riferimento (NIST-SRM 2711) è stato incluso nell'analisi per il controllo di qualità.

La morfologia e le dimensioni delle particelle del suolo sono state determinate con un microscopio elettronico a scansione (FE-SEM; FEI: Quanta 450FEG) dotato di spettrometro a dispersione di energia (raggi X) (TEAM TM EDS Analysis System, insieme alla TEAM TM EDS Software Suite, AMETEK Materials Analysis Division, New Jersey - USA).

L'analisi mineralogica del suolo è stata determinata su campioni finemente macinati con un diffrattometro a raggi X (XRD, PANalytical Empyrean X1-39). I dati sono stati raccolti nell'intervallo 2θ da 4° a 70° .

5.9 Allestimento dei microcosmi

Microcosmi, ognuno costituito da approssimativamente 10 kg di suolo, sono stati separatamente addizionati con due differenti WTRs (Fe- e Al-WTR) all'1% ed al 2% p/p [24]. Per ogni prova (incluso un bianco di controllo costituito da suolo non trattato) sono state realizzate tre repliche (complessivamente 15 repliche). I campioni di suolo trattati ed il suolo di controllo sono stati accuratamente miscelati, inumiditi al 60% della loro capacità di ritenzione idrica (WHC) e incubati in condizioni controllate (temperatura 20°C e 60–70% di umidità relativa) per 30 gg. Durante questo periodo ogni tre giorni i campioni di terreno sono stati accuratamente miscelati.

Dopo il periodo di incubazione il pH, il carbonio organico e l'azoto totale sono stati determinati nei suoli trattati e non seguendo i metodi ufficiali nazionali [25]. Il carbonio organico disciolto (DOC) è stato determinato seguendo il metodo proposto da Brandstetter et al. [16]. In particolare 5 g di suolo sono stati posti in bottiglie di vetro insieme a 50 mL di acqua deionizzata. Le miscele sono state quindi poste ad agitare per 24 h e dopo centrifugazione il surnatante è stato filtrato. Aliquote del filtrato (10 mL) sono state impiegate per la quantificazione del DOC attraverso uno spettrofotometro

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

UV. Le determinazioni all'UV sono state condotte a 254 nm utilizzando uno spettrofotometro UV-Visible Cary 50 Varian.

Il pH_{PZC} sui suoli trattati e non è stato determinato attraverso tre curve di titolazione ottenute nel range di pH compreso tra 3–10 in presenza di differenti concentrazioni di elettrolita [20].

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e in tabella sono riportati i valori medi. Tutti i dati sono stati sottoposti ad analisi della varianza ad una via (Anova One-way analysis). Quando sono stati ottenuti significativi *P*-values (i.e. $P < 0.05$), le differenze tra le medie individuali sono state comparate usando il *post-hoc* Tukey-Kramer multiple comparison test ($P < 0.05$). L'analisi dei dati è stata condotta usando il NCSS software (Kaysville, Utah).

5.10 Estrazioni sequenziali dell'As e Pb nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al-WTR

Per valutare l'influenza degli ammendanti sulla mobilità e biodisponibilità dell'As e del Pb (oltre l'As abbiamo scelto di studiare anche la mobilità e bioaccessibilità del Pb a causa degli elevati valori di questo metallo nel suolo As-contaminato) sono state eseguite rispettivamente le procedure di estrazione sequenziale proposte da Wenzel et al. [23] e Basta and Gradwohl [26] con alcune modifiche.

5.11 Estrazioni sequenziali dell'As nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al-WTR

Dopo i 30 gg di incubazione i campioni di suolo trattati ed il suolo di controllo (1g), sono stati messi a contatto con 25 mL di acqua distillata (pH 6.5) per estrarre l'As solubile, e posti ad agitare per 2h a temperatura ambiente (Step 0). Gli stessi campioni sono stati successivamente posti a contatto con 25 mL di $(NH_4)_2SO_4$ 0.05 M e agitati

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

per 4 h a 20°C al fine di estrarre l'As non-specificatamente adsorbito (Step 1). I campioni sono stati quindi trattati con 25 mL di $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.05 M ed agitati per 16 h a 20°C per estrarre l'As specificatamente adsorbito (Step 2). Successivamente i campioni sono stati trattati con 25 mL di NH_4^+ -ossalato buffer 0.2 M (pH 3.25) e agitati per 4 h al buio a 20°C per estrarre l'As associato ad ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al amorfi e scarsamente cristallini (Step 3) e con 25 mL di NH_4^+ -ossalato buffer 0.2M + acido ascorbico 0.1M (pH 3.25) e agitati alla luce per ½ h a bagnomaria a 96°C (± 3) per estrarre l'As associato ad ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al cristallini (Step 4). Dopo ogni Step del processo di estrazione i campioni sono stati centrifugati a 8000 rpm per 10 min e filtrati al fine di separare la fase liquida da quella solida. L'As presente nella frazione solubile dei campioni è stato determinato con uno spettrometro ad assorbimento atomico equipaggiato con un fornetto di grafite (AAS PerkinElmer, HGA 600 graphite furnace).

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e in figura sono riportati i valori medi e le deviazioni standard. Tutti i dati sono stati sottoposti ad analisi della varianza ad una via (Anova One-way analysis). Quando sono stati ottenuti significativi *P*-values (i.e. $P < 0.05$) le differenze tra le medie individuali sono state comparate usando il *post-hoc* Tukey-Kramer multiple comparison test ($P < 0.05$). L'analisi dei dati è stata condotta usando il NCSS software (Kaysville, Utah).

5.12 Estrazioni sequenziali del Pb nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al-WTR

La frazione di Pb potenzialmente disponibile è stata quantificata nel suolo trattato e di controllo attraverso una procedura di estrazione sequenziale che prevede l'utilizzo di soluzioni aventi una capacità estraente progressivamente crescente quali: H_2O , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 N e EDTA 0.02 M [26]. In particolare con il primo step (H_2O) abbiamo determinato la frazione del Pb solubile in acqua e lisciviabile, con lo step due [estrazione con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] la frazione scambiabile relativamente labile, ed infine con lo

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

step in EDTA abbiamo determinato la frazione di Pb complessata, chimicamente legata alle componenti colloidali del suolo.

Campioni di suolo trattato e non trattato (1 g) sono stati messi a contatto con 25 mL delle soluzioni seguendo la sequenza precedentemente riportata e messi ad agitare per 2 h. Dopo ogni step del processo di estrazione i campioni sono stati centrifugati a 8000 rpm per 10 min e filtrati per separare la fase liquida da quella solida. Il Pb presente nella frazione solubile dei campioni è stato determinato con uno spettrometro ad assorbimento atomico equipaggiato con un fornello di grafite (AAS PerkinElmer, HGA 600 graphite furnace).

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e in figura sono riportati i valori medi e le deviazioni standard. Tutti i dati sono stati sottoposti ad analisi della varianza ad una via (Anova One-way analysis). Quando sono stati ottenuti significativi *P*-values (i.e. $P < 0.05$), le differenze tra le medie individuali sono state comparate usando il *post-hoc* Tukey-Kramer multiple comparison test ($P < 0.05$). L'analisi dei dati è stata condotta usando il NCSS software (Kaysville, Utah).

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

5.13 La bioaccessibilità dell'As, Pb e Fe nei campioni di suolo trattati con Fe- e Al-WTR

Nei campioni di suolo non trattati e trattati con i due WTRs è stata determinata la bioaccessibilità dell'As, del Pb e del Fe usando il Simplified Physiologically Based Extraction Test (SBET) comprendente solo la fase gastrica e il Solubility Biaccessibility Research Consortium (SBRCG-I) che include sia la fase gastrica che quella intestinale [27, 28].

Per entrambi i test i campioni di suolo sono stati setacciati a $\leq 250 \mu\text{m}$ ed essiccati all'aria, in quanto questa frazione aderisce alle dita delle mani e può essere facilmente ingerita accidentalmente, specialmente dai bambini [29]. Un'aliquota (0.4 g) di suolo è stata mescolata con una soluzione simulante il contenuto gastrico di un bambino [30.03 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ di glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) portata a pH 1.5 con HCl concentrato] in contenitori da 50 mL [30]. I contenitori sono stati incubati a 37°C , su un agitatore rotante a 120 rpm. Dopo un'ora di incubazione i campioni sono stati centrifugati a $2621 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ per 5 min e da ciascun contenitore sono stati prelevati 10 mL, che sono stati filtrati con filtri a $0.45 \mu\text{m}$ e analizzati con ICP-OES per il contenuto di As, Fe e Pb.

Per il test SBRCG-I dopo un ora di incubazione, la fase gastrica è stata modificata in fase intestinale correggendo il pH (fino a 7) con NaOH (5% e 50%), successivamente sono stati aggiunti 70 mg di bile bovina (Fluka Analytical, St. Louis, MO) e 20 mg di pancreatina (MerckKGaA, Germany) in ciascun contenitore [31]. Dopo 4 h i campioni sono stati centrifugati a $2621 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ per 5 min, successivamente 10 mL di surnatante sono stati prelevati da ciascun contenitore e filtrati con filtri $0.45 \mu\text{m}$. Durante la fase intestinale il pH è stato misurato ogni ora e corretto, quando necessario, con HCl concentrato. L'As, il Pb ed il Fe sono stati analizzati con un plasma accoppiato induttivamente (ICP/OES).

I valori della bioaccessibilità *in vitro* dell'As, Pb e Fe sono stati calcolati dividendo il contenuto di As, Pb e Fe estraibile dopo i test SBET e SBRCG-I per la concentrazione totale di As, Pb e Fe del suolo come descritto dalla seguente equazione:

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

$$\text{Bioaccessibilità } in vitro \text{ metal(loide) (\%)} = \frac{[\text{SBET (SBRCG-I) Metal(loide)}]}{\text{Total Metal(loide)}} \cdot 100$$

Ogni determinazione è stata condotta in triplice prova, e in figura sono riportati i valori medi. Tutti i dati sono stati sottoposti ad analisi della varianza ad una via (Anova One-way analysis). Quando sono stati ottenuti significativi *P*-values (i.e. $P < 0.05$), le differenze tra le medie individuali sono state comparate usando il *post-hoc* Tukey-Kramer multiple comparison test ($P < 0.05$). L'analisi dei dati è stata condotta usando il NCSS software (Kaysville, Utah).

La correlazione della bioaccessibilità del Fe con l'As ed il Pb è stata determinata utilizzando il programma IBM SPSS.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.0 RISULTATI E DISCUSSIONE

6.1 Proprietà fisico-chimiche dei Fe- e Al-WTR

Il Fe- e l'Al-WTR utilizzati in questo studio sono rispettivamente sub-alcalini (pH 7.88) e sub-acidi (pH 6.45). Questi valori di pH rientrano nell'intervallo di pH (5.1-8.0) riportato da diversi autori per numerosi fanghi di potabilizzazione delle acque [32, 33] (Tabella 6.3.). La conduttività elettrica è pari a 3.01 e 5.69 mS·cm⁻¹ rispettivamente per il Fe- e l'Al-WTR, quindi entrambi i WTRs possono essere considerati non salini [32, 34]. L'area specifica superficiale (SSA) del Fe e dell'Al-WTR è rispettivamente pari a 35 e 28m²·g⁻¹. Alcuni ricercatori riportano valori dell'area specifica di superficie (SSA) più bassi, compresi tra 2.6 e 31.4 m²·g⁻¹ [35, 36], anche se Makris, K.C., et al., [12] hanno rilevato in alcuni WTRs valori di SSA maggiori di 105 m²·g⁻¹.

Il pH_{PZC} del Fe- e dell'Al-WTR è rispettivamente 7.50 e 6.85 [32]. Il contenuto di carbonio organico totale del Fe-WTR e dell'Al-WTR è pari al 24.47 e 23.17% in linea con i valori riportati da numerosi ricercatori [37] [6] [32]. Valori del contenuto di carbonio organico così alti potrebbero essere dovuti ad un iniziale elevato contenuto di sostanza organica nelle acque grezze non ancora sottoposte al trattamento di potabilizzazione. La sostanza organica stabilizzata, ovvero il contenuto di acidi umici e fulvici, è pari al 2.43% e 2.26% rispettivamente nel Fe e nell'Al-WTRs. Il contenuto di P e N totale rientra nel range riscontrato in letteratura per i WTRs [5]. Il Fe- e l'Al-WTR contengono rispettivamente 245.5 mg·g⁻¹ di Fe e 138.5 mg·g⁻¹ di Al, in accordo con la natura dei coagulanti utilizzati (rispettivamente solfati di ferro e solfati di alluminio) durante il processo di trattamento delle acque. Anche la concentrazione di K, Ca, Na e Mg nel Fe- e nell'Al-WTR rientra nell'intervallo di concentrazione riportato in letteratura per diversi WTRs [38] [3, 10].

L'analisi di diffrazione ai raggi-X non ha evidenziato la presenza di componenti cristalline, in particolare di ossi-idrossidi di Fe ed Al, quindi entrambi i materiali sono

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

amorfi e senza un ordine particellare definito, in linea con quanto riportato da altri autori [12, 32]. La conferma della natura amorfa di entrambi i WTRs si è avuta in seguito alla determinazione del contenuto di Fe ed Al estraibile in ossalato, normalmente associato con le fasi non cristalline degli idrossidi di metallo. Tali frazioni sono superiori al 55% del contenuto totale di Fe ed Al in entrambi i WTRs (in particolare le concentrazioni di Al estraibile in ossalato nell'Al-WTR sono circa il 94%; Tabella 6.4.).

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Tabella 6.3.: Proprietà dei Fe- e Al-WTR usati in questo studio.

Parametri Chimici	Fe-WTR	Al-WTR
pH	7.88±0.06	6.45±0.01
EC (mS·cm ⁻¹)	3.01±0.06	5.69±0.13
Ceneri (% s.s.)	46.86±0.29	43.00±0.95
S _{BET}	35	28
pH _{PZC}	7.50±0.11	6.85±0.13
Sostanza organica (% s.s.)	24.47±0.13	23.17±0.16
Acidi Umici e Fulvici (HA+FA) (% s.s.)	2.43±0.14	2.26±0.20
DOC (mg·g ⁻¹ s.s.)	0.10±0.0001	0.11±0.0001
Azoto totale (% s.s.)	8.04±0.64	8.68±0.58
Fosforo totale (mg·g ⁻¹ s.s.)	0.68±0.03	0.89±0.01
Fosforo disponibile (µg·g ⁻¹ s.s.)	n.d.	0.71±0.02
<i>Metalli totali (mg·kg⁻¹ s.s.)</i>		
Fe	245,480±43.5	17,437±37.3
Al	19,320±24.4	138,520±18.6
Mn	31,636±37.2	8,645±12.1
Ca	89.34±2.32	11,027±15.4
Mg	69.54±3.24	2,032±12.7
Na	32.15±1.24	156.46±4.81
K	99.48±2.35	3,827±9.862
Pb	12.17±0.97	21.17±1.54
Zn	246.03±6.34	121.86±3.12
Cd	0.24±0.02	0.30±0.03
Cu	28.86±0.86	9.70±0.13
Cr	32.15±1.78	20.35±1.17

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Tabella 6.4.: Fe, Al ed alcuni metalli pesanti estraibili in ossalato.

<i>mg·kg⁻¹ s.s.</i>	Fe-WTR	Al-WTR
Fe	139,230±41.0	16,432±2.83
Al	13,524±18.6	13,0208±38.5
Mn	6,730±0.28	1,760±0.15
Pb	1.27±0.15	0.5±0.14
Zn	23.06±1.07	33.141±1.41
Cd	n.d.	n.d.
Cu	6.00±0.05	12±0.03
Cr	3.26±0.05	5.51±0.07

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.2 Isoterme di adsorbimento dell'As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTRs a pH 4.0, 7.0 e 9.0

Il principale obiettivo di questa ricerca è valutare la capacità dei Fe- e Al-WTR ad agire come agenti sequestranti nei confronti dell'As(V) presente in suoli contaminati. In questo contesto, come primo step abbiamo studiato l'adsorbimento degli anioni arseniato in soluzioni acquose, da parte dei Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0. Poiché gli anioni fosfato sono normalmente presenti nei suoli e possono competere con gli anioni arseniato per gli stessi siti di adsorbimento (data la loro similarità dal punto di vista chimico e fisico con gli anioni arseniato), abbiamo studiato anche l'adsorbimento del P(V) da parte degli stessi WTRs. La conoscenza dei meccanismi che regolano l'interazione degli anioni fosfato con i WTRs è fondamentale per comprendere il meccanismo che regola l'adsorbimento degli ioni arseniato in presenza del fosfato.

Le isoterme di adsorbimento indicano, a tutti i valori di pH testati, una maggiore affinità del Fe- e dell'Al-WTR nei confronti dell'As(V) e del P(V) a basse concentrazioni di equilibrio (i primi cinque punti delle isoterme) (Figure: 6.2.; 6.3.). Viceversa, in condizioni prossime alla saturazione (gli ultimi 3–4 punti delle isoterme), l'incremento dell'adsorbimento di entrambi gli ossi-anioni sul Fe- e Al-WTR diminuisce. La capacità di adsorbimento dell'As(V) da parte di entrambi i WTR a pH 4.0 [1.65 e 1.02 mmol·g⁻¹ di As(V) rispettivamente adsorbite dal Fe- e dall'Al-WTR] è confrontabile, se non superiore, a quella riscontrata da altri sorbenti industriali come l'idrossido ferrico poroso, l'idrossido ferrico granulare, i fanghi rossi [39] [4] e altri Fe- ed Al-WTR [9] [4] [40]. I WTRs presi in considerazione in questo studio hanno una capacità di adsorbimento del P(V) a pH 4.0 (2.053 e 0.965 mmol·g⁻¹ adsorbite rispettivamente dal Fe e dell'Al-WTR) confrontabile con quella di diversi sotto prodotti industriali tra cui scorie, scisti, ceneri e fanghi rossi, che sono stati testati per la loro capacità di rimuovere il fosfato dalle acque [41] [32] [42].

Le isoterme di adsorbimento del Fe-WTR, hanno mostrato un'affinità maggiore nei confronti del fosfato rispetto all'arseniato. Il rapporto P/As più alto è stato rilevato a pH

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

4.0 (i.e. il fosfato adsorbito nel Fe-WTR, a pH 4.0, è circa 1.25 volte più alto rispetto all'arseniato), mentre a valori di pH più alti l'As(V) ed il P(V) competono nello stesso modo con gli ioni OH⁻ [43]. Un andamento opposto è stato osservato per l'adsorbimento dell'As(V) e del P(V) da parte dell'Al-WTR, in questo caso è stato adsorbito più arseniato rispetto al fosfato, specialmente a pH 4.0 e 7.0, in accordo con il noto ruolo dell'alluminio nei processi di adsorbimento e/o precipitazione dell'As nel suolo [40] [32].

Il Fe-WTR ha adsorbito maggiori quantità sia di As(V) che di P(V) rispetto all'Al-WTR. La maggiore affinità del Fe-WTR nei confronti di entrambi gli anioni ai differenti valori di pH, potrebbe essere attribuita alla diversa presenza di elementi primari nel solido, come ad esempio l'alluminio, il ferro ma anche il manganese, nonché alle caratteristiche fisiche del campione ed alla natura delle cariche superficiali. In particolare, la maggior area specifica superficiale del Fe-WTR potrebbe spiegare la maggiore affinità di questo WTR per entrambi gli anioni.

L'adsorbimento del fosfato ed arseniato sui Fe- e Al-WTR è pH dipendente. Dalle figure 6.2 e 6.3 si può vedere come la capacità di adsorbimento diminuisca all'aumentare del pH, evidenziando come il processo di adsorbimento sia maggiormente favorito da condizioni acide. In particolare la massima quantità di As(V) adsorbita dal Fe-WTR a pH 4.0 [1.65 mmol As(V) · g⁻¹] è circa di 1.8 volte più alta di quella rilevata a pH 9.0 [0.92 mmol As(V) · g⁻¹], mentre il massimo di adsorbimento dell'As(V) da parte dell'Al-WTR a pH 4.0 [1.02 mmol As(V) · g⁻¹], è 2.7 volte maggiore di quello osservato a pH 9.0 [0.38 mmol As(V) · g⁻¹]. Il minore adsorbimento dei due anioni all'aumentare del pH può essere attribuito alle variazioni del potenziale di carica superficiale ed alla competizione tra l'arseniato/fosfato con gli ioni ossidrilici presenti in soluzione [32]. Anche il pH_{PZC} può giocare un ruolo importante nei fenomeni di adsorbimento (il Fe e l'Al-WTRs hanno un pH_{PZC} di 7.50 e 6.85 rispettivamente, Tabella 1). A valori di pH inferiori al pH_{PZC} (i.e. a pH 4.0 e per il Fe-WTR anche a pH 7.0) la superficie è complessivamente caricata positivamente e questo potrebbe favorire l'adsorbimento dell'arseniato e del fosfato (H₂AsO₄⁻/HAsO₄²⁻ e H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ sono le specie dominanti

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

ai pH considerati) in seguito ad attrazione elettrostatica. Come il pH supera il pH_{PZC} le superfici diventano prevalentemente caricate negativamente e l'adsorbimento a pH 9.0 degli anioni bivalenti presenti a questi valori di pH ($HAsO_4^{2-}$ e HPO_4^{2-}) è influenzato dai fenomeni di repulsione Coulombiana e principalmente regolato dalla competizione con ioni OH^- e altri anioni, inorganici e/o organici, rilasciati nella soluzione di scambio dai WTRs [43].

Inoltre, la parziale solubilizzazione delle specie organiche ed inorganiche presenti nei WTRs potrebbe portare a differenti reazioni di precipitazione che coinvolgono l'As(V) ed il P(V), così come la formazione di complessi As[P]-metallo-organici. L'esistenza di queste reazioni potrebbe sovrastimare l'entità dell'adsorbimento e/o l'affinità del P(V) o As(V) nei confronti dei siti adsorbenti dei WTRs.

Al fine di verificare questa ipotesi, soluzioni (25 mL) ottenute in seguito a centrifugazione di sospensioni acquose dei WTRs (1 g in 25 mL) a pH 4.0, 7.0 e 9.0, sono state analizzate per quantificare il contenuto di metalli e di carbonio organico solubile. In particolare, nei sistemi di Fe- e Al-WTR equilibrati a pH 4.0 sono state riscontrate solo concentrazioni di Mn(II) pari rispettivamente a $22.2 \mu\text{mol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$ e $8.61 \mu\text{mol} \cdot 25 \cdot \text{mL}^{-1}$, mentre concentrazioni di Mn(II) pari a $2.47 \mu\text{mol} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$ e $1.08 \mu\text{mol} \cdot 25 \cdot \text{mL}^{-1}$ sono state rilevate nel Fe- e Al-WTR a pH 7.0. A pH 9.0 non è stata rilevata alcuna concentrazione di Mn(II). Inoltre, il contenuto del carbonio organico disciolto aumenta nelle sospensioni acquose all'aumentare del pH, raggiungendo i valori più elevati a pH 9.0 (0.728 e $0.690 \text{ mg} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$ rispettivamente nei Fe- e Al-WTR). Prove condotte sulle stesse soluzioni, addizionate con 25 mL contenenti 120 mM di $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ o $NaH_2PO_4 \cdot 7H_2O$, hanno consentito di stabilire che circa il 37% e 21% del P(V) addizionato rispettivamente nei Fe- e Al-WTR a pH 4.0 è coinvolto in reazioni di precipitazione, molto probabilmente con ioni Mn(II) [la cui concentrazione in soluzione diminuisce in seguito all'addizione del P(V)]. Al contrario, non è stata rilevata precipitazione di P(V) a pH 7.0 e 9.0. Inoltre non abbiamo osservato alcuna precipitazione di composti contenenti As(V) in entrambi i WTRs a tutti i valori di pH studiati.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Visti complessivamente, questi risultati suggeriscono una prima considerazione: la frazione solubile organica ed inorganica ha scarsamente influenzato l'adsorbimento dell'As(V) e P(V), pertanto l'adsorbimento di entrambi gli anioni è principalmente regolato dalle proprietà fisico-chimiche superficiali dei WTRs. Tuttavia, la precipitazione del P(V) con ioni Mn(II) (in particolare), Al(III), Fe(III) e composti organici a pH 4.0, potrebbe essere un processo che aumenta la capacità dei due sorbenti a bloccare il fosfato. Infine è importante sottolineare che l'adsorbimento di As(V) e P(V) è accompagnato dal rilascio in soluzione di ioni solfato precedentemente adsorbiti sulle superfici di entrambi i WTRs. L'esistenza di questa reazione di scambio è supportata da numerosi studi [44-46].

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

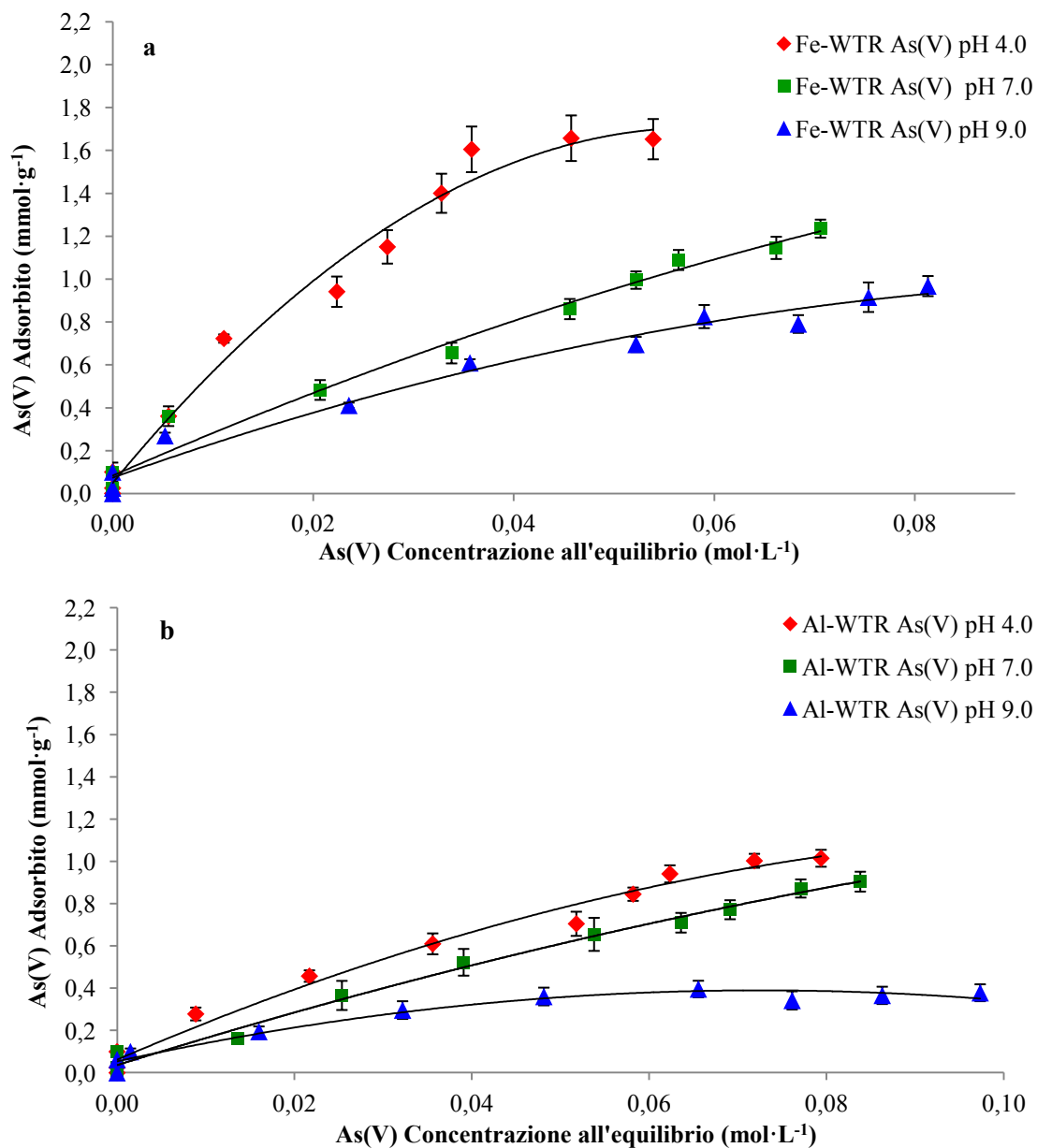


Figura 6.2.: Isotherme di adsorbimento di As(V) su Fe-WTR (a) ed Al-WTR (b) a pH 4.0, 7.0, e 9.0.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

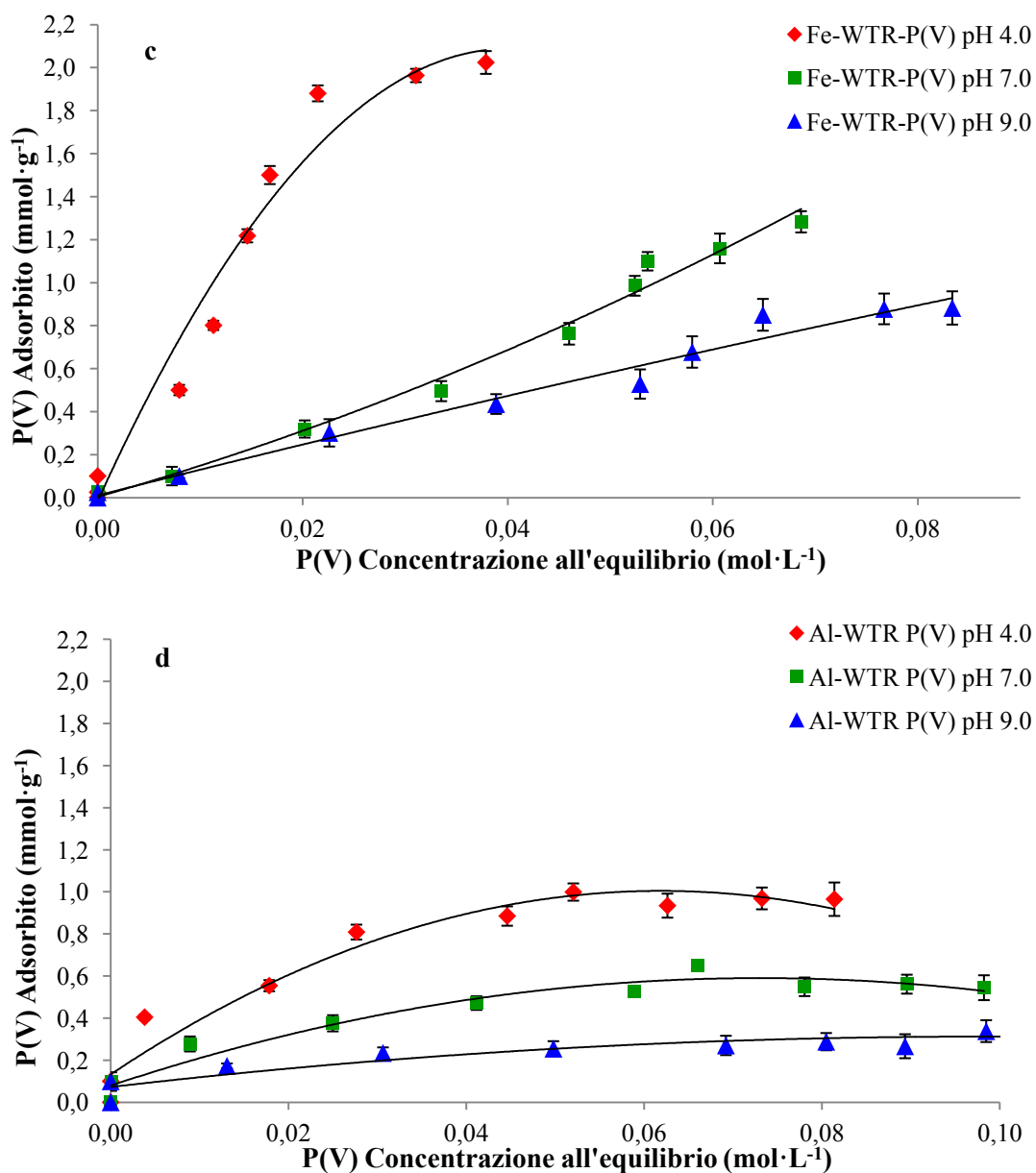


Figura 6.3.: Isotherme di adsorbimento di P(V) su Fe-WTR (c) ed Al-WTR (d) a pH 4.0, 7.0, e 9.0.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Poiché la frazione solubile dei WTRs non ha influenzato la quantità dell'arseniato adsorbito a pH 4.0, 7.0 e 9.0 e del fosfato a pH 7.0 e 9.0, i dati di adsorbimento di questi sistemi sono stati fittati con i modelli di adsorbimento di Langmuir e Freundlich. Questi modelli possono essere utilizzati quando i meccanismi di legame non sono ben definiti o quando coesistono differenti meccanismi nei processi di adsorbimento.

L'isoterma di Langmuir è un modello che prevede un adsorbimento omogeneo e monostrato, descritto dall'equazione (1):

$$x/m = KbC/(1+KC); \quad (1)$$

dove x/m è la concentrazione dell'anione adsorbita sulla fase solida all'equilibrio (mg di As(V) o P(V)·g⁻¹ del sorbente), C è la concentrazione dell'anione in soluzione all'equilibrio (mg·dm⁻³), b è la massima capacità adsorbente del sorbente (mg·g⁻¹) e K (dm³·mg⁻¹) è la costante relativa all'energia di adsorbimento che riflette l'affinità qualitativa tra il sorbente ed il sorbato.

Il modello di Freundlich è un'equazione empirica impiegata per descrivere sistemi eterogenei. L'isoterma di Freundlich può essere espressa come:

$$x/m = K_F C^{1/n}; \quad (2)$$

dove K_F ed n sono gli esponenti di Freundlich.

Le costanti di adsorbimento e il coefficiente di correlazione, ottenuti dai modelli di Langmuir e Freundlich elaborando i dati delle isoterme, sono riportati nelle tabelle 6.5. e 6.6. Entrambi i modelli fittano i dati sperimentali per entrambi gli anioni e sorbenti, con elevati coefficienti di correlazione per ogni sistema studiato.

Le massime capacità di adsorbimento di As(V) e P(V) da parte del Fe- e dell'Al-WTR, determinate secondo l'equazione di Langmuir, sono in accordo con i dati sperimentali (Tabelle: 6.5. e 6.6). In particolare, il massimo adsorbimento di arseniato b a pH 4.0 e 7.0 è più alto rispetto all'adsorbimento b a pH 9.0. Questi risultati supportano l'ipotesi

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

precedentemente avanzata, ed in particolare mostrano che all'aumentare del pH diminuisce l'adsorbimento dell'As(V), ma allo stesso tempo, come evidenziato dal parametro K dell'equazione di Langmuir, questo anione forma legami più forti con le superfici dei WTRs a pH 9.0 rispetto a pH 4.0. Questi risultati potrebbero essere dovuti al fatto che a pH 9.0 [valore superiore al pH_{PZC} di entrambi gli anioni] le superfici dei WTRs sono caricate negativamente, pertanto le interazioni tra le superfici dei WTRs ed i due anioni sono principalmente ascrivibili a forti legami chimici specifici, piuttosto che ad interazioni elettrostatiche. Al contrario, a pH 4.0 le superfici dei WTRs sono caricate positivamente, conseguentemente è probabile la formazione di deboli legami elettrostatici tra il P(V) o l'As(V) e le superfici dei WTRs.

Anche la costante di adsorbimento K_f ottenuta dal modello di Freundlich diminuisce all'aumentare del pH confermando ulteriormente i risultati sperimentali. Inoltre, il valore n , che è sempre maggiore di 1, indica che l'adsorbimento di As(V) e P(V) sui Fe e Al-WTR è favorito [32], inoltre il valore n aumenta all'aumentare del pH.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Tabella 6.5.: I parametri di Langmuir e Freundlich in relazione all'adsorbimento di As(V) sui campioni di Fe- e Al-WTR a pH 4.0, 7.0, e 9.0.

Modello	Parametro		
<i>Isoterma di Langmuir</i>	$b \text{ (mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (L}\cdot\text{mmol}^{-1}\text{)}$	R^2
Fe-WTR As(V) pH 4.0	1.857	0.505	0.98
Al-WTR As(V) pH 4.0	1.257	0.918	0.90
Fe-WTR As(V) pH 7.0	1.391	2.338	0.92
Al-WTR As(V) pH 7.0	1.071	2.676	0.96
Fe-WTR As(V) pH 9.0	1.005	4.999	0.88
Al-WTR As(V) pH 9.0	0.405	4.317	0.91
<i>Isoterma di Freundlich</i>	$KF \text{ (mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	n	R^2
Fe-WTR As(V) pH 4.0	1.819	2.198	0.93
Al-WTR As(V) pH4.0	1.687	2.262	0.97
Fe-WTR As(V) pH 7.0	1.355	2.513	0.96
Al-WTR As(V) pH 7.0	1.0262	2.597	0.96
Fe-WTR As(V) pH 9.0	1.019	3.323	0.92
Al-WTR As(V) pH 9.0	0.817	2.725	0.91

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Tabella 6.6.: I parametri di Langmuir e Freundlich in relazione all'adsorbimento di P(V) sui campioni di Fe- e Al-WTR a pH 7.0, e 9.0.

Modello	Parametro		
<i>Isoterma di Langmuir</i>	$b \text{ (mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (l}\cdot\text{mmol}^{-1}\text{)}$	R^2
Fe-WTR P(V) pH 7.0	1.448	2.572	0.89
Al-WTR P(V) pH 7.0	0.573	2.070	0.99
Fe-WTR P(V) pH 9.0	0.944	4.203	0.98
Al-WTR P(V) pH 9.0	0.313	5.896	0.97
<i>Isoterma di Freundlich</i>	$KF \text{ (mmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	n	R^2
Fe-WTR P(V) pH 7.0	1.433	2.882	0.93
Al-WTR P(V) pH 7.0	0.821	2.674	0.97
Fe-WTR P(V) pH 9.0	0.939	2.924	0.84
Al-WTR P(V) pH 9.0	0.468	2.950	0.91

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.3 Cinetiche di adsorbimento di As(V) e P(V) sui Fe- e Al-WTRs a pH 4.0, 7.0, e 9.0.

I test cinetici (Figure: 6.4.; 6.5.) hanno evidenziato un adsorbimento di tipo bifasico dell'As(V) da parte sia del Fe che dell'Al-WTR, in particolare è stato osservato un rapido adsorbimento iniziale (primi 60 min), seguito da un adsorbimento più lento; lo stesso andamento cinetico è stato osservato relativamente all'adsorbimento del P(V). Questi trend sono in accordo con le cinetiche di adsorbimento dell'As(V) e P(V) riportate da diversi autori per differenti WTRs [4, 6, 12]. L'adsorbimento dell'As(V) è più veloce di quello del P(V) in entrambi i WTRs, infatti dopo la prima ora più del 65% di As(V) è stato adsorbito dal Fe- e dall'Al-WTR, mentre la quantità di P(V) adsorbita (sempre nella prima ora) è inferiore al 50% del fosfato totale adsorbito dopo 24 h.

In tutti i test cinetici il rapido adsorbimento iniziale diminuisce con il tempo, evidenziando un lento incremento dell'adsorbimento di entrambi gli anioni all'avvicinarsi dell'equilibrio (riduzione progressiva della pendenza della curva a partire dalla 3° ora di contatto), e le concentrazioni all'equilibrio chimico sono generalmente raggiunte entro le 6 ore relativamente all'adsorbimento dell'As(V), ed entro le 15 ore per l'adsorbimento del P(V).

Il modello bifasico dell'adsorbimento dell'As(V) e del P(V) suggerisce che il rapido adsorbimento iniziale possa essere dovuto alla ritenzione di entrambi gli anioni sui siti superficiali facilmente accessibili [4], mentre lo stadio lento sia ascrivibile all'adsorbimento di As(V) e P(V) per diffusione intra-particellare, nei meso e micropori e/o all'adsorbimento da parte della sostanza organica presente nei WTRs [39] [4] [12] [32].

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

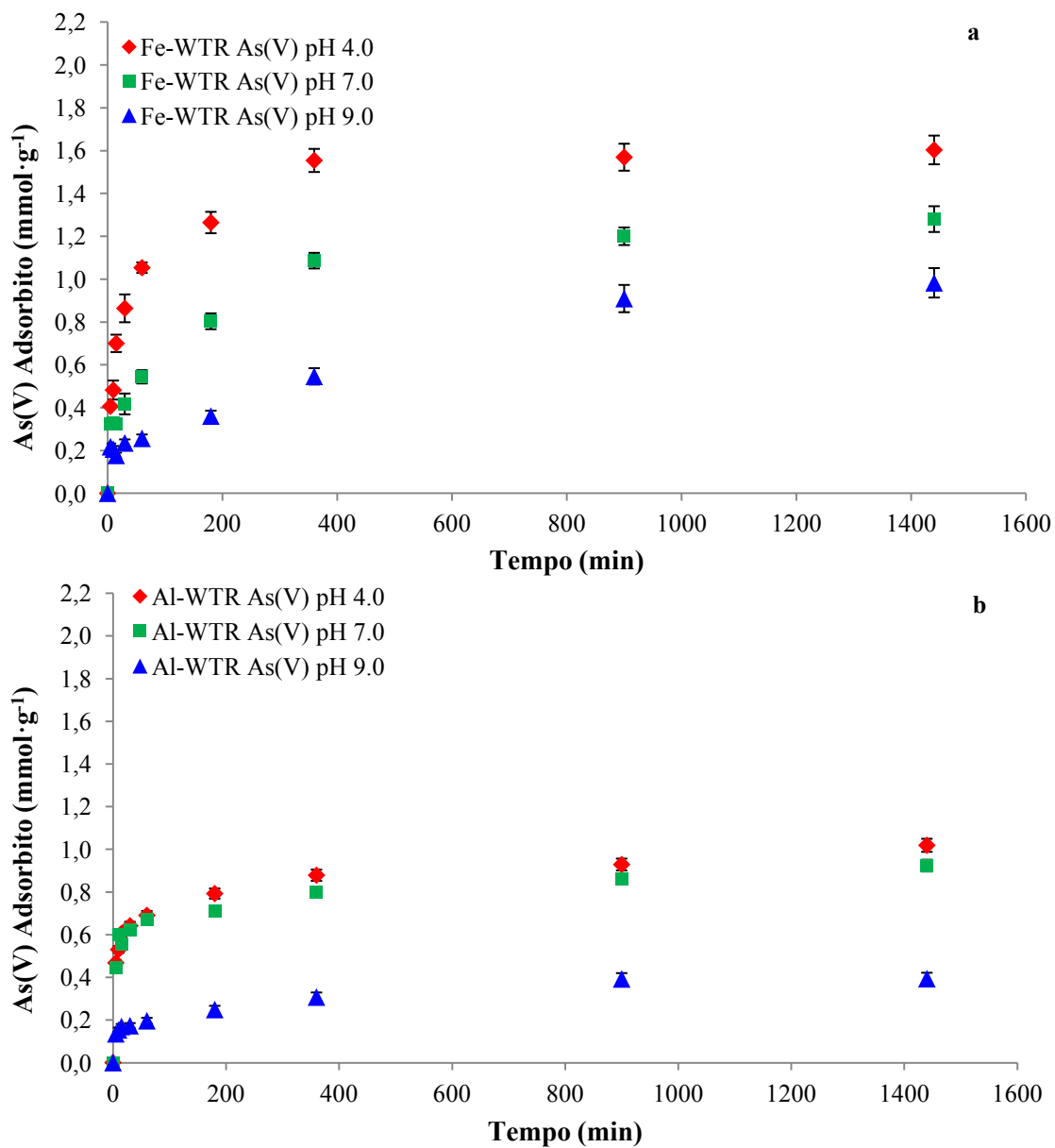


Figura 6.4.: Cinetiche di adsorbimento di As(V) su Fe (a) e Al-WTR (b) a pH 4.0, 7.0 e 9.0

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

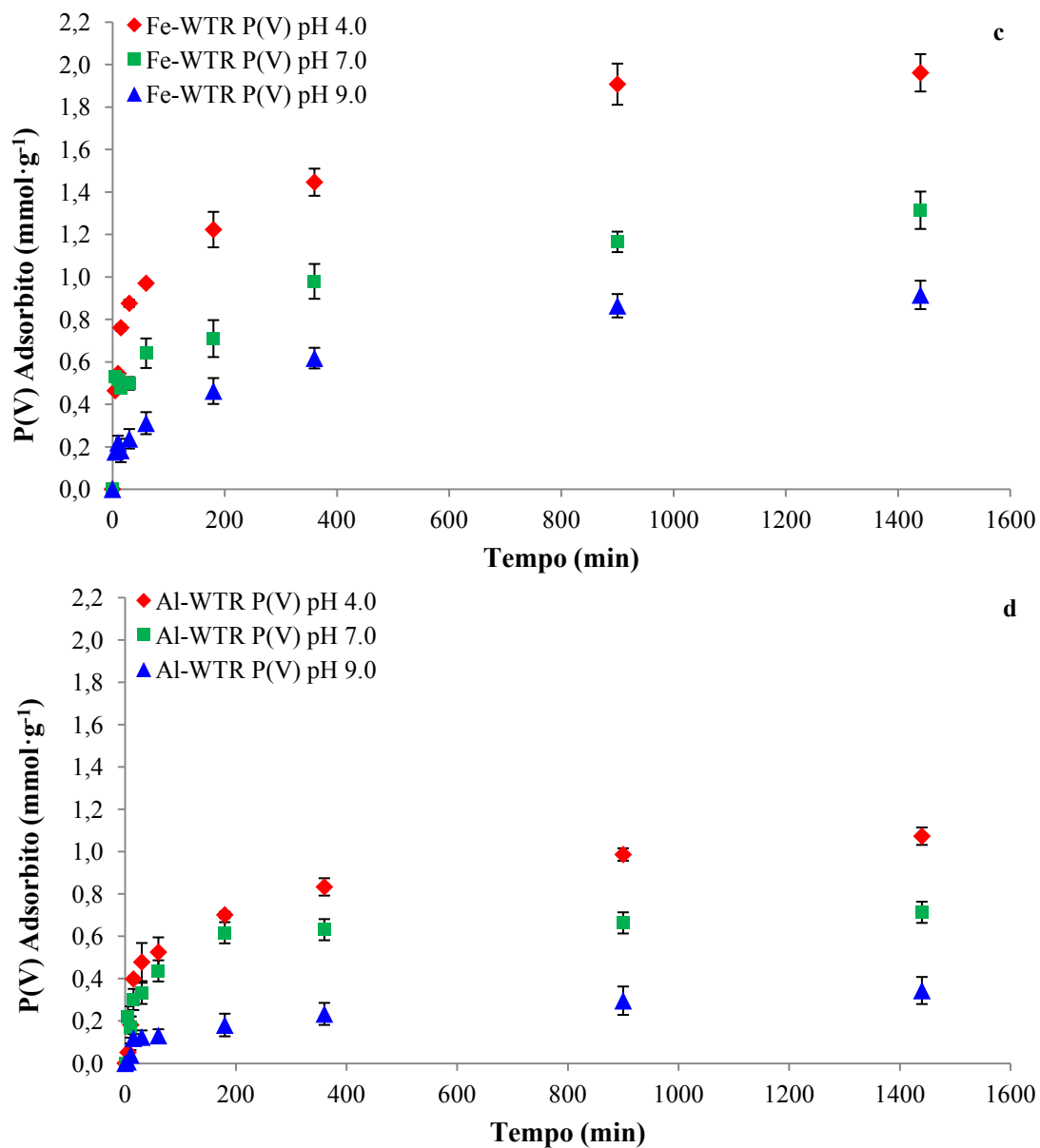


Figura 6.5.: Cinetiche di adsorbimento di P(V) su Fe (c) e Al-WTR (d) a pH 4.0, 7.0 e 9.0.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.4 Estrazioni sequenziali sui Fe- e Al-WTR scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0.

I campioni di Fe- e Al-WTR contaminati con As(V) e P(V) sono stati trattati con soluzioni aventi forza estraente progressivamente crescente, al fine di conoscere il tipo di interazione che regola l'adsorbimento dell'arseniato fosfato o da parte dei WTRs.

La frazione solubile in H₂O (Step 0), che rappresenta la frazione più mobile, è inferiore al 20% dell'arseniato e del fosfato adsorbiti da entrambi i WTRs a tutti i valori di pH, ed in particolare aumenta nei sistemi equilibrati a pH 4.0 e diminuisce in quelli equilibrati a pH 9.0. La maggiore solubilità del P(V) rispetto all'As(V), in entrambi i WTRs a pH 4.0, può essere spiegata con la parziale solubilizzazione dei sali di fosfato formatisi all'interno o sulla superficie dei WTRs durante il processo di adsorbimento.

Le quantità di arseniato e fosfato estratte con (NH₄)₂SO₄, (Step 1) (la frazione scambiabile relativamente labile) sono molto basse (in entrambi i WTRs le frazioni di As(V) e P(V) estratte sono risultate inferiori al 5.0% della quantità adsorbita). I rilasci più bassi sono stati rilevati nel Fe-WTR contaminato con As(V) a pH 9.0. L'irrilevante effetto del (NH₄)₂SO₄ sul desorbimento di As(V) e P(V) potrebbe essere spiegato dalla presenza di siti di legame fortemente specifici nei confronti dell'arseniato e fosfato presenti sulle superfici del Fe- e Al-WTR [44] [47].

Le percentuali di arseniato o fosfato estratte con NH₄H₂PO₄, o NaH₂AsO₄ (Step 2), che rappresentano l'As(V) o il P(V) specificamente-adsorbiti, sono inferiori al 20% degli anioni adsorbiti e significativamente più alte nell'Al-WTR rispetto al Fe-WTR. In particolare le frazioni di As(V) scambiate con P(V) sono comprese tra il 14% ed il 16% nell'Al-WTR e tra l'8.5% e l'8.9% nel Fe-WTR, mostrando una maggiore ritenzione dell'arseniato da parte del Fe-WTR rispetto all'Al-WTR. Questi risultati in ogni caso evidenziano come l'As(V) ed il P(V) siano fortemente trattenuti dai WTRs e consentono di ipotizzare che, a tutti i valori di pH, entrambi gli anioni sono legati alle superfici dei WTRs attraverso forti complessi a sfera interna.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Le frazioni residuali di As(V) e P(V) nel Fe- e nell'Al-WTRs a pH 4.0, 7.0 e 9.0 sono superiori al 70% dell'arseniato e del fosfato adsorbiti (Figure: 6.6.;6.7.). In particolare la più alta percentuale di As(V) e P(V) residuale è stata rilevata nel Fe-WTR a pH 7.0 e 9.0 (nel Fe-WTR a pH 9.0 più dell'85% del fosfato adsorbito non è stato estratto) (Figure 6, 7). La più bassa percentuale di As(V) residuale è stata rilevata nell'Al-WTR a pH 4.0, in cui la quantità As(V) non estratta è circa il 75% dell'arseniato totale adsorbito.

I risultati relativi alle estrazioni sequenziali hanno evidenziato che il principale meccanismo governante il processo di adsorbimento riguarda la formazione di complessi superficiali a sfera-interna e/o interazioni più forti, paragonabili a quelle che determinano la formazione di composti chimici nei quali l'As(V) o il P(V) sono incorporati come componenti strutturali di composti a bassa solubilità (ad esempio, arseniati di calcio-ferro o arseniati di calcio-alluminio). Pertanto, il basso rilascio dell'As(V) o P(V) adsorbiti sui Fe- o Al-WTR suggerisce che i processi di adsorbimento osservati possano essere considerati come stabili immobilizzazioni dei due anioni.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

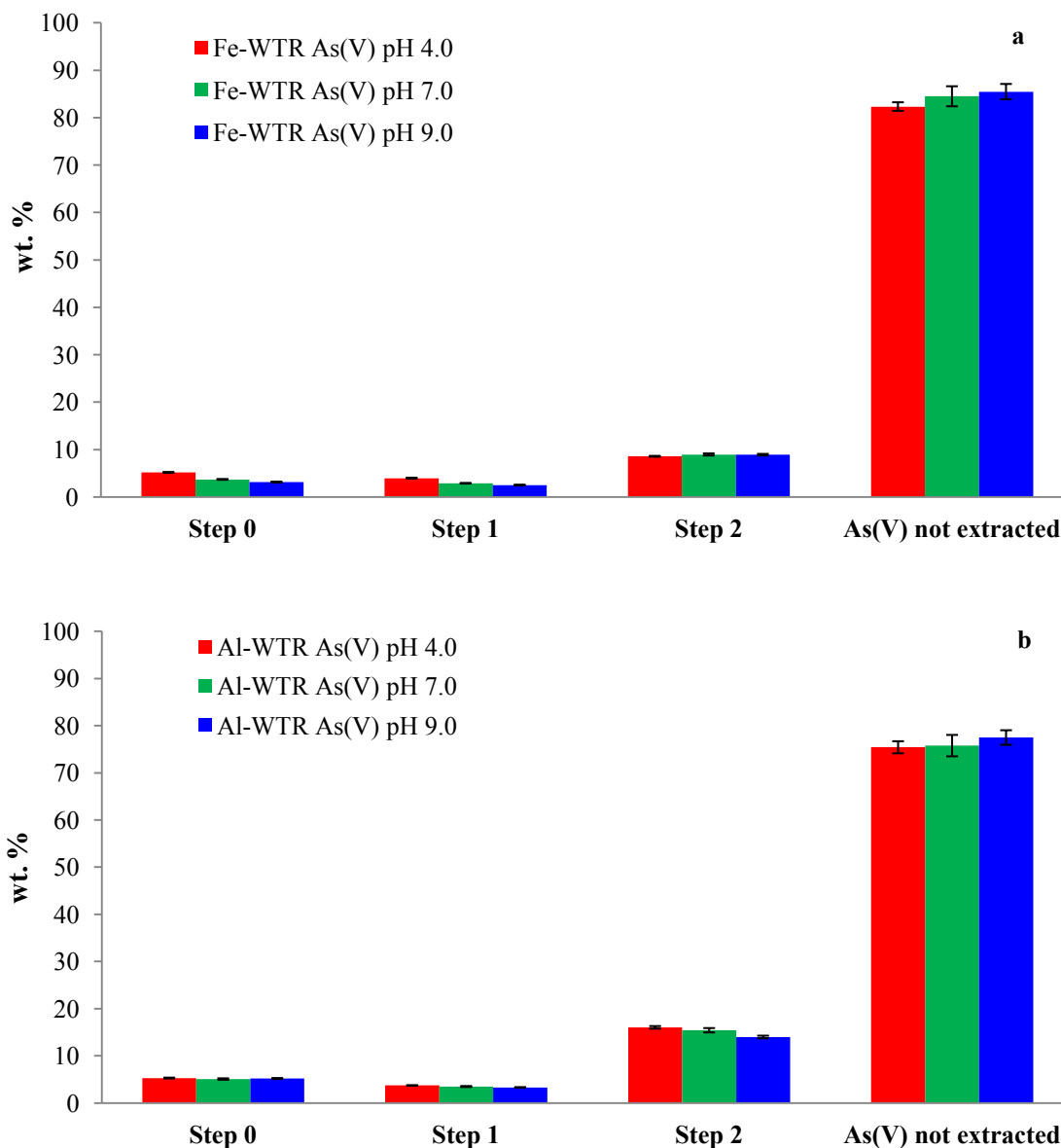


Figura 6.6.: Percentuale di As(V) estratta con H₂O (Step 0); (NH₄)₂SO₄ (Step1); NH₄H₂PO₄/NaH₂AsO₄ (Step 2); e non estratto dal Fe- (a) e dall'Al-WTR (b).

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

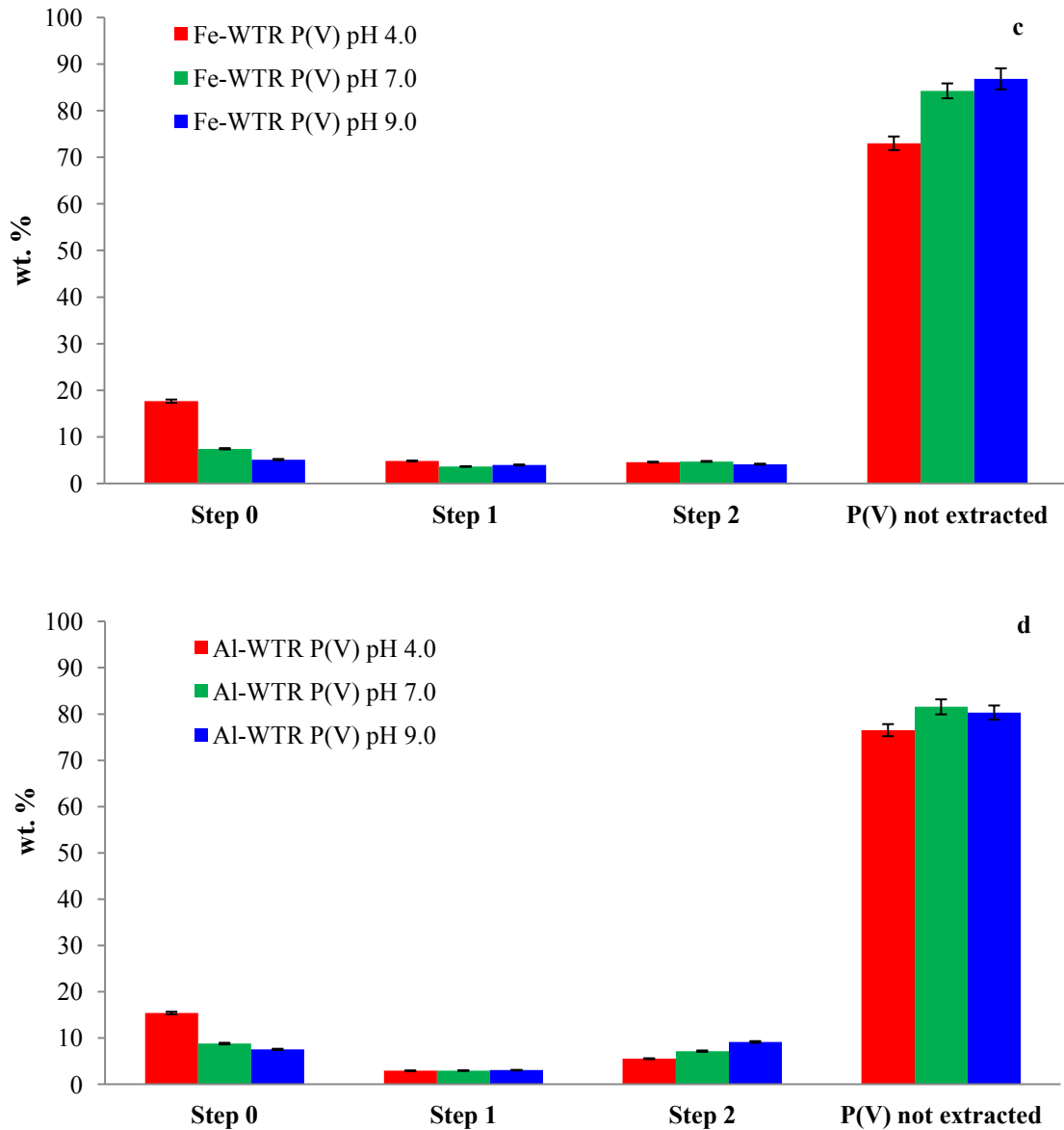


Figura 6.7.: Percentuale di P(V) estratta con H₂O (Step 0); (NH₄)₂SO₄ (Step 1); NH₄H₂PO₄/NaH₂AsO₄ (Step 2); e non estratto dal Fe- (c) e dall'Al-WTR (d).

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.5 Spettri FT-IR del Fe- e Al WTR scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0.

Le caratteristiche infrarosse dei Fe- e Al-WTR saturati con arseniato e fosfato sono state studiate a pH 4.0, 7.0 e 9.0, e confrontate con quelle dei WTRs non scambiati agli stessi valori di pH (Figure: 6.8.;6.9.). Dal momento che non sono state osservate differenze significative tra gli spettri dei due WTRs ai differenti valori di pH abbiamo riportato solo gli spettri del Fe- e Al-WTR scambiati e non scambiati con arseniato e fosfato a pH 4.0 e 7.0 (Figure: 6.8.;6.9.).

Gli spettri FT-IR, nella regione spettrale compresa tra $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, sono caratterizzati da ampie bande comprese tra $1730\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$, $1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ e $1150\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. La presenza di queste bande è dovuta alla complessità chimica dei WTRs, che hanno incorporato diversi ioni metallici, così come composti organici ed inorganici ad alto e basso peso molecolare. Diversi gruppi funzionali possono contribuire alla presenza di queste ampie bande: C=O stretching di gruppi ammidici, C=O chinonici, gruppi bending O–H associati ai nuclei di Fe e Al superficiali (1650 cm^{-1}), stretching di gruppi C=C aromatici e stretching antisimmetrici di gruppi COO^- ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$), deformazione di gruppi OH e stretching C–O di OH fenolici, deformazioni C–H di gruppi CH_2 e CH_3 , stretching simmetrico di gruppi COO^- ($1450\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$), vibrazioni di stretching di gruppi Fe(Al)–O (1040 cm^{-1}) [48]. In tutti gli spettri del Fe-WTR è visibile anche un picco dovuto alla vibrazione del legame Fe–O ($460\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) [13], tipico della ferridrite e dell'idrossido di ferro (III) “amorfo” [49]. La banda a 490 cm^{-1} visibile nell'Al-WTR è attribuibile all'Al-O-Al tetraedrico ed ottaedrico [50].

Gli spettri FT-IR dei Fe- e Al-WTR drogati con As(V) evidenziano una nuova banda a 865 cm^{-1} la cui intensità ed ampiezza aumenta con il diminuire del pH (Figure: 6.8.;6.9.). Questa banda spettrale è attribuibile alle vibrazioni $\nu(\text{As–O})$ di complessi a sfera interna Al– o Fe–O–As [14, 38] (Figure: 6.8.;6.9.). Il mancato shift di questa banda in funzione delle variazioni di pH suggerisce la presenza di un comune meccanismo di adsorbimento dell'As(V) pH-indipendente in entrambi i WTRs.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Gli spettri del Fe- e Al-WTR drogati con P(V) a pH 4.0, 7.0 e 9.0 sono caratterizzati da una ampia banda centrata a 1060–1050 cm^{-1} che si sovrappone alla banda a 1040 cm^{-1} rilevata nei WTRs non drogati con gli anioni. Quest'ampia banda potrebbe essere assegnata allo stretching $\nu_3\text{PO}(\text{H})$, associato alla presenza di complessi superficiali a sfera interna del fosfato sui gruppi funzionali superficiali del Fe o Al dei WTR [42]. Questa ampia banda potrebbe anche rappresentare un assemblaggio di una serie di bande sovrapposte, associate ad un insieme di diversi complessi superficiali del fosfato e/o potrebbe indicare la formazione di precipitati di metallo-fosfato sulle superfici dei WTRs.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

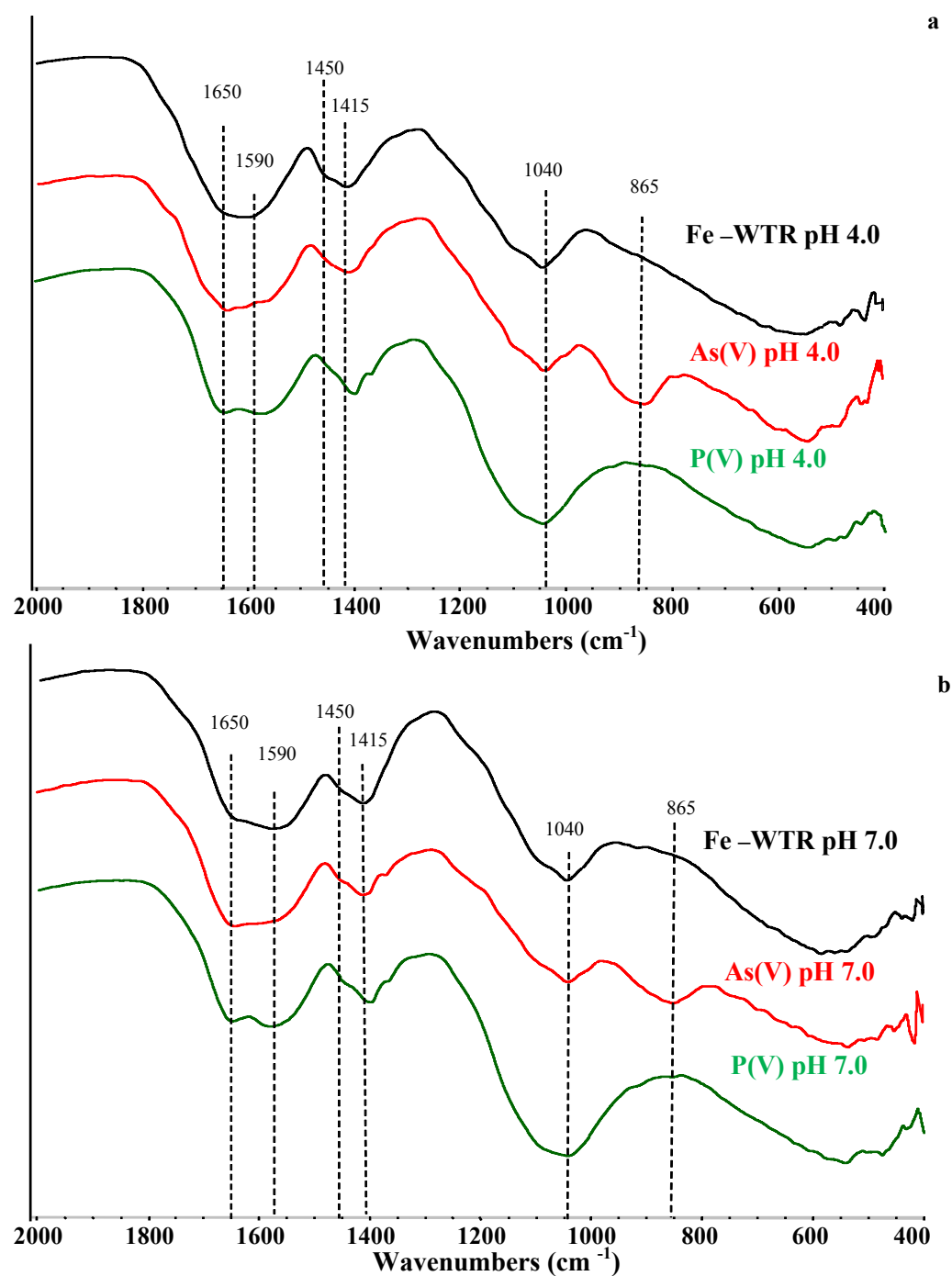


Figura 6.8. : Spettri FT-IR dei Fe-WTR non trattati e scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0 (a), e 7.0 (b).

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

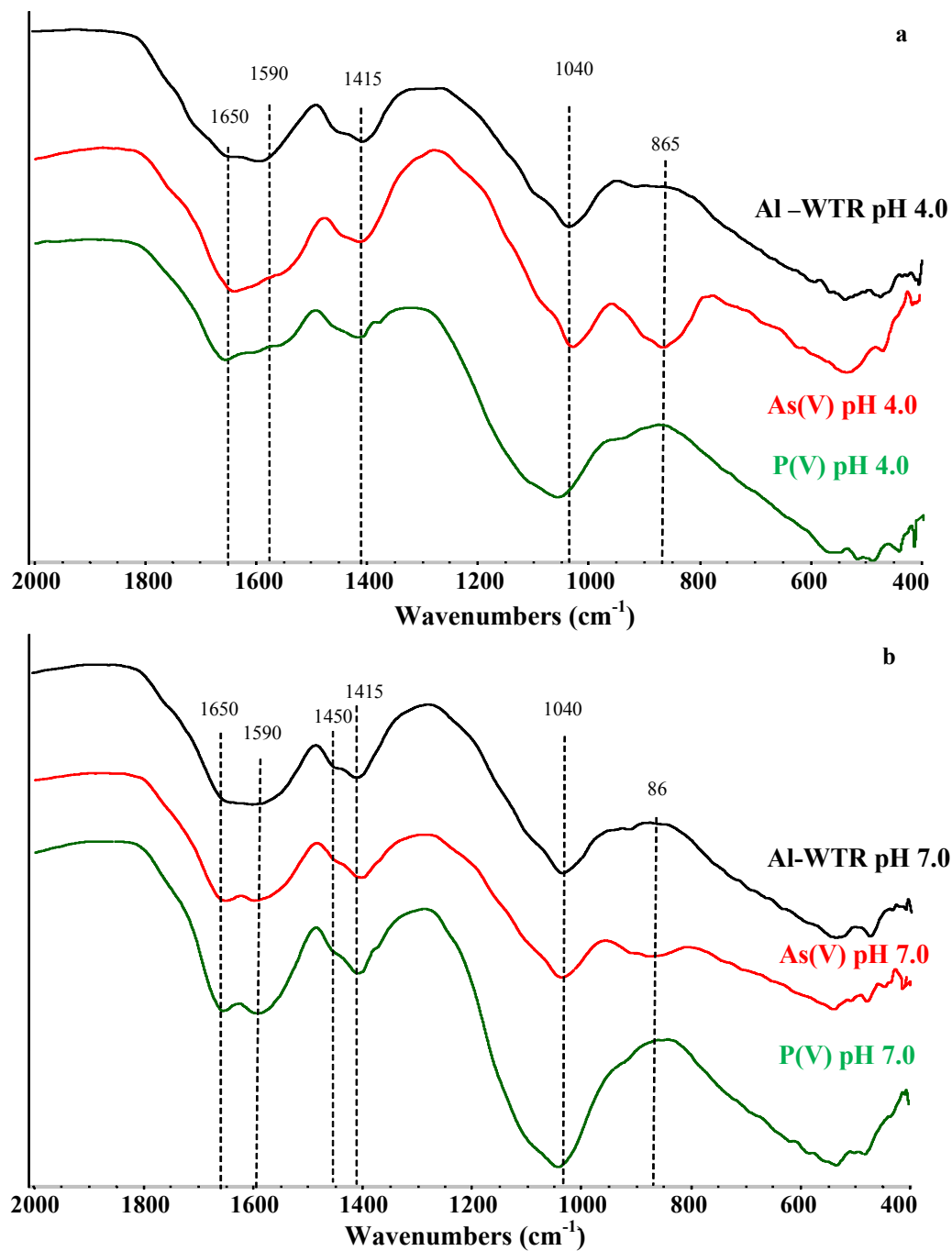


Figura 6.9.: Spettri FT-IR degli Al WTR (a, b) non trattati e scambiati con As(V) e P(V) a pH 4.0 (a) e 7.0 (b).

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.6. Adsorbimento competitivo dell'As(V) e P(V) sui Fe e Al-WTR a pH 4.0, 7.0, e 9.0

Le isoterme di adsorbimento simultaneo, condotte usando concentrazioni equimolari di As(V) e P(V) evidenziano un differente adsorbimento dei due anioni ai diversi valori di pH, dal momento che questo parametro influenza la carica superficiale dei WTRs, la protonazione/deprotonazione degli ossianioni e la loro speciazione. In particolare l'adsorbimento dell'As(V) e P(V) è più elevato a bassi valori di pH (pH 4.0) ed aumenta secondo l'ordine: WTR pH 4.0 (i.e. Fe-WTR: As(V) $0.326 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ P(V) $1.497 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) > WTR pH 7.0 (i.e. Fe-WTR: As(V) $0.290 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; P(V) $0.926 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) > WTR pH 9.0 (i.e. Fe-WTR: As(V) $0.271 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; P(V) $0.849 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) (Figura 6.10.). Anche nell'adsorbimento competitivo il Fe-WTR evidenzia maggiori proprietà adsorbenti rispetto all'Al-WTR, come conseguenza delle diverse caratteristiche fisiche e chimiche dei due sorbenti.

L'adsorbimento anionico sulle superfici dei due WTRs ai differenti valori di pH potrebbe essere attribuito a vari meccanismi, quali attrazione/repulsione elettrostatica, interazione chimica e scambio ionico. A pH 4.0 le superfici dei due WTR sono caricate positivamente (pH_{PZC} Fe-WTR 7.50; Al-WTR 6.85) e le specie H_2AsO_4^- [98 % dell'As(V) disciolto] e H_2PO_4^- [100 % del P(V) disciolto] sono le forme dominanti, pertanto l'adsorbimento sulle superfici dei WTRs è facilitato da un'iniziale attrazione elettrostatica. Al contrario a pH 9.0, dove gli anioni divalenti HAsO_4^{2-} (97–91 %) and HPO_4^{2-} (97–88 %) sono le specie dominanti, le superfici dei due WTRs sono caricate negativamente e gli anioni sono soggetti a fenomeni di repulsione elettrostatica. Conseguentemente ai più elevati valori di pH l'adsorbimento del fosfato e arseniato dovrebbe essere principalmente dovuto ad un adsorbimento chimico specifico, che ha coinvolto lo scambio di gruppi OH^- ed altri anioni legati alle superfici dei WTR con l'arseniato e fosfato.

Le superfici dei due WTRs manifestano una differente affinità nei confronti dei due anioni. Entrambi i WTR evidenziano una maggiore affinità nei confronti del fosfato,

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

anche a basse concentrazioni dei due anioni, dove i siti leganti disponibili sui due WTR dovrebbero essere in eccesso rispetto alle quantità di As(V) e P(V) addizionate. È possibile dedurre che il più basso adsorbimento dell'arseniato rispetto al fosfato sia principalmente dovuto ad una più elevata affinità del P(V) nei confronti dei siti adsorbenti dei WTRs, nonostante le simili dimensioni e costanti di dissociazione dei due anioni.

L'affinità nei confronti del fosfato è maggiore nel Fe-WTR rispetto all'Al-WTR (i.e. il rapporto P(V)/As(V) adsorbiti dal Fe- e Al-WTR a pH 4.0 è pari rispettivamente a 4.6 e 2.3). Inoltre l'effetto inibente del fosfato è maggiore a bassi valori di pH (i.e. il rapporto P(V)/As(V) adsorbiti dal Fe-WTR è pari a 4.5 a pH 4.0 e 3.1 a pH 9.0) evidenziando come nei sistemi acidi sia favorito l'iniziale adsorbimento elettrostatico del fosfato, mentre in quelli alcalini la competizione con gli ioni OH^- riduce quella tra il fosfato e l'arseniato.

I risultati dell'adsorbimento simultaneo del P(V) ed As(V) sono parzialmente in accordo con quelli relativi ai singoli adsorbimenti. È da sottolineare la maggiore affinità dell'Al-WTR, in particolare a pH 4.0, nei confronti del P(V) rispetto all'As(V); mentre quando presenti singolarmente l'Al-WTR adsorbe maggiori quantità di As(V) rispetto al P(V) (Figura 6.11.). Inoltre, nell'adsorbimento simultaneo le quantità di P(V) e As(V) adsorbite dai due WTRs a tutti i valori di pH (ed in particolare a pH acidi) sono inferiori rispetto agli adsorbimenti in singolo, in accordo con quanto riportato in bibliografia [51] [43]. L'ipotizzata formazione di complessi superficiali tra i gruppi dei WTRs ed il P(V) o l'As(V) ha probabilmente limitato l'accessibilità di quei siti superficiali per ulteriori adsorbimenti, come evidenziato da numerosi autori [52] [23, 32].

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

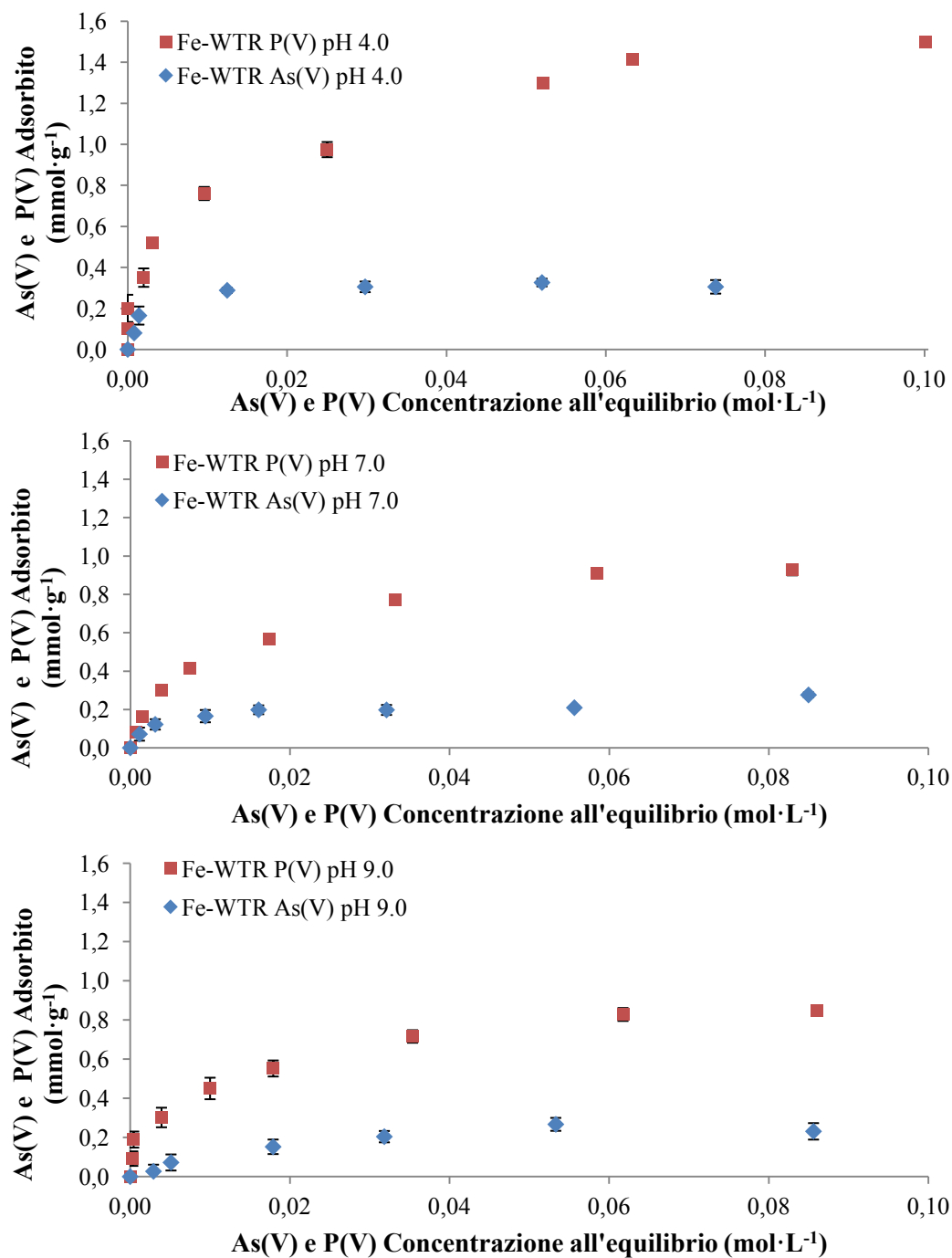


Figura 6.10.: Isotherme della competizione tra As(V) e P(V) sul Fe-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

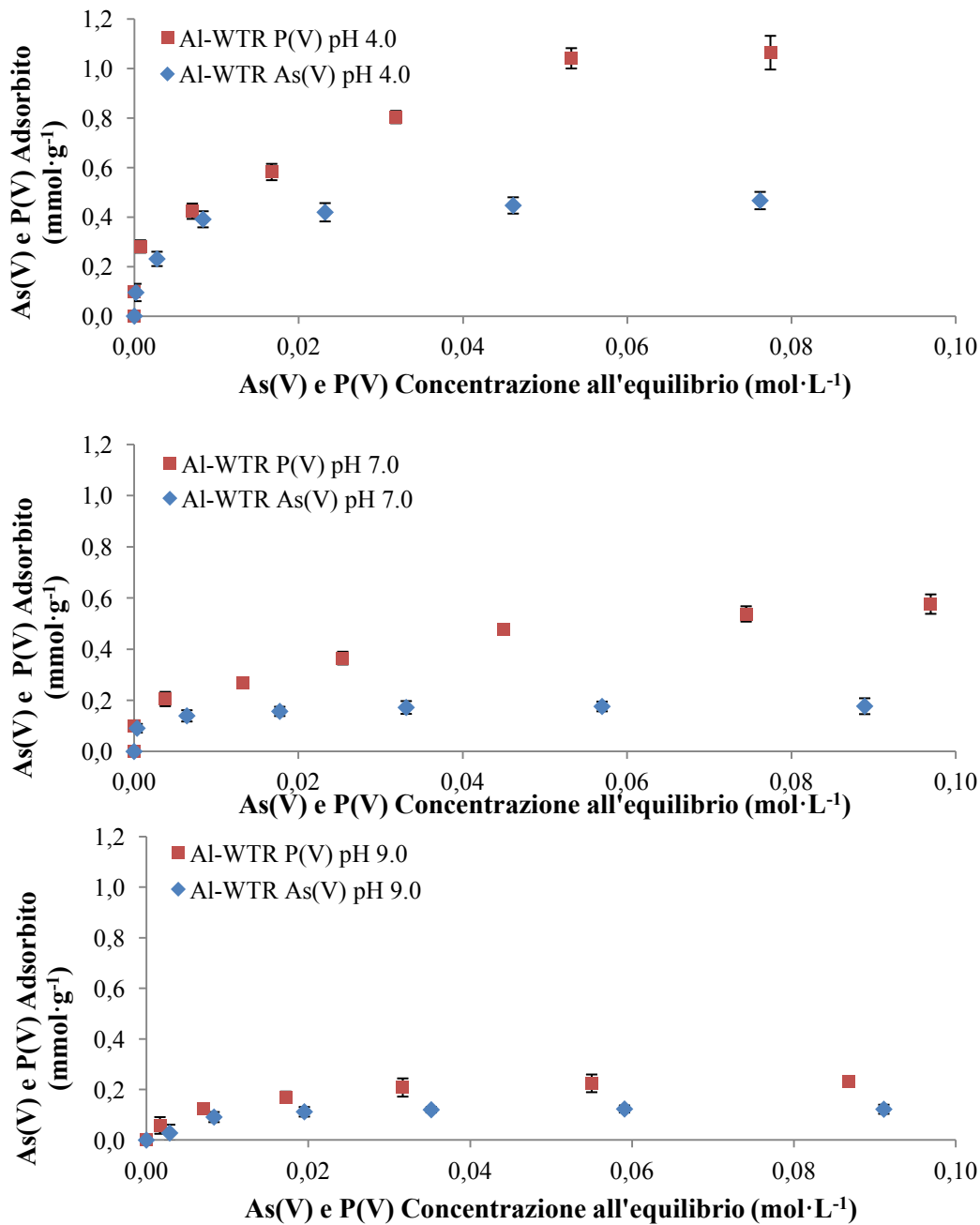


Figura 6.11.: Isotherme della competizione tra As(V) e P(V) sull'Al-WTR a pH 4.0, 7.0 e 9.0.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Gli spettri FT-IR (figure non mostrate) dei due WTRs scambiati contemporaneamente con entrambi gli anioni evidenziano i picchi caratteristici dei WTRs precedentemente descritti. Inoltre gli spettri infrarossi evidenziano una banda ben risolta a 865 cm^{-1} , la cui intensità ed ampiezza aumenta al diminuire del pH da 9.0 a 4.0. Questa banda (come evidenziato nell'adsorbimento singolo) potrebbe essere dovuta a vibrazioni $\nu(\text{As-O})$ di complessi a sfera interna Al-O-As e/o potrebbe essere attribuita a legami As-O di specie As(V) adsorbite su ossi-idrossidi di Fe [53].

Gli stessi spettri inoltre evidenziano un'ampia banda centrata a 1060 cm^{-1} , che potrebbe essere assegnata allo stretching $\nu_3\text{PO}(\text{H})$, associato a complessi superficiali a sfera interna del fosfato sulle fasi Fe- o Al- dei WTR [54] [42], in accordo con quanto osservato negli adsorbimenti in singolo.

6.7 Caratteristiche fisico-chimiche del suolo contaminato

Il suolo di Baccu Locci è franco sabbioso-argilloso (classificazione USDA; Tabella 6.7., presenta un pH sub acido (pH=6.08), un contenuto di carbonio organico superiore al 3% ed un pH_{PZC} pari a 6.68.

Le concentrazioni totali di As ($\sim 2267\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.) e Pb ($\sim 1126\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.) risultano, per entrambi gli elementi, superiori ai valori normalmente riscontrati nei terreni non inquinati (Tabella 6.7.) [55], e maggiori dei limiti imposti dalla legislazione nazionale, al di sopra dei quali diventa obbligatoria la bonifica (D. Lgs 152/06 integrato dal D. Lgs 205/2010). In particolare, la concentrazione totale di As eccede di gran lunga il limite guida proposto dalla comunità Europea che è pari a $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.

L'analisi diffrattometrica a raggi X ha evidenziato, tra le componenti cristalline, la presenza di una miscela di quarzo (58% in peso), muscovite/illite (32% in peso), clinochoro (7% in peso) e jarosite (2% in peso) (Figura 6.12.).

L'analisi al microscopio elettronico SEM-EDX ha confermato, in accordo con i risultati riportati da Frau e Fanfani [56], la presenza di muscovite $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$,

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

galena [PbS], hydroniumjarosite $[(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, piombo-jarosite $[\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ e beudantite $[\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4,\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ (Figura 6.13.); gli ultimi tre minerali sono probabilmente il risultato del processo di ossidazione della galena (PbS), pirite (FeS_2) ed arsenopirite (FeAsS).

Tabella 6.7.: Caratteristiche fisico-chimiche del suolo contaminato

<i>Caratteristiche fisiche del suolo</i>	
Sabbia grossa (%)	36.62
Sabbia fine (%)	22.33
Limo (%)	16.63
Argilla (%)	24.41
<i>Caratteristiche chimiche del suolo</i>	
pH	6.08
pH _{PZC}	6.68
Conducibilità elettrica ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0.41
C organico totale ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.)	39.34
DOC ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.)	3.40
N totale ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.)	1.53
<i>Contenuto totale di As e altri metalli ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.)</i>	
Fe	22284.04
As	2267.42
Pb	1126.19
Al	13307.17
Mn	642.12
Cu	132.12

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

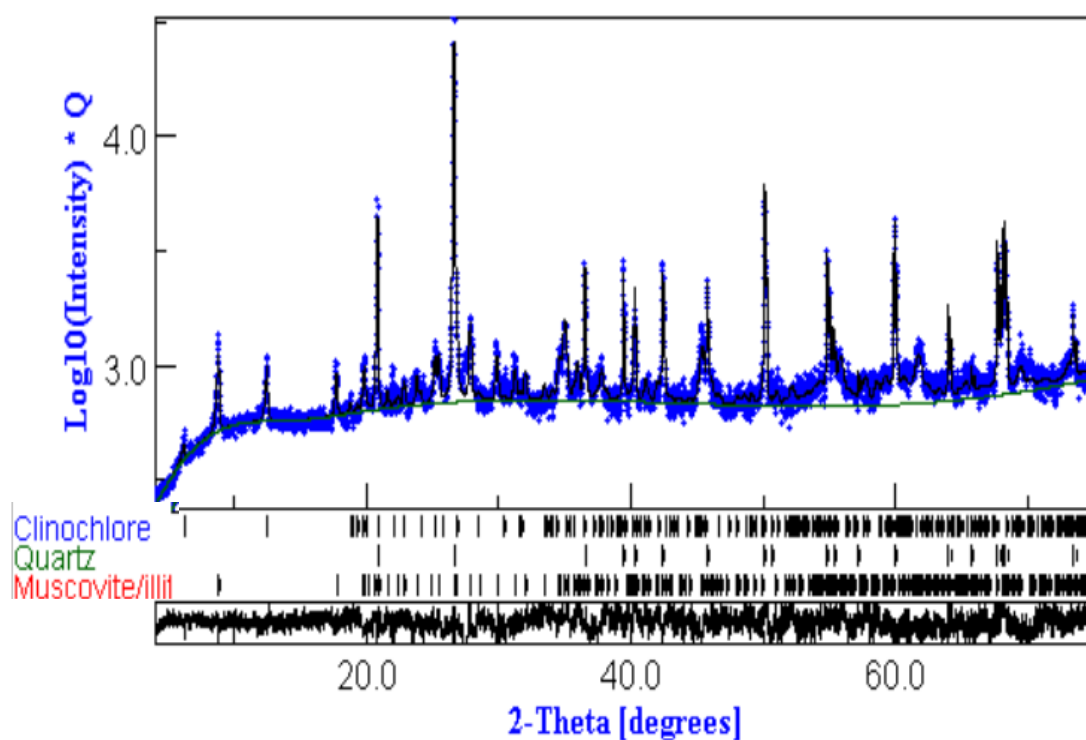


Figura 6.12.: Spettri XRD del suolo contaminato.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

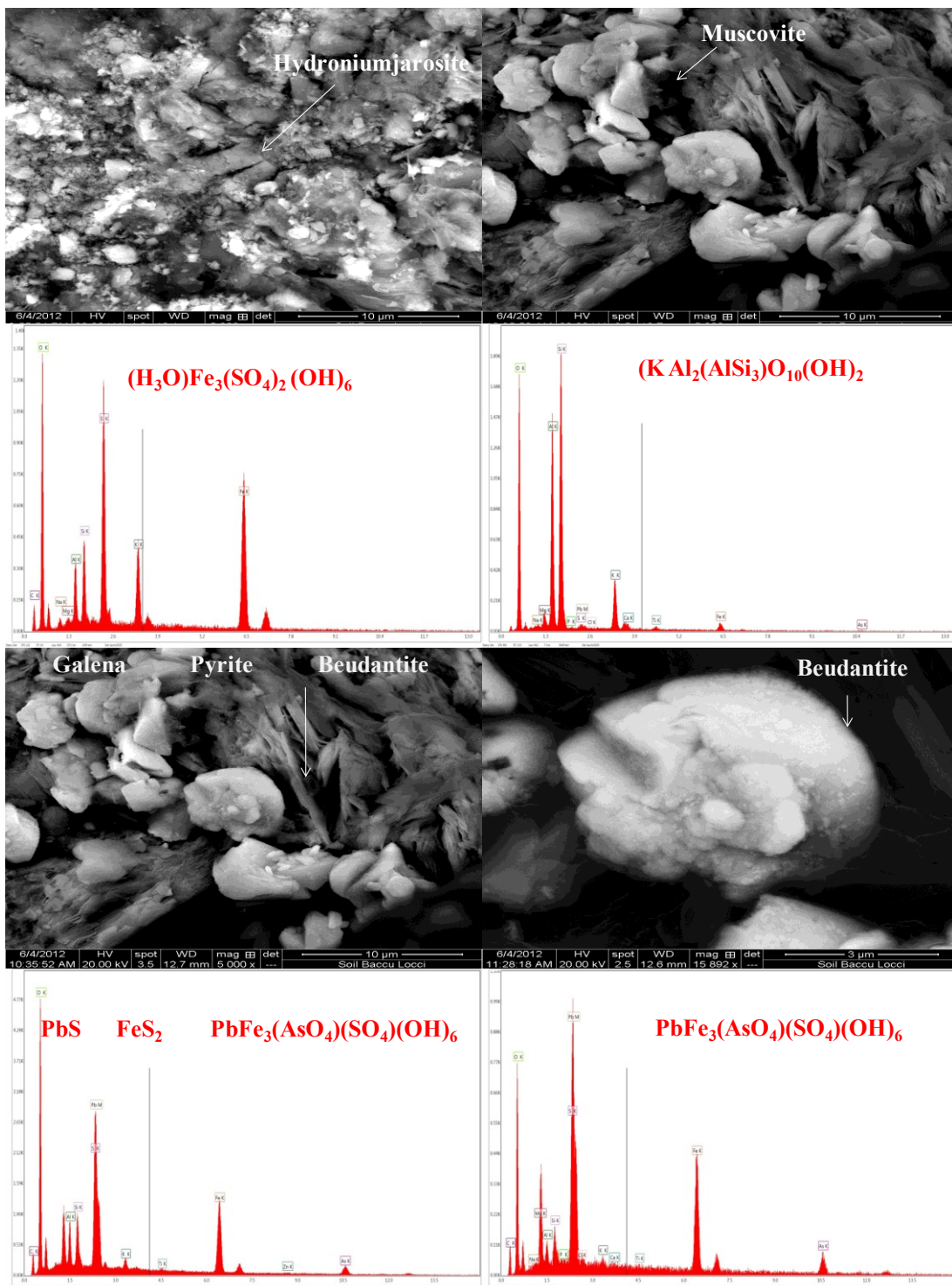


Figura 6.13.: Immagini al SEM del suolo contaminato.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.8 Influenza degli ammendanti sulle proprietà chimiche del suolo contaminato

Dopo 1 mese di contatto l'aggiunta di Fe- e Al-WTR ha indotto un significativo aumento del pH ($P < 0.05$) e del contenuto di carbonio organico (Tabella 6.8.). L'incremento del carbonio organico non si è tuttavia tradotto in un aumento del carbonio organico disciolto (DOC), confermando così la presenza di sostanza organica stabile e non solubile in entrambi i WTRs.

L'aggiunta degli ammendanti ha inoltre determinato un aumento del pH_{PZC} , tale aumento è maggiore nel suolo ammendato con Fe-WTR, in linea con i valori del pH_{PZC} dei due sorbenti.

Tabella 6.8.: Caratteristiche chimiche dei suoli trattati con Fe- e Al-WTR*.

<i>Parametri chimici</i>	P-Soil-	Fe-WTR 1	Fe-WTR 2	Al-WTR 1	Al-WTR 2
pH	6.08 ^a	6.26 ^b	6.27 ^b	6.25 ^b	6.26 ^b
Conducibilità elettrica (mS·cm ⁻¹)	0.209 ^a	0.213 ^a	0.218 ^a	0.191 ^a	0.249 ^a
$pH_{(PZC)}$	6.68 ^a	8.16 ^c	8.38 ^c	7.44 ^b	7.65 ^b
C organico totale (g·kg ⁻¹ s.s.)	16.85 ^a	17.83 ^b	18.04 ^b	17.63 ^b	18.72 ^c
N Totale (g·kg ⁻¹ s.s.)	2.05 ^a	2.38 ^b	2.45 ^b	2.46 ^b	2.48 ^b
DOC (g·kg ⁻¹ s.s.)	0.083 ^a	0.077 ^a	0.078 ^a	0.078 ^a	0.078 ^a

* Valori medi con la stessa lettera entro ogni riga non differiscono statisticamente in accordo con il Tukey-Kramer test ($P < 0.05$)

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.9 Influenza degli ammendanti sulla mobilità dell'As sul suolo contaminato

Al fine di valutare l'influenza degli ammendanti sulla mobilità e potenziale biodisponibilità dell'As è stata adottata, con una piccola modifica, la procedura proposta da Wenzel et al. [57]. In particolare abbiamo addizionato uno step (Step 0) alla metodica proposta per valutare la frazione di As solubile in acqua. Quest'ultima frazione è molto elevata nel suolo testimone ($>$ di $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s., che rappresenta il limite guida relativo alla concentrazione di arsenico totale proposto dalla Comunità Europea), ma si riduce significativamente nei suoli trattati con WTRs. In particolare i due sorbenti si sono rivelati più efficaci nel ridurre la frazione di As solubile in acqua quando addizionati al 2% [la riduzione della frazione solubile è pari rispettivamente al 50.6% e 45.5% nel Fe-WTR-suolo (2%) e Al-WTR-suolo (2%), rispetto al suolo non trattato]. Anche la frazione di arsenico non specificatamente adsorbita, quantificata in seguito ad estrazione del suolo con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.05 M (Step 1), diminuisce significativamente in seguito all'addizione dei due sorbenti. Tale riduzione, anche per questa frazione, è più elevata nei suoli trattati con il 2% dei sorbenti [riduzione pari rispettivamente al 35.4% e 41.4% dell'As scambiabile nel Fe-WTR-suolo (2%) e Al-WTR-suolo (2%) rispetto al suolo non trattato]. Tali risultati sono rilevanti poiché queste due frazioni, comprendenti l'As presente in forma solubile e scambiabile (trattenuto elettrostaticamente attraverso complessi a sfera esterna), sono considerate come le più impattanti e pericolose da un punto di vista biologico ed ambientale [58]. L'addizione dei due sorbenti ha inoltre indotto una significativa riduzione ($\sim 20\%$ rispetto al controllo) dell'arsenico estratto da una soluzione di $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.05 M (Step 2) (Figura 6.14.). In questo step, l'arsenico chimicamente legato alle superfici della fase solida è competitivamente scambiato con gli anioni fosfato [23, 57]. La riduzione di questa frazione osservata in seguito all'addizione dei sorbenti potrebbe essere rilevante da un punto di vista ambientale, data la normale presenza degli anioni fosfato nei suoli. In tutti i campioni di suolo la maggiore quantità di arsenico è stata estratta in seguito al trattamento con NH_4 -ossalato 0.2 M (Step 3) (valori superiori a $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s., in

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

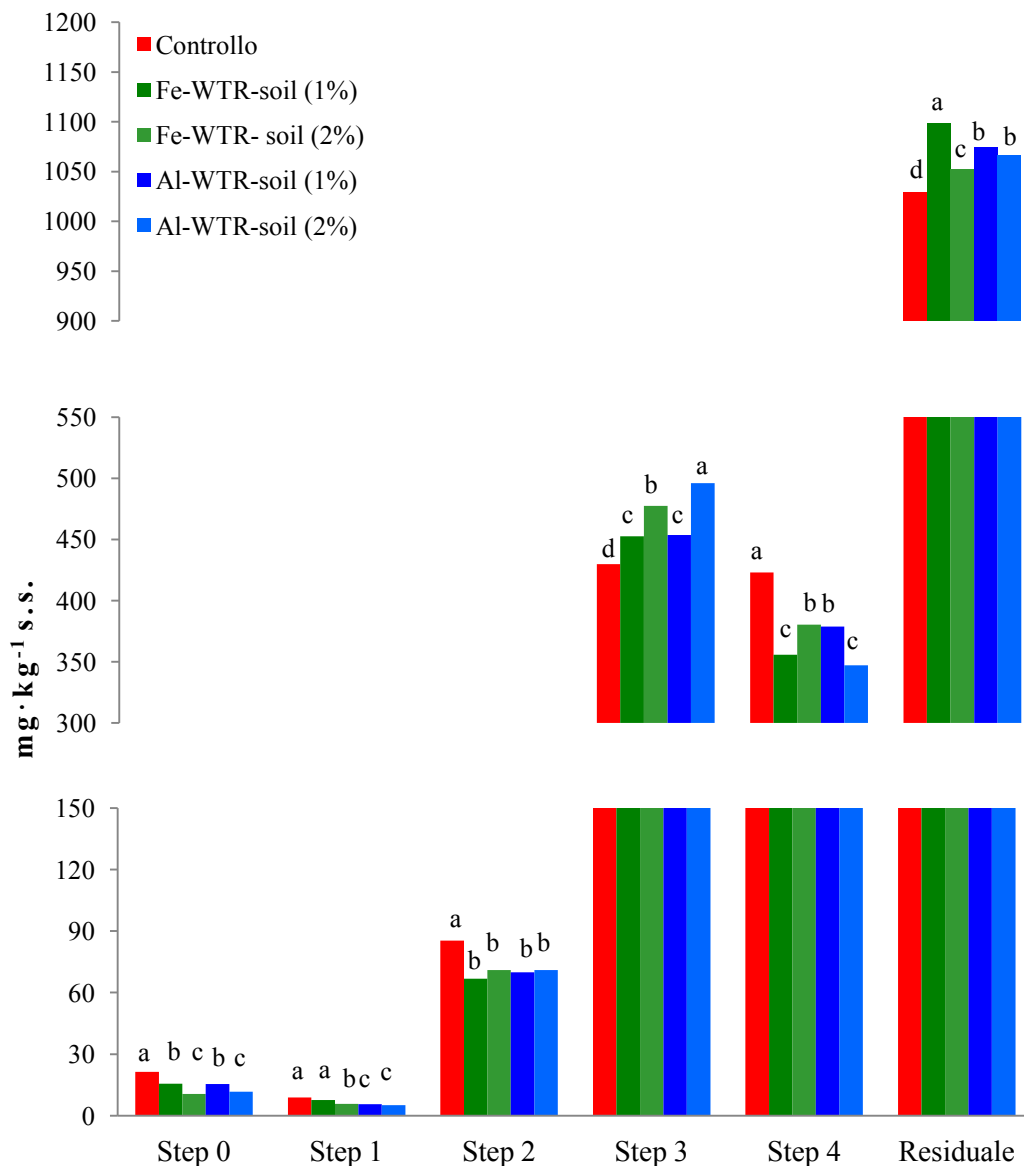
media più del 40% dell'As totale estratto) (Figura 6.14.). Questo step quantifica l'As associato agli ossi-idrossidi di Fe e Al amorfi o scarsamente cristallini. L'aggiunta di tutti i sorbenti accresce il rilascio di arsenico in seguito al trattamento con NH_4 -ossalato, e tale incremento aumenta all'aumentare della concentrazione dei sorbenti aggiunti.

Nello Step 4 la frazione di As associata agli ossi-idrossidi cristallini di Fe/Al, estratta con una soluzione di NH_4 -ossalato + acido ascorbico acid 0.2 M, diminuisce significativamente in tutti i campioni di suolo trattati (riduzione media pari a circa il 17%).

L'As residuale, che rappresenta la frazione più difficilmente disponibile nelle normali condizioni ambientali, è superiore al 50% dell'As totale in tutti i campioni, tuttavia tale frazione aumenta significativamente nei suoli trattati con i due WTRs. In particolare l'ammendante più efficace nell'aumentare tale frazione è il Fe-WTR aggiunto al 1% (frazione residuale maggiore del 7% circa rispetto al campione di controllo). Come per l'arsenico estratto negli Step 0 ed 1, anche questa frazione ha implicazioni ambientali fondamentali, poiché rappresenta la frazione più stabilmente legata alle componenti del suolo e/o inaccessibile (frazione precipitata o fissata all'interno della fase solida del suolo).

Alla luce dei risultati ottenuti l'aggiunta del Fe- e Al-WTR ha determinato uno shift delle frazioni di arsenico più labili (As solubile ed elettrostaticamente legato) verso frazioni più fortemente trattenute dalle componenti colloidali non cristalline dei WTRs (in particolare ossi-idrossidi amorfi di Fe o Al), con la conseguente riduzione della mobilità e biodisponibilità di questo metalloide.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari



* I dati medi seguiti dalla stessa lettera all'interno dello stesso step di estrazione non differiscono statisticamente al livello del 5% ($P < 0.05$) in accordo con il Tukey's HSD test

Figura 6.14.: As ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.s.) estratto dai campioni di suolo non trattato e trattato con Fe- e A-WTR con H_2O (Step 0); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Step 1); $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Step 2); NH_4^+ - ossalato (Step 3); NH_4^+ - ossalato + acido ascorbico (Step 4) e As non estratto (residuale)*.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.10 Influenza degli ammendanti sulla mobilità del Pb sul suolo contaminato

La frazione potenzialmente biodisponibile del piombo è stata determinata in seguito ad estrazione sequenziale con H_2O , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 N ed EDTA 0.05 N (Figura 6.15.) [26]. La concentrazione di Pb solubile in acqua varia tra $11.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s. nel suolo non trattato a $5.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s. e $8.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s. nel suolo trattato rispettivamente con Fe- e Al-WTR (1%), evidenziando come l'aggiunta di entrambi i WTRs abbia favorito una significativa riduzione della frazione di Pb solubile in acqua, che rappresenta la frazione prontamente lisciviabile e più pericolosa dal punto di vista ambientale. In particolare il Fe-WTR si è rivelato l'ammendante più efficace nel ridurre la frazione di Pb-solubile (i.e. la riduzione del Pb solubile in acqua è superiore al 50% nei campioni trattati con il Fe-WTR rispetto al controllo). L'elevata capacità di scambio cationico dei due sorbenti (75.0 e $96.8 \text{ cmol}_{(+)}\cdot\text{kg}^{-1}$ rispettivamente nel Fe- e Al-WTR), gli alti valori della superficie specifica, nonché l'elevato contenuto di sostanze umiche hanno probabilmente favorito la formazione di interazioni con il Pb in soluzione, con la conseguente significativa riduzione della sua frazione solubile nei suoli trattati.

La frazione di Pb scambiabile [frazione estratta in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$], segue lo stesso trend di quella solubile in acqua, evidenziando valori più elevati nel suolo contaminato non trattato ($\sim 9.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.). In particolare i due WTRs hanno ridotto nella stessa misura la frazione di Pb scambiabile (i.e. la riduzione del Pb scambiabile è superiore al 60% in tutti i campioni trattati rispetto al controllo) (Figura 6.15.). La significativa riduzione di questa frazione è probabilmente ascrivibile all'aumento del pH_{PZC} nei campioni di suolo trattati con entrambi i WTRs, che ha determinato, ai valori di pH registrati, un aumento della carica positiva superficiale dei costituenti a carica variabile, tale aumento, a causa dei fenomeni di repulsione colombiana, ha causato una riduzione della frazione di piombo elettrostaticamente legato. Conseguentemente, nei suoli trattati con i due WTRs le interazioni tra il Pb e le componenti colloidali sono per lo più ascrivibili alla formazione di legami chimici nei quali il Pb viene verosimilmente adsorbito attraverso meccanismi di scambio di ligando con i protoni superficiali [59].

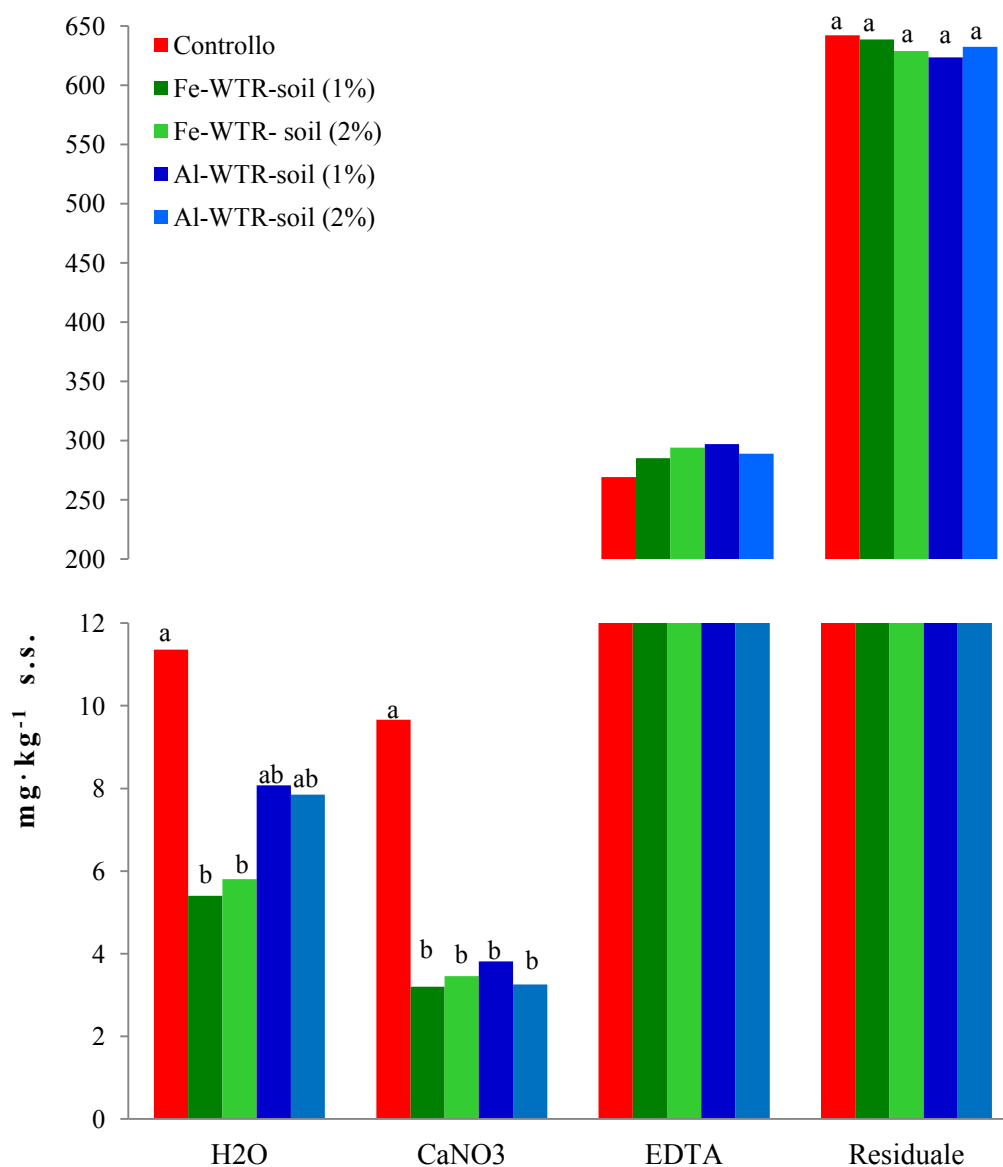
Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

La concentrazione di Pb estratta con EDTA, che quantifica il metallo non facilmente biodisponibile e lisciviabile, aumenta (anche se non significativamente), nei campioni trattati con entrambi i WTRs.

La frazione di Pb residuale è elevata in tutti i campioni di suolo ($> 640 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.s.) e rappresenta più del 55% del Pb totale.

I risultati ottenuti evidenziano l'elevata affinità di entrambi i WTRs nei confronti del Pb, che ha determinato la conseguente riduzione delle due frazioni più pericolose dal punto di vista ambientale, quella solubile e scambiabile.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari



*I dati medi seguiti dalla stessa lettera all'interno dello stesso step di estrazione non differiscono statisticamente al livello del 5% ($P < 0.05$) in accordo con il Tukey's HSD test.

Figura 6.15.: Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) estratto dai campioni di suolo non trattato e trattato con Fe ed Al WTRs con H₂O; CaNO₃; EDTA; e quantità di Pb non estratto (residuale)*.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

6.11 Influenza degli ammendanti sulla bioaccessibilità in vitro dell'As, del Pb e del Fe sul suolo contaminato

La bioaccessibilità dell'As e del Pb rappresenta la frazione di un contaminante teoricamente disponibile per il trasporto nell'organismo e per la circolazione sistemica, in quanto può essere sciolta dai fluidi digestivi, e quindi potenzialmente in grado di esercitare la sua tossicità verso gli organi ed i tessuti [60, 61].

Le analisi condotte per stimare la bioaccessibilità dell'As e Pb consistono in test in vitro (l'SBET ed il SBRCG-I) simulanti il processo digestivo del tratto gastrointestinale [62]. L'SBET simula i processi di digestione che avvengono nello stomaco a pH 1.5, mentre il SBRCG-I test simula i processi digestivi che avvengono sia nello stomaco che nel piccolo intestino (pH 7.0) [63] [45]. Oltre alla bioaccessibilità dell'As e Pb è stata quantificata anche la bioaccessibilità del Fe, al fine di identificare eventuali correlazioni tra le concentrazioni in soluzione dopo le fasi gastrica e/o intestinale del Fe rispetto al Pb o all'As.

La bioaccessibilità del Pb nel suolo di controllo è pari rispettivamente al 49.9% e 8.6% nelle fasi gastrica ed intestinale, evidenziando come la bioaccessibilità di questo elemento sia fortemente dipendente dal pH della soluzione (Figura 6.16.). La maggiore bioaccessibilità del Pb nella fase gastrica rispetto a quella intestinale, è attribuibile alla solubilizzazione e/o al rilascio del Pb precipitato o adsorbito dalle componenti colloidali a pH acidi; mentre la forte riduzione della bioaccessibilità del Pb nella fase intestinale è ascrivibile alla precipitazione, a questi valori di pH (pH 7.0), del Pb sotto forma di ossidi o idrossidi o al suo adsorbimento da parte delle componenti del suolo [64].

Un simile andamento è stato osservato relativamente alla bioaccessibilità del Fe nel suolo di controllo (4.29% e 2.3% nella fase gastrica e intestinale rispettivamente).

I risultati ottenuti evidenziano una positiva correlazione tra le concentrazioni del Pb e Fe in soluzione sia nella fase gastrica che intestinale, in accordo con i risultati riportati da Smith et al [65], il quale attraverso la spettroscopia XANES ha dimostrato che i minerali di ferro che legano il Pb sono solubilizzati nella fase gastrica con il

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

conseguente rilascio sia del Pb che del Fe, mentre nella fase intestinale entrambi i metalli tendono a precipitare (pH 7). In particolare l'analisi statistica ha mostrato una correlazione positiva tra il Fe ed il Pb dopo l'SBET ed il SBRCG-I tests pari rispettivamente a $r= 0.584$ e $r= 0.909$, evidenziando un importante ruolo del Fe nella bioaccessibilità del Pb.

L'aggiunta dei WTRs ha determinato una riduzione (seppure non significativa dal punto di vista statistico) della bioaccessibilità del Pb in entrambe le fasi, probabilmente a seguito della formazione di forti legami chimici con le componenti inorganiche ed organiche dei WTRs, che hanno ridotto la solubilizzazione del Pb sia a pH fortemente acidi che neutri.

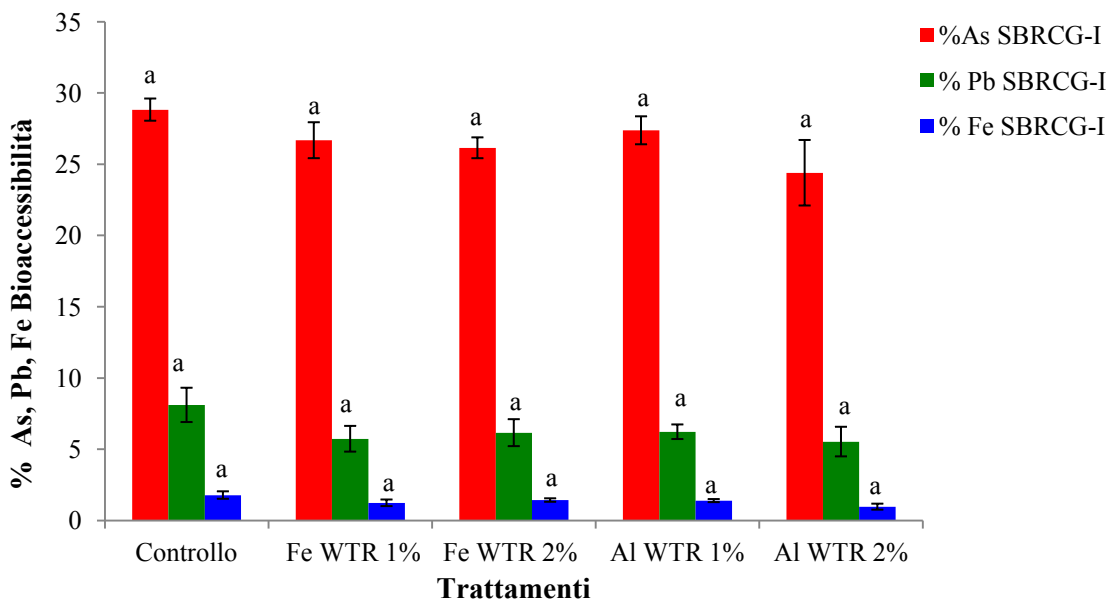
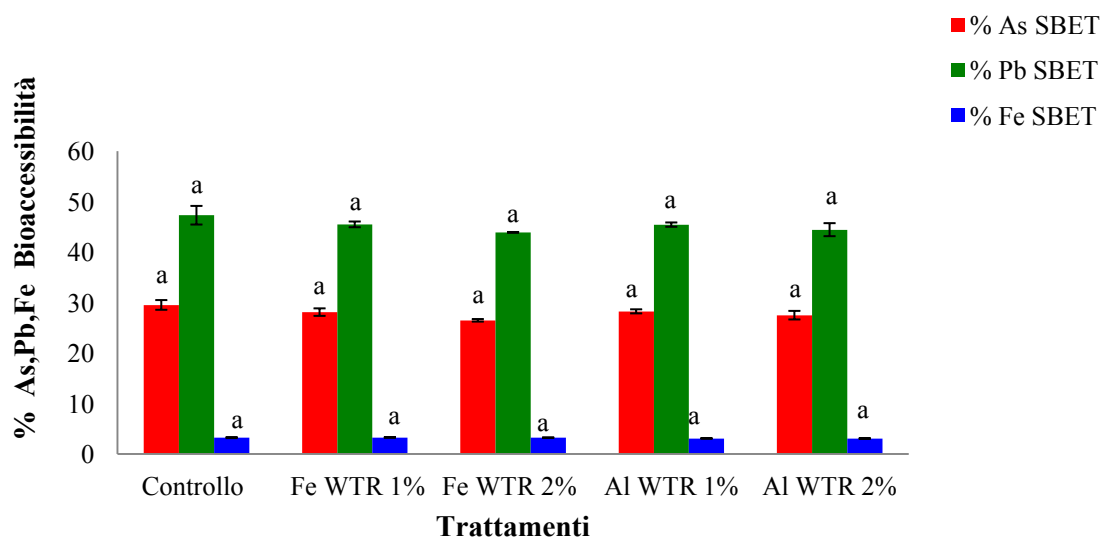
La bioaccessibilità dell'As nel suolo di controllo è pari al 34.4% e 33.6% nelle fasi gastrica ed intestinale rispettivamente (Figura 6.16.), evidenziando come il pH sia un parametro meno importante nell'influenzare la bioaccessibilità dell'As rispetto al Pb [29, 66-68]. Gli ammendanti utilizzati sono principalmente costituiti da ossi-idrossidi di Fe o Al amorfi, tali costituenti sono i principali responsabili della solubilità e mobilità di questo metalloide nel suolo, attraverso la formazione di precipitati di superficie con gli ioni Fe o Al e di forti legami chimici (complessi a sfera interna) [30, 69]; di conseguenza è possibile ipotizzare una riduzione della bioaccessibilità dell'arsenico nei suoli trattati con i WTRs. L'analisi statistica ha mostrato una correlazione positiva tra la bioaccessibilità del Fe e dell'As dopo l'SBET ed il SBRCG-I tests pari rispettivamente a $r= 0.482$ e $r= 0.645$, confermando un importante ruolo del Fe anche nei confronti della bioaccessibilità dell'As.

Tuttavia l'aggiunta di questi sorbenti non ha evidenziato una significativa riduzione della bioaccessibilità dell'As sia nella fase intestinale che in quella gastrica, al contrario di quanto evidenziato da diversi ricercatori per altri sorbenti contenenti ossi-idrossidi di Fe e Al [30]. Probabilmente per evidenziare una significativa riduzione della bioaccessibilità dell'As nei suoli trattati con i WTRs, avremmo dovuto polverizzare ancora più finemente questi sorbenti, come suggerito da alcuni ricercatori [70, 71], al fine di aumentarne l'area superficiale e di conseguenza la reattività. Questo rappresenta

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

il principio base che ha portato all'utilizzo in questi ultimi anni delle nano particelle di ferro per la bonifica di acque e suoli contaminati [72], le quali hanno dimensioni estremamente piccole (1–100 nm), un'area superficiale elevata e di conseguenza una forte reattività chimica.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari



*I dati medi seguiti dalla stessa lettera all'interno dello stesso step di estrazione non differiscono statisticamente al livello del 5% ($P < 0.05$) in accordo con il Tukey's HSD test

Figura 6.16 : Dati sulla bioaccessibilità del Fe, dell'As e del Pb dopo i tests.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

7.0 CONCLUSIONI

I risultati ottenuti hanno evidenziato l'efficacia dei WTRs come sorbenti nei confronti dell'As(V) ed P(V), e come tale abilità sia fortemente dipendente dal pH del sistema.

Il Fe-WTR si è rivelato più affine nei confronti del fosfato e dell'arseniato rispetto all'Al-WTR. La maggiore area specifica superficiale, ed il più alto pH_{PZC} potrebbero giustificare la più elevata affinità del Fe-WTR per entrambi gli anioni. La differente capacità di adsorbimento dei due sorbenti potrebbe essere spiegata anche prendendo in considerazione il loro differente contenuto di ferro, alluminio e manganese, nonché di altre impurità (es. carbone attivato e polimeri). A pH 4.0 sono state adsorbite maggiori quantità di fosfato rispetto all'arseniato dal Fe-WTR, questo maggiore adsorbimento del P(V) potrebbe essere dovuto a reazioni di precipitazione di questo anione con ligandi inorganici, in particolare con il Mn(II), mentre non è stata riscontrata alcuna precipitazione di arseniato a nessun valore di pH.

Differenti meccanismi di interazione potrebbero essere ipotizzati per spiegare l'adsorbimento del fosfato e dell'arseniato da entrambi i WTRs: diffusione dell'As(V) e P(V) nei micropori dei WTRs, scambio di ligando con gruppi OH⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻ (in particolare) superficiali e/o forze più forti paragonabili a quelle che portano alla formazione di composti chimici nei quali l'As(V) ed il P(V) sono incorporati come componenti strutturali di composti a bassa solubilità. Inoltre, il desorbimento di As(V) e P(V) da entrambi i WTRs è minimo, suggerendo un adsorbimento di tipo irreversibile.

Gli spettri FT-IR dei WTRs drogati con As(V) e P(V) hanno evidenziato rispettivamente bande a 865 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, attribuibili all'arseniato e fosfato adsorbiti sui Fe- e Al-WTR attraverso la formazione di complessi a sfera interna.

L'arseniato ed il fosfato, quando presenti contemporaneamente (come avviene di solito nella soluzione del suolo), possono competere per gli stessi siti di legame dei WTRs ed influenzare l'entità del loro adsorbimento. Al fine di verificare tale ipotesi abbiamo studiato dei sistemi contenenti concentrazioni equimolari di As(V) e P(V) con i due WTRs a pH 4.0, 7.0 e 9.0. I risultati dell'adsorbimento simultaneo del P(V) ed As(V)

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

sono parzialmente in accordo con quelli relativi agli adsorbimenti singoli. È da sottolineare la maggiore affinità dell'Al-WTR, in particolare a pH 4.0, nei confronti del P(V) rispetto all'As(V). Nell'adsorbimento simultaneo le quantità di P(V) e As(V) adsorbite dai due WTRs a tutti i valori di pH (ed in particolare a pH 4.0) sono inferiori rispetto agli adsorbimenti in singolo. L'ipotizzata formazione di complessi superficiali tra i WTRs ed il P(V) o As(V) ha probabilmente limitato l'accessibilità dei siti superficiali per ulteriori adsorbimenti.

Complessivamente i risultati ottenuti hanno evidenziato una maggiore affinità del Fe-WTR nei confronti dell'arseniato e fosfato rispetto all'Al-WTR, inoltre il principale meccanismo di interazione con entrambi gli anioni è ascrivibile ad una interazione chimica. Questi aspetti sono di particolare importanza per la valutazione dell'efficacia dei WTRs come agenti immobilizzanti dell'As presente in suoli contaminati.

A tale scopo, abbiamo valutato la reale mobilità e bioaccessibilità di questo metalloide in un suolo della Sardegna contaminato da arsenico e trattato con i WTRs da noi studiati. L'influenza dei due WTRs sulla mobilità dell'As, valutata attraverso una procedura di estrazione sequenziale, ha evidenziato nei suoli trattati una significativa riduzione delle frazioni di più mobili di As. In particolare è possibile ipotizzare uno shift delle frazioni solubili e scambiabili verso frazioni legate chimicamente alle componenti amorfe dei WTRs (in particolare ossi-idrossidi amorfi di Fe/Al), con la conseguente riduzione della mobilità e biodisponibilità di questo metalloide. L'aggiunta dei due sorbenti non ha invece evidenziato una significativa riduzione della bioaccessibilità dell'As sia nella fase intestinale che in quella gastrica. Probabilmente questi sorbenti sarebbero dovuti essere polverizzati più finemente, al fine di aumentarne l'area superficiale e di conseguenza la reattività.

Alla luce dei risultati ottenuti è possibile ipotizzare che i due WTRs (in particolare il Fe-WTR) aggiunti al suolo contaminato possano svolgere una favorevole azione nel limitare la mobilità e diffusione dell'arsenico nell'ambiente e nel favorire di conseguenza un recupero della funzionalità del suolo inquinato.

Elena Mele, "I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell'arsenico in suoli contaminati", tesi di dottorato in "Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari", indirizzo "Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo", Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

Bibliografia

1. Smedley P.L. and Kinniburgh D.G.. *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry 2002. 17: p. 517-68.
2. Fitz W.J. and Wenzel W.W.. *Arsenic transformations in the soil–rhizosphere–plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation*. Journal of Biotechnology, 2002. 99(3): p. 259-278.
3. Ippolito J.A.; Barbarick K.A.; Elliott H.A.. *Drinking Water Treatment Residuals A Review of Recent Uses*. J. Environ. Qual., (2011). 40: p. 1–12.
4. Makris K.C. and Harris W.G.. *Time dependency and irreversibility of water desorption by drinking-water treatment residuals: Implications for sorption mechanisms*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. 294(1): p. 151-154.
5. Dayton E.A. and Basta N.T.. *Use of Drinking Water Treatment Residuals as a Potential Best Management Practice to Reduce Phosphorus Risk Index Scores*. Environmental Quality, 2005. 34: p. 2112-2117.
6. Makris K.C.; Sarkar D.; Parsons J.G.; Datta R.; Gardea-Torresdey J.L.. *X-ray absorption spectroscopy as a tool investigating arsenic(III) and arsenic(V) sorption by an aluminum-based drinking-water treatment residual*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 171(1–3): p. 980-986.
7. Sarkar D.; Makris K.C.; Vandanapu V.; Datta R.. *Arsenic immobilization in soils amended with drinking-water treatment residuals*. Environmental pollution, 2007. 146(2): p. 414-9.
8. Lombi E.; Stevens D.P.; McLaughlin M.J.. *Effect of water treatment residuals on soil phosphorus, copper and aluminium availability and toxicity*. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 2010. 158(6): p. 2110-2116.
9. Gibbons M.K. and Gagnon G.A.. *Understanding removal of phosphate or arsenate onto water treatment residual solids*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 186(2–3): p. 1916-1923.
10. Makris K.C. and O'Connor G.A.. *Chapter 28 Beneficial utilization of drinking-water treatment residuals as contaminant-mitigating agents*. 2007. Elsevier Science & Technology. p. 609-635.
11. Makris K.C.; O'Connor G.A.; Harris W.G.; Obreza T.A.; Elliott H.A.. *Physicochemical Properties Related to Long-Term Phosphorus Retention by Drinking-Water Treatment Residuals*. Environmental Science & Technology, 2005. 39(11): p. 4280-4289.
12. Makris K.C.; Harris W.G.; O'Connor, G.A.; Obreza T.A.. *Phosphorus Immobilization in Micropores of Drinking-Water Treatment Residuals: Implications for Long-Term Stability*. Environmental Science & Technology, 2004. 38(24): p. 6590-6596.
13. Castaldi P.; Silveti M.; Enzo S.; Melis P.. *Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste)*. Journal of Hazardous Materials. 175 p. 172–178.
14. Garau G.; Castaldi P.; Santona L.; Enzo S.; Deiana P.; Melis P.. *Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil*. Geoderma, 2007. 142(1): p. 47-57.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

15. Ciavatta C., Govi M., Vittori Antisari L.; Sequi P. *Characterization of humified compounds by extraction and fractionation on solid polyvinylpyrrolidone*, Journal of Chromatography. 1990. 509.
16. Brandstetter A.; Sletten R.S.; Mentler A.; Wenzel W.W.. *Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm)*. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 1996. 159(6): p. 605-607.
17. Bremner J.M. and Mulvaney C.S.. *Nitrogen-total*. Methods of soil analysis: Part 2. Chemical and microbiological properties. , 1982. Monograph Number 9: p. 595-624.
18. Bowman R.A.. *A rapid method to determine total phosphorus in soils*. Soil Science Society America Journal. 1988. 52.
19. Olsen S.R.; Cole C.V.; Watanabe F.S.; Dean L.A.. *Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate*. USDA circular 939. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.
20. Castaldi P.; Silveti M.; Santona L.; Enzo S.; Melis P.. *XRD, FTIR, and Thermal Analysis of Bauxite Ore-Processing Waste (Red Mud) Exchanged with Heavy Metals*. Clays and Clay Minerals, 2008. 56(4): p. 461-461.
21. McKeague J.A.; Brydon J.E.; Miles N.M.. *Differentiation of Forms of Extractable Iron and Aluminum in Soils*. Soil Science Society of America Journal 1970. 35 (1): p. 33-38.
22. Makris K.C.; Sarkar D.; Datta R.. *Evaluating a drinking- water waste by-product as a novel sorbent for arsenic*. Chemosphere 2006. 64: p. 730-741.
23. Wenzel W.W.; Kirchbaumer N.; Prohaska T.; Stinger G.; Lombi E.; Adriano D.C.. *Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure*. Analytical Chimical Acta: p. 309–323.
24. Lombi E.; Zhao F.; Zhan G.; Sun Bo; Fitz W.; Zhang H.; McGrath S.P.. *In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment*. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 2002. 118(3): p. 435-443.
25. G.U. Italiana d.R. *Metodi ufficiali di analisi chimica dei suoli, DM 11 maggio 1992, suppl. GU n. 121, 25 maggio 1992, 1992*.
26. Basta N. and Gradwohl R.. *Estimation of Cd, Pb, and Zn Bioavailability in Smelter-Contaminated Soils by a Sequential Extraction Procedure*. Journal of Soil Contamination. 2000. 9(2): p. 149-164.
27. Kim K-R.; Owens, G.; Naidu, R.. *Heavy metal distribution, bioaccessibility, and phytoavailability in long-term contaminated soils from Lake Macquarie, Australia*. Australian Journal of Soil Research. 2009. 47(2).
28. Bolan N.; Naidu R.; Choppala G.; Park J.; Mora M.L. ; Budianta D.; Panneerselvam P.. *Solute Interactions in Soils in Relation to the Bioavailability and Environmental Remediation of Heavy Metals and metalloids*. 2010. Heavy metal(loid) bioavailability and remediation. Pedologist. 2010: p. 69-78.
29. Juhasz A.L.; Smith E.; Weber J.; Rees M.; Rofe A.; Kuchel T.; Sansom L.; Naidu R.. *In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils*. Chemosphere. 2007. 69(1): p. 69-78.
30. Yang J.; Barnett M.O.; Jardine P.M.; Basta N.T.; Casteel S.W.. *Adsorption, Sequestration, and Bioaccessibility of As(V) in Soils*. Environmental Science & Technology. 2002. 36(21): p. 4562-4569.
31. Juhasz A.L.; Weber J.; Smith E.. *Influence of saliva, gastric and intestinal phases on the prediction of As relative bioavailability using the Unified Bioaccessibility Research*

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

- Group of Europe Method (UBM)*. Journal of Hazardous Materials. 2011. 197(Journal Article): p. 161-168.
32. Babatunde A.O.; Zhao Y.Q.; Burke A.M.; Morris M.A.; Hanrahan J.P.. *Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands*. Environmental Pollution. 2009. 157(10): p. 2830-2836.
 33. Dayton E.A. and Basta N.T.. *Characterization of Drinking Water Treatment Residuals for Use as a Soil Substitute*. Water Environment Research. 2001. 73(1).
 34. Smith J.L. and Doran J. W.. *Measurement and use of pH and electrical conductivity for soil quality analysis*. Soil Science Society of America. 1996: p. 169-186.
 35. Drizo A.; Frost C.A.; Grace J.; Smith K.A.. *Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems*. Water Research. 1999. 33(17): p. 3595-3602.
 36. Roseth R.. *Shell sand: A new filter medium for constructed wetlands and wastewater treatment*. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2000. 35(8): p. 1335-1355.
 37. Domany Z.; Galambos I.; Vatai G.; Bekassy-Molnar E.. *Humic substances removal from drinking water by membrane filtration*. Desalination. 2002. 145(1-3): p. 333-337.
 38. Dewolfe J.. *Water residuals to reduce soil phosphorus*. 2006.
 39. Badruzzaman M.; Westerhoff P.; Knappe D.R.U.. *Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH)*. Water Research. 2004. 38(18): p. 4002-4012.
 40. Ippolito J A; Barbarick K A; Heil, D M; Chandler, J P; Redente, E F. *Phosphorus retention mechanisms of a water treatment residual*. Journal of Environmental Quality, 2003. 32 (5): p. 1857-64.
 41. Johansson Westholm L.. *Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment?* Water Research. 2006. 40(1): p. 23-36.
 42. Castaldi P.; Silveti M.; Garau G.; Deiana S.. *Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud (a bauxite ore processing waste)*. Journal of hazardous materials. 2010. 182(1-3): p. 266-272.
 43. Violante A.; Pucci M.; Cozzolino V.; Zhu J., Pigna M.. *Sorption/desorption of arsenate on/from Mg–Al layered double hydroxides: Influence of phosphate*. Journal of Colloid and Interface Science. 2009. 333(1): p. 63-70.
 44. Nagar R.; Sarkar D.; Makris K.C.; Datta R.. *Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al-based drinking-water treatment residuals*. Chemosphere. 2010. 78(8): p. 1028-35.
 45. Jain A. and Loeppert R.H.. *Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite*. Journal of Environmental Quality. 2000. 29: p. 1422–1430.
 46. Meng X.; Bang S.; Korfiatis G.P.. *Effects of silicate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride*. Water Research. 2000. 34: p. 1255–1261.
 47. Meng X.; Bang S.; Korfiatis G.P.. *Effects of silicate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride*. Water Research. 2000. 34: p. 1255–1261.
 48. Izquierdo M.; Marzal P.; Gabaldón C.; Silveti M.; Castaldi P.. *Study of the interaction mechanism in the biosorption of copper(II) ions onto Posidonia oceanica and peat*. Clean-Soil Air Water 2012. 40 p. 428-437.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

49. Music S.; Goti M.; Popovi S.. *X-ray diffraction and Fourier transform-infrared analysis of the rust formed by corrosion of steel in aqueous solutions* Journal of materials science. 1993. 28: p. 5744-5752
50. Hu J.; Jia, N.; Jiang J.; Ma M.; Zhu J.; Sun R.; Li Ji.. *Hydrothermal preparation of boehmite-doped AgCl nanocubes and their characterization*. Materials Letters. 2011. 65(11): p. 1531-1534.
51. Persson P.; Nilsson N.; Sjöberg S.. *Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide–aqueous interface*. Journal of Colloid and Interface Science. 1996. 177: p. 263–275.
52. Hartley W. and Lepp N.W.. *Effect of in situ soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (Lolium perenne cv Elka) grown in amended As-polluted soils*. Environmental Pollution. 2008. 156: p. 1030–1040.
53. Goldberg S. and Johnston C.T.. *Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling*. Journal of Colloid and Interface Science. 2001. 234 p. 204-216.
54. Luengo C.; Brigante M.; Antelo J.; Avena M.. *Kinetic of phosphate adsorption on goethite: comparing batch adsorption and ATR-IR measurements*. Journal of Colloid and Interface Science. 2006. 300: p. 511-18.
55. Smith B.A.; Kirk J.L.; Stephenson G.L.. *The Influence of Liquid to Soil Ratios on Arsenic and Lead Bioaccessibility in Reference and Field Soil*. Human and Ecological Risk Assessment. 2010. 16(1).
56. Frau F.; Aradu C.; Fanfani L.. *Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu*. Journal of Geochemical Exploration 2009. (100): p. 105–115.
57. Wenzel W.W.; Kirchbaumer N.; Prohaska T.; Stingeder G.; Lombi E.; Adriano D.C.. *Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure*. Analytica Chimica Acta. 2001. 436(2): p. 309-323.
58. Koo N.; Lee S.H.; Kim J.G.. *Arsenic mobility in the amended mine tailings and its impact on soil enzyme activity*. Environmental Geochemistry and Health. 2012. 34(3): p. 337-348.
59. Castaldi P.; Santona L.; Enzo, S.; Melis, P.. *Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations*. Journal of Hazardous Materials. 2008. 156: p. 428-434.
60. Ruby M.V.; Schoof R.; Brattin W.; Goldade M.; Post G.; Harnois M.; Mosby D.E.; Casteel S.W.; Berti W.; Carpenter M.; Edwards D.; Cragin D.; Chappell W.. *Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment*. Environmental Science & Technology. 1999. 33(21): p. 3697-3705.
61. E.U.S.E.P. Agency. *Short sheet: IEUBK Model Bioavailability Variable*. 1999. 9285.7(32).
62. Rodriguez R.R and Basta N.T.. *An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media*. Environmental Science and Technology. 1999. 33(4): p. 642-649.
63. Kelley M.E.; Brauning S.E.; Schoof R.A.; Ruby M.V.. *Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil*. Journal of Hazardous Materials. 2002. 95: p. 331–334.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari

64. Basta N.T.; Gradwohl R.; Snethen K.L.; Schroder J.L.. *Chemical Immobilization of Lead, Zinc, and Cadmium in Smelter-Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate*. Journal of environmental Quality 2001. 30(4): p. 1222-1230.
65. Smith E.; Weber J.; Naidu R.; McLaren R. G.; Juhasz A. L.. *In vivo-in vitro and XANES spectroscopy assessments of lead bioavailability in contaminated periurban soils*. Environmental science & technology. 2011. 45(14): p. 6145.
66. Ruby, M. V.; Davis, A.; Schoof, R.; Eberle, S.; Sellstone, C. M.. *Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test*. Environmental science & technology, 1996. 30(2): p. 422-430.
67. U.S.E.P. Agency. *Guidance for Evaluating the Oral Bioavailability of Metals in Soils for Use in Human Health Risk Assessment*. 2007. 9285.7(80).
68. Juhasz A. L.; Weber J.; Smith E.; Naidu R.; Marschner B.; Rees M.; Rofe A.; Kuchel T.; Sansom L.. *Evaluation of SBRC-gastric and SBRC-intestinal methods for the prediction of in vivo relative lead bioavailability in contaminated soils*. Environmental science & technology. 2009. 43(12): p. 4503-4509.
69. Violante A.; Cozzolino V.; Perelomov L.; Caporale A.G.; Pigna M.. *Mobility And Bioavailability of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. Journal of soil science and plant nutrition. 2010. 10: p. 268-292.
70. Caporale A.G.; Punamiya P.; Pigna M.; Violante A.; Sarkar D.. *Effect of particle size of drinking-water treatment residuals on the sorption of arsenic in the presence of competing ions*. Journal of Hazardous Materials. 2013(0).
71. Ramos M.A.V.; Yan W.; Li X. Q.; Koel B.E.; Zhang W. X.. *Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-Shell Structure*. Journal of Physical Chemistry C. 2009. 113(33): p. 14591-14594.
72. Cook S.M., *Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Washington. DC, 2009.

Elena Mele, “I residui del trattamento di potabilizzazione delle acque come adsorbenti dell’arsenico in suoli contaminati”, tesi di dottorato in “Scienze e Biotecnologie dei Sistemi Agrari e Forestali e delle Produzioni Alimentari”, indirizzo “Monitoraggio e Controllo degli Ecosistemi Forestali in Ambiente Mediterraneo”, Ciclo XXVI, Università degli Studi di Sassari