



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA

SCIENZE DEI SISTEMI AGRARI E FORESTALI E DELLE PRODUZIONI ALIMENTARI

Direttore: Prof. Pietro Deidda

INDIRIZZO

MONITORAGGIO E CONTROLLO DEGLI ECOSISTEMI FORESTALI IN AMBIENTE MEDITERRANEO

Coordinatore: Prof. Antonio Franceschini

XXII CICLO

**STUDIO DELL'INTERAZIONE DELL'ARSENIATO E DEL FOSFATO
CON I FANGHI ROSSI,
RESIDUI DELLA LAVORAZIONE DELLA BAUXITE,
ATTRAVERSO TECNICHE CHIMICHE, SPETTROSCOPICHE E TERMICHE**

Tesi di dottorato: Dott.ssa Margherita Silveti

Docente guida: Prof.ssa Lucia Maddau

Docente tutor: Prof. Pietro Melis

Coordinatore dell'Indirizzo: Prof. Antonio Franceschini

Direttore della Scuola: Prof. Pietro Deidda

Triennio Accademico 2007-2009

RIGRAZIAMENTI

Desidero esprimere un sincero ringraziamento al *Professore Pietro Melis*, tutor del mio percorso di dottorato, per la grande disponibilità e cortesia dimostratemi e per i suoi preziosi insegnamenti.

Inoltre ringrazio il *Professore Stefano Enzo* per avermi fornito dati indispensabili per la realizzazione della tesi ed il *Professore Salvatore Deiana* per avermi aiutato nel trovare i contatti per l'importante esperienza all'estero e per i consigli datimi in "sala caffè". Vorrei inoltre ricordare la collaborazione del *Professore Enzo Lombi* durante il mio soggiorno a Copenhagen.

Desidero inoltre ringraziare le segretarie del DISAABA, la *Sig.ra Salvatorina Cadau* e la *Sig.ra Annalisa Pinna* che mi hanno agevolato nello sbrigare tutte le pratiche burocratiche e la *Dott.ssa Marta Izquierdo Sanchis* che, se anche da poco presente nel DISAABA, mi ha tuttavia saputo consigliare e mi è amichevolmente stata vicino nelle "lunghe" giornate di stesura della tesi.

Ringrazio con affetto tutta la *mia famiglia* ed in particolare i *miei genitori*, per il grande aiuto che mi hanno dato senza il quale non avrei mai raggiunto questo traguardo. Infine vorrei ringraziare *Andrea* che con estrema pazienza ha sopportato i miei sbalzi di umore e le mie "depressioni", incoraggiandomi comunque in ogni occasione.

In modo particolare desidero ringraziare la *Dott.ssa Paola Castaldi* per la fiducia fin da subito dimostratami, per tutti i suggerimenti e le spiegazioni che mi ha fornito e per la continua disponibilità e pazienza che mi ha dedicato durante l'intera esperienza di dottorato; per l'aiuto datomi nella stesura della tesi, nella correzione della sintassi e nella rilettura capitolo dopo capitolo; per aver contribuito alla mia formazione e crescita professionale ed infine, ma non per ultimo, per la sua sincera amicizia.

INDICE

INDICE.....	3
ABSTRACT.....	5
1.0 INTRODUZIONE	7
1.1.1 Contaminazione da arsenico in Sardegna	17
2.0 L'ARSENICO NEGLI AMBIENTI NATURALI.....	19
2.1 Proprietà chimiche dell'arsenico	20
2.2 L'arsenico nel suolo.....	24
3.0 IL FOSFORO NEGLI AMBIENTI NATURALI.....	30
3.1 Proprietà chimiche del fosforo.....	33
3.2 Il fosfato nel suolo	37
4.0 I FANGHI ROSSI.....	41
4.1 Produzione e caratteristiche dei fanghi rossi	42
4.2 Applicazione di fanghi rossi nei trattamenti	46
4.2.1 Utilizzo dei fanghi rossi come coagulante.....	46
4.2.2 Utilizzo dei fanghi rossi come sorbente.....	47
5.0 SCOPO DELLA TESI	52
6.0 MATERIALI E METODI	54
6.1 Descrizione del campione	54
6.2 Adsorbimento e rilascio attraverso estrazione sequenziale di arseniato legato ai fanghi rossi.....	57
6.3 Adsorbimento e rilascio attraverso estrazione sequenziale di fosfato legato ai fanghi rossi.....	59
6.4 Spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF).....	60
6.5 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR).....	60
6.6 Diffrazione a raggi X (XRD)	61
6.7 Analisi termo gravimetrica TG/DTG.....	62
6.8 Microscopia elettronica a scansione SEM-EDAX.....	62
7.0 RISULTATI E DISCUSSIONE	63
7.1 Caratteristiche chimiche e mineralogiche dei fanghi rossi	63
7.1.1 Caratteristiche chimiche del sorbente	63

7.1.2	Analisi XRD di campioni di fango rosso non trattato e di fanghi rossi a pH 4, 7 e 10.....	65
7.2	Interazione tra i fanghi rossi e l'arseniato [RM-As(V)]	67
7.2.1	Isoterme di adsorbimento tra fanghi rossi e arseniato a differenti valori di pH	67
7.2.2	Estrazione sequenziale su campioni di fango rosso saturati con arseniato a differenti valori di pH	72
7.2.3	Spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF).....	74
7.2.4	Analisi degli spettri FT-IR di campioni di fango rosso scambiati con arseniato	75
7.2.5	Analisi XRD di campioni di fango rosso scambiati con arseniato a pH 4, 7 e 10.....	81
7.2.6	Analisi termica TG/DTG di campioni di fango rosso non trattati e scambiati con arseniato a pH 4, 7 e 10	84
7.3	Interazione tra i fanghi rossi e il fosfato [RM-P(V)]	88
7.3.1	Isoterme di adsorbimento tra fanghi rossi e fosfato a differenti valori di pH.....	88
7.3.2	Estrazione sequenziale su campioni di fango rosso saturati con fosfato a differenti valori di pH	92
7.3.3	Analisi degli spettri FT-IR di campioni di fango rosso scambiati con fosfato	94
7.3.4	Analisi XRD di campioni di fango rosso scambiati con fosfato a pH 4, 7 e 10.....	100
7.3.4	Analisi termica TG/DTG di campioni di fango rosso non trattati e scambiati con fosfato a pH 4, 7 e 10.....	105
7.4	Microscopia a scansione elettronica (SEM-EDAX) di campioni di fango rosso non trattati e scambiati con arseniato e fosfato.....	110
8.0	CONCLUSIONI	116
9.0	BIBLIOGRAFIA	119

ABSTRACT

The aim of this thesis was to study the interaction mechanisms between an inorganic sorbent, red mud (RM), and two different anions, arsenate and phosphate.

Adsorption isotherms and sequential extraction procedures were firstly used to investigate these interactions. Sorption isotherms of arsenate and phosphate on RM, at pH 4.0, 7.0 and 10.0, were obtained while a sequential extraction procedure using H₂O, (NH₄)₂SO₄, NH₄H₂PO₄, NH₄⁺-oxalate and NH₄⁺- oxalate + ascorbic acid, was applied to saturated RM samples to determine the interaction strength between respective anions and sorbent. Moreover, a physical, chemical and mineralogical characterization of not treated RM (alumina industry by-product) and RM exchanged with anions was carried out using spectroscopic techniques (FT-IR spectroscopy and X-Ray diffraction) and thermal analysis (TG and DTG) to evaluate the general suitability of RM as sorbent of phosphate and arsenate.

Results showed that the RM was an effective sorbent of both arsenate and phosphate at all the pH values tested even if, as expected, the sorption capacity increased as the pH decreased. However, it was worth noting the different retention behaviors of the two anions on RM. Particularly, phosphate adsorption on RM at pH 4 was higher 2.6 times than arsenate adsorption. A different reactivity of the anions considered, likely due to different interaction of phosphate and arsenate with the mineralogical phases of RM, was also observed. In particular, the phosphate uptake capacity of RM was much greater than that shown for arsenate. X-ray diffraction pattern of RM exchanges with phosphate at pH 4 and 7, revealed additional phase, berlinite [AlPO₄].

Overall, the results from this study suggest that RM could be a useful and environmentally-friendly alternative for the “in-situ” and time-effective immobilization of arsenic in contaminated soils.

Lavori derivanti da parte dei risultati della tesi:

Castaldi P., Silveti M., Enzo S., and Melis P., "Study of sorption processes, through sequential extraction and spectroscopic analyses, of red muds (a bauxite ore processing waste) exchanged with arsenate", in press, Journal of Hazardous Material.

Altri lavori sono in preparazione.

1.0 INTRODUZIONE

Negli ultimi 30 anni, molto è stato fatto per migliorare l'ambiente nel mondo, soprattutto sono stati compiuti notevoli progressi nella creazione di un sistema completo di norme in materia di protezione ambientale. In particolare è stato ridotto o eliminato l'uso di diversi contaminanti: il piombo per esempio non viene più utilizzato come antidetonante nella benzina; non vengono più prodotti né utilizzati i clorofluorocarburi (CFC), responsabili nella riduzione dello strato di ozono; sono state ridotte di circa il 90% le emissioni di ossido di azoto dal trasporto stradale grazie all'introduzione di convertitori catalitici; sono aumentati i trattamenti delle acque reflue al fine di recuperare fiumi, laghi ed estuari dall'inquinamento. Inoltre, nella sola Unione Europea è stata designata come area naturale circa il 18 % di tutto il territorio, consentendo così il mantenimento degli ecosistemi e preservando la diversità biologica.

Nel tempo però sono state sempre più consistenti le produzioni e l'uso non corretto di una vasta serie di composti organici ed inorganici come fitofarmaci, agenti antimicrobici, farmaci, antifermentativi, antibiotici, detergenti, solventi, lubrificanti che sono andati ad incrementare il livello di contaminazione del suolo, atmosfera e acqua. A differenza dell'atmosfera e delle acque, comparti ambientali relativamente fragili dove gli agenti inquinanti hanno tempi di permanenza brevi, il suolo, pur possedendo un elevato potere di autodepurazione, rimane invece contaminato per tempi assai più lunghi.

A livello europeo esistono già delle strategie per la gestione della qualità dell'aria e dell'acqua ma solo recentemente, la Commissione Europea, nell'ambito del sesto Programma d'Azione per l'Ambiente (6° PAA), per contenere il degrado del suolo che rappresenta un problema grave e diffuso, ha istituito nel 2002 la “strategia tematica per la protezione del suolo” (STS) che prevede in particolare, l'individuazione di otto importanti minacce: la contaminazione, l'erosione, la riduzione della materia organica, la compattazione, la salinizzazione, le frane, l'impermeabilizzazione e la perdita della biodiversità del suolo, delle quali le prime tre sono considerate prioritarie.

Le principali fonti di contaminazione del suolo in Europa derivano dallo smaltimento inadeguato dei rifiuti, dalle perdite di materiale inquinante durante le operazioni industriali e commerciali, dall'industria petrolifera (estrazione e il trasporto), dal trattamento e stoccaggio inadeguato di rifiuti urbani e industriali (Figura 1.1). Tuttavia, la gamma di attività inquinanti e la loro importanza possono variare notevolmente da paese a paese in quanto possono rispecchiare le diverse strutture industriali e commerciali, e i diversi sistemi di classificazione.

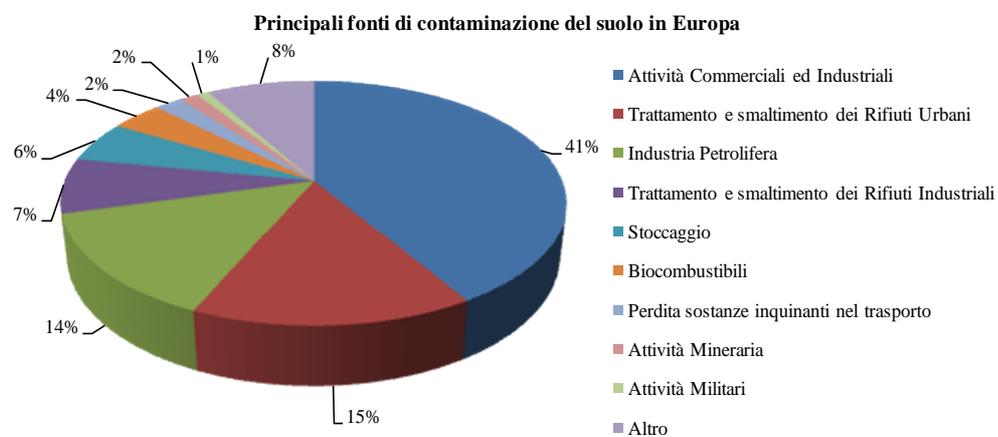


Figura 1.1 Panoramica delle attività di contaminazione del suolo in Europa nel 2006 (EPA, 2006).

Tuttavia le stime globali identificano i metalli pesanti e gli oli minerali, come principali inquinanti del suolo in Europa. Altri contaminanti sono gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi aromatici (BTEX), fenoli e idrocarburi clorurati (CHC) (Figura 1.2).

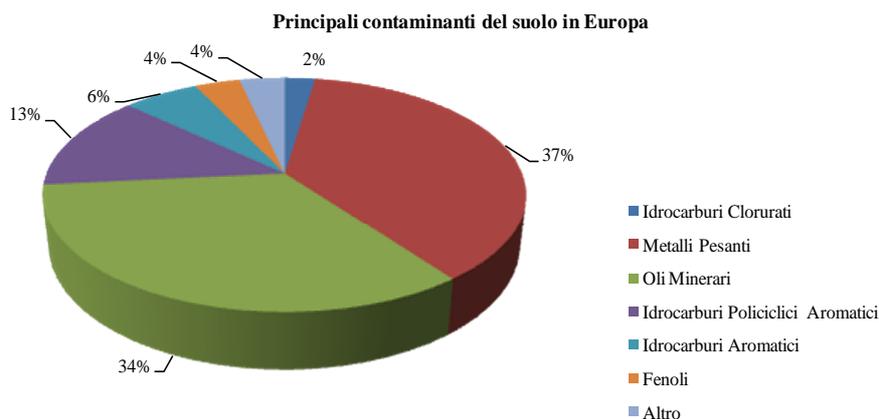


Figura 1.2 Panoramica dei principali contaminanti del suolo in Europa nel 2006 (EPA, 2006).

Una recente normativa UE, sulla base dell'applicazione delle misure di prevenzione, dovrebbe ridurre l'emissione di nuove contaminazioni; lo smaltimento dei rifiuti dovrebbe essere più rigorosamente controllato, gli incidenti dovrebbero essere fortemente ridotti, e, in caso di errori, i registri e le catene di responsabilità pubblica saranno molto più chiari. Tuttavia, vi è un patrimonio enorme di contaminazione ereditato dal passato che rischia nel tempo di estendere la sua portata, considerato che i flussi di acqua attraversano il suolo e che possono diffondere la contaminazione sia lateralmente al di là dei confini del sito sia verticalmente nelle acque sotterranee.

La maggior parte dei paesi hanno inoltre messo in atto strumenti legislativi che applicano il principio di "chi inquina paga", ma, in molti casi, gli inquinatori sono da tempo scomparsi, così, in pratica, una quota considerevole del risanamento è pagato con denaro pubblico, in media circa il 25% dei costi totali. Ancora, la quantità di

denaro speso per la bonifica è relativamente bassa (8%) rispetto ai costi stimati necessari per il risanamento di tutte le area valutate contaminate (Figura 1.3)

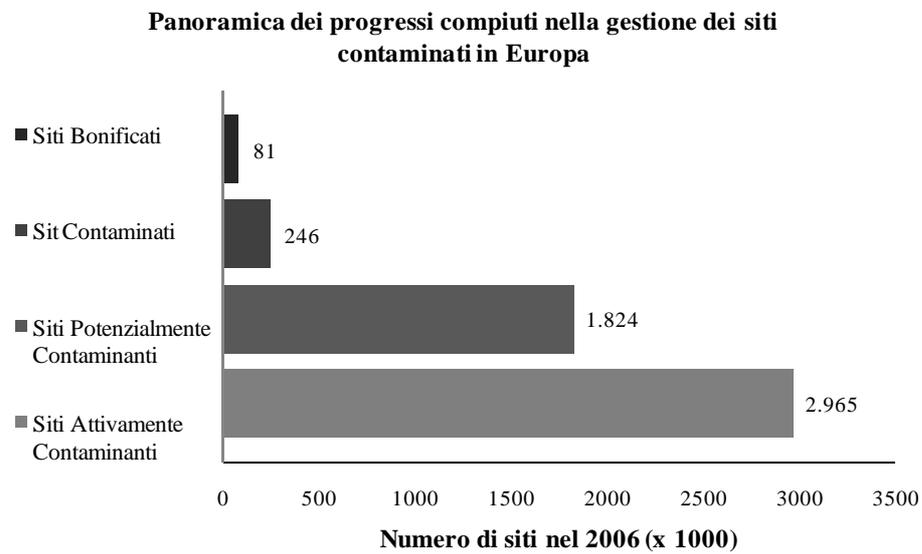


Figura 1.3 Panoramica dei progressi compiuti nella gestione dei siti contaminati in Europa nel 2006 (EPA, 2006).

In Italia, le principali fonti di contaminazione derivano dalle attività industriali e commerciali ma soprattutto dal trattamento e smaltimento dei rifiuti sia urbani che industriali (Figura 1.5).

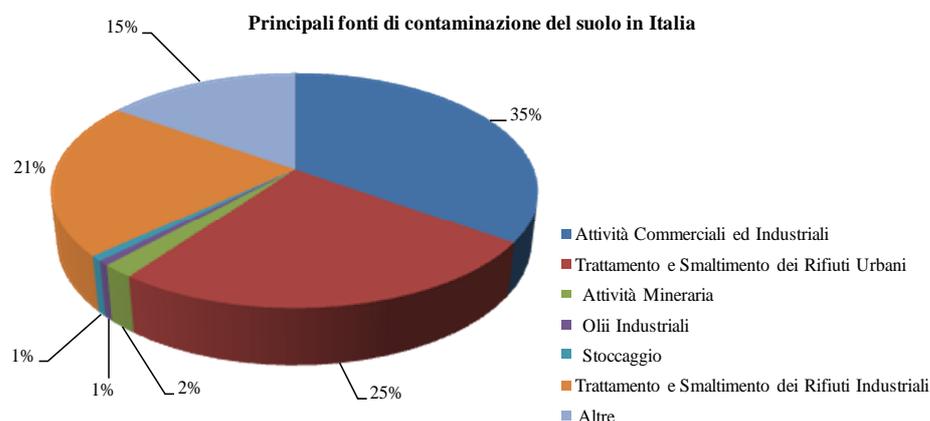


Figura 1.5 Panoramica delle principali fonti di contaminazione del suolo in Italia nel 2006 (EPA, 2006).

Tali attività si riflettono anche sulla qualità del suolo attraverso una riduzione o alterazione della sua fondamentale funzione protettiva dell'ambiente svolta tramite un'azione di filtro e di barriera che permette di mitigare gli effetti degli inquinanti. Infatti, la presenza di quantità eccessive di sostanze chimiche nel suolo determina un'alterazione delle caratteristiche dello stesso, tali da comprometterne non solo le funzioni protettive ma anche quelle produttive ed ecologiche. Gli impatti dovuti alla contaminazione del suolo riguardano anche le acque superficiali e sotterranee, l'atmosfera e la catena alimentare, con l'insorgere di rischi, anche gravi, per la salute umana. Le conseguenze economiche, invece, sono legate soprattutto agli ingenti impegni finanziari necessari per la bonifica e il ripristino ambientale del suolo, ma anche alla perdita di valore delle aree contaminate, alla necessità di interventi su matrici ambientali che risentono in modo indiretto degli impatti della contaminazione sul suolo (in particolare le acque sotterranee) e al possibile rifiuto, da parte dei consumatori, di prodotti ottenuti dalla coltivazione di suoli inquinati.

Per quanto riguarda la contaminazione diffusa, legata alle deposizioni atmosferiche derivanti da emissioni industriali e veicolari, a pratiche agricole intensive e alla presenza di una serie di attività antropiche diffuse sul territorio e prolungate nel tempo, manca ancora un quadro omogeneo su scala nazionale, ma i problemi legati al fenomeno sono presenti in quasi tutte le regioni italiane. Accumuli di metalli pesanti nei suoli sono segnalati in vicinanza delle infrastrutture stradali (Pb), nei comprensori vinicoli (Cu) e nelle aree ad agricoltura intensiva. Suoli contaminati da composti organici sono presenti in prossimità di aree industriali, dove l'inquinamento da PCB, furani e diossine rappresenta un problema di notevole rilievo. Per quanto riguarda l'inquinamento da nitrati, i dati disponibili evidenziano surplus di azoto oltre che di fosforo praticamente in tutte le regioni italiane, con un trend comunque in progressivo decremento.

Serie problematiche ambientali sono determinate, anche quando regolamentate, dalle attività estrattive di prima e seconda categoria (miniere e cave) che rappresentano un importante settore dell'economia nazionale (Figura 1.6).

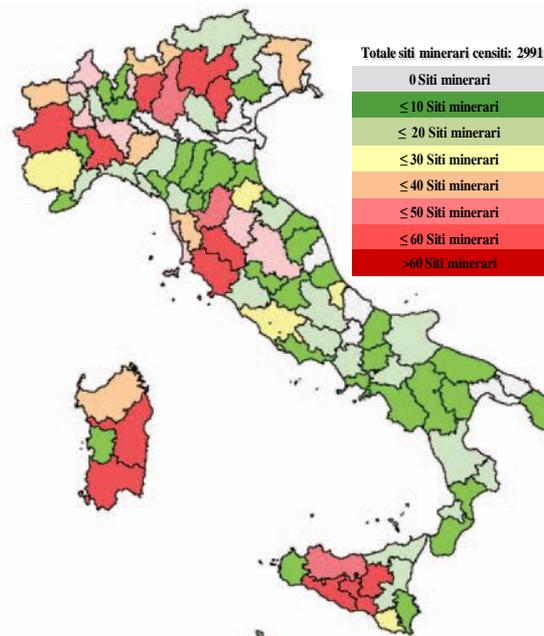


Figura 1.6 Siti minerari censiti sul territorio nazionale (2006). (ISPRA, 2006).

Nel periodo 1870-2006 erano in esercizio 2991 miniere che hanno interessato 88 province su 103. L'attività mineraria ha avuto un trend crescente fino alla metà del secolo scorso ma attualmente è praticamente residuale ed è legata alla presenza di cave di marna, di minerali argillosi per uso ceramico e di minerali per uso industriale. La progressiva diminuzione dell'attività estrattiva, in particolare quella connessa all'estrazione di minerali metalliferi, ha sicuramente mitigato la pressione delle miniere sul territorio. Tuttavia restano insoluti i problemi, ecologico-sanitari e statico-strutturali, relativi alle centinaia di siti minerari abbandonati con le relative discariche e i bacini di laveria, che non sono stati oggetto, ad oggi, di nessun intervento organico di recupero. Infatti la cessazione dell'attività mineraria ha lasciato come eredità una grande quantità di rifiuti di trattamento che presentano elevate concentrazioni di inquinanti e che sono abbandonati senza misure di protezione. L'impatto più rilevante è rappresentato sicuramente dalla dispersione nell'ambiente di elementi chimici potenzialmente tossici come "metalli pesanti" quali Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Cr e non metalli o semimetalli come Se, As, Sb, Bi. Tale dispersione può avvenire per via meccanica (es.: trasporto eolico) o per via chimica (trasporto in soluzione); in quest'ultimo caso, i circuiti delle acque superficiali e sotterranee rappresentano la via preferenziale di dispersione di questi elementi anche a notevole distanza dalla sorgente.

La presenza di metalli pesanti nel terreno, sia essa naturale che derivante da apporti antropici, può rappresentare un rischio per l'uomo in funzione del potenziale trasferimento degli stessi alle produzioni agricole e, di conseguenza, alla catena alimentare. Per diversi metalli infatti, è nota l'associazione tra esposizione ambientale e aumentato dell'incidenza di cancro. In particolare, cromo (Cr), cadmio (Cd) e nichel (Ni), sono considerati dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) cancerogeni umani di classe 1, sulla base della sufficiente evidenza di effetti cancerogeni sull'uomo. Piombo (Pb) e mercurio (Hg), frequentemente associati a contaminazione ambientale, sono invece classificati come possibili cancerogeni (classe 2B) solo in alcune forme chimiche. A questi si aggiunge l'arsenico, cancerogeno di classe I, la cui definizione corretta è semimetallo, ma che viene frequentemente trattato in tossicologia insieme ai contaminati metallici, a causa di analogie nei meccanismi di interazione con il materiale biologico.

1.1 Problema generale della contaminazione da arsenico

L'arsenico, metalloide tossico ampiamente distribuito nella crosta terrestre, è responsabile dell'avvelenamento di massa più diffuso nel mondo. Anche se le attività antropiche come le miniere e altri processi industriali possono portare a gravi contaminazione ambientale, l'arsenico presente naturalmente nelle acque sotterranee, in particolare nel Sud e Sud-Est asiatico, è la via dominante dell'esposizione umana a livello mondiale.

I paesi del mondo più a rischio per quanto riguarda la contaminazione da arsenico di origine naturale e antropica nell'acqua sono: la regione del Bengala occidentale; i dintorni di Fairbanks (Alaska); alcune zone della Mongolia; la regione Lagunera (Messico); la provincia di Antofagasta (Cile); la regione di Obuasi (Ghana); le provincie di Cordoba e Catamarca (Argentina); Bangladesh; Cina; Ungheria, Romania; Vietnam; Nepal; Myanmar; Cambogia e molte zone degli Stati Uniti, particolarmente nel sud-ovest (Figura 1.7).

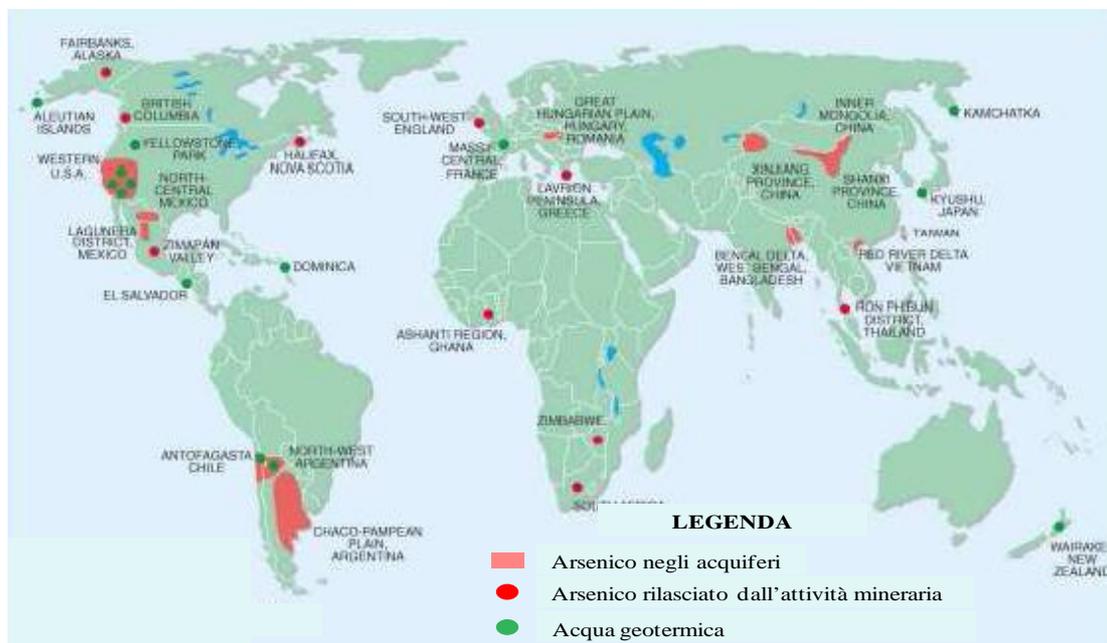


Figura 1.7 Distribuzione dell'arsenico nei diversi Paesi.

La principale fonte di inquinamento da arsenico è dovuta al trattamento metallurgico dei suoi minerali. In concreto, i processi di fonderia di concentrati di rame, che includono la presenza di minerali arsenicali, (es. enargite), possono dare luogo ad intensi problemi di inquinamento via aerea, nella forma di As_2O_3 . L'arsenico che così fuoriesce dai camini si deposita nei suoli circostanti e in funzione del volume delle emissioni ed del regime di venti, può estendersi per decine di chilometri e più. Un esempio di questo tipo di contaminazione sono le emissioni della fonderia di Chuquicamata, dove la maggior parte dei minerali di rame trattati sono arsenicati, e dove viene recuperato il rame con conseguente precipitazione dell'arsenico come arsenato ferrico, e i valori di emissioni hanno raggiunto persino le 2340 t/anno nel 1994 (dal 2003 le cifre di emissione non dovrebbero eccedere le 400 t/anno) (CODELCO, 2004).

In Italia sono state segnalate diverse zone dove la presenza di arsenico è legata a processi naturali come ad esempio gli acquiferi delle aree minerarie ricche di solfuri del Veneto e del Trentino. Nel Veneto la presenza dell'arsenico è principalmente riconducibile a processi di alterazione di rocce ricche di arsenico che in passato venivano sottoposte a sfruttamento minerario in quanto questo metalloide era spesso associato a piombo, ferro e zinco. In Trentino invece si segnala la presenza di due delle più importanti masse intrusive alpine, caratterizzate da mineralizzazioni a solfuri, alcuni dei quali di arsenico, che potrebbero rappresentare fonti di apporto naturale dell'arsenico. A queste fonti di origine naturale se ne associano altre di origine antropica; infatti un caso di contaminazione da arsenico è stato riscontrato in Toscana, provincia di Grosseto, dove è sito un grande impianto per la produzione di acido solforico il cui processo si basa sulla combustione di pirite contenente come impurezza alcuni metalli pesanti e arsenico (dal 1995 viene utilizzato zolfo come materia prima). In tale area (piana di Scarlino), sono stati accumulati nei terreni coltivabili polveri di pirite, piombo, cadmio, manganese e arsenico che sono state liscivate nelle acque di falda (Figura 1.9).

Anche in Puglia (comune di Manfredonia) si assiste ad una contaminazione da arsenico di origine antropica. In tale area nello stabilimento Anic (poi Enichem) si produceva urea (fertilizzante) e caprolattame (utilizzato per la produzione del nylon),

e nel settembre 1976 si è verificata l'esplosione di una colonna di lavaggio dell'ammoniaca che ha rilasciato nell'ambiente circostante 32 tonnellate di anidride arseniosa che ha inquinato così suoli e falde acquifere (Figura 1.9).

Altri studi indicano la presenza nel Lazio e nella Campania di inquinamento da arsenico nei suoli, sedimenti fluviali e marini. Nel Lazio le anomalie nella concentrazione di arsenico sono probabilmente legate ad una naturale circolazione idrotermale ma non è da escludere la concomitanza di processi di origine antropica che direttamente o indirettamente possono aver causato l'aumento di questi elementi nelle acque superficiali e sotterranee (Figura 1.9).



Figura 1.9 Principali aree italiane affette da contaminazione da arsenico.

1.1.1 Contaminazione da arsenico in Sardegna

Anche in Sardegna sono stati registrati differenti casi di contaminazione da arsenico, tra i più recenti ricordiamo il caso della contaminazione dell'aria che ha interessato il comune di Siniscola, dove è situato il cementificio Bozzi Unicem. Le analisi dell'aria effettuate nel 2008 hanno evidenziato concentrazioni di arsenico superiori ai limiti restrittivi ($As < 6,0 \text{ ng/m}^3$), che saranno in vigore dal 2010 in base al Decreto Legislativo n. 120 del 26 giugno 2008, recante modifiche ed integrazioni al Decreto Legislativo n. 152 del 3 agosto 2007 (Figura 1.10).

Un altro caso di contaminazione da arsenico risiede nell'area mineraria di Furtei dove fino al dicembre del 2008 si effettuava l'estrazione dell'oro sfruttando una mineralizzazione ad ossidati e solfuri principalmente pirite e enargite (Cu_3AsS_4), ricchi in arsenico. Il pericolo di contaminazione ambientale è rappresentato dagli scavi a cielo aperto e dai bacini d'acqua che contengono cianuro, metalli pesanti ed in particolar modo arsenico (Figura 1.10).

Un'altra area della Sardegna affetta da una severa e diffusa contaminazione da arsenico è il centro minerario di Baccu Locci (Provincia di Cagliari) che si estende, ai confini meridionali del Salto di Quirra. Nell'area sono presenti numerosi minerali tra cui arsenopirite (FeAsS), galena (PbS), sfalerite (ZnS), pirite (FeS_2) e calcopirite (CuFeS_2). Sono altresì presenti come costituenti della ganga quarzosa, calcite (CaCO_3), siderite (FeCO_3), fluorite (CaF_2) e barite (BaSO_4) (Figura 1.10).

La dismissione della miniera ha comportato una contaminazione diffusa dell'area a causa della presenza di materiali detritici caratterizzati da un elevato contenuto in metalli, principalmente arsenico, cadmio, rame, piombo e zinco, in particolare lungo le sponde del rio Baccu Locci. Nell'ultimo decennio sono stati registrati numerosi episodi alluvionali che hanno causato una forte erosione dei bacini imbriferi e l'accumulo di detriti a valle che hanno determinato un aumento della concentrazione di arsenico nei suoli e sedimenti che ha superato i valori massimi imposti dalla normativa italiana.



Miniera di Furtei



Esterno galleria San Riccardo miniera di Baccu Locci

Figura 1.10 Principali sorgenti di arsenico riscontrate in Sardegna.

2.0 L'ARSENICO NEGLI AMBIENTI NATURALI

L'arsenico è un elemento ubiquitario in natura, 20° in abbondanza nella crosta terrestre, 14° nell'acqua di mare e 12° nel corpo degli organismi viventi (Woolson, 1983). Nell'ambiente è solitamente combinato con altri elementi come ossigeno, cloro e zolfo (arsenico inorganico) ma anche con carbonio e idrogeno (arsenico organico). Appartenendo al V gruppo del sistema periodico degli elementi è particolarmente affine allo zolfo e all'ossigeno e i suoi minerali sono pertanto principalmente solfuri a valenza variabile (il più abbondante minerale contenente As è l'arsenopirite (FeAsS) ma è legato anche ad altri metalli quali rame, cobalto e argento [(enargite (Cu_3AsS_4), olivenite ($\text{Cu}_2\text{OHAsO}_4$), cobaltite (CoAsS), proustite (Ag_3AsS_3), arsenolite (As_2O_3), orpimento (As_2S_3)]. Il tenore medio nella crosta terrestre si colloca intorno a 2 ppm con livelli più elevati nelle rocce sedimentarie, che in media ne contengono 13 ppm. Sono stati identificati circa 250 diversi tipi di minerali contenenti arsenico: più del 99% dell'As totale contenuto nelle riserve naturali, è associato con rocce e minerali. L'apporto di arsenico nell'ambiente può avere un'origine naturale, tra cui l'attività vulcanica, i processi di alterazione superficiale e l'attività biologica, oppure antropica. In particolare quest'ultima ha influenzato notevolmente i livelli ambientali di arsenico attraverso le attività minerali e metallurgiche, le emissioni industriali e civili, l'utilizzo di fitofarmaci (ricordiamo negli anni addietro la lotta contro le cavallette, attraverso l'impiego di arsenito di Na). L'arsenico immesso nell'ambiente, non può essere degradato, pertanto tende ad accumularsi, raggiungendo livelli ambientali elevati con conseguenze negative sulla salute degli organismi viventi.

L'As come tutti gli elementi in natura è soggetto ad un ciclo biogeochimico, subisce quindi un insieme di trasformazioni che consentono il passaggio tra i diversi sottosistemi ambientali costituenti la biosfera.

2.1 Proprietà chimiche dell'arsenico

L'arsenico è un elemento con caratteristiche chimiche e fisiche comprese tra quelle dei metalli e dei non metalli, appartiene al V gruppo della tavola periodica degli elementi, ha una densità di 5,727 g/cm³, sublima a 613 °C e presenta un punto di fusione di 817 °C. Le sue proprietà chimiche sono molto simili a quelle del fosforo.

I suoi stati di ossidazione sono -3, 0 +3 e +5 dei quali As⁰ e As³⁺ sono caratteristici di ambienti riducenti.

Tra principali composti inorganici a base di arsenico i più comuni sono l'ossido di arsenico trivalente (As₄O₆, arsenico bianco) e l'ossido di arsenico pentavalente (As₂O₅). Questi ossidi in acqua danno gli acidi corrispondenti: l'acido arsenioso (H₃AsO₃) e acido arsenico (H₃AsO₄) ed il passaggio tra acido arsenioso e acido arsenico è favorito in quanto lo stato di ossidazione +5 è quello termodinamicamente più stabile. Arsenico(V) e arsenico(III) danno origine a acidi triprotici secondo le reazioni riportate in tabella 2.1 con pK molto differenti fra le forme arseniate e arseniose

Speciazione	Reazioni	pK _a
As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	2,24
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	6,69
	$\text{HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	11,50
As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	9,20
	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HAsO}_3^{2-}$	12,10
	$\text{HAsO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_3^{3-}$	13,40

Tabella 2.1 Principali reazioni acide dell'arsenico(V) e dell'arsenico(III) con i rispettivi valori di pK_a.

I fattori chimici, come la concentrazione di ossigeno, il tipo di sedimento, il pH, le condizioni redox e la presenza di solfati e carbonati, giocano un ruolo importante nella determinazione delle specie e della mobilità dell'arsenico. I livelli di ossigeno influenzano molto la speciazione dell'arsenico infatti in ambienti ossigenati (suoli aerobici) l'arsenico è presente principalmente nella forma pentavalente (arseniato). A pH inferiori a 2 si trova l'acido arsenico completamente protonato; all'aumentare del pH questo composto si dissocia, dando origine alle forme caricate negativamente. In corrispondenza di bassi valori di potenziale redox, l'arsenico è presente nella sua fase ridotta trivalente come l'acido arsenioso, che fino a pH 9 non dà dissociazione. Quando l' E_h assume valori negativi si formano i composti solforati insolubili e in condizioni ancora più riducenti, difficilmente presenti in natura, si trovano l'arsina e l'arsenico elementare, nello stato di ossidazione -3 e 0 rispettivamente. Gli anioni AsO_2^- , AsO_4^{3-} , $HAsO_3^{2-}$ sono le forme mobili più comuni dell'arsenico (Figura 2.2).

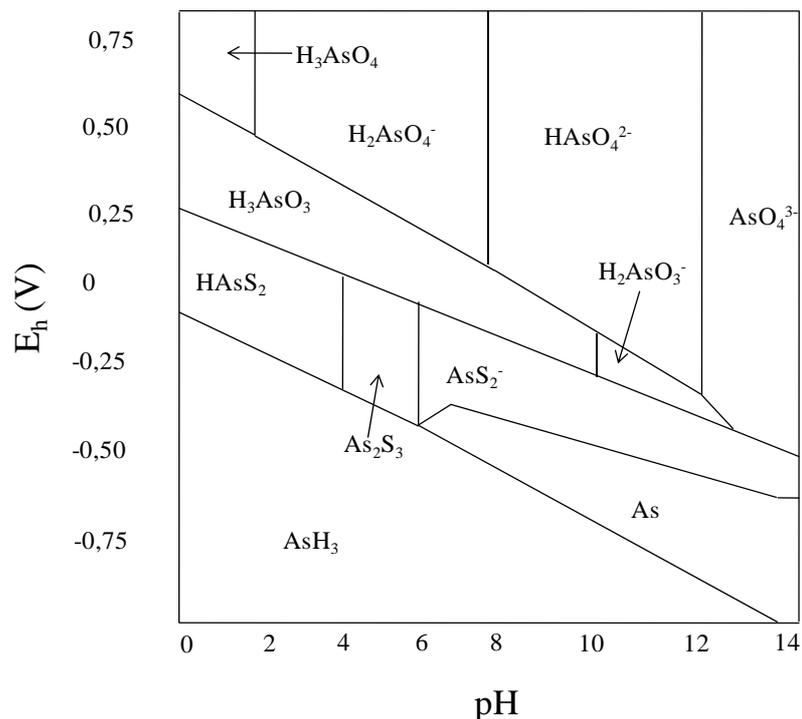


Figura 2.1 Diagramma Eh – pH delle specie di As in H₂O (Bissen and Frimmel, 2003).

Di grande importanza ricordiamo anche la formazione di composti organici. A partire dal AsH_3 si formano RAsH_2 , RAsH e R_3As . Per riduzione e successiva metilazione dell'acido arsenico si può ottenere l'acido monometilarsonico $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ (MMAA), l'acido dimetilarsinico $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ (DMAA) ed infine la trimetilarsina $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ (TMA) (Figura 2.2).

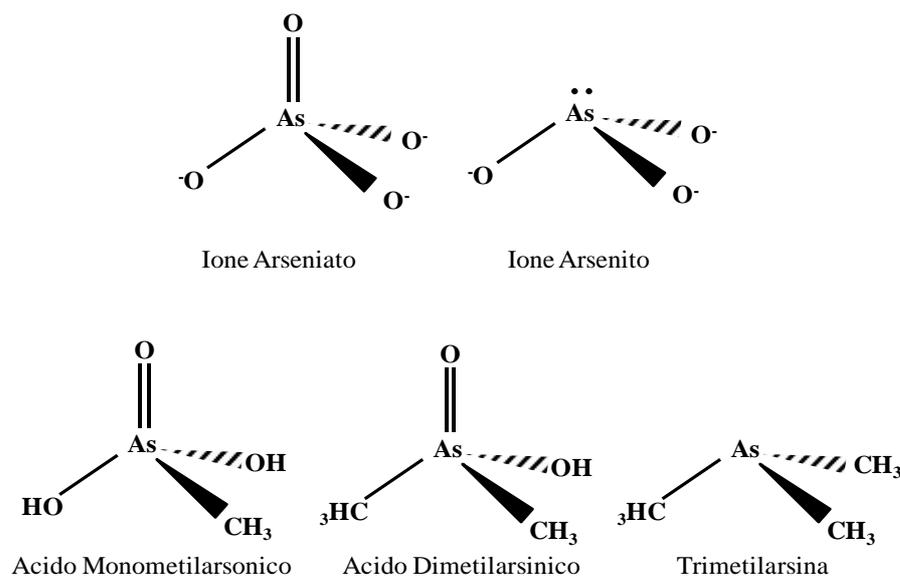


Figura 2.2 Principali anioni di arsenico e le sue forme organiche.

Molte specie fitoplanctoniche sono in grado di svolgere un meccanismo di detossificazione; sono infatti capaci di trasformare As(V) in MMAA o in DMAA e liberare nell'acqua questi composti i quali presentano una tossicità inferiore rispetto ai composti inorganici. Oltre alle specie su indicate nell'acqua si possono ritrovare ad esempio nei gamberetti, l'arsenocolina $[(\text{CH}_3)_3\text{As}+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ mentre nei crostacei è più frequente la presenza di arsenobetaina $[(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$; nei molluschi bivalvi è stata riscontrata anche la presenza dello ione tetrametilarsonio, che è il principale composto arsenicale dei tessuti branchiali (Momplasis et al., 1991).

L'ossido di trimetilarsina, la trimetilarsina e alcuni arsenozuccheri sono stati identificati come componenti minori della frazione di arsenico totale in un numero limitato di organismi animali marini (Momplasisir et al., 1991).

L'assunzione dell'elemento da parte dei vegetali terrestri dipende non soltanto dalle concentrazioni nel terreno ma anche dalla specie botanica in quanto alcune piante hanno la capacità di accumulare As nei loro tessuti (Reilly, 1991).

2.2 L'arsenico nel suolo

Nel suolo, mezzo nel quale l'arsenico tende generalmente ad accumularsi rispetto al substrato roccioso su cui si è formato (Yan-Chu, 1994), i suoi contenuti si attestano usualmente nell'intervallo compreso tra 0,1-55 ppm (Adriano, 1986) con concentrazioni minori in terreni sabbiosi e quelli derivanti da rocce granitiche, mentre le concentrazioni più alte si trovano nei terreni alluvionali e organici.

L'arsenico che arriva in atmosfera può essere trasportato a grande distanza a seconda dei fenomeni che regolano la dinamica atmosferica; quindi ricade sulla superficie terrestre dove subisce trasformazioni chimiche e microbiologiche specifiche del ciclo biogeochimico di questo elemento (Figura 2.3).

Nei suoli l'As può trovarsi o in soluzione o adsorbito dalle argille, dalla sostanza organica e soprattutto dagli ossidi e ossidrossidi di ferro, alluminio e manganese (Castaldi et al., 2009) La mobilità, biodisponibilità e tossicità dell'elemento sono strettamente dipendenti dalla sua speciazione ossia dalla presenza di As(III) o As(V). Infatti, l'arsenico trivalente è più mobile ed allo stesso tempo molto più tossico della forma pentavalente.

Tuttavia nel suolo e nelle acque i composti dell'arsenico vanno incontro a processi di ossidazione, riduzione, metilazione e demetilazione. Questi processi dipendono dalle specie microbiche presenti, dal potenziale di ossidoriduzione e dalla presenza di ioni che competono per i siti di legame. Sebbene l'arsenico sia presente in natura fondamentalmente in forma inorganica, l'attività microbica può produrre, durante i processi di riduzione dell'elemento, acido metilarsinico o dimetilarsinico e quindi composti volatili come l'arsina (Yan-Chu, 1994), che vengono direttamente rilasciati nell'atmosfera. Un ruolo particolarmente importante è quello svolto dai batteri arsenico riducenti e ossidanti. I primi traggono la loro energia dalla riduzione dell'As(V) ad As(III), mentre i batteri ossidanti invece utilizzano come accettore di elettroni l'ossigeno e/o il nitrato e ossidano l'arsenico da As(III) a As(V).

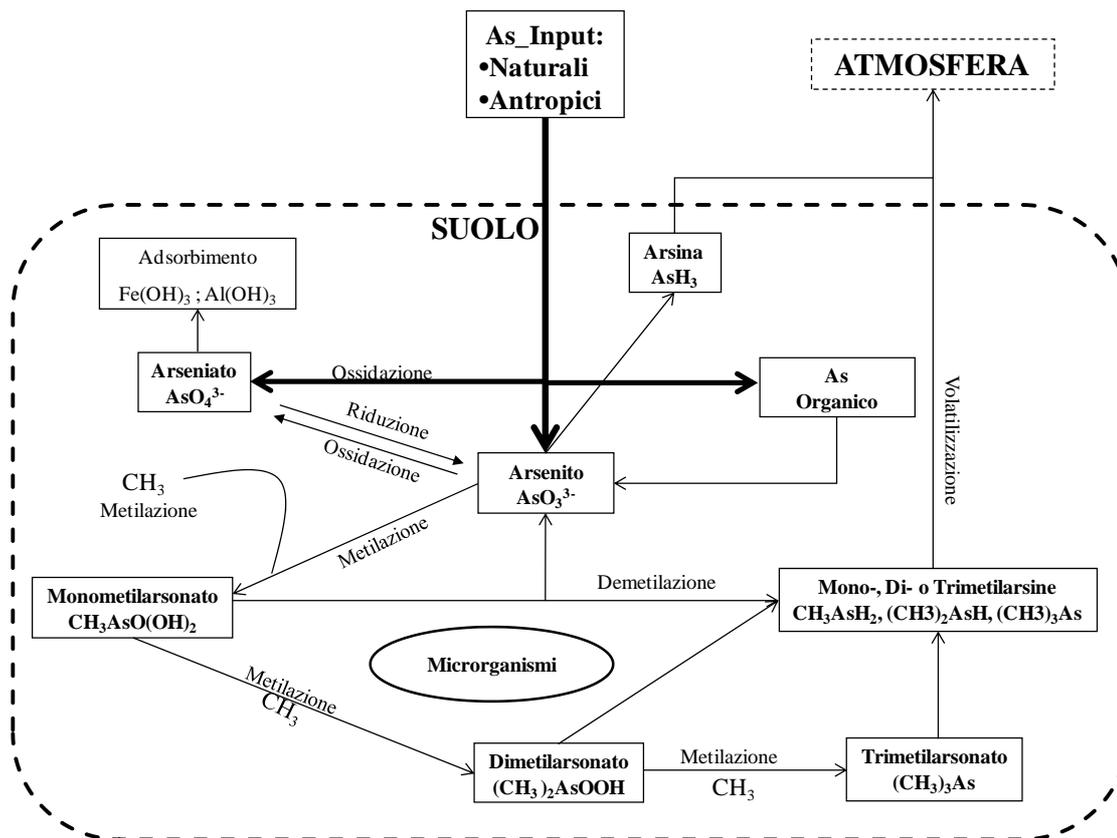


Figura 2.3 Ciclo dell'arsenico

In natura i più importanti composti inorganici di As principalmente presenti nel suolo sono l'arseniato, As(V) e l'arsenito As(III); essi si presentano molto solubili in acqua (Vaughan, 1993) e possono cambiare stato di ossidazione a seconda del pH (Masscheleyn et al., 1991) e delle condizioni redox (Marin et al., 1993) (Figura 2.4).

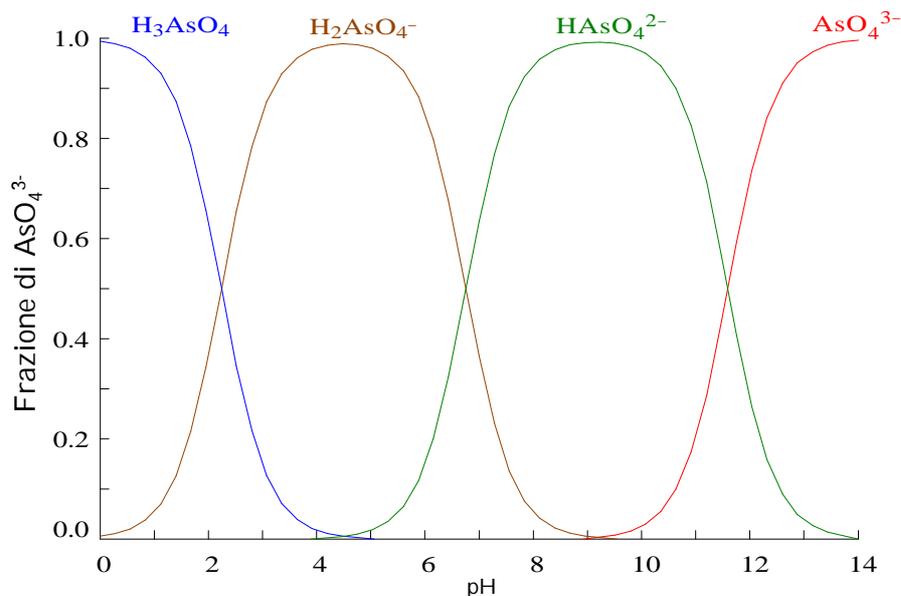


Figura 2.4 Diagramma di speciazione delle specie di arseniato.

Dalla figura 2.4 che mostra la distribuzione delle specie ioniche in funzione del pH si rileva 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-} .

Poiché la cinetica delle trasformazioni redox è molto lenta, alle normali condizioni redox vengono spesso trovati nei suoli e nelle acque superficiali entrambe gli stati di ossidazione. Infatti Masscheleyen et al., (1991), studiando l'influenza del potenziale redox sulla speciazione dell'arsenico nei suoli, hanno provato che la maggior parte dell'As totale, nei suoli con condizioni redox elevate ($pe + pH > 10$), è presente come As(V). Con il diminuire delle condizioni redox ($pe + pH < 8$), la concentrazione di As(III) aumenta rapidamente. In ambienti riducente si verifica quindi una mobilizzazione di As, dovuta sia alla riduzione della fase solida dell'As ad As(III), diventando così la specie dominante a queste condizioni redox (Masscheleyen et al., 1991; Marin et al., 1993), che al desorbimento dell'As dagli ossidi di Fe ed alla dissoluzione di parte degli ossidi di Fe cristallini che diventano amorfi. In ambiente ossidante ($Eh > 200$ mV; pH 5–8), invece, la forma dominante di As è l'As(V) (Smedley and Kinniburgh, 2002) ed in concomitanza di condizioni di pH elevate, si determina un desorbimento di As dagli ossidi e idrossidi (specialmente di Fe e Mn)

presenti nel suolo che fungono così da sorgente di As per l'ambiente (Smedley et al., 1998).

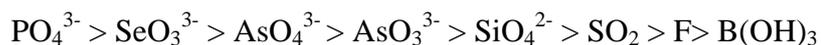
Le reazioni che regolano il comportamento dell'arsenico nel suolo sono essenzialmente quelle di precipitazione/dissoluzione e di adsorbimento/desorbimento. E' noto che l'arsenico geochimico, possa formare precipitati insolubili con calcio, zolfo, alluminio, magnesio e composti di bario in acque naturali. Le diverse specie di arsenico hanno più probabilità di essere assorbiti sulla superficie di substrati organici e inorganici piuttosto che precipitare in forme cristalline (Holm et al., 1979).

In soluzione acquosa l'arseniato può essere rimosso attraverso co-precipitazione o adsorbimento su ossidi di ferro idrato, allo stesso modo, specie arseniato sono adsorbiti da idrossido di alluminio, da argille, dai fillosilicati e dalla sostanza organica.

Arseniato, chimicamente simile al fosfato, può sostituire isomorficamente il fosfato nei suoli minerali (Ferguson and Gavis, 1972). Anche le specie arseniose possono essere assorbite o co-precipitare con ossido di ferro in un modo simile alle specie As(V). L'assorbimento di arsenito su argille, bauxite e su ossido di alluminio è stato segnalato da diversi autori (Frost and Griffin, 1977; Gupta and Chen, 1978).

Il pH di una soluzione può avere un effetto significativo sul adsorbimento nell'interfaccia liquido-solido. Infatti dal valore del pH dell'ambiente di reazione dipende il grado di ionizzazione dell'anione As, nonché il grado di ionizzazione dei gruppi funzionali superficiali della matrice adsorbente.

Un altro fattore di notevole importanza che condiziona l'adsorbimento è la presenza di anioni concorrenti con l'arseniato per i siti superficiali presenti nelle matrici adsorbenti. Diversi autori hanno rilevato che la preferenza degli anioni per gli ossidi metallici segue la seguente serie:



Le particelle colloidali più diffuse nei suoli e potenzialmente responsabili dell'adsorbimento dell'As nel suolo sono fillosilicati, carbonati, e soprattutto ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn (Sadiq, 1996). I colloidali derivanti dalla disgregazione dei

fillosilicati hanno carica negativa e adsorbono preferibilmente ioni carichi positivamente piuttosto che gli anioni di As. Perché l'Arseniato passi dalla soluzione alla superficie dei fillosilicati è necessario che avvengano reazioni di adsorbimento e che siano presenti siti di scambio sulla superficie dei colloidi, in genere in sostituzione o in competizione con il fosfato (Frost and Griffin, 1977; Goldberg and Glaubig, 1988; Violante and Pigna, 2002).

A basse concentrazioni di arsenico nel suolo le reazioni più importanti sono quelle di adsorbimento/desorbimento sui colloidi del suolo a carica pH-variabile. Gli ossidi e idrossidi di Fe hanno un punto di carica zero (pH_{pzc}) compreso tra 7 e 10, con un valore medio intorno a 8,5 (Parks and de Bruyn, 1962; Parks, 1967; Kinniburgh et al., 1976); il legame tra arsenico e minerali contenenti Fe, tipo goethite, è conseguenza delle proprietà di quest'ultima che presenta una carica elettrica variabile di segno ed intensità con il pH. Oltre che con legame elettrostatico, l'interazione fra ossidi di ferro ed anione arseniato in soluzione, può avvenire attraverso la formazione di forti legami a sfera interna. La goethite è stabile in condizioni ossidanti, se si passa a condizioni riducenti, ed esiste zolfo disponibile, la goethite si piralizza, passa cioè da $\text{FeO}(\text{OH})$, a FeS_2 , con liberazione in soluzione degli ossianioni di arsenico precedentemente legati. Un fenomeno chimico-mineralogico di questa natura sembra essere la causa del grave inquinamento da arsenico delle acque sotterranee in Bangladesh.

Per quanto riguarda invece gli ossidi e idrossidi di Al, il valore del pH_{pzc} è spesso più elevato rispetto agli ossidi di Fe ed è di circa 8–9 e oltre (Goldberg and Johnston, 2001; Weerasooriya et al., 2003) per cui le loro superfici presentano una carica positiva nella maggior parte dei suoli e negativa solo a pH alcalini.

Entrambe le forme dell'arsenico, l'arsenito e l'arseniato possono essere adsorbite sulle superfici delle componenti minerali dei suoli ma presentano un differente comportamento di adsorbimento. In termini generali, l'arseniato viene principalmente adsorbito su ossidi di Al e Fe amorfi, con massimo assorbimento a valori di pH intorno a 4. In contrasto con questo, l'arsenito è maggiormente adsorbito in un range di pH compreso tra 7 e 8,5.

Le principali reazioni di adsorbimento-desorbimento, che avvengono a carico delle superfici idrossilate degli ossidi di Fe e Al, sono di fondamentale importanza

nel controllo della concentrazione dell'As nella soluzione del suolo. Infatti, l'adsorbimento dell'As dipende principalmente da meccanismi di adsorbimento specifico con scambio del ligando tra lo ione arseniato e gli ossidrili presenti sulle superfici degli ossidi di Fe e Al e può avvenire anche quando lo ione ha carica di segno uguale a quello della superficie. L'arseniato risulta quindi direttamente legato al Fe, senza interposizione di molecole d'acqua, formando un complesso stabile a carattere covalente (innersphere).

3.0 IL FOSFORO NEGLI AMBIENTI NATURALI

Il fosforo è un elemento molto diffuso in natura, ma data la sua elevata reattività, non si trova allo stato libero, ma perlopiù combinato (soprattutto nel suo stato di ossidazione +5); è largamente diffuso e costituisce globalmente circa lo 0,1 % in peso della crosta terrestre. È contenuto praticamente in tutte le rocce eruttive, sedimentarie e metamorfiche. Esistono numerosissimi minerali del fosforo, quasi tutti ortofosfati, contenenti cioè lo ione PO_4^{3-} . Il fosfato tricalcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, è il componente principale delle rocce fosfatiche; queste costituiscono i principali giacimenti di fosfati del mondo, soprattutto sotto forma di apatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ dove X può essere ione fluoruro, cloruro, idrossido o $\frac{1}{2}$ ione carbonato) (Figura 3.1).

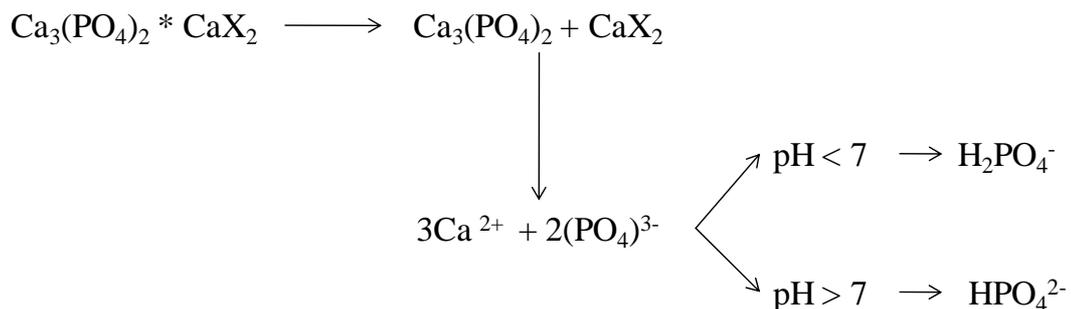


Figura 3.1 Origine del fosfato in seguito alla dissoluzione delle apatiti.

Questo minerale è il costituente delle rocce fosfatiche che rappresentano il comparto di riserva di questo indispensabile elemento e costituiscono la fase prevalente dell'omonimo ciclo.

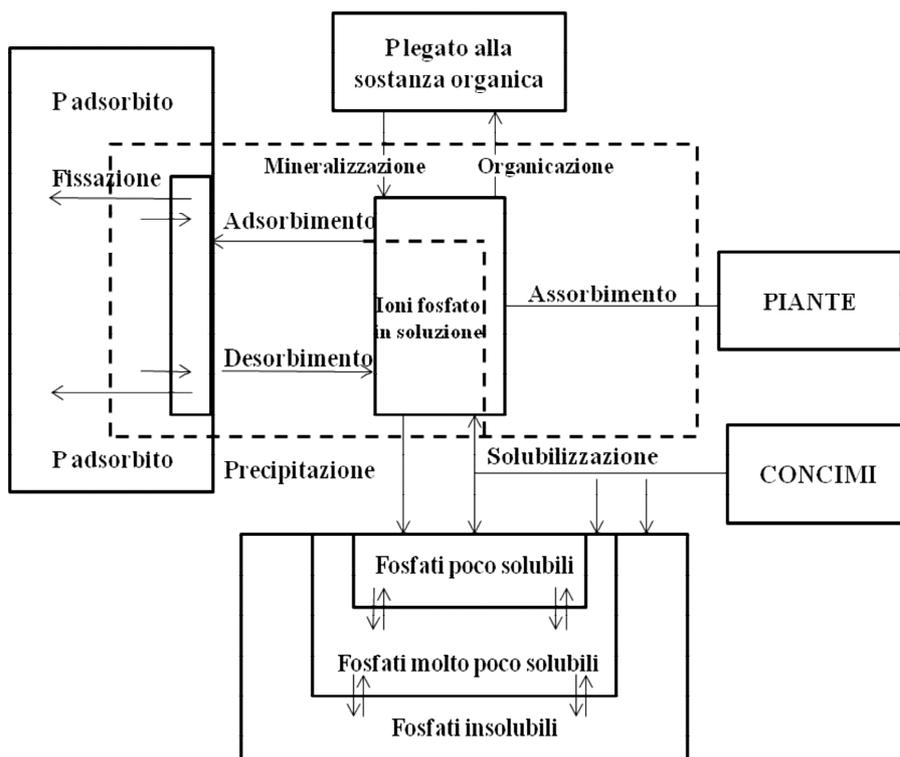


Figura 3.2 Ciclo del fosforo.

L'importanza del fosforo in natura è dovuta alle importanti funzioni che esso svolge nei sistemi viventi: è un costituente di tutte le catene di nucleotidi (DNA, RNA), del sistema nervoso, delle ossa, e delle membrane cellulari ed inoltre rappresenta un efficiente trasportatore e scambiatore di energia a livello cellulare (ATP).

La maggior parte dei suoli contiene concentrazioni di fosforo che possono variare tra 20 e 1800 ppm e il fosforo organico presente costituisce dal 20 all'80 % del P totale (Anderson et al., 1985), rappresentando quindi molto spesso la principale riserva di questo elemento. Le forme, le quantità e le dinamiche del fosforo organico nel suolo sono determinate da fattori chimici, fisici e biologici che dipendono dalle condizioni ambientali, dall'uso del comparto naturale considerato e dai livelli di immissione e rimozione da cui è caratterizzato.

Il fosforo o meglio il fosfato, dove il fosforo è presente nel suo massimo stato di ossidazione $[P(V)]$, è il composto maggiormente implicato nei processi di contaminazione ambientale, ed è considerato come un inquinante piuttosto peculiare

nel senso che è contemporaneamente una sorgente di nutrizione fondamentale per le piante, ma la sua diffusione può avere ripercussioni negative sulla qualità delle acque anche a concentrazioni relativamente non elevate. Vi è crescente preoccupazione circa la perdita di fosfato attraverso erosione del suolo e successivo trasporto verso i ruscelli e i laghi circostanti, (poiché insieme all'azoto, è responsabile del processo di eutrofizzazione). Il fosfato è comunque scarsamente presente nella soluzione del suolo, in quanto si trova fortemente legato alle particelle di terreno, tuttavia quando queste raggiungono un corpo di acqua, in relazione al contenuto di fosfato già solubile, si stabilisce un nuovo equilibrio tra le diverse forme di fosfato presente, con possibile rilascio del fosfato trattenuto. Questa evenienza dovrebbe essere però alquanto contenuta considerando che nelle particelle di suolo erose dovrebbero essere presenti costituenti molto attivi (ossidi e idrossidi, carbonati) che adsorbono il fosfato con legami molto forti o ne inducono reazioni di precipitazione.

I principali responsabili della contaminazione da fosfati sono gli scarichi civili, gli allevamenti di bestiame e l'utilizzo non corretto dei fertilizzanti fosfatici.

Il contenuto di fosforo nelle acque di scarico da impianti di trattamento, quasi sempre presente sotto forma di fosfato, varia da 5 a 20 ppm con medie di 10 ppm. Se tali acque vengono utilizzate per irrigare terreni a reazione acida il fosfato viene immobilizzato dagli ossidi di Fe e di Mn; e trasformato in composti insolubili, mentre nei terreni e nelle sabbie calcaree, i fosfati possono precipitare sotto forma di fosfati di calcio insolubili. Processi analoghi avvengono nei suoli fertilizzati con fosfato.

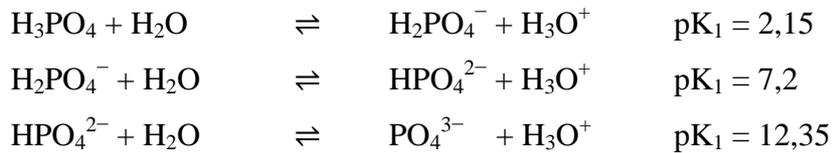
3.1 Proprietà chimiche del fosforo

Per meglio comprendere il ruolo che può svolgere il fosfato nei suoli arsenico contaminati si è ritenute riportare seppur brevemente alcune proprietà del fosforo e la sua dinamica nel suolo.

Il fosforo è un tipico elemento chimico non metallico, appartiene al 3° periodo, gruppo V del sistema periodico; nei suoi composti può avere diversi numeri di ossidazione, compresi tra -5 e +5 ma i composti più importanti sono quelli corrispondenti ai valori -3, +1, +3, +5.

Nel suolo lo stato e la dinamica del fosforo dipendono fondamentalmente dal pH.

Precisamente, considerando i seguenti equilibri:



In soluzione acquosa, lo ione fosfato persiste in quattro forme, a seconda dell'ambiente in cui si trova (Figura 3.1):

- A pH fortemente basici, predomina lo ione *fosfato* (PO_4^{3-}), quindi ai normali valori di pH del suolo, è sempre in concentrazioni trascurabili.
- A pH debolmente basici, pH uguale 8, predomina lo ione *idrogenofosfato* (HPO_4^{2-}), mentre lo ione *diidrogenofosfato* (H_2PO_4^-), si riduce al 3%
- A pH neutri, pH uguale a 7, prevale lo ione HPO_4^{2-} ma è presente anche un 30% di H_2PO_4^-
- A pH debolmente acidi, con valori di pH compresi tra 4 e 5, predomina lo ione H_2PO_4^-
- A pH fortemente acidi, ($\text{pH} < 2$) lo ione si trasforma in *acido fosforico* (H_3PO_4)

La possibile permanenza nel suolo dei fosfati viene influenzata non solo dal pH ma anche dalla loro scarsa solubilità (Tabella 3.1). Bassa solubilità hanno in

particolare fosfati di ferro e alluminio e il fosfato bi e tri calcico. Al contrario i fosfati di ammonio presentano alta solubilità. Tuttavia i precipitati di Fe^{3+} e Al^{3+} rivestono quantitativamente minore importanza in quanto il Fe^{3+} comunque precipita più velocemente come idrossido e gli ioni Al^{3+} sono presenti solo in condizioni di forte acidità e solo in questo caso si può verificare il così detto assorbimento anionico specifico dei fosfati sulla superficie degli ossidi idrati di Fe e Al.

Composto		g L^{-1}	K_{ps}
Monosodico (Diidrogenofosfato di Na)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	599	-
Bisodico (Monoidrogenofosfato di Na)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1074	-
Trisodico (Fosfato sodico)	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	88	-
Monopotassico (Diidrogenofosfato di K)	KH_2PO_4	330	-
Bipotassico (Monoidrogenofosfato di K)	K_2HPO_4	1670	-
Tripotassico (Fosfato potassico)	K_3PO_4	900	-
Monocalcico (Diidrogenofosfato di Ca)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18	-
Bicalcico (Monoidrogenofosfato di Ca)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	-
Tricalcico (Fosfato calcico)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-22}$
Ferrico (Fosfato ferrico)	FePO_4	-	$9,9 \cdot 10^{-29}$

Tabella 3.1 Solubilità in acqua di alcuni fosfati

I fosfati inorganici che si trovano nel suolo sono sali di Ca, Al e Fe poco solubili; tra i sali di calcio ricordiamo l'idrossiapatite [$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$], l'ossiapatite [$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$], la fluoroapatite [$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$], e la carbonatoapatite [$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$], mentre tra i fosfati di ferro e di alluminio ritroviamo in particolare la variscite [$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] e la strengite [$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$].

I fosfati organici sono costituiti dalla frazione di P legata alla sostanza organica nelle forme più importanti di inositol-fosfato, acidi nucleici e fosfolipidi.

Per quanto concerne il bilancio di fosforo nel suolo, gli input sono prevalentemente di origine antropica (concimazioni, scarichi civili e industriali), mentre tra gli output ricordiamo le asportazioni da parte dei vegetali e delle lavorazioni agricole, e l'erosione e il dilavamento con conseguenze gravi per la qualità delle acque.

Il fosfato di origine antropica che arriva al suolo ha un particolare destino. Quello presente nei concimi e nei fertilizzanti è inizialmente molto solubile e disponibile. La maggior parte dei concimi fosfatici sono stati prodotti dal trattamento di fosfato con l'acido per renderlo più solubile mentre il letame contiene fosfato solubile e composti di fosfato organico e inorganico prontamente disponibili. L'introduzione nel suolo di fosfato determina una alterazione dei preesistenti equilibri, che rendono il fosfato meno solubile e disponibile in relazione a differenti condizioni edafiche quali pH, umidità, temperatura, ed alla presenza di diversi costituenti minerali del suolo. Gli ioni di fosfato liberi in soluzione possono reagire con i minerali nel terreno e generalmente vengono adsorbiti dalle particelle di suolo o combinati con gli elementi presenti nel suolo come il calcio (Ca), magnesio (Mg), alluminio (Al), e ferro (Fe), che ne riducono la mobilità e biodisponibilità del fosfato. Le reazioni che riducono la disponibilità di P si verificano a differenti valori di pH del terreno, ma sono molto pronunciate in terreni alcalini ($\text{pH} > 7,3$) e in quelli acidi ($\text{pH} < 5,5$).

Nei terreni alcalini il Ca è il catione dominante che reagisce con fosfato formando composti a bassa solubilità come fosfato bibasico, tribasico, ottocalcico; nei terreni acidi l'Al è lo ione dominante che reagisce con il fosfato, con formazione di fosfati amorfi di Al e Fe, e cristallini tipo variscite (fosfato Al) e strengite (fosfato Fe). Ognuna di queste reazioni si tradurrà in composti insolubili di fosfato non disponibili per le piante. Il fosfato del suolo, in relazione alla sua disponibilità per le piante viene distinto in:

- 1) **Solubile:** presente nella fase liquida come ioni HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- . L'equilibrio delle due forme è dettato dal pH: a pH 5 gli ioni HPO_4^{2-} sono quasi assenti, mentre a pH neutro sono presenti in quantità quasi uguali.
- 2) **Pool labile:** adsorbito sugli scambiatori del suolo e in equilibrio con i fosfati della soluzione circolante;

- 3) **Pool non labile:** fosfati praticamente insolubili (apatiti, fosfati di Fe e Al). Il fosfato in questo pool può rimanere nel suolo per anni senza essere disponibile per le piante e può avere un piccolo impatto sulla fertilità del suolo.

3.2 Il fosfato nel suolo

Le condizioni di pH del suolo condizionano molto le reazioni di protonazione-deprotonazione del fosfato presente in soluzione (Figura 3.3).

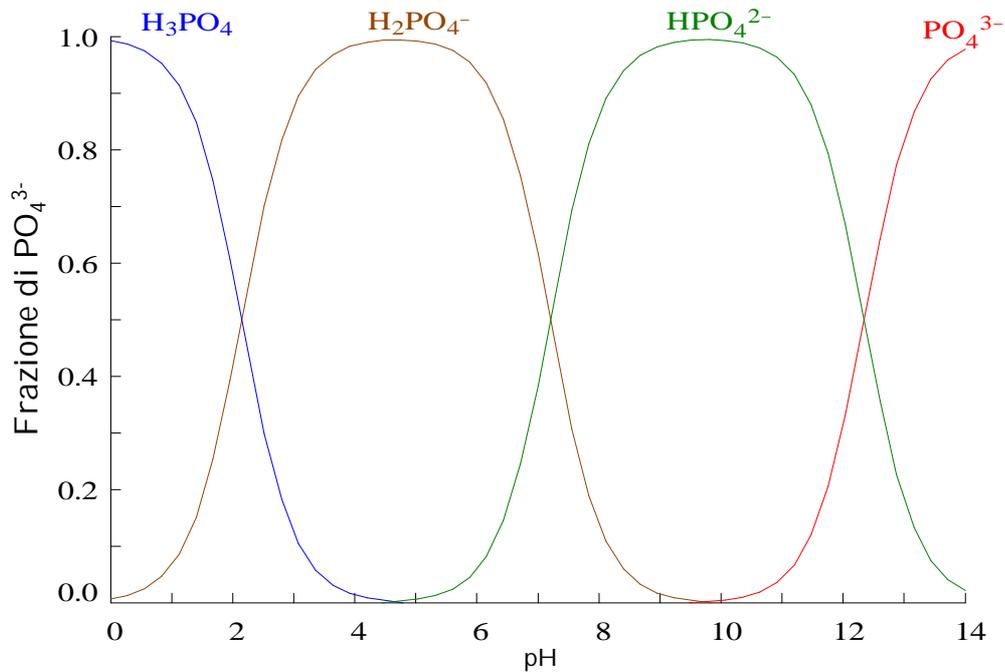


Figura 3.3 Diagramma di speciazione del fosfato nel suolo.

Gli ioni fosfato, derivanti dalla dissociazione dell'acido orto fosforico, presentano tre valori di pK_a (pK_{a1}=2,15; pK_{a2}=7,12; pK_{a3}=12,35) e si trovano nella fase liquida del suolo quasi sempre sotto forma di ioni HPO₄²⁻ e H₂PO₄⁻. A pH 5 gli ioni HPO₄²⁻ sono quasi del tutto assenti, mentre a pH 7 gli ioni delle due specie sono presenti in proporzioni quasi uguali.

Gli ioni fosfato sono importanti leganti inorganici della soluzione del suolo e presentano un'elevata tendenza a formare complessi con diversi cationi metallici, in particolare con Fe, Al, ma anche Ca e Mg, con i quali precipitano formando un ampio range di composti. Inoltre la speciazione del fosforo è ulteriormente complicata dalla presenza nella soluzione di altri leganti competenti, in particolare di

quei leganti organici che formano complessi stabili con Ca, Fe e Al, quali citrato e ossalato. Queste reazioni dipendono soprattutto dal pH del suolo che regola la presenza ed abbondanza dei differenti cationi responsabili delle reazioni di precipitazione.

Nei suoli acidi, a causa dell'elevata solubilità degli ossidi di Fe e Al, gli ioni trivalenti di Fe e Al possono essere presenti ad elevate concentrazioni in soluzione e possono reagire con gli ioni fosfato per formare i relativi minerali quali strengite, variscite. Al contrario, in suoli neutri o alcalini (pH compreso tra 7–8,5), il Ca e in misura minore il Mg, rappresentano i cationi dominanti della soluzione del suolo, che reagiscono con i fosfati per formare composti anch'essi insolubili come il fosfato mono, bi e tri calcico o idrossiapatiti ed eventualmente apatiti poco solubili.

La concentrazione degli ioni fosfato nella soluzione del suolo non è soltanto regolata da equilibri di precipitazione-dissoluzione ma anche da processi di adsorbimento/desorbimento da parte dei vari costituenti del suolo in particolare quelli che presentano carica variabile con il pH e che contengono gruppi ossidrilici (ossidi di Fe e Al) e silicati (argille). Il punto di carica zero (pH_{pzc}) dei diversi costituenti solidi a carica variabile con il pH è un importante parametro che regola l'adsorbimento del fosfato. Infatti a valori di pH inferiori al pH_{pzc} le superfici solide presentano una carica positiva, in questo modo è favorito l'adsorbimento delle specie H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , in seguito ad attrazione elettrostatica, ma a valori di pH superiori al pH_{pzc} , la superficie dei costituenti solidi è caricata negativamente, pertanto l'adsorbimento anionico del fosfato dovrebbe competere con la repulsione coulombiana.

A causa del loro elevato punto di carica zero (generalmente compreso fra 7 e 10) gli ossidi e ossidrossidi metallici, presentano carica positiva nel range di pH normalmente riscontrato nei suoli e sono pertanto i principali responsabili dell'adsorbimento degli ioni fosfato a tale adsorbimento aumenterà con il diminuire del pH, in conseguenza della loro protonazione a bassi valori di pH.

L'affinità del fosfato per le superfici degli ossi-idrossidi dipende però soprattutto dalla sua capacità di formare complessi a sfera interna attraverso reazioni di scambio di legante con i gruppi superficiali.

Numerosi studi hanno dimostrato che il fosfato può formare diversi complessi superficiali soprattutto con la goethite, un ossidrossido di Fe molto diffuso nei suoli (Violante et al., 2006). Le interazioni che si vengono a formare sono talmente forti che il fosfato viene adsorbito anche quando la superficie solida presenta carica negativa. Gli atomi della goethite responsabili del legame con il fosfato sono gli atomi di ossigeno superficiali, che in relazione al pH della soluzione possono trovarsi in forma protonata o deprotonata sulle superfici degli ossi-idrossidi.

Un anione fosfato, come ione H_2PO_4^- o HPO_4^{2-} , all'interfaccia con la goethite può formare complessi a sfera interna monodentati, e bidentato; questo porta alla formazione di quattro differenti complessi superficiali a sfera interna; monodentato nonprotonato, monodentato protonato, bidentato non protonato e bidentato protonato (Figura 3.4).

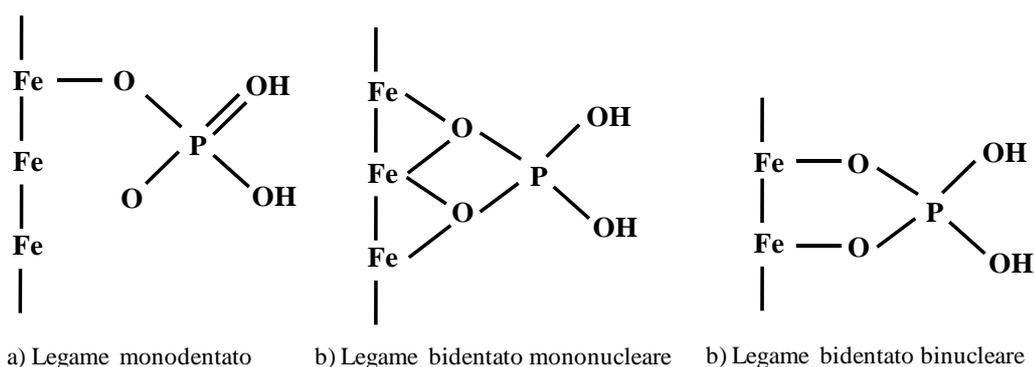


Figura 3.4 Schema di “*Inner-Sphere complexes*” di ioni fosfato su ossidi di ferro.

Il desorbimento del fosfato complessato su ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al avviene principalmente attraverso un meccanismo di scambio di legante. Pertanto una riduzione della concentrazione degli ioni fosfato nella soluzione e un aumento della concentrazione degli anioni che competono per i siti di adsorbimento, sposterà l'equilibrio adsorbimento-desorbimento del fosfato, verso un maggiore desorbimento. Tuttavia le superfici degli ossidi metallici e altri sorbenti del suolo quali le argille minerali, hanno una affinità per gli ioni fosfato superiore rispetto a

quella della maggior parte degli altri leganti inorganici competenti (quali solfato o bicarbonato) o organici (quali anioni carbossilici).

4.0 I FANGHI ROSSI

I fanghi rossi (RM) sono residui solidi formati in seguito a digestione caustica della Bauxite nel processo di produzione dell'allumina. Per ogni tonnellata di allumina prodotta, vengono generate approssimativamente una o due tonnellate (peso secco) del residuo della bauxite e complessivamente, ogni anno nel mondo, sono prodotte circa 90 milioni di tonnellate di RM (Kumar et al., 2006). Questi residui sono principalmente composti da una frazione fine contenente ossidi e idrossidi di alluminio, ferro, silicio e titanio i quali sono responsabili della loro alta reattività superficiale.

A causa dell'utilizzo, durante il processo di estrazione, di elevate quantità di soda caustica per la digestione della bauxite i RM sono materiali alcalini con pH che può variare da 10 a 12,5 (Phillips, 1998) per tale motivo questi rifiuti solidi causano un importante impatto nell'ambiente e il loro stoccaggio rappresenta un'importante problema nei luoghi dove sono presenti le industrie dell'allumina. Attualmente la maggior parte dei RM prodotti dagli stabilimenti vengono depositati in lagune di stoccaggio e questo comporta un elevato costo che raggiunge circa il 5 % della produzione dell'allumina (Kumar et al., 2006). Fino ad ora i fanghi rossi hanno trovato applicazioni limitate nella costruzione di strade, nella produzione di cemento e nella bonifica, ma sono in fase di sviluppo alcune nuove applicazioni dei fanghi rossi come il recupero dei metalli (Fe, Al, Ti e altri elementi in traccia) (Cengelöglu et al., 2003; Paragmguru et al., 2005) e la produzione di ceramica (Sglavo et al., 2000; Yalcin and Sevinc, 2000).

Negli ultimi anni, è stato anche largamente riportato l'utilizzo del RM come adsorbente a basso costo per l'adsorbimento di gas tossici, trattamento di acque reflue e bonifica di suoli metallo contaminati e l'utilizzazione di questi rifiuti industriali per altri trattamenti, produrrebbe molti benefici sia in termini economici sia ambientali.

4.1 Produzione e caratteristiche dei fanghi rossi

I fanghi rossi vengono prodotti durante il processo Bayer (Figura 4.1) per l'estrazione dell'allumina dalla bauxite.

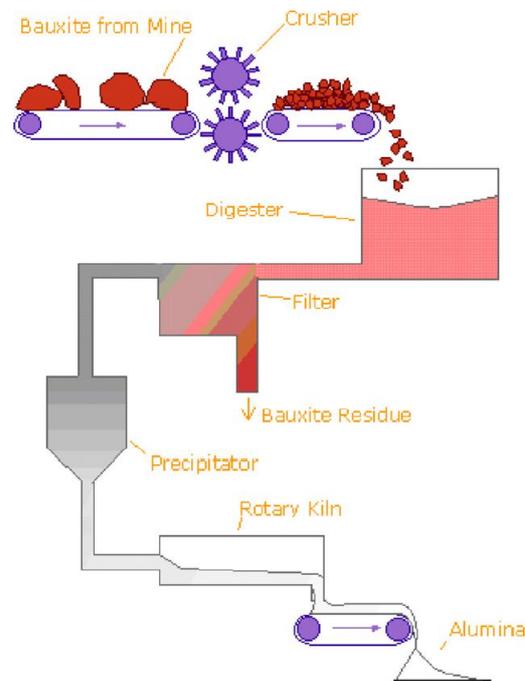


Figura 5.1 Schema del processo di produzione dell'allumina.

La bauxite è generalmente costituita da diversi minerali ricchi di ossidi idrati di alluminio, ma è ricca anche di minerali di ferro, silicio e titanio. Dopo la digestione della bauxite con idrossido di sodio ad elevate temperature e pressione, l'ossido di alluminio si dissolve in soluzione e il residuo solido che resta è il fango rosso. La quantità del residuo generato, per tonnellata di allumina prodotta, varia notevolmente dal tipo di bauxite usata: da 0,3 t per la bauxite ad alto grado a 2,5 t per quella con un grado molto basso.

In generale, i fanghi rossi sono un materiale molto fine in termini di tessitura, con una dimensione media di particelle che varia da 75 μm a $< 10 \mu\text{m}$.

L'area superficiale specifica (BET) dei fanghi rossi è intorno a $10\text{--}26\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. La figura 4.2 mostra la foto con il microscopio a scansione elettronica (SEM) dei RM.

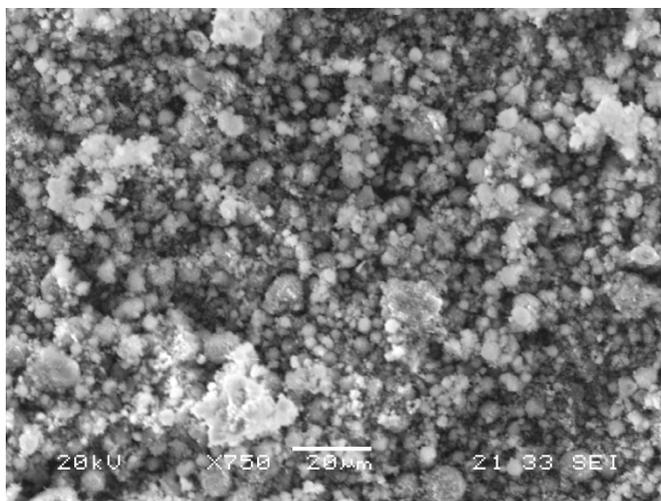


Figura 4.2 Foto digitale con il microscopio a scansione elettronica (SEM) dei RM derivanti dall'impianto Euroallumina di Portovesme (Sardegna).

I RM contengono varie particelle con differente forma e dimensione; solitamente sono costituiti da molti residui minerali della bauxite, come ematite (Fe_2O_3), goethite [$\alpha\text{-FeOOH}$], boehmite [$\gamma\text{-AlOOH}$], gibbsite [$\text{Al}(\text{OH})_3$], titanio [TiO_2], quarzo [SiO_2], sodalite [$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$] o, silicati di alluminio di sodio tipo cancrinite e gesso [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], con una minore presenza di calcite [CaCO_3], whewellite [$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Le analisi chimiche rivelano anche che i RM contengono oltre al silicio, alluminio, ferro, calcio, titanio, costituenti di ordine minore come Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, e Zn. La variabilità nella composizione chimica tra i diversi fanghi rossi mondiali è alta e la tabella 4.1 mostra alcune delle diverse composizioni dei fanghi rossi nel mondo. Si può notare che gli ossidi di ferro sono il maggior costituente, seguito da alluminio e silicio, ad eccezioni dei fanghi rossi dell'India dove il contenuto di titanio era maggiore di quello di alluminio.

Paese	Impianto	Composizione principale (wt %)				
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
Australia		40,50	27,70	3,5	19,90	1-2
USA	<i>ALCOA Mobile</i>	30,40	16,20	10,11	11,14	2
	<i>Arkansas</i>	55,6	12,15	4,5	4,5	1,5-5
	<i>Sherwon</i>	50,54	11,13	Tracce	2,56	9,00
India	<i>Al. Corp</i>	20,26	19,60	28,00	6,74	8,09
	<i>MALCO</i>	45,17	27,00	5,12	5,70	3,64
	<i>HINDANLCO</i>	35,46	23,00	17,20	5,00	4,85
	<i>BALCO</i>	33,80	15,58	22,50	6,84	5,20
	<i>Nalco</i>	52,39	14,73	3,30	8,44	4,00
China		6,85	7,29	2,45	13,89	2,73
Hungary		38,45	15,20	4,60	10,15	8,12
Jamaica		50,90	14,20	6,87	3,40	3,18
Surinam		24,81	19,00	12,15	11,90	9,29
Germany	<i>Baudart</i>	38,75	20,00	5,50	13,00	8,16

Tabella 4.1 Composizione dei RM generati da differenti impianti nel mondo (Paragmguru et al., 2005).

La sodalite e la cancrinite, prodotti di desilicazione (DSP) della caolinite nella bauxite, hanno una natura zeolite simile dovuta alla presenza del pacchetto Si–O–T [T = Si o Al]. La presenza nei RM di Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂ dimostra che la proprietà elettrica superficiale dei RM dipende da questi ossidi metalli. Atun and Hisarli (2000) studiarono la carica superficiale del RM e segnarono un forte assorbimento di protoni. Il punto di carica zero dei RM (pH_{pzc}) generalmente è di 8,3 a basse concentrazioni di NaCl, CsCl e SrCl₂ che è vicino al pH_{pzc} di Fe₂O₃, Al₂O₃, e TiO₂.

I RM nonostante l'elevato pH che li caratterizza non sono considerati come materiali tossici. L'agenzia di protezione dell'ambiente (EPA) ha valutato i RM considerando quattro caratteristiche rischiose: corrosività, reattività, infiammabilità e tossicità valutata attraverso una procedura di estrazione (EPA, 1984) a seguito della quale i RM non sono stati classificati come rifiuti pericolosi in quanto le concentrazioni valutate erano sotto i livelli regolati dall'EPA. Il problema ambientale maggiore è però la possibilità di lisciviazione del materiale dalle discariche che rappresenta il primo pericolo di contaminazione delle acque di falda. Infatti avendo i RM un'alta alcalinità potrebbero essere causa di potenziale rischio e uno dei possibili miglioramenti nello stoccaggio del RM potrebbe essere un eventuale pretrattamento degli stessi per far variare appunto la loro alcalinità. Con questo obiettivo, in passato, sono stati proposti molti metodi come la neutralizzazione acida, lavaggio con acqua di mare, trattamento termico e la combinazione di alcuni di questi trattamenti:

- la neutralizzazione acida è largamente usata e attraverso questo metodo è possibile rimuovere i metalli alcalini e altre impurezze organiche e inorganiche a causa dell'aumento dell'area superficiale e del volume dei pori in seguito al trattamento acido;
- il trattamento termico può scomporre i composti instabili e organici, inoltre potrebbe anche causare l'aggregazione di particelle;
- il trattamento con acqua di mare invece può essere utile nella neutralizzazione dei RM e nella riduzione dell'alcalinità mentre non viene persa la capacità di neutralizzazione acida. Questo trattamento consente di spostare la dominanza dello ione sodio verso lo ione calcio o magnesio (Huang et al., 2008).

4.2 Applicazione di fanghi rossi nei trattamenti

L'utilizzazione dei fanghi rossi potrebbe produrre significativi benefici sia in termini ambientali sia in termini economici attraverso la riduzione del volume dei RM stoccati, ma anche attraverso un utilizzo alternativo, per esempio come agenti adsorbenti, al fine di ridurre la contaminazione dei suoli e delle acque. In più potrebbe essere usato per produrre materiale utile in altre applicazioni consentendo così di risparmiare altre risorse naturali. Nei decenni passati, sono stati fatti molti sforzi per utilizzare le componenti del RM per molte applicazioni tra le quali ricordiamo l'utilizzo di questo materiale come coagulante o come sorbente.

4.2.1 Utilizzo dei fanghi rossi come coagulante

I coagulanti sono ampiamente usati per il trattamento delle acque e tra i più comuni coagulanti ritroviamo Fe^{3+} e Al^{3+} . A causa del loro alto contenuto di Fe e Al anche i RM potrebbe considerarsi rifiuti utilizzabili per la produzione di coagulante. Orešcanin et al. (2001) hanno condotto uno studio sulla produzione di un coagulante a base di RM il quale potrebbe considerarsi adatto per metalli pesanti e per la rimozione di torbidità nelle acque reflue industriali infatti un grammo di questo materiale sarebbe in grado di sorbire buone concentrazioni di Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} dalle soluzioni acquose. In alcuni studi (Orešcanin et al., 2002) i RM sono risultati anche più efficaci del cloruro ferrico e del poliallumincloruro (PAC) attualmente usati per la pulizia delle acque, in termini sia di costi che di volume utilizzato dei rifiuti solidi. Anche Édith et al. (2008) arrivarono a conclusioni analoghe infatti, un coagulante solido di RM da loro prodotto, aveva una capacità di rimuovere il fosforo al pari dei coagulanti commerciali. Il coagulante prodotto dai RM presenta infatti alcuni vantaggi rispetto ai sali di Fe e/o Al in commercio (Orešcanin et al., 2006):

- il processo di coagulazione/flocculazione potrebbe essere fatto in un unico step senza l'aiuto di coagulanti o l'aggiunta di altre sostanze chimiche;
- permette la rimozione in un solo step delle specie anioniche e cationiche delle acque reflue;

- una dose di coagulante è sufficiente per cinque cicli ripetuti di trattamento;
- rende trascurabile una possibile lisciviazione dei metalli pesanti dai fanghi di rifiuto sotto le normali condizioni ambientali;
- consente maggior sicurezza nel trasporto, stoccaggio e maneggiamento.

4.2.2 Utilizzo dei fanghi rossi come sorbente

La presenza nei suoli e nelle acque sia di falda che reflue di molti contaminanti, quali anioni e cationi di metalli pesanti, metalloidi e composti organici, mette in risalto il problema della rimozione degli stessi in quanto tossici non solo per le piante ma anche per l'uomo e per gli animali. Tra le tecniche usate l'adsorbimento è quello più sperimentato soprattutto per il suo ottimo rapporto costo-beneficio. Il carbone attivo è comunemente usato come adsorbente ma la sua produzione e rigenerazione è troppo costosa e per tale motivo, nei decenni passati è stato ampiamente studiato lo sviluppo di adsorbenti a basso costo derivanti dall'industria e dall'agricoltura (Babel and Kurniawan, 2003; Crini, 2006; Wang and Wu, 2006). I RM come adsorbenti a basso costo sono considerati interessanti grazie alla loro buona capacità adsorbente e alcuni studi hanno attestato la loro applicabilità nella rimozione di differenti tipi di contaminanti sia nelle acque che nel suolo.

Adsorbimento nelle acque. Tra le differenti opzioni di trattamento dei flussi di acqua per la riduzione dei livelli di contaminazione, l'adsorbimento potrebbe essere considerato una delle più importanti. L'utilizzo di fanghi rossi come adsorbente per la depurazione delle acque ha rivestito da tempo un ruolo molto importante. Sono stati condotti numerosi studi sulle capacità adsorbenti di questo materiale nei confronti di anioni e cationi di metalli e metalloidi. Inoltre al fine di migliorare le sue capacità adsorbenti sono state effettuate molte manipolazioni sui RM, per esempio i trattamenti acidi e termici sono risultati essere i più sperimentati, ma sono state anche testate miscele con altri prodotti come ad esempio la torba o CaSO_4 . Per primi Shiao and Akashi (1977) riportarono uno studio sulla rimozione del fosfato da una

soluzione modello usando i RM trattati con acido solforico concentrato (RM_a) e i loro risultati hanno evidenziato che il RM_a aveva un'alta capacità adsorbente, maggiore del RM tal quale (RM-nt). Altri studi, sempre condotti su RM_a, hanno riportato una stretta correlazione tra le capacità adsorbenti del materiale con tempo, pH, temperatura, concentrazione dell'adsorbente (Pradhan et al., 1998) provando che l'adsorbimento seguiva l'andamento dell'isoterma di Langmuir e Freundlich ed era più efficiente a temperatura ambiente. I RM sono stati anche studiati al fine di valutare l'attuabilità del loro utilizzo per il trattamento delle acque reflue. Lopez et al. trovarono (1998) che aggregati di RM con CaSO₄ davano risultati di adsorbimento molto soddisfacenti mentre Roberge et al. (1999), provarono che mediante l'aggiunta di una torba commerciale ai RM si ottenevano sempre buoni risultati senza modificare i parametri di efficienza classici della torba come BOD₅, COD e i coliformi.

Altri studi su RM_a, RM trattato con acqua di mare e trattato termicamente sono stati condotti da molti altri autori (McConchie et al., 1996; Mohanty et al., 2004; Akhurst et al., 2006; Li et al., 2006; Huang et al., 2008), i quali hanno sempre dimostrato una buona capacità di adsorbimento di questo materiale da matrici acquose.

Adsorbimento nel suolo: Gli studi effettuati attraverso l'utilizzo di fango rosso come sorbente nel suolo sono anch'essi soddisfacenti. In generale studi condotti su residui industriali ricchi di ferro come i RM, attestano che questi materiali potrebbero essere utilizzati come sorbenti di metalli pesanti e metalloidi anionici da suoli contaminati (Lombi et al., 2004; Santona et al., 2006). Negli studi passati i RM hanno evidenziato una significativa riduzione della concentrazione dei metalli solubili ed estraibili (frazione biodisponibile e potenzialmente tossica) e conseguentemente una significativa riduzione dell'assorbimento dei metalli da parte delle piante (Castaldi et al., 2009). I RM sono stati anche soddisfacenti nei confronti di contaminanti anionici quali fosfato e arseniato. Nel suolo trattato con RM, Summers et al. (1996) hanno trovato ottimi risultati per quanto riguarda gli studi sulla riduzione della concentrazione del fosfato dal lisciviato, infine in suoli derivanti da siti minerari, è

stato riscontrato che i RM erano ottimi sorbenti nei confronti dell'arseniato soprattutto a valori di pH bassi (Bertocchi et al., 2006).

La tabella 4.2 riassume i risultati delle indagini passate riportate in bibliografia relativi all'utilizzo di RM come agenti sorbenti per la rimozione di alcuni ioni. Si può notare che i RM presentano diverse capacità di adsorbimento a seconda delle fonti e dei metodi di attivazione. I RM-nt presentano generalmente bassi assorbimenti mentre dopo l'attivazione viene raggiunto un significativo miglioramento nella loro capacità di assorbimento.

Elemento	Adsorbente	T (°C)	pH	Capacità di adsorbimento (mg g ⁻¹)	Riferimento
As(V)	RM	25 - 70	3,5	0,5 - 0,8	Altudonğan et al. (2002)
	RM – HCl	25 - 70	3,5	0,9 - 1,3	Altudonğan et al. (2002)
	RM	-	6,0	0,9	Bertocchi et al. (2002)
	Bauxsol	23	6,3 - 10	0,5 - 1,3	Genç et al. (2003)
	Activated Bauxsol	23	7,0	1,9 - 3,1	Genç-Fuhrman et al. (2004a)
	Activated Bauxsol	23	4,5	7,6	Genç-Fuhrman et al. (2004a)
	RM	24	10,0	8,8	Castaldi et al. (2009)
	RM	24	7,0	13,0	Castaldi et al. (2009)
As(III)	RM	25 - 70	7,2	0,5 - 0,7	Altudonğan et al. (2002)
	RM – HCl	25 - 70	7,2	0,3 - 0,9	Altudonğan et al. (2002)
	Activated Bauxsol	23	6,8	0,5	Genç-Fuhrman et al. (2004a)
Cd(II)	RM – HCl	25	5,0 - 5,5	106,4 - 108,6	Apak et al. (1998a)
	RM - heated	30 - 50	4,0	11,2 - 13,0	Gupta and Sharma (2002)
	RM	-	6,0	68,0	Vaclavikova et al. (2005)
	RM	24	5,5 - 5,9	1,4	Santona et al. (2006)
	RM – HCl	24	5,5 - 5,9	0,9	Santona et al. (2006)
	RM – CaSO ₄	-	4,7 - 6,2	10,6	López et al. (1998)
Cr(IV)	Heated Bauxite	20 - 50	-	0,4 - 0,5	Erdem et al. (2004)
	RM – H ₂ O ₂ -heated	30 - 50	2,0	21,1 - 22,7	Gupta et al. (2001)
Cu(II)	RM – HCl	25	5,0 - 5,5	60,5 - 67,2	Apak et al. (1998a)
	RM – HCl	30	5,5	2,3	Agrawal et al. (2004)
	RM – CaSO ₄	-	5,6 - 6,2	19,7	López et al. (1998)
Ni(II)	RM – CaSO ₄	-	7,5 - 7,9	10,9	López et al. (1998)
P(V)	RM – HCl	30	5,2	23,2	Pradhan et al. (1998)
	RM	-	-	40,0 – 45,0	Fortin and Karam (2001)
	Bauxite	25	6,0	0,7 – 0,8	Altundoğan and Tümen (2003 b)
	Heated Bauxite	25	6,0	1,0– 2,9	Altundoğan and Tümen (2003 b)
	RM – H ₂ SO ₄	40	4,5	7,4	Mohanty et al. (2004)
	RM	25	7,0	114,0	Li et al. (2006)
	RM – HCl	25	7,0	162,0	Li et al. (2006)
	Heated RM	25	7,0	345,0	Li et al. (2006)
	Bauxol	23	5,2	6,5 – 14,9	Akhurst et al. (2006)
RM – CaSO ₄	-	5,6 - 6,2	6,8 – 58,1	López et al. (1998)	
Pb(II)	RM – HCl	25	5,0 - 5,5	173,4	Apak et al. (1998a)
	RM	24	5,5 - 5,9	1,9	Santona et al. (2006)
	RM – HCl	24	5,5 - 5,9	0,8	Santona et al. (2006)
	RM – H ₂ O ₂ -heated	30 - 50	4,0 - 6,0	66,9 - 71,3	Gupta et al. (2001)
Zn(II)	RM - heated	30 - 50	4,0	11,8 - 14,5	Gupta and Sharma (2002)
	RM	-	7,0	133,0	Vaclavikova et al. (2005)
	RM	24	5,5 - 5,9	2,5	Santona et al. (2006)
	RM – HCl	24	5,5 - 5,9	1,6	Santona et al. (2006)
	RM – CaSO ₄	-	6,9 - 7,8	12,6	López et al. (1998)

Tabella 4.2 Differenti capacità adsorbenti del fango rosso riportate in bibliografia.

Nonostante i numerosi studi, pochi sono però quelli nei quali viene evidenziato il meccanismo di interazione attraverso per esempio analisi chimiche e/o spettroscopiche approfondite tra fanghi rossi e gli elementi traccia considerati nonché le fasi dei RM maggiormente interessate dai processi di interazione.

5.0 SCOPO DELLA TESI

La contaminazione da arsenico rappresenta un importante problema ambientale che interessa la qualità delle acque e dei suoli e la cui risoluzione costituisce una delle più interessanti sfide dell'ingegneria ambientale nel mondo. La necessità di impedire la diffusione della contaminazione e di recuperare il suolo e le acque contaminate, ha indotto diversi ricercatori ad occuparsi di tale problematica, attraverso indagini sia sul contenuto e distribuzione spaziale del contaminante, che sulla speciazione ed interazione del contaminante con l'ambiente. La potenziale tossicità dell'arsenico nei diversi ambienti dipende, infatti, non tanto dalla sua concentrazione di arsenico totale quanto dalla sua frazione mobile e potenzialmente biodisponibile. Ai fini della comprensione della possibile mobilità e biodisponibilità di questo elemento è necessario pertanto identificare le interazioni con i diversi sottosistemi ambientali che possono "sequestrare" l'arsenico; questi sistemi possono infatti impedirne la diffusione, ritardarne il trasporto e, in relazione all'intensità dell'interazione fra arsenico e componenti ambientali attivi nell'adsorbimento, tenere il livello della concentrazione mobile dei contaminanti al di sotto dei limiti di tossicità.

La ricerca svolta ha l'obiettivo di dare un contributo allo sviluppo delle conoscenze sulle interazioni fra arsenico e i fanghi rossi, residui industriali derivanti dalla lavorazione della bauxite attraverso processo Bayer, potenziali adsorbenti. Le informazioni ottenute potrebbero quindi rappresentare una base scientifica importante per lo sviluppo di una tecnologia innovativa volta al risanamento *in situ* di suoli inquinati, attraverso l'utilizzo dei fanghi rossi come ammendanti. L'efficacia dei fanghi rossi come agenti sorbenti è correlata alle loro proprietà chimiche, fisiche e strutturali. A questo proposito è importante sottolineare che questi sorbenti hanno una composizione complessa e variabile che ne influenza la reattività. La comprensione dei meccanismi di interazione tra arseniato adsorbito e i fanghi rossi, la conoscenza delle fasi mineralogiche coinvolte nell'adsorbimento, così come gli effetti della loro distribuzione nel suolo è utile al fine di prevedere il destino a lungo termine dell'arsenico nei suoli contaminati, trattati con questo sorbente. A tale scopo è necessario studiare, una volta che i fanghi rossi vengono introdotti nel suolo,

l'eventuale effetto di anioni competenti. Per questo motivo la ricerca ha riguardato anche lo studio dei meccanismi di interazione tra i fanghi rossi ed il fosfato, anione agronomicamente importante con caratteristiche chimiche e strutturali simili all'arseniato e che compete per gli stessi siti di adsorbimento.

Pertanto, lo scopo della ricerca è stato quello di studiare la capacità dei fanghi rossi ad interagire con l'arseniato e con il fosfato, attraverso isoterme di adsorbimento e, attraverso estrazioni sequenziali, spettroscopia FT-IR, diffrazione ai raggi-X e analisi termica, di comprendere i meccanismi di interazione che regolano l'accumulo e la mobilità dell'arseniato e del fosfato sul sorbente, e di determinare le fasi mineralogiche dei fanghi rossi attivamente coinvolte nell'adsorbimento dei due anioni.

6.0 MATERIALI E METODI

6.1 Descrizione del campione

Il fango rosso (Red Mud, denominato da ora in poi “RM”) impiegato nella sperimentazione proveniva dall’impianto “Eurallumina”, società della Rusal, localizzato nell’area industriale di Portoscuso (CI).

Preliminarmente i fanghi sono stati essiccati per 48 h a 105 °C, finemente pestati e setacciati a 0,02 mm (RM-nt). I valori di pH e conducibilità elettrica sono stati determinati con rapporto 1:2,5 fango rosso/acqua distillata (Gazzetta Ufficiale, 1999). L’area specifica superficiale del fango rosso è stata determinata attraverso il metodo di adsorbimento BET/N₂ (Sorptomatic Carlo Erba). Per valutare la distribuzione del volume dei pori e per elaborare i risultati di adsorbimento e desorbimento è stata usata la metodologia di Wheeler (1955). La sostanza organica totale del fango rosso è stata determinata attraverso il metodo di Walkley and Black come descritto da Garau et al. (2007). La concentrazione totale dei alcuni metalli pesanti selezionati è stata determinata essiccando il fango per 24 h a 105 °C, e successivamente mineralizzando il campione con una soluzione di HNO₃ e HCl (rapporto 1/3) in un microonde Milestone MLS 1200. Le concentrazioni dei metalli pesanti sono state determinate usando uno spettrometro ad assorbimento atomico Perkin Elmer Analyst 600 (FAAS) equipaggiato con fornetto di grafite HGA 600.

Le fasi chimiche del fango rosso a pH 4, 7 e 10 sono state individuate attraverso la diffrazione ai raggi X (XRD) (Philips PW17130), utilizzando un diffrattometro Rigaku D/MAX (Cu K α) equipaggiato con un monocromatore in grafite. Il pattern è stato raccolto nel range 2 θ da 10° a 70°. Le fasi cristalline sono state identificate utilizzando il database del “International Centre for Diffraction Data for Inorganic Substances” (Budroni et al., 2000). Oltre alla fase cristallina, il 20% del fango rosso circa era costituito da ossidi amorfi.

I patterns ottenuti attraverso l’analisi XRD sono stati analizzati attraverso il metodo di Rietveld (Young, 1993) usando il programma MAUD (Lutterotti and Gialanella, 1998).

Le capacità e le limitazioni del metodo di raffinamento di Rietveld sono state approfonditamente studiate (Cannas et al., 2005). Prima dell'applicazione del metodo, la composizione di fase del campione è stata individuata attraverso il metodo dell'approccio search-match (Smith and Gorter, 1992). In seguito alla risoluzione della cristallografia delle fasi trovate (Hints on Phase Identification Using Power Diffraction), il metodo ha simulato una approssimazione del primo ordine del pattern di diffrazione. La procedura quindi ha effettuato un confronto iterativo tra i dati sperimentali e calcolati fino a minimizzare soddisfacentemente la somma delle deviazioni quadratiche. Dopo l'assegnazione di una normale distribuzione dei residui, la procedura potrebbe fornire, entro un giusto grado di confidenza, che dipende dal rapporto segnale/rumore del pattern, l'analisi quantitativa delle fasi nel campione, i loro parametri strutturali così come le dimensioni delle unità di cella, la posizione cristallografica degli atomi, e i parametri microstrutturali come la dimensione media dei cristalli, e l'anisotropia dei microstrain medi strutturali. I fattori di accordo sono dati generalmente per valutare obiettivamente la bontà del fit, come R_{wp} , che potrebbe essere considerato come una sorta di somma normalizzata della deviazione quadratica. Inoltre XRD patterns sperimentali, precisi ed accurati rappresentano un pre-requisito fondamentale per un'analisi X-Ray di successo. Le fasi cristalline sono state identificate utilizzando il database del "International Centre for Diffraction Data for Inorganic Substances (Inorganic Crystal Structure Database)". A parte le fasi cristalline, circa il 20% del campione di fango rosso era costituito da ossidi amorfi.

Il Punto di Carica Zero (pH_{pzc}) dei campioni RM-nt è stato determinato come punto d'intersezione di 3 curve di titolazione (range di pH compreso tra 10 e 3) in presenza di differenti concentrazioni di elettrolita.

1g di fango rosso è stato sospeso in 20 ml di KCl a tre diverse concentrazioni (1N, 0,1N e 0,01N). Le titolazioni sui campioni così preparati sono state effettuate aggiungendo alla sospensione HCl 0,1 N, in quantità tale da equilibrare la sospensione al pH desiderato.

Le quantità di H^+ assorbite dal fango rosso sono state determinate sottraendo le quantità equivalenti di acido aggiunto per titolare le soluzioni di KCl alle quantità utilizzate, a parità di pH, per titolare la sospensione di fango rosso con KCl.

Dal punto di intersezione delle tre curve di titolazione, ottenute alle tre diverse concentrazioni di KCl è stato individuato il punto di carica zero del fango rosso ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 4,77$) (Figura 7.1_A, B)

6.2 Adsorbimento e rilascio attraverso estrazione sequenziale di arseniato legato ai fanghi rossi

Tutti i reagenti impiegati erano di grado analitico puro. Campioni di RM-nt sono stati artificialmente contaminati con soluzioni contenenti crescenti concentrazioni (da 0,02 a 4,5 mmol 25 ml; sono stati ottenuti complessivamente 15 punti) di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Arseniato di disodio denominato da ora in poi “As(V)”) al fine di ottenere isoterme di adsorbimento. Sono stati condotti tre differenti esperimenti in batch con tre diversi valori di pH (4, 7 e 10) a temperatura costante (25 ± 1 °C). I valori di pH delle miscele RM/soluzione inquinante sono stati aggiustati con soluzioni di HCl o NaOH, le cui concentrazioni era 0,01, 0,1 e 1,0 M. L'elettrolita di background usato come eluente per tutti gli esperimenti era KCl 0,02 M; le differenti miscele ottenute (rapporto RM/As(V) 1:25) sono state poste 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, e filtrati al fine di separare la fase liquida da quella solida. Un'aliquota del surnatante è stata prelevata ed l'As(V) è stato determinato attraverso cromatografia ionica, usando una Colonna Analitica IonPac AS12A-SC equipaggiata con una Colonna di Guardia AG4A-SC, 4 mm. Carbonato 1,8 mM/bicarbonato 1,7 mM è stato usato come eluente con un flusso di 2 ml/min.

Le differenti forme chimiche dell'As(V) legate al fango rosso sono state determinate attraverso una procedura di estrazione sequenziale al fine di valutare la loro solubilità ed eventuale biodisponibilità, nonché il contributo dei differenti meccanismi di interazione (Wenzel et al., 2001). I campioni di fango rosso (1 g), saturati con arseniato a pH 4, 7 e 10, derivanti dall'ultimo punto dell'isoterma, sono stati trattati con 25 ml di acqua distillata (pH 6,5) per estrarre l'As(V) solubile, e agitati per 2 h a temperatura ambiente (Step 0). I campioni sono stati quindi trattati con 25 ml di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05 M e agitati per 4 h a 20 °C al fine di estrarre l'As(V) 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 16 h a 20 °C per estrarre l'As(V) specificatamente adsorbito (Step 2). Successivamente i campioni sono stati trattati con 25 ml di NH_4^+ -oxalate buffer 0,2 M (pH 3,25) e agitati per 4 h al buio a 20 °C per estrarre l'As(V)

associato con ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al amorfi e scarsamente cristallini (Step 3) e con 25 ml di NH_4^+ -oxalate buffer 0,2 M + acido ascorbico 0,1 M (pH 3,25) e agitati alla luce per ½ h a bagnomaria a 96 °C (± 3) per estrarre l'As(V) associato con ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al cristallini (Step 4). Dopo ogni step del processo di estrazione i campioni di RM sono stati centrifugati a 8000 rpm per 10 min e filtrati per separare la fase liquida da quella solida. Dopo il quinto lavaggio, la frazione residuale di As(V) è stata determinata essiccando il campione per 24 h a 105 °C e mineralizzandolo con HNO_3 65 % + H_2O_2 30 % in a Microwave Milestone MLS 1200. La concentrazione di As(V) è stata determinata per via cromatografica come precedentemente descritto. Tutti i dati riportati in seguito rappresentano la media di tre repliche.

6.3 Adsorbimento e rilascio attraverso estrazione sequenziale di fosfato legato ai fanghi rossi

Tutti i reagenti impiegati erano di grado analitico puro. Campioni di RM_{nt} sono stati artificialmente contaminati con soluzioni contenenti crescenti concentrazioni (da 0,1 a 50 mmol 25 ml); sono stati ottenuti complessivamente 15 punti) di NaH_2PO_4 (fosfato di sodio, denominato da ora in poi “P(V)”) al fine di ottenere isoterme di adsorbimento. Sono stati condotti tre differenti esperimenti in batch con tre diversi valori di pH (4, 7 e 10) con la stessa metodica effettuata per l’esperimento con l’As(V).

Le differenti forme chimiche dell’P(V) legate al fango rosso sono state determinate attraverso una procedura di estrazione sequenziale al fine di valutare la loro solubilità ed eventuale biodisponibilità, nonché il contributo dei differenti meccanismi di interazione (Wenzel et al., 2001). Campioni di fango rosso (1 g), saturati con fosfato a pH 4, 7 e 10, derivanti dall’ultimo punto dell’isoterma, sono stati trattati con 25 ml di acqua distillata (pH 6,5) per estrarre l’P(V) solubile, e agitati per 2 h a temperatura ambiente (Step 0). I campioni sono stati quindi trattati con 25 ml di $(NH_4)_2SO_4$ 0,05 M e agitati per 4 h at 20° C al fine di estrarre l’P(V) non-specificatamente adsorbito (Step 1). I campioni sono stati quindi trattati con 25 ml di $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ 1,0 M ed agitati 16 h at 20 °C per estrarre l’As(V) specificatamente adsorbito (Step 2). Successivamente i campioni sono stati trattati con 25 ml di NH_4^+ -oxalate buffer 0,2 M (pH 3,25) e agitate per 4 h al buio a 20 °C per estrarre l’As(V) associato con ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al amorfi e scarsamente cristallini (Step 3) e con 25 ml di NH_4^+ -oxalate buffer 0,2 M + acido ascorbico 0,1 M (pH 3,25) e agitati per ½ h a bagnomaria a 96 °C (\pm 3) alla luce per estrarre l’As(V) associato con ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al cristallini (Step 4). Dopo ogni step del processo di estrazione i campioni di fango rosso hanno seguito la stessa procedura effettuata per le prove di rilascio dell’arseniato legato al fango rosso.

6.4 Spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF)

Le misure XRF dei campioni si RM scambiati con As(V) a pH 4, 7 e 10 sono state effettuate usando uno strumento portatile costituito da un tubo a raggi-X (anodo molibdeno, Oxford Instruments) che lavora a 25 kV e 0,1 mA. Un collimatore di alluminio lungo 1 cm e con un buco interno di 1mm di diametro permette di irradiare un'area di circa 0,2 cm² dell'oggetto da analizzare, ad una distanza tra la finestra del tubo e il campione di 2 cm circa. È stato utilizzato un rivelatore Si-PIN dell'AMPTEK con spessore di circa 300 mm e caratterizzato da un'energia di risoluzione da circa 200 eV a 5,9 keV.

6.5 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

Gli spettri FT-IR sono stati registrati nel range 4000 – 400 cm⁻¹ a temperatura ambiente usando uno spettrometro Nicolet 380 FT-IR equipaggiato con un software EZ Omnic. Gli spettri sono stati registrati dopo 256 scansioni a 4 cm⁻¹ di risoluzione. Per la preparazione del campione è stata utilizzata la tecnica dei dischi in KBr. Il KBr (FT-IR grade, Fluka) è stato essiccato a 200 °C per 24 h per la preparazione dei pellet di KBr. 1 mg dei campioni di RM (provenienti dai campioni RM-As(V) e RM-P(V) degli ultimi punti delle isoterme a pH 4, 7 e 10, e dai campioni RM-As(V) a pH 4 e dai campioni RM-P(V) a pH 7 e pH 4 degli step delle procedure di estrazione) è stato pestato e miscelato insieme a 200 mg di KBr. I pellet sono stati realizzati utilizzando 90 mg della miscela KBr-RM, sono stati quindi pressati sotto vuoto per 4-6 minuti ad una pressione di 12 t per produrre dischetti trasparenti di circa 1 mm di spessore e 13 mm di diametro. Per la prova in bianco è stato utilizzato un dischetto costituito dal solo KBr ed il suo spettro è stato sottratto dallo spettro del campione al fine di sopprimere gli artefatti spettrali causati da eventuali impurità del KBr e dell'acqua.

6.6 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi diffrattometrica raggi-X è stata effettuata con uno strumento Rigaku D/MAX diffractometer (CuK α). Il generatore a raggi-X lavorava con una forza di 40 kV e 40 mA, il goniometro era equipaggiato con un monocromatore in grafite nel raggio diffratto. I pattern sono stati analizzati in un range di 2θ da 10° a 80° con $0,05^\circ$ di passo. Le fasi cristalline sono state identificate usando il database del "International Centre for Diffraction Data for Inorganic Substances" (Inorganic Crystal Structure Database).

Prima dell'analisi, i campioni sono stati essiccati con un pre-trattamento a 65°C per 8 h. I pattern sono stati raccolti per entrambe i campioni di fango rosso, non contaminati da As(V) e P(V) e inquinati sia con As(V) sia con P(V) a 140°C .

I pattern polverulenti sono stati quindi analizzati quantitativamente in accordo con il metodo di Rietveld (Young, 1993), usando il programma MAUD (Lutterotti and Gialanella, 1998).

La stima dell'errore standard delle fasi è stata effettuata dalla procedura basata sull'ipotesi di una distribuzione uniforme e normale dei residui, cioè la differenza tra l'intensità calcolata e quella sperimentale in ogni punto di dati. In breve la tecnica è sensibile alla presenza di fasi dell'1–2 wt.% e l'errore standard stimato potrebbe essere come il 3–4 wt.% per le fasi più abbondanti.

È anche opportuno ricordare che la presenza di ossidi amorfi potrebbe essere valutata dai pattern quando la larghezza è più di 15–20 wt.%. La sensibilità non sarebbe da ascrivere al metodo di Rietveld numerico ma all'analisi dei pattern di diffrazione.

6.7 Analisi termo gravimetrica TG/DTG

L'analisi termogravimetrica (TG) e l'analisi termogravimetrica differenziale (DTG) dei campioni di fango rosso non trattato (RM-nt) e dei campioni di fango rosso saturato con As(V) [RM-As(V)] e con P(V) [RM-P(V)] ai tre diversi valori di pH studiati, sono state eseguite utilizzando lo strumento per la termoanalisi simultanea Netzsch STA 429. I campioni sono stati riscaldati in un crogiolo di platino in un range di temperatura tra 25–800 °C con una velocità di riscaldamento pari a 10 °C min⁻¹ all'aria. La velocità di flusso era di 10 ml min⁻¹. Circa 30 mg di campione sono stati utilizzati per ciascuna determinazione. La concentrazione di acqua nei campioni è stata calcolata dalla curva di perdita in peso della TG.

6.8 Microscopia elettronica a scansione SEM-EDAX

Al fine di ottenere informazioni morfologiche i campioni di fango rosso non trattato (RM-nt), e campioni di fango rosso saturati con arseniato, RM-As(V), e con fosfato, RM-P(V), sono stati preliminarmente omogeneizzati, finemente pestati e setacciati a 0,02 mm. Successivamente il campione in forma polverulenta è stata posizionato su un portacampione di alluminio provvisto di superficie adesiva e analizzato al microscopio elettronico a scansione (SEM) Jeol/EO JSM 5600LV. Tutte le fotografie digitali in bianco e nero sono state registrate previa generazione di vuoto, con una tensione di accelerazione di 20 kV, 30 mm di elevazione ed ingrandimenti da 400X – 2300X .

7.0 RISULTATI E DISCUSSIONE

7.1 Caratteristiche chimiche e mineralogiche dei fanghi rossi

7.1.1 Caratteristiche chimiche del sorbente

La tabella 7.1.1 mostra le caratteristiche chimiche di campioni di fango rosso (RM), ai differenti valori di pH. La conducibilità elettrica diminuisce nei campioni trattati a pH più bassi, poco significative appaiono invece le variazioni di superficie specifica.

È rilevante sottolineare il basso valore del punto di carica zero (pH_{pzc}), decisamente inferiore rispetto ai valori trovati in bibliografia, che erano compresi tra pH_{pzc} 8–8,5 (Apak et al., 1998; López et al. 1998; Pradhan et al., 1999). Sulla base del punto di carica zero ottenuto ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,77$) è stata ricostruita la figura (Figura 7.1.1_B), riportando le concentrazioni di carica positiva e negativa al di sotto e al di sopra del punto di carica zero.

<i>Parametri chimici</i>	RM-nt	RM_pH10	RM_pH7	RM_pH4
pH	11,10	10,00	7,00	4,00
EC (mS cm ⁻¹)	8,70	8,25	6,55	5,22
S_{BET}	19,50	21,40	23,60	25,50
PCZ	4,77	-	-	-
Sostanza organica (% s.s.)	0,60	-	-	-
Pb (mg kg ⁻¹ s.s.)	48,50	-	-	-
Cd (mg kg ⁻¹ s.s.)	1,46	-	-	-
Cu (mg kg ⁻¹ s.s.)	5,70	-	-	-
Cr (mg kg ⁻¹ s.s.)	640,21	-	-	-

Tabella 7.1.1 Principali parametri chimici dei campioni di fango rosso non trattato (RM-nt) e portato a tre differenti valori di pH 10, 7 e 4.

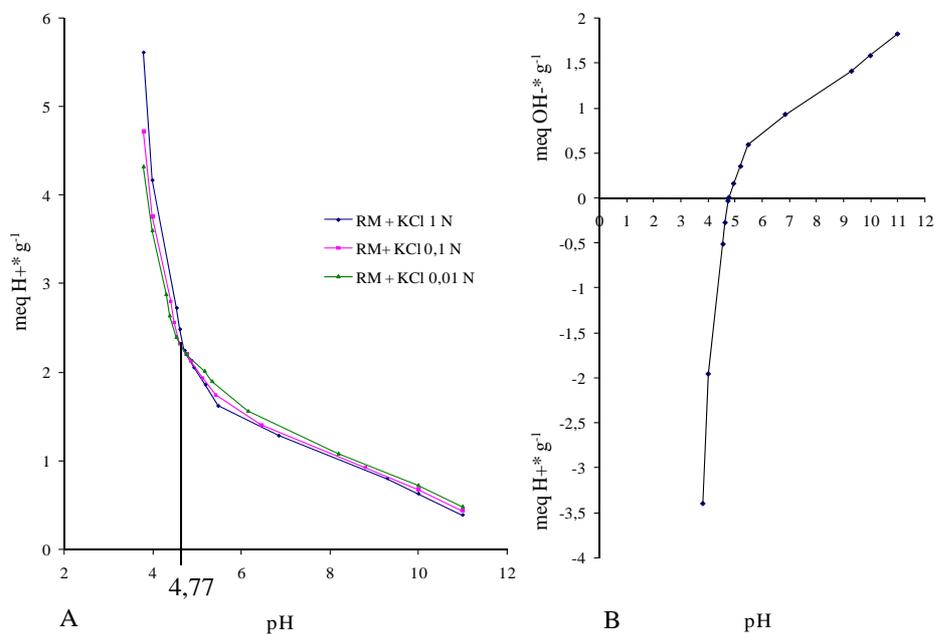


Figura 7.1.1_A, B Punto di Carica Zero (pH_{pcz}) del fango rosso non trattato (RM-nt).

7.1.2 *Analisi XRD di campioni di fango rosso non trattato e di fanghi rossi a pH 4, 7 e 10*

Le analisi delle fasi mineralogiche del fango rosso consentono di rilevare una miscela di otto fasi, tuttavia circa il 60% in peso del campione è costituito da ossidi e ossidrossidi di ferro ed alluminio, quali ematite (ICSD #15840, S.G.R-3 c H, a= 0,5038 nm, c = 1,3772 nm), boehmite (ICSD #10-0391, Cmc_m, a=0,287 nm, b=1,223 nm, c=0,370 nm) e gibbsite (ICSD #6-162, P21/C, a=0,870 nm, b= 0,487 nm, c=0,969 nm) (Tabella 7.1.2).

<i>Fasi Chimiche (wt%)</i>	RM-nt	RM_pH 10	RM_pH7	RM_pH4
Cancrinite [Na ₆ Ca _{1,5} Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) _{1,6}]	4,0	4,0	4,0	n.d.
Sodalite [Na ₈ (Cl, OH) ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄]	20,0	24,0	24,0	22,0
Hematite [Fe ₂ O ₃]	44,0	42,0	42,0	49,0
Boehmite [AlO(OH)]	12,0	12,0	12,0	8,0
Gibbsite [Al(OH) ₃]	4,0	4,0	4,0	4,0
Anatase [TiO ₂]	4,5	4,0	4,0	5,5
Andradite [Ca-Fe-Al-Si oxide]	5,5	5,0	5,0	5,5
Quartz [SiO ₂]	6,0	5,0	5,0	6,0

Tabella 7.1.2 Principali fasi chimiche costituenti i fanghi rossi non trattati (RM-nt) ed portati a differenti valori di pH (RM_pH10; RM_pH7; RM_pH4).

L'analisi XRD dei campioni di fango rosso (RM) portati ai tre valori di pH, ha inoltre evidenziato come l'acidificazione dei RM abbia determinato una variazione della composizione mineralogica. In aggiunta a questo, e con la dovuta prudenza suggerita dall'incertezza della determinazione quantitativa, è possibile osservare una riduzione della percentuale di boehmite nei RM a pH 4 (Tabella 7.1.2). Inoltre anche la fase cancrinite è scomparsa al diminuire del pH e la percentuale di sodalite era più alta (24wt. %) nei campioni di RM a pH 7 e 10 (Tabella 7.1.2).

In accordo con quanto evidenziato da alcuni autori (Koumanova et al., 1997; Li et al., 2006; Xu and Gao, 2008), le superfici di alcuni costituenti del fango rosso, sono state idrolizzate in seguito al trattamento acido. In particolare nei RM a pH 4 è stata evidenziata una parziale riduzione della boehmite, oltre che una completa scomparsa di un tectosilicato, la cancrinite. La parziale e/o totale dissoluzione di queste due fasi è stata quindi "protone-promossa". In generale il processo di protonazione sulle superfici delle fasi presenti nei RM può essere paragonato ad una reazione di complessazione con donazione di "electron pair" da parte degli atomi di ossigeno superficiali delle diverse fasi dei RM, e conseguente comparsa di carica positiva nell'interfaccia del sistema (Xu and Gao, 2008). Questa reazione di complessazione tende ad indebolire i legami metallo-ossigeno interni alle fasi, con conseguente dissoluzione parziale o totale dei costituenti più facilmente idrolizzabili in soluzione acida. Di conseguenza gruppi funzionali provenienti dalla dissoluzione, contenenti Al e Si, trattenuti nel residuo, potrebbero giocare un importante ruolo nella rimozione di anioni, attraverso la formazione di precipitati con bassa solubilità (Koumanova et al., 1997).

7.2 Interazione tra i fanghi rossi e l'arseniato [RM-As(V)]

7.2.1 Isoterme di adsorbimento tra fanghi rossi e arseniato a differenti valori di pH

La capacità adsorbente dei fanghi rossi (RM) nei confronti dell'arseniato [As(V)] è stata valutata attraverso isoterme di adsorbimento condotte in differenti condizioni di pH (range compreso tra 4-10). Sono state ottenute tre isoterme di adsorbimento che apparivano regolari, positive e concave all'asse delle concentrazioni, ed un plateau è stato raggiunto in tutte e tre le curve (Figura 7.2.1). L'adsorbimento dell'arseniato diminuisce con l'aumentare della concentrazione dell'adsorbato, ciò evidenzia come l'adsorbimento dipendeva dalla disponibilità dei siti di legame per l'arseniato (Santona et al., 2006).

L'analisi delle isoterme ha evidenziato che le concentrazioni di arseniato adsorbite variano al variare del pH, il quale ha influenzato sia la carica superficiale delle particelle solide dei fanghi rossi, che il grado di ionizzazione e speciazione delle specie anioniche (Goldberg and Johnston, 2001). In particolare l'adsorbimento dell'As(V) è maggiore ai più bassi valori di pH e segue il seguente ordine: pH 4 ($1,908 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) > pH 7 ($0,174 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) > pH 10 ($0,118 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) (Figura 7.2.1). L'arseniato adsorbito nei fanghi rossi a pH 4 era rispettivamente 11,0 e 16,2 volte maggiore rispetto a quello adsorbito a pH 7 e 10. Un'analoga influenza del pH è stata osservata da altri autori che hanno studiato l'adsorbimento dell'As(V) sui fanghi rossi modificati con FeCl_3 (Zhang et al., 2008), fanghi rossi neutralizzati con acqua di mare (Genç-Fuhrman et al., 2003) e trattati con acido (Altundoğan et al., 2002)

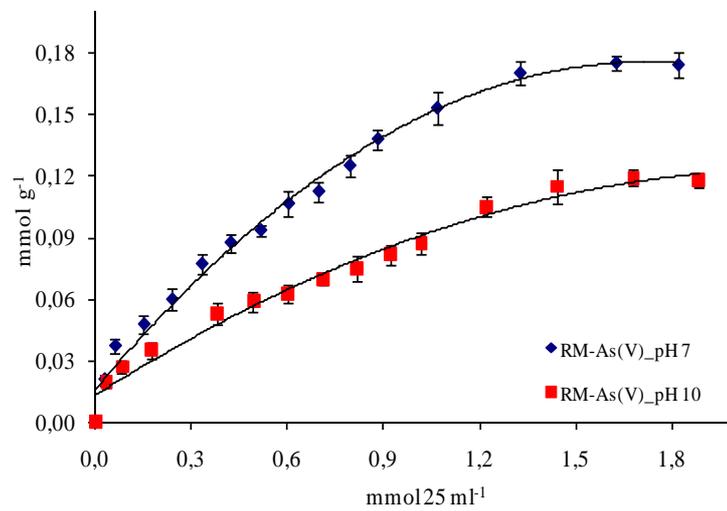
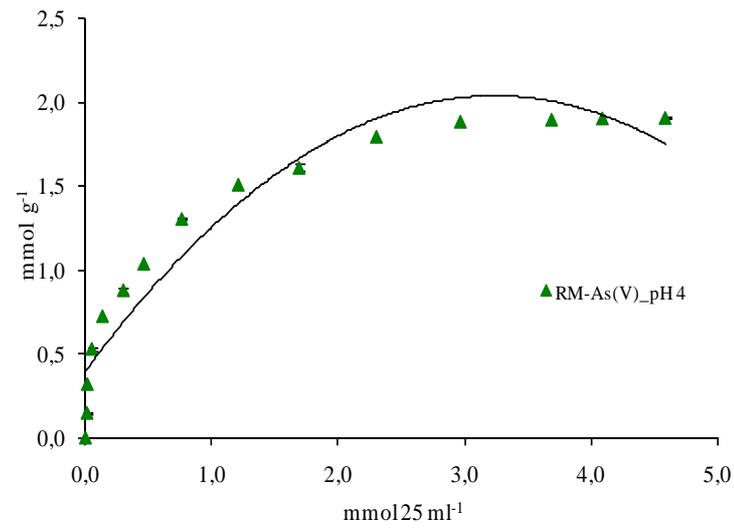


Figura 7.2.1 Isotherme di adsorbimento di arseniato su fanghi rossi, RM-As(V), a tre differenti valori di pH.

L'interazione tra l'arseniato e le superfici dei RM ai differenti valori di pH, potrebbe essere attribuita a vari meccanismi quali: attrazione/repulsione elettrostatica, interazione chimica e scambio ionico (Li et al., 2006). In particolare l'influenza del pH sui processi di adsorbimento dell'As(V) sulle superfici dei RM potrebbe essere meglio compresa prendendo in considerazione il pH_{pzc} dei RM, pari a 4,77. Il pH_{pzc} rappresenta quel valore di pH in corrispondenza del quale la carica netta di una superficie è pari a zero; questa diventa positiva a valori più bassi del pH_{pzc} e negativa a valori più alti. Tuttavia la transizione, sulle particelle dei RM, da cariche superficiali prevalentemente negative a cariche prevalentemente positive è molto più graduale rispetto ai minerali puri (Genç-Fuhrman et al., 2004). A pH 4,0 l'arseniato esiste prevalentemente come anione $H_2AsO_4^-$ ed il suo adsorbimento sui RM è facilitato da un'iniziale attrazione elettrostatica, in conseguenza della superficie positivamente caricata dei RM. A pH 4 sono inoltre presenti pochi ioni OH^- in grado di competere con gli anioni arseniato per i siti di adsorbimento disponibili. Al contrario a pH 10, dove l'anione divalente $HAsO_4^{2-}$ prevale, e a pH 7, dove entrambe le specie coesistono ($H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$), la superficie dei RM dovrebbe essere complessivamente caricata negativamente e l'arseniato dovrebbe essere sia soggetto a repulsione elettrostatica che competere con una maggiore concentrazione di ioni ossidrilici per i siti superficiali caricati positivamente. La più bassa capacità di adsorbimento dell'As(V) trovata a valori di pH elevati, potrebbe pertanto essere attribuita ad una riduzione dei siti superficiali caricati positivamente. Conseguentemente l'adsorbimento di arseniato osservato a pH 7 e 10 dovrebbe essere principalmente attribuibile ad un adsorbimento anionico specifico (Genç-Fuhrman et al., 2003; Bhakat et al., 2006), che ha coinvolto l'incorporazione di anioni come ligandi nella sfera di coordinazione del sorbente (Goldberg and Johnston, 2001; Mohapatra et al., 2008).

Tuttavia i fanghi rossi sono costituiti da una miscela complessa di minerali, ognuno con un differente punto di carica zero superficiale. Per esempio il valore di pH_{pzc} dell'ematite è circa 8,1, mentre i pH_{pzc} della gibbsite e boehmite sono circa 9,4 e 8,6 rispettivamente (Li et al., 2006). Pertanto il più alto adsorbimento di As(V) a pH 7 rispetto a pH 10, potrebbe essere attribuito al fatto che a pH 7 gli ossidi e ossidrossidi di Al presentano le superfici caricate positivamente, mentre l'ematite

allo stesso pH presenta una parziale carica positiva, dal momento che la variazione da un potenziale zeta fortemente negativo a uno fortemente positivo avviene gradualmente in un range di pH compreso tra 1,5–2 unità (Genç-Fuhrman et al., 2003).

Per la valutazione dei dati di adsorbimento è stata impiegata l'equazione semplice di Langmuir, basata su un modello di adsorbimento superficiale di un monostato di ioni (Mohapatra et al., 2008).

L'equazione di Langmuir utilizzata è la seguente

$$x/m = KbC/(1+KC)$$

dove b è il parametro relativo alla massima capacità di adsorbimento del sorbente, e K è una costante proporzionale all'energia di adsorbimento (Periasamy and Namasivayam, 1994; Castaldi et al., 2008). In questo studio gli elevati coefficienti di correlazione (R^2) hanno dimostrato che i dati di adsorbimento sono adatti ad essere rappresentati dall'isoterma di Langmuir (Tabella 7.2.1). I massimi valori relativi alla capacità di adsorbimento dell'arseniato ottenuti dall'equazione di Langmuir, concordano con i risultati sperimentali (Tabella 7.2.1). Infatti il massimo adsorbimento b di As(V) sui RM a pH 4 è più alto rispetto all'adsorbimento b a pH 7 e 10.

Dal momento che i complessi a sfera interna sono più forti rispetto a quelli a sfera esterna, e gli anioni arseniato adsorbiti a sfera interna non dovrebbero essere facilmente scambiabili; allora l'arseniato adsorbito dai RM a pH 10, a dispetto di una repulsione elettrostatica, dovrebbe stabilire legami più forti. Questa ipotesi è supportata dai valori del parametro K , che ha evidenziato valori più elevati nel RM–As(V) a pH 10 (4,55 L mmol⁻¹) seguito da RM–As(V) a pH 7 (2,44 L mmol⁻¹) e RM–As(V) a pH 4 (0,94 L mmol⁻¹). I più bassi valori trovati in RM–As(V) a pH 4 dovrebbero pertanto essere attribuibili alla formazione sia di complessi a sfera esterna che interna fra gli anioni arseniato ed i siti superficiali dei RM.

<i>Campione</i>	b (mmol g ⁻¹)	K (l mmol ⁻¹)	R²
RM-As(V)_pH 4	1,83	0,94	0,99
RM-As(V)_pH 7	0,17	2,45	0,85
RM-As(V)_pH 10	0,12	4,55	0,94

Tabella 7.2.1 Parametri di Langmuir b e K, relativi alla capacità e l'intensità di adsorbimento dei fanghi rossi (RM) ai differenti valori di pH nei confronti dell'arseniato.

7.2.2 Estrazione sequenziale su campioni di fango rosso saturati con arseniato a differenti valori di pH

I fanghi rossi sono costituiti da una miscela complessa di minerali, pertanto il loro comportamento chimico è certamente complesso. Inoltre in letteratura manca una completa e approfondita conoscenza circa i differenti tipi di legame tra l'arseniato ed i RM. Pertanto, al fine di studiare i diversi meccanismi di interazione tra i fanghi rossi e l'arseniato, campioni di RM-As(V) (provenienti dall'ultimo punto delle isoterme) sono stati trattati con soluzioni aventi capacità estraente crescente (Wenzel et al., 2001).

Le frazioni estratte con H₂O, che quantificano le frazioni più solubili e potenzialmente biodisponibili e quindi rappresentano la frazione più pericolosa dal punto di vista ambientale, sono inferiori al 28% dell'arseniato adsorbito. La percentuale estratta in acqua varia in funzione del pH di saturazione e aumenta secondo l'ordine: pH 4 > pH 7 > pH 10. In particolare nei campioni di RM a pH 10 non è stata rilevata nessuna frazione di arseniato estraibile in H₂O (Figura 7.2.2). Le frazioni di arseniato estratte con (NH₄)₂SO₄, che sono associate alle frazioni di arseniato scambiabili e relativamente labili, in particolare all'As(V) legato attraverso complessi a sfera esterna, sono aumentate al diminuire del pH. Tuttavia, le più alte percentuali di As(V) scambiabile sono state estratte dal RM a pH 7 (~ 15 % dell'arseniato adsorbito).

Le frazioni di arseniato estratte con NH₄H₂PO₄, che quantificano l'As(V) specificatamente adsorbito (Wenzel et al., 2001), sono più elevate nei RM a pH 10. Le frazioni di arseniato estratte con ossalato e acido ascorbico (Step 3 e 4), che definiscono le frazioni di arseniato associate con ossidi e ossi-idrossidi di Fe e Al (Wenzel et al., 2001), sono aumentate all'aumentare del pH. Queste frazioni in tutti i campioni di RM sono maggiori del 36% dell'arseniato adsorbito. Le quantità di As(V) non estratto (arseniato residuale), che sono considerate non facilmente rilasciabili sotto naturali condizioni ambientali, sono rispettivamente il 25, 20 e 19% dell'arseniato adsorbito nei RM a pH 4, 7 e 10 (Figura 7.2.2).

I risultati dell'estrazione sequenziale hanno evidenziato che basse concentrazioni di As(V) adsorbito sui RM sono solubili in acqua e scambiabili. In particolare nei

RM a pH 4 circa il 20% di As(V) è fisicamente adsorbito, come conseguenza dell'attrazione elettrostatica tra la carica positiva della superficie dei fanghi e quella negativa dell'anione arseniato. Al contrario nei RM a pH 10 più del 90% dell'arseniato associato è chimicamente adsorbito. Il principale meccanismo responsabile del processo di adsorbimento a questo valore di pH è da attribuire alla formazione di complessi superficiali a sfera interna e/o a forze molto più forti confrontabili con quelle che portano alla formazione di composti chimici nei quali l'As(V) è incorporato come componente strutturale di minerali a bassa solubilità (quali arseniati di Ca/Fe e/o arseniati di Ca/Al). Pertanto, una volta legato alla superficie dei fanghi rossi, l'As(V) a pH 10 dovrebbe rimanere intrappolato e non dovrebbe più essere solubile o fisicamente scambiabile.

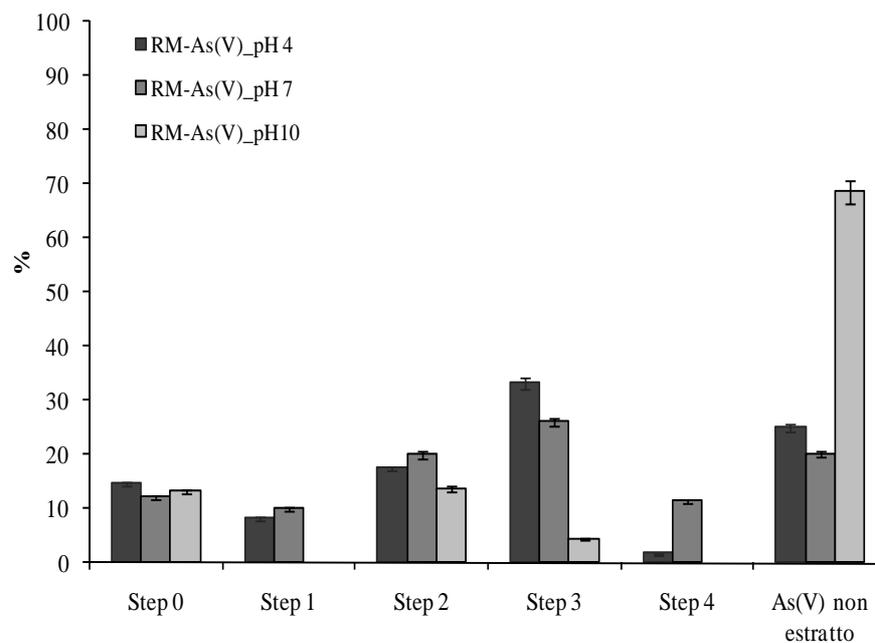


Figura 7.2.2 Quantità di arseniato, espresso in %, estratta dai campioni di fanghi rossi a diversi valori di pH, con H₂O (Step 0); (NH₄)₂SO₄ (Step 1); NH₄H₂PO₄ (Step 2); NH₄⁺-ossalato (Step 3) NH₄⁺-ossalato + acido ascorbico (Step 4), e quantità di arseniato non estratta.

7.2.3 Spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF)

La figura 7.2.3 mostra gli spettri della fluorescenza di campioni di RM-nt e RM scambiati con As(V) ai differenti valori di pH. Rispetto al RM-nt dove può essere facilmente riconosciuta la tipica emissione di alcuni elementi, nei RM scambiati con arseniato è evidente la doppia emissione dell'As. Dall'analisi dell'intensità relativa della linea di emissione, si deduce che i campioni saturati adsorbono una minore quantità di arseniato ai valori di pH più elevati, confermando quanto già dedotto dall'analisi dei risultati delle isoterme di adsorbimento.

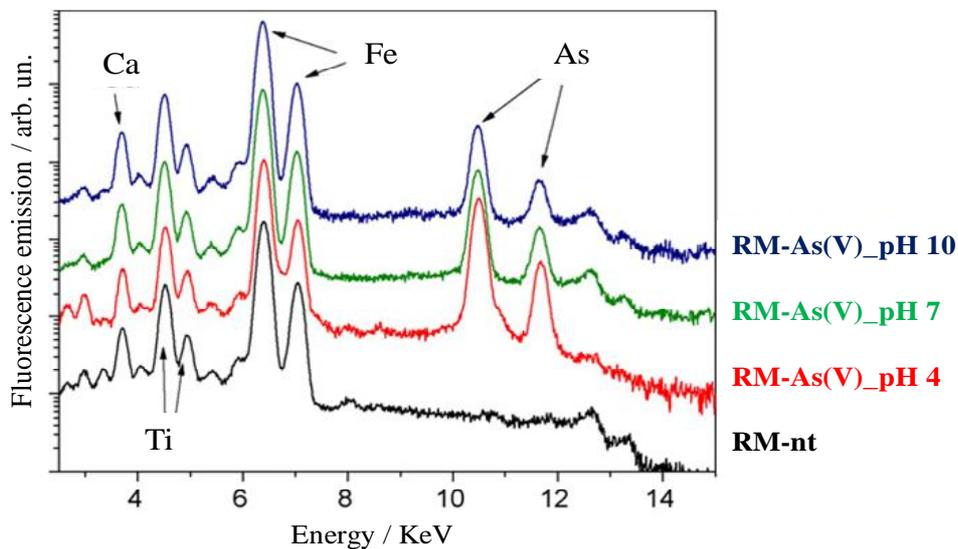


Figura 7.2.3 Spettri XRF di campioni di fango rosso non trattato (RM-nt) e scambiato con arseniato [RM-As(V)] ai differenti valori di pH studiati.

7.2.4 Analisi degli spettri FT-IR di campioni di fango rosso scambiati con arseniato

La natura della configurazione superficiale dei fanghi rossi in seguito all'adsorbimento di As(V) è stata valutata attraverso analisi spettroscopica. Gli spettri FT-IR dell'arseniato adsorbito sui campioni di RM a pH 4, 7 e 10, provenienti dall'ultimo punto delle isoterme, sono riportati in figura 7.2.4. Gli spettri sono risultati complessi e di difficile interpretazione a causa della presenza nei fanghi rossi di diverse fasi mineralogiche, con numerosi e differenti siti di adsorbimento. In tutti gli spettri è evidente un'ampia banda nella regione tra $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, relativa agli stretching dei gruppi idrossilici. L'ampiezza di tale banda è da ascrivere alla presenza di H₂O nei RM (Ruan et al., 2001; Castaldi et al., 2008). In tutti gli spettri è inoltre visibile una banda a $\sim 3090\text{ cm}^{-1}$. L'intensità di questa banda, che potrebbe essere ascritta a vibrazioni di stretching dei gruppi O–H della boehmite cristallina (Boumaza et al., 2009) aumenta all'aumentare del pH. Questa banda è scarsamente risolta nei RM–As(V) a pH 4, e la perdita di questo segnale potrebbe fornire sia l'evidenza di un legame diretto tra l'arseniato ed i gruppi funzionali superficiali (=Al–OH) della fase boehmite dei fanghi rossi, che la formazione di un precipitato di arseniato di alluminio.

In tutti i campioni è stata rilevata una banda a 1630 cm^{-1} , attribuibile alle molecole di acqua presenti nella struttura degli alluminosilicati (Castaldi et al., 2008).

Nella regione tra $1410\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ è presente, nei RM–As(V) e nei RM non scambiati a pH 7 e 10, la banda relativa ai carbonati associati alla cancrinite (Mon et al., 2005), tale banda scompare nei campioni di RM a pH 4. Il picco registrato in tutti i campioni a 1400 cm^{-1} potrebbe essere attribuito al nitrato, infatti tale anione NO₃⁻ potrebbe essere presente sia nella cancrinite che nella sodalite, in accordo con i risultati riportati da Zhao et al. (2004).

Il picco a 1070 cm^{-1} nei RM a pH 4, che si manifesta come una spalla nei campioni a pH 7 e pH 10, è caratteristico delle vibrazioni Si–O (Gök et al., 2007).

La banda a 994 cm^{-1} presente nei RM–As(V) a pH 7 e 10, potrebbe essere attribuita allo stretching vibrazionale Si(Al)–O. Questa banda è sensibile al contenuto di Si e Al strutturali (Barnes et al., 1999); la sua scomparsa nei campioni di RM a pH

4 potrebbe essere dovuta ad una parziale dissoluzione della cancrinite in seguito al trattamento acido, come evidenziato dall'indagine diffrattometrica.

La banda degli spettri infrarosso dovuta allo stretching vibrazionale As–O delle specie di arseniato adsorbite è presente, con una buona risoluzione, a circa 861–865 cm^{-1} . L'intensità e ampiezza di questa banda, che potrebbe essere ascritta alle vibrazioni $\nu(\text{As–O})$ di complessi Al–O–As a sfera interna e/o potrebbe essere dovuta ad un legame As–O di specie di As(V) adsorbite su ossidi di Fe (Goldberg and Johnston, 2001; Jia et al., 2007), decresce con l'aumentare del pH (Figura 8.2.4).

La medesima posizione della banda a $\sim 861\text{--}865 \text{ cm}^{-1}$ nei RM–As(V) a pH 4, 7 e 10, evidenzia come l'interazione tra il sorbente e l'arseniato sia “protetta” dalle variazioni di pH, e presuppone un simile meccanismo di adsorbimento che prescinde dal grado di protonazione dei gruppi superficiali delle fasi dei fanghi rossi (Goldberg and Johnston, 2001). Probabilmente i gruppi arseniato sono stati coinvolti in una diretta complessazione a sfera interna con le fasi dei fanghi rossi contenenti Al e/o Fe. Inoltre gli spettri vibrazionali dell'arseniato adsorbito sugli ossidi di Fe sono sovrapposti a quelli dell'arseniato adsorbiti sugli ossidi e ossiidrossidi di Al dei RM, i quali mostrano gli stessi picchi nella regione di interesse (Myneni et al., 1998). Infine è difficile determinare, attraverso gli spettri FT–IR, il tipo di coordinazione dell'arseniato adsorbito a causa della contemporanea presenza di anioni con diverso grado di protonazione (Myneni et al., 1998; Roddick-Lanzillotta et al., 2002).

L'ampia banda con picco a $\sim 861\text{--}865 \text{ cm}^{-1}$ nei RM–As(V) a pH 4 ha ricoperto la regione compresa tra 940–800 cm^{-1} . L'ampiezza di tale banda potrebbe aver oscurato alcuni picchi, per esempio il picco a $\sim 878\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$, attribuito da alcuni autori ad uno stretching vibrazionale di As–O asimmetrico non complessato (Myneni et al., 1998; Roddick-Lanzillotta et al., 2002; Jia et al., 2007). La presenza di As–O non complessato nei RM–As(V) a pH 4 potrebbe essere dovuta ad una interazione di tipo elettrostatico tra l'As(V) e i gruppi funzionali, dal momento che la superficie dei fanghi rossi a pH 4 è caricata positivamente.

Nei RM–As(V) a pH 4 è inoltre visibile un picco a 744 cm^{-1} , il quale potrebbe essere attribuito ad uno stretching vibrazionale simmetrico As–O–Al (Myneni et al., 1998; Goldberg and Johnston, 2001). Pertanto la natura degli schemi di

complessazione tra l'arseniato ed i fanghi rossi a pH 4 è di difficile valutazione con le sole informazioni derivanti dalla spettroscopia FT-IR.

La banda a $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ nei RM-As(V) a pH 10 potrebbe essere attribuita a $\nu_s(\text{As-O})$ di anioni arseniato adsorbiti su ossi-idrossidi di Fe come evidenziato da Lumdson et al. (1984), il quale riporta una banda simile negli spettri FT-IR di AsO_4^{3-} adsorbito su goethite.

I picchi rilevati in tutti i campioni di fango rosso nella regione compresa tra $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ potrebbero essere ascritti a vibrazioni T-O (dove T corrisponde a Si o Al) della struttura della sodalite o cancrinite (Castaldi et al., 2008). Anche nella regione $560\text{--}630 \text{ cm}^{-1}$ i picchi rilevati potrebbero essere dovuti alla vibrazione di 4 o 6 anelli dei tetraedri di SiO_4 o AlO_4 (Castaldi et al., 2008). Inoltre in tutti gli spettri è presente un picco dovuto a stretching vibrazionali di legami Fe-O (range compreso tra $460\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$) (Ruan et al., 2001).

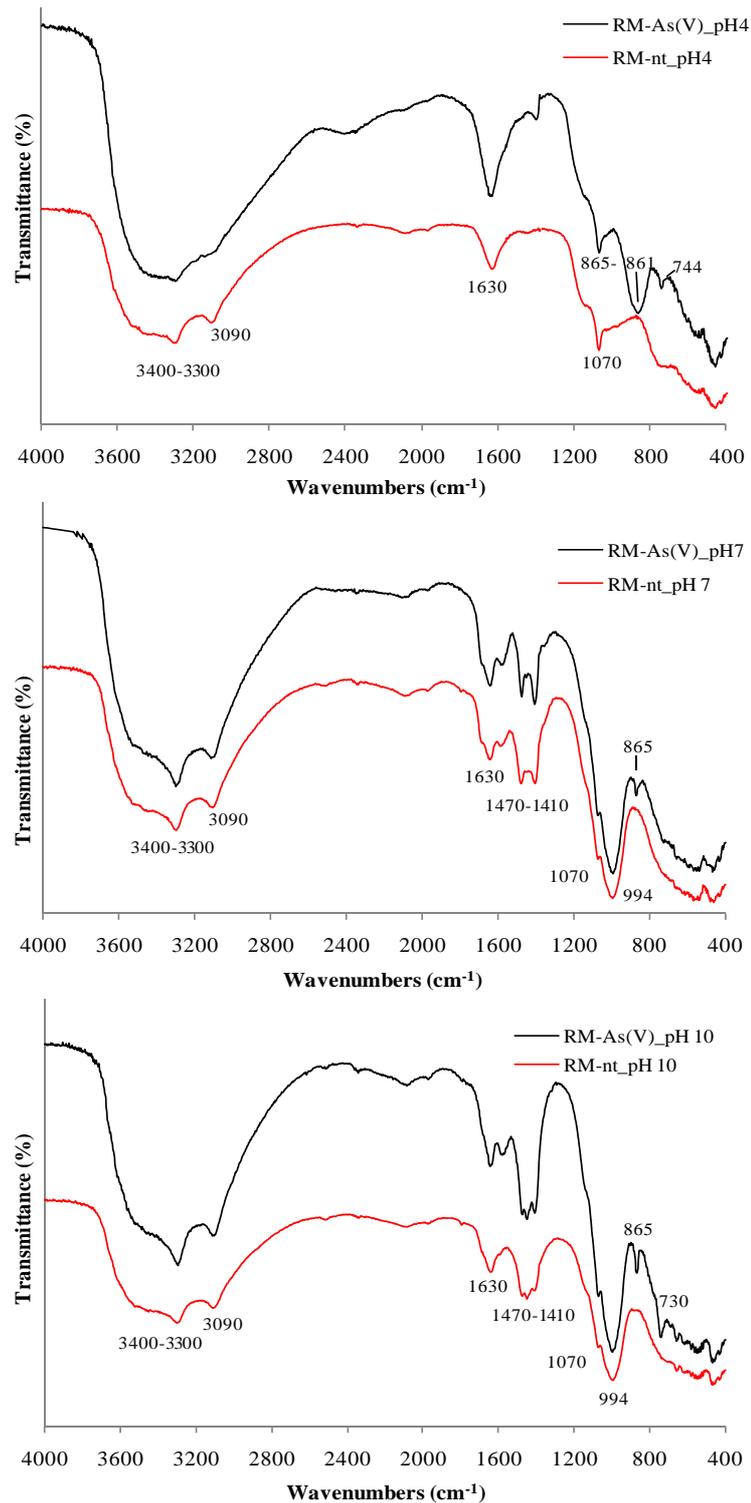


Figura 7.2.4 Spettri FT-IR di campioni di fango rosso non trattati (RM-nt) e scambiati con arseniato [RM-As(V)] ai differenti valori di pH.

Per meglio comprendere l'interazione tra As(V) e RM a pH 4 è stata eseguita un'analisi FT-IR sui campioni RM-As(V) dopo ogni step di estrazione sequenziale (Figura 7.2.5). La banda relativa ai picchi a $\sim 861-865 \text{ cm}^{-1}$ è progressivamente più appiattita e meno risolta con il procedere degli step di estrazione fino a scomparire dopo l'estrazione con NH_4^+ -ossalato (Step 3) il quale quantifica l'As(V) adsorbito su ossidi e ossidrossidi di Fe e Al amorfi o scarsamente cristallini (Figura 8.2.6). Una forte riduzione del picco a 744 cm^{-1} è stata inoltre osservata dopo lo step di estrazione 0 e 1 (estrazione con acqua e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), il quale pertanto indica la formazione di legami non specifici tra l'arseniato e le fasi di Al dei fanghi rossi.

Dopo l'estrazione con $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Step 2) la banda tra $940-800 \text{ cm}^{-1}$ è notevolmente più appiattita rispetto al RM-As(V). Probabilmente il fosfato, che è un anione che compete per gli stessi siti di adsorbimento dell'arseniato, non è stato in grado di scambiare tutto l'arseniato chimicamente legato con le diverse fasi dei fanghi rossi. Inoltre nello spettro relativo allo Step 2, non sono presenti, nella regione compresa tra $800-1250 \text{ cm}^{-1}$, le bande associate allo stretching vibrazionale di P-O(H) (Persson et al., 1996) (Figura 7.2.5). In particolare in questa regione le bande presenti sono le stesse osservate nello spettro dello Step 1 (estrazione con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Nello spettro relativo allo Step 3, sono evidenti nuove bande a 1320 cm^{-1} e a 1685 cm^{-1} (presenti anche nello spettro dello step 4), attribuibili rispettivamente allo stretching vibrazionale C=O relativo all'adsorbimento a sfera esterna dell'ossalato (Hug and Bahnemann, 2006) e allo stretching $\nu\text{C=O}$ originatosi in seguito alla formazione di Fe-ossalato (Axe et al., 2006; Nevin et al., 2008).

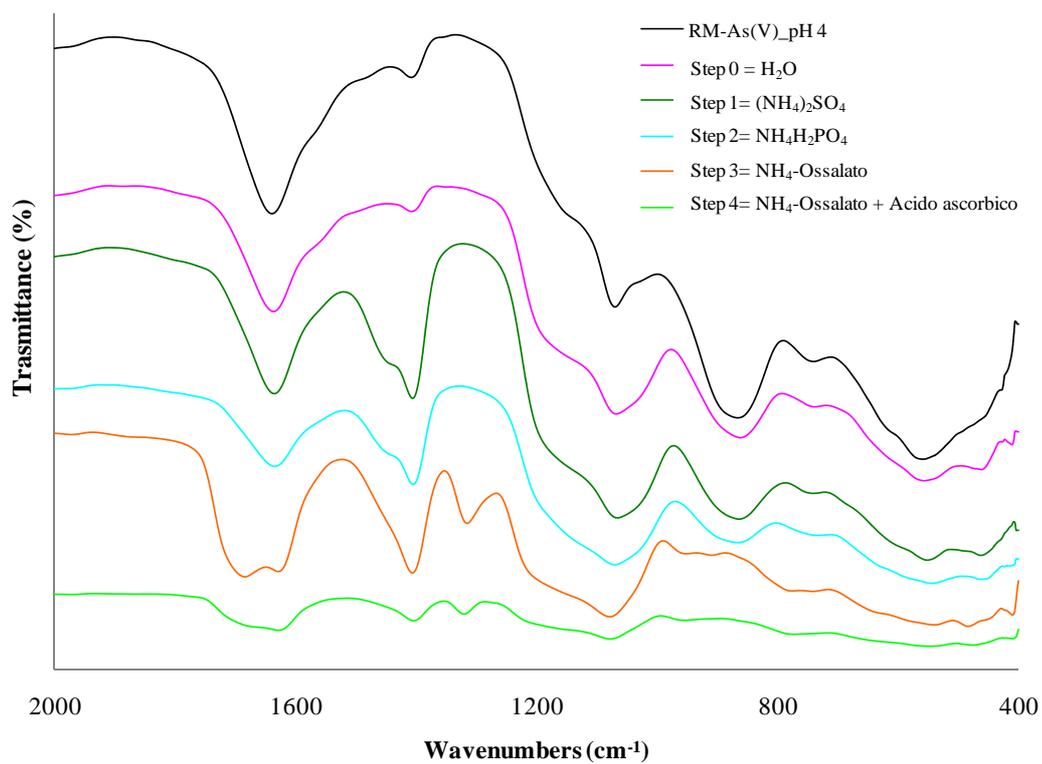


Figura 7.2.5 Spettri FT-IR di campioni di fango rosso scambiati con arseniato [RM-As(V)] a pH 4 dopo gli step delle estrazioni sequenziali.

7.2.5 Analisi XRD di campioni di fango rosso scambiati con arseniato a pH 4, 7 e 10

Le variazioni mineralogiche e strutturali subite dai fanghi rossi ai tre valori di pH, in seguito alle reazioni di scambio, immobilizzazione e precipitazione con gli anioni arseniato sono state determinate attraverso analisi diffrattometrica (XRD) (Tabella 7.2.2; Figura 7.2.6). Nei RM-As(V) a pH 4, 7 e 10 la composizione mineralogica non è variata significativamente, dal punto di vista della composizione delle fasi, rispetto ai corrispettivi campioni non drogati. Al contrario, in tutti i campioni di fango rosso, in seguito all'aggiunta di arseniato, è possibile osservare variazioni dal punto di vista quantitativo, con l'evidenza della dissoluzione della fase gibbsite $[Al(OH)_3]$ (Tabella 7.2.2). Questa solubilizzazione potrebbe aver causato la formazione di complessi $AlAsO_4$ presenti probabilmente come precipitati amorfi sulla superficie dei fanghi rossi.

<i>Fasi chimiche (wt%)</i>	RM_pH10		RM_pH7		RM_pH4	
	RM-nt	RM-As(V)	RM-nt	RM-As(V)	RM-nt	RM-As(V)
Cancrinite $[Na_6Ca_{1,5}Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_{1,6}]$	4,0	11,0	4,0	6,0	n.d.	n.d.
Sodalite $[Na_8(Cl, OH)_2Al_6Si_6O_{24}]$	24,0	26,0	24,0	26,0	22,0	21,0
Hematite $[Fe_2O_3]$	42,0	41,0	42,0	43,0	49,0	51,0
Boehmite $[AlO(OH)]$	12,0	7,7	12,0	10,0	8,0	13,0
Gibbsite $[Al(OH)_3]$	4,0	n.d.	4,0	n.d.	4,0	n.d.
Anatase $[TiO_2]$	4,0	4,0	4,0	4,0	5,5	4,5
Andradite $[Ca-Fe-Al-Si\ oxide]$	5,0	5,3	5,0	5,0	5,5	5,5
Quartz $[SiO_2]$	5,0	5,0	5,0	6,0	6,0	5,0

Tabella 7.2.2 Principali fasi chimiche costituenti i fanghi rossi non trattato (RM-nt) e scambiati con arseniato [RM-As(V)] ai differenti valori di pH.

Il confronto, fra RM non scambiati e scambiati con arseniato, dei parametri strutturali di alcune fasi dei fanghi rossi non ha evidenziato alcuna variazione dei parametri dell'ematite, boehmite e sodalite, essendo questi valori indistinguibili tra i vari campioni entro l'incertezza del dato sperimentale (Tabella 7.2.3). Al contrario è possibile osservare significative differenze relativamente ai parametri reticolari della fase cancrinite nei RM a pH 7 e 10. Il framework della cancrinite (esagonale P6₃) consiste di unità Si–O–T (T = Si o Al) che si alternano e che derivano dai tetraedri SiO₄ e AlO₄ (Whittington et al., 1998). L'arrangiamento strutturale dei tetraedri determina la formazione cages e canali che sono tipici della struttura porosa aperta della zeolite (Hackbarth et al., 1999; Castaldi et al., 2005). L'ampio canale principale può contenere cationi ed anioni quali gruppi ossidrilici, carbonato, nitrato, cromato e molibdato, mentre i piccoli cages possono contenere solo cationi e molecole di acqua (Mon et al., 2005). La cancrinite presente nei fanghi rossi da noi utilizzati contiene come anioni non strutturali l'anione carbonato e l'anione nitrato, come evidenziato dall'analisi FT–IR.

<i>Campione</i>	Cancrinite (SG P6 ₃)		Sodalite (SG P-43n)	Hematite (SG R-3c)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	a (Å)	c (Å)
RM-nt	12,72	5,18	8,99	5,028	13,75
RM-nt_pH 4	13,00	5,17	8,98	5,027	13,76
RM-nt_pH 7	12,72	5,18	8,99	5,028	13,75
RM-nt_pH 10	12,78	5,27	8,97	5,020	13,73
RM-As(V)_pH 4	-	-	8,98	5,029	13,76
RM-As(V)_pH 7	12,30	5,32	8,98	5,027	13,75
RM-As(V)_pH 10	12,30	5,32	8,99	5,028	13,75

Tabella 7.2.3 Parametri strutturali dei principali costituenti dei fanghi rossi non trattati (RM-nt) e scambiati con arseniato [RM-As(V)] ai differenti valori di pH (errore associato con i parametri dell'unità di cella ± 0,001).

I parametri strutturali della cancrinite nei RM-As(V) a pH 7 e 10 sono passati da $a=12,72 (\pm 0,01) \text{ \AA}$; $c=5,18 (\pm 0,01) \text{ \AA}$ per i campioni di RM-nt, a $a=12,30 (\pm 0,01) \text{ \AA}$; $c=5,32 (\pm 0,01) \text{ \AA}$ nei RM-As(V) a pH 7 e 10 (Tabella 8.2.3). Questa variazione potrebbe essere attribuita ad un'incorporazione degli anioni arseniato nei cages strutturali della cancrinite. Infatti poiché l'apertura dei canali della cancrinite [$5,90 \text{ \AA}$; (Mon et al., 2005)] è compatibile con le dimensioni degli anioni arseniato [raggio anionico del radicale AsO_4^{3-} : $2,37 \text{ \AA}$; (Rojsajakul et al., 1997)], questi ultimi potrebbero aver sostituito gruppi CO_3^{2-} [raggio anionico del radicale CO_3^{2-} : $1,71 \text{ \AA}$; (Rojsajakul et al., 1997)], presenti nella cavità della cancrinite dei fanghi rossi a pH 7 e 10. Tale sostituzione ha determinato una riduzione dell'asse a e un aumento dell'asse c , e ha reso la struttura più isotropa, contraria alla geometria esagonale.

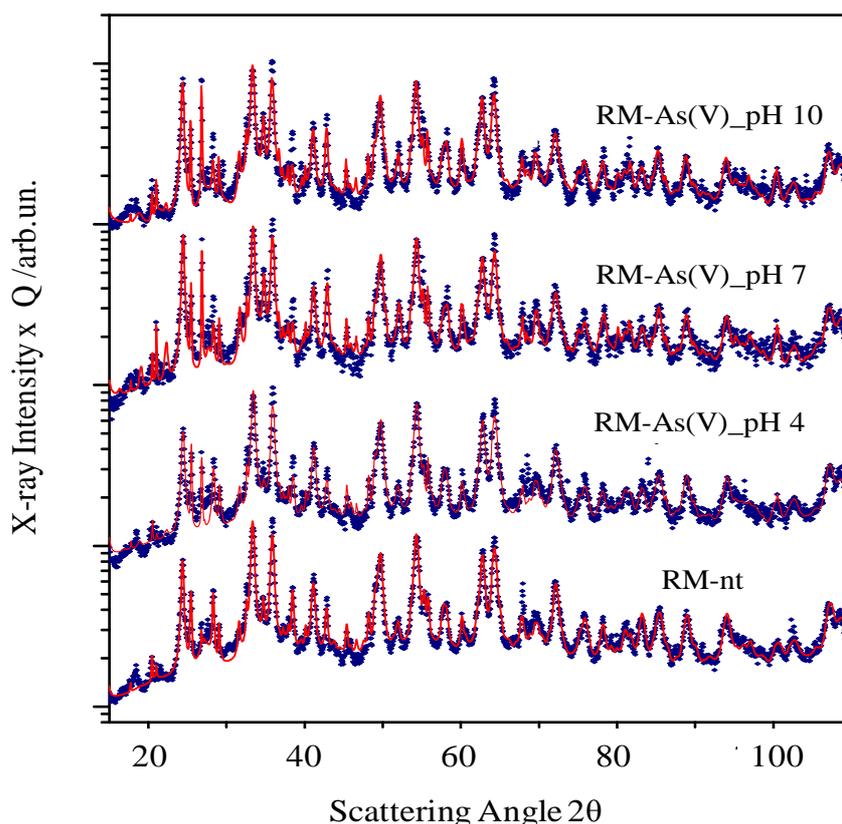


Figura 7.2.6 Diffrattogrammi a raggi-X dei campioni di fango rosso non trattati (RM-nt) e scambiati con arseniato [RM-As(V)] ai differenti valori di pH.

7.2.6 Analisi termica TG/DTG di campioni di fango rosso non tratti e scambiati con arseniato a pH 4, 7 e 10

Sui campioni di RM-nt e RM-As(V) a pH 4, 7 e 10, questi ultimi provenienti dall'ultimo punto delle isoterme, è stata condotta un'analisi termica TG/DTG.

In figura 7.2.7, dove sono riportati esclusivamente i termogrammi DTG, è possibile osservare una prima perdita di peso nel range di temperatura compreso tra 25–200 °C, con la temperatura dei picchi variabile nei diversi campioni, la quale potrebbe essere attribuita alla perdita di acqua adsorbita superficialmente. Le perdite di peso in questo range di temperatura sono più elevate nei campioni a pH 4, e seguono il seguente ordine: pH 4 > pH 7 > pH 10; questo trend potrebbe essere dovuto all'acidificazione del sorbente. Inoltre nei campioni di RM-As(V) a pH 4 e 7 era visibile, sempre nel range compreso tra 25–200 °C, uno shift verso temperature più alte. L'incremento della stabilità termica in questo range di temperatura potrebbe essere attribuito alla formazione di una più ampia rete di legami idrogeno tra i gruppi superficiali ossidrilici delle differenti fasi dei fanghi rossi e gli anioni arseniato idratati, in accordo con i risultati riportati da Palmer et al, (2009). Inoltre le perdite di peso nei RM scambiati con As(V) ai tre diversi valori di pH sono più basse (Tabella 7.2.4).

Le perdite di peso osservate nel range compreso tra 200–600 °C (Tabella 8.2.4) potrebbero essere interpretate principalmente come la somma di differenti eventi. Il primo (range compreso tra 200–400 °C) con picco a 267 °C, potrebbe essere associato alla perdita di molecole di acqua localizzate nei canali e cages della struttura della cancrinite e sodalite, o associate ai cationi e anioni non strutturali presenti nei due tectosilicati (Castaldi et al., 2005).

Nella figura 7.2.7 il picco a 267 °C ha un'intensità più elevata a pH 7 e 10, e tale andamento è concorde con le perdite in peso registrate. La minore perdita in peso nei campioni di RM a pH 4 nel range compreso tra 200–400 °C potrebbe essere dovuta alla dissoluzione della fase cancrinite, come conseguenza dell'acidificazione dei campioni, in analogia con i risultati XRD. Inoltre le perdite di peso dei campioni di RM scambiati con As(V) a pH 7 e 10 sono più alte rispetto ai corrispettivi campioni RM-nt. Questa differenza è probabilmente dovuta ad una maggiore perdita delle

molecole d'acqua di idratazione legate agli anioni arseniato localizzati nei canali della cancrinite nei RM-As(V) a pH 7 e 10. Ciò potrebbe essere meglio compreso se si ipotizza, come evidenziato anche dalla diffrattometria XRD, una parziale sostituzione degli anioni carbonato da parte degli anioni arseniato. La possibilità che ciascun catione e/o anione ha di interagire con i siti reattivi del sorbente dipende dalla sua densità di carica la quale è conseguenza sia della grandezza dello ione che della carica totale, positiva o negativa. Il radicale CO_3^{2-} ha un raggio ionico (1,71 Å), più piccolo del radicale AsO_4^{3-} (2,37 Å) (Rojsajakul et al., 1997); tuttavia a pH 7 e 10 l'anione carbonato esiste prevalentemente come HCO_3^- ($\text{pK}_{a1} = 6,36$; $\text{pK}_{a2} = 10,20$), mentre agli stessi valori di pH domina l'anione divalente HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_{a1} = 2,3$; $\text{pK}_{a2} = 6,8$; $\text{pK}_{a3} = 11,6$). Conseguentemente è possibile ipotizzare che le più alte perdite di peso registrate nei campioni di RM drogati con As(V) a pH 7 e 10 siano dovute alla maggiore sfera di idratazione degli ioni arseniato, i quali hanno una più elevata carica negativa rispetto agli anioni carbonato e pertanto un più forte potere polarizzante ed una maggiore capacità di legare molecole di acqua.

Le analisi termiche hanno inoltre registrato una perdita di peso nel range 400–600 °C (con picco a circa 490 °C) (Figura 7.2.7) che potrebbe essere ascritta ad un sinergico rilascio di gruppi CO_3^{2-} (Linares et al., 2005), alla decomposizione della gibbsite (Pontikes et al., 2007), e della disidratazione della boehmite, che da origine a fasi di ossidi di alluminio (Sglavo et al., 2000). Nei campioni di RM a pH 4 (scambiati e non scambiati con As(V)) il picco a 490 °C presenta una intensità significativamente ridotta rispetto ai campioni a pH 7 e 10, probabilmente a causa del pretrattamento acido, che ha favorito una dissoluzione dei carbonati associati alla cancrinite, in accordo con i risultati XRD e l'analisi FT-IR. Inoltre la riduzione della perdita di peso registrata nei RM-As(V) a pH 4, 7 e 10, rispetto ai corrispettivi campioni non trattati, potrebbe essere dovuta alla solubilizzazione della gibbsite in seguito alla reazione con gli anioni arseniato, come dimostrato dall'analisi XRD.

Nei campioni RM-nt a pH7 e nei campioni RM-nt e RM-As(V) a pH 10 è presente un'altra perdita di peso nel range di temperatura compreso tra 600-800°C, che è assente nei campioni di RM a pH 4, probabilmente a causa del trattamento acido (Figura 7.2.7). Tale perdita di peso potrebbe essere attribuita al rilascio di CO_2 durante la decomposizione della calcite (Atasoy, 2007; Liu et al., 2007). Questa fase

non è stata tuttavia osservata attraverso la diffrazione XRD, probabilmente perché la sua concentrazione è inferiore al limite di rilevabilità dello strumento (~ 2%) o perché si trova come fase amorfa. Infine è evidente come la temperatura del picco di questa perdita di peso, pari rispettivamente a 650 °C e 705 °C nei RM a pH 7 e 10, aumenti all'aumentare del pH, evidenziando la necessità di temperature più elevate per la decomposizione termica della calcite a più alti valori di pH. Questo andamento indica evidentemente una migliore cristallizzazione della calcite a pH 10 rispetto a pH 7. L'assenza di una perdita in peso nei RM-As(V) a pH 7 potrebbe essere dovuta alla formazione di complessi insolubili tra il calcio e l'arseniato non osservabili attraverso la diffrazione XRD, probabilmente perché amorfi o perché la loro concentrazione è inferiore al limite di rilevabilità dello strumento.

Perdite di peso (% del peso totale del campione)	25-200 °C	200-400 °C	400-600 °C	600-800 °C
RM-nt_pH 4	-17,47	-2,90	-1,95	-1,51
RM-nt_pH 7	-4,98	-4,19	-3,33	-2,06
RM-nt_pH 10	-3,95	-4,16	-2,95	-2,05
RM-As(V)_pH 4	-11,18	-2,4	-1,54	-0,74
RM-As(V)_pH 7	-3,97	-5,4	-2,92	-0,80
RM-As(V)_pH 10	-3,08	-5,29	-2,77	-1,13

Tabella 7.2.4 Perdite di peso espresse come % del peso totale dei campioni di fango rosso non trattati (RM-nt) e scambiati con arseniato [RM-As(V)] ai diversi valori di pH.

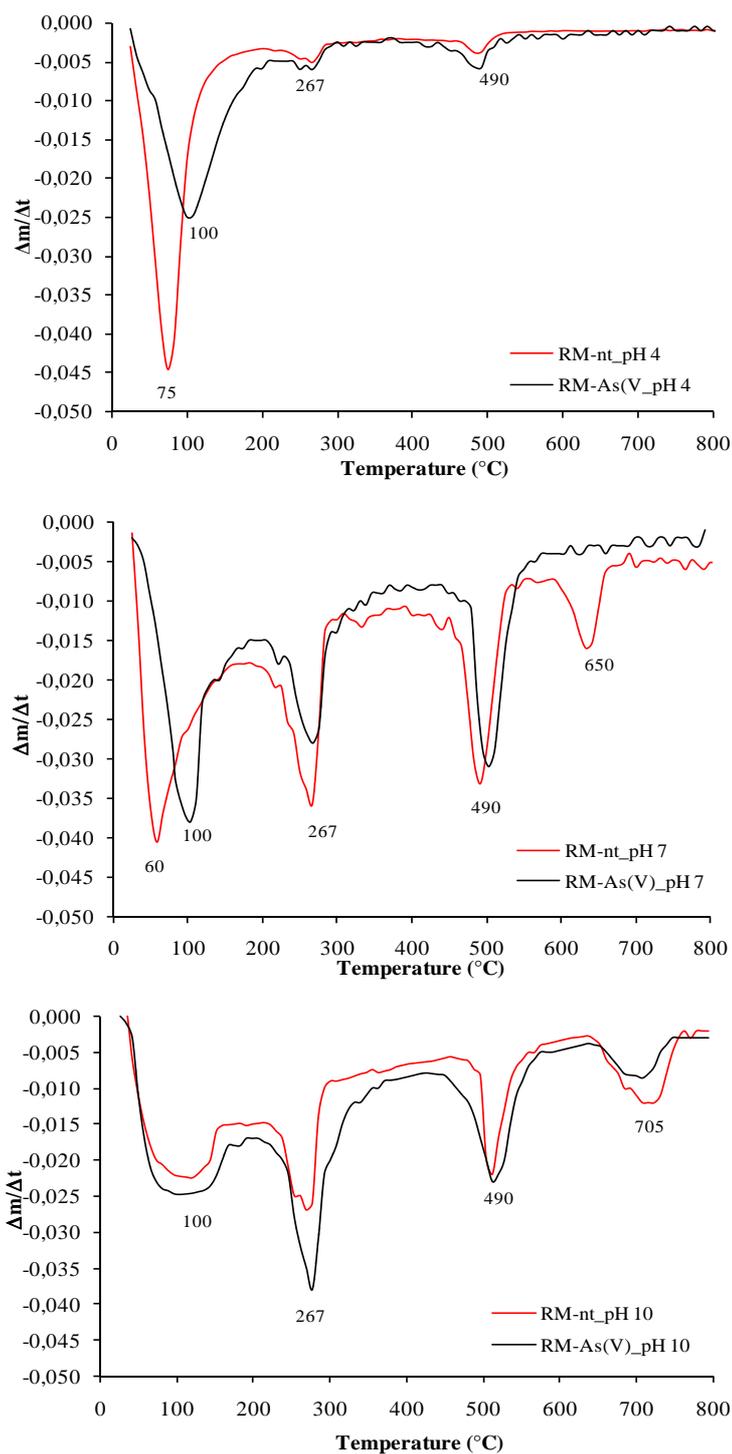


Figura 7.2.7 Termogrammi DTG di campioni di fango rosso non trattati (RM-nt) e scambiati con arseniato [RM-As(V)] ai diversi valori di pH.

7.3 Interazione tra i fanghi rossi e il fosfato [RM-P(V)]

7.3.1 Isotherme di adsorbimento tra fanghi rossi e fosfato a differenti valori di pH

Gli effetti del pH sull'adsorbimento del fosfato sui fanghi rossi, analogamente a quanto fatto per l'arseniato, sono stati studiati variando il pH della soluzione in un range compreso tra 4 e 10.

L'analisi delle isoterme di adsorbimento ha evidenziato che il fosfato ha interagito con le fasi dei RM in maniera differente a seconda del valore del pH della soluzione. Conseguentemente le isoterme ottenute sono differenti tra loro, per quanto riguarda sia la forma che le concentrazioni di fosfato adsorbite (Figura 7.3.1).

L'adsorbimento del fosfato sui RM a pH 4 potrebbe essere interpretato come la risultante di differenti step di adsorbimento. A basse concentrazioni di fosfato addizionate (i primi cinque punti dell'isoterma), l'interazione RM-fosfato potrebbe essere attribuita ad un adsorbimento di tipo chimico; la forma dell'isoterma iniziale (Tipo L), indica infatti una affinità relativamente alta tra la specie adsorbita e la superficie adsorbente (Brandy and Weil, 2002). Successivamente la forma dell'isoterma diventa quella tipica di superfici adsorbenti dove l'adsorbimento è direttamente proporzionale alla concentrazione degli anioni in soluzione e non si osserva il raggiungimento di un plateau (rapporto crescente $P(V)_{ads}/P(V)_{addizionato}$) (Roddick-Lanzillotta et al., 2002). Questa seconda parte dell'isoterma potrebbe essere attribuita ad una lenta precipitazione del fosfato sulle superfici dei RM (Martin et al., 1988). Al contrario le isoterme dei RM a pH 7 e 10 sono regolari, positive e concave rispetto all'asse della concentrazione e il plateau è stato raggiunto in entrambe le curve (Figura 7.3.1). L'adsorbimento del fosfato nei RM a pH 7 e 10 diminuisce con l'aumentare della concentrazione di P(V) in soluzione, dimostrando come l'adsorbimento sia direttamente dipendente dalla disponibilità dei siti di legame per il fosfato (Santona et al., 2006).

L'analisi quantitativa delle isoterme di adsorbimento ha evidenziato una variazione delle concentrazioni di fosfato adsorbite al variare del pH, il quale ha influenzato sia la carica superficiale delle particelle solide, che il grado di

ionizzazione e la speciazione anionica del fosfato. In particolare l'assorbimento di P(V) è maggiore a bassi valori di pH e segue il seguente ordine: pH 4 ($4,871 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) > pH 7 ($0,924 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) > pH 10 ($0,266 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) (Figura 7.3.1). Un significativo incremento della capacità di adsorbimento dei RM si è osservato a pH 4 dove la concentrazione di fosfato adsorbita è circa 5,27 e 18,3 volte maggiore rispetto a quella dei RM a pH 7 e 10 rispettivamente. Tali risultati sono concordi con quelli riportati da precedenti lavori, che hanno dimostrato come l'incremento del valore di pH sui fanghi rossi tal quali e attivati, abbia determinato una riduzione dell'adsorbimento di fosfato (Li et al., 2006; Huang et al., 2008). Poiché l'adsorbimento anionico è favorito da attrazione elettrostatica e/o accoppiato con il rilascio di ioni OH^- , esso dovrebbe essere facilitato da bassi valori di pH. Pertanto la minore concentrazione di fosfato adsorbita nei RM a pH 7 e 10 potrebbe essere attribuita ad un aumento della competizione tra ioni OH^- e $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Inoltre a valori di pH superiori a 4,77 (valore del punto di carica zero dei RM) la superficie dei RM è negativamente caricata, pertanto a pH 7 e 10 aumenta la repulsione elettrostatica degli anioni fosfato, con conseguente riduzione della capacità adsorbente dei RM (Huang et al., 2008; Castaldi et al., 2009).

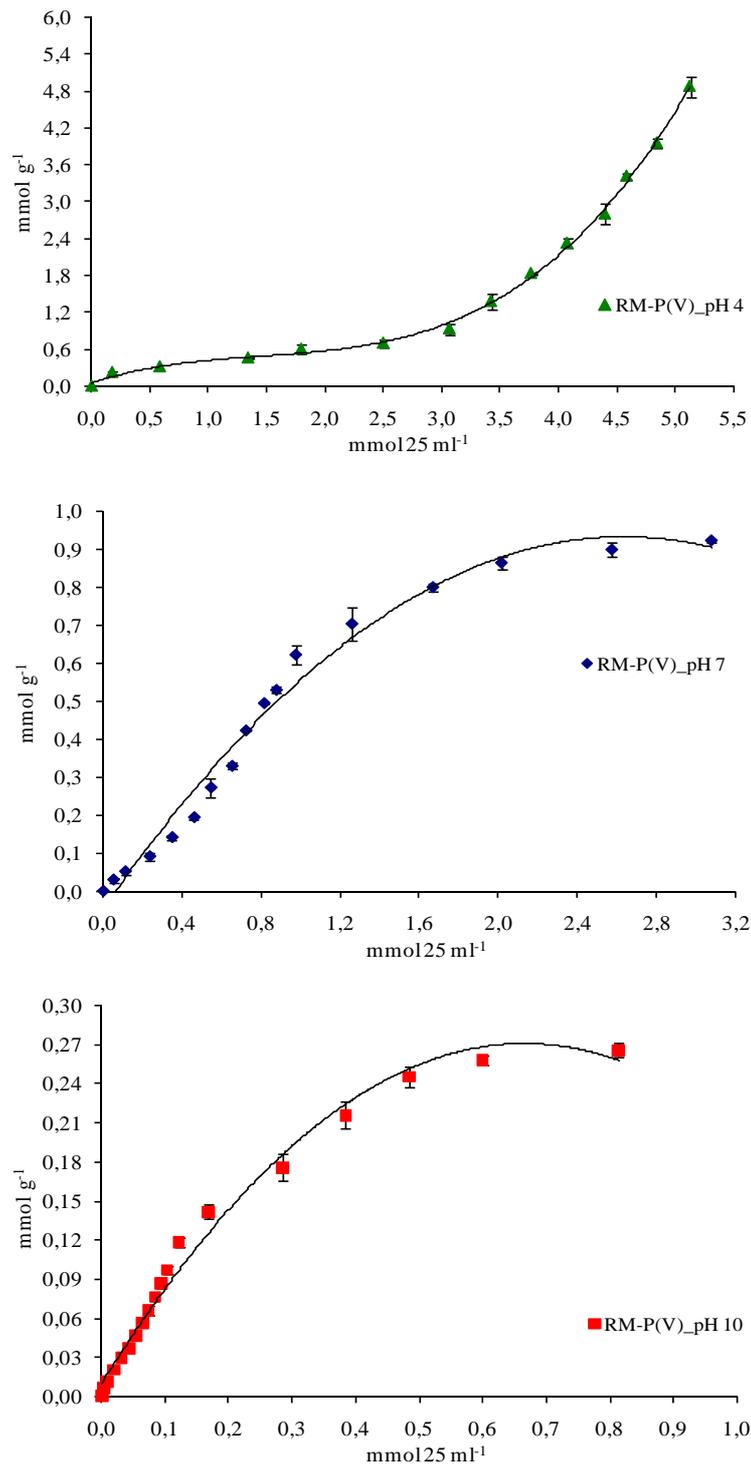


Figura 7.3.1 Isotherme di adsorbimento di RM-P(V) a tre differenti valori di pH .

Per la valutazione dei dati di adsorbimento è stata impiegata l'equazione semplice di Langmuir, basata come descritto nel paragrafo relativo all'adsorbimento dell'arseniato, su un modello di adsorbimento superficiale di un monostato di ioni (Mohapatra et al., 2008).

Gli elevati coefficienti di correlazione (R^2) nei campioni di RM-P(V) a pH 7 e 10 hanno dimostrato che i dati di adsorbimento a questi due valori di pH sono adatti ad essere rappresentati dall'isoterma di Langmuir (Tabella 7.3.1). Al contrario, il basso coefficiente rilevato nei RM-P(V) a pH 4, evidenzia come a questo valore di pH la principale interazione tra il fosfato ed i RM potrebbe essere riferita ad una precipitazione ed non ad un adsorbimento di tipo chimico.

I massimi valori relativi alla capacità di adsorbimento del fosfato nei RM a pH 4 e 7, ottenuti dall'equazione di Langmuir, concordano con i risultati sperimentali (Tabella 7.3.1). Infatti il massimo adsorbimento b era più alto nei RM a pH 7 rispetto all'adsorbimento b a pH 10. Questi risultati supportano l'ipotesi secondo la quale un aumento di pH comporta una riduzione dell'adsorbimento di fosfato, ma una contemporanea formazione di legami più forti, verosimilmente attribuibili a complessi a sfera interna. Pertanto i più bassi valori di K trovati nei RM-P(V) a pH 7 potrebbero essere attribuibili alla formazione sia di complessi a sfera esterna che interna fra gli anioni fosfato ed i siti superficiali dei RM.

<i>Campione</i>	b (mmol g ⁻¹)	K (l mmol ⁻¹)	R²
RM-P(V)_pH 7	1,786	0,03	0,98
RM-P(V)_pH 10	0,141	1,18	0,98

Tabella 7.3.1 Parametri di Langmuir b e K , relativi alla capacità e l'intensità di adsorbimento dei fanghi rossi ai differenti valori di pH nei confronti del fosfato.

7.3.2 Estrazione sequenziale su campioni di fango rosso saturati con fosfato a differenti valori di pH

Per meglio comprendere i differenti meccanismi di interazione tra i RM e il fosfato adsorbito, campioni di RM saturati con fosfato sono stati trattati con soluzioni aventi crescente forza estraente.

La frazione estratta con H₂O è inferiore al 14% del fosfato adsorbito nei campioni di RM, e segue l'ordine: pH 10 > pH 7 > pH 4. In particolare, nei campioni di RM a pH 4 è stata rilevata la più bassa frazione di fosfato estratta con H₂O (Figura 7.3.2). Questo risultato è interessante, ed esattamente opposto a quello osservato per l'arseniato. Infatti avremo dovuto aspettarci un più alto contenuto di fosfato solubile in acqua nei RM a pH 4, a seguito della formazione di legami di tipo fisico tra il fosfato e le superfici dei RM positivamente caricate a questo valore di pH. Probabilmente nei RM a pH 4 il fosfato, dopo un'iniziale interazione elettrostatica con le superfici del sorbente, è stato adsorbito con legami di tipo specifico e/o ha dato luogo alla formazione di precipitati metallici [Fe e Al soprattutto] superficiali non solubilizzabili in soluzione acquosa

La percentuale di fosfato estratta con (NH₄)₂SO₄ è molto bassa a tutti e tre i valori di pH (inferiore in tutti i campioni al 4% del fosfato adsorbito). In particolare nei RM-P(V) a pH 10 non è stata estratta nessuna frazione di fosfato con (NH₄)₂SO₄. La percentuale estratta con Na₂HAsO₄, che quantifica il fosfato specificatamente assorbito, è più alta nei campioni di RM-P(V) a pH 7 e 10 (le percentuali estratte nei RM-P(V) a pH 7 e 10 erano circa il 14% del fosfato adsorbito). Questi risultati confermano l'ipotesi secondo la quale l'adsorbimento di tipo chimico è quantitativamente più rilevante a pH 7 e 10, rispetto a pH 4. Inoltre anche le percentuali di fosfato estratte con ossalato di ammonio e ossalato di ammonio + acido ascorbico (Step 3 e 4), sono più alte nei campioni di RM-P(V) a pH 7 e 10. La frazione non estratta di fosfato nei campioni a pH 4, 7 e 10 è pari rispettivamente al 93, 62 e 69% del fosfato adsorbito (Figura 7.3.2).

I risultati delle estrazioni sequenziali hanno evidenziato basse concentrazioni di fosfato fisicamente e chimicamente legate nei RM a pH 4. Probabilmente a questo valore di pH il principale meccanismo che regola il processo di adsorbimento ha

implicato la formazione di composti chimici in cui il fosfato è inserito come un componente strutturale di precipitati a bassa solubilità (es. calcio ferro fosfato o calcio alluminio fosfato). Questa ipotesi è supportata dalle basse frazioni di fosfato legate chimicamente agli ossidi e ossidrossidi di Fe e Al (valutate attraverso gli step di estrazione 3 e 4) e dalle elevate frazioni di fosfato residuale. Di contro, soprattutto a pH 10, il chemioadsorbimento, cioè la formazione di legami chimici di tipo specifico (complessi a sfera interna) è verosimilmente un meccanismo quantitativamente più importante nell'adsorbimento del fosfato.

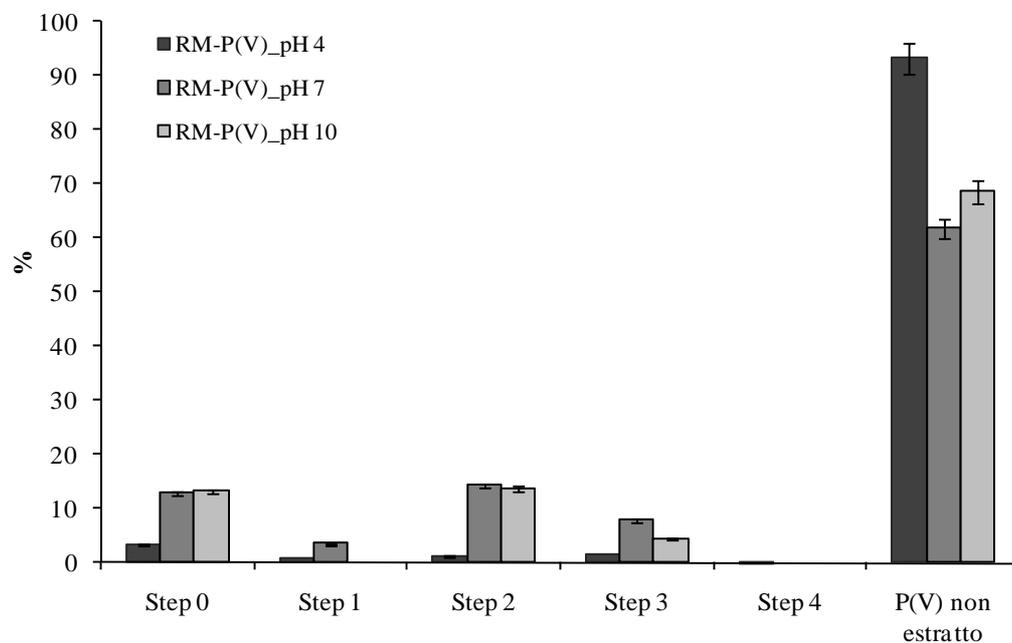


Figura 7.3.2 Quantità di fosfato, espressa in %, estratta dai campioni di fango rosso a diversi valori di pH con H₂O (Step 0); (NH₄)₂SO₄ (Step 1); Na₂HAsO₄ (Step 2); NH₄⁺-ossalato (Step 3) NH₄⁺-ossalato + acido ascorbico (Step 4), e quantità di fosfato non estratto.

7.3.3 Analisi degli spettri FT-IR di campioni di fango rosso scambiati con fosfato

Le variazioni della configurazione superficiale dei fanghi rossi a pH 4, 7 e 10 in seguito all'interazione con il fosfato, sono state studiate attraverso spettroscopia FT-IR e confrontate con il fango rosso non scambiato (RM-nt) agli stessi valori di pH (Figura 7.3.3).

In tutti gli spettri è visibile una forte banda nella regione dello stretching dei gruppi ossidrilici a $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Negli spettri è anche visibile una banda a 3090 cm^{-1} la quale potrebbe essere attribuita allo stretching vibrazionale di gruppi O-H superficiali della boehmite (Boumaza et al., 2009). Questa banda è scarsamente risolta nei campioni RM-P(V) a pH 4 e la perdita di questo segnale potrebbe fornire sia l'evidenza di un legame diretto tra il fosfato ed i gruppi funzionali superficiali della boehmite, che la formazione di precipitati di fosfati di alluminio, in analogia con quanto osservato per l'arseniato.

In tutti i campioni è stata rilevata una banda a 1630 cm^{-1} la quale potrebbe essere attribuita alle molecole d'acqua occluse dentro la struttura dei tectosilicati presenti nei RM (Castaldi et al., 2008). L'intensità di tale banda diminuisce nei campioni di RM-P(V) a pH 4 e 7. La banda di adsorbimento ascrivibile ai carbonati associati con la fase cancrinite ($1410\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$) (Mon et al., 2005), scompare nei campioni di RM-P(V) a pH 4 e 7. Anche il picco registrato a 1400 cm^{-1} , attribuito al nitrato inserito nelle cavità strutturali sia della cancrinite che della sodalite, scompare nei RM-P(V) a pH 4 e 7.

Infine la banda a 994 cm^{-1} , attribuita allo stretching vibrazionale di Si(Al)-O, è presente esclusivamente nei campioni di RM-nt a pH 7 e RM scambiati e non scambiati con il fosfato a pH 10. La scomparsa di questa banda nei campioni RM-nt a pH 4 potrebbe essere dovuta alla dissoluzione della cancrinite a seguito del trattamento acido, come dimostrato dall'analisi XRD (Tabella 7.3.2).

Per valutare, attraverso la tecnica FT-IR, i meccanismi di interazione tra le specie del fosfato ed i RM, abbiamo focalizzato la nostra attenzione sulla regione del medio-infrarosso, compresa tra $750\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, dove sono state riscontrate le bande associate allo stretching vibrazionale dei gruppi P-O(H) (Chapman and Thirlwell, 1964). In questa regione sono state evidenziate significative variazioni della forma

degli spettri in funzione del pH. Tuttavia è interessante sottolineare come nei campioni RM-P(V) a pH 10, dove l'adsorbimento del fosfato è più basso rispetto a RM-P(V) a pH 4 e 7, non sono state osservate significative differenze rispetto a RM-nt allo stesso valore di pH.

Nei campioni RM-P(V) ai valori di pH 4 e 7, gli spettri sono dominati da una banda larga, centrata rispettivamente a 1114 cm^{-1} e 1105 cm^{-1} . In particolare, a valori di pH più bassi, tale banda shifta gradualmente verso lunghezze d'onda più alte. Nello spettro RM-P(V) a pH 7 sono inoltre visibili due piccole spalle a più bassa lunghezza d'onda, con localizzazione spettrale a circa 1010 e 940 cm^{-1} . Nello spettro RM-P(V) a pH 4 è invece visibile soltanto una spalla a 940 cm^{-1} . L'ampia banda osservata potrebbe essere assegnata alla formazione di complessi superficiali tra il fosfato e le fasi dei RM (Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990; Arail and Sparks, 2001; Luengo et al., 2006; Elzinga and Sparks, 2007). In particolare la banda principale e le due spalle potrebbero essere attribuite a vibrazioni di stretching asimmetrico ν_3 associate alla formazione di complessi a sfera interna tra le specie fosfato e le fasi di Fe e Al dei fanghi rossi (Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990; Persson et al., 1996; Arail and Sparks, 2001; Luengo et al., 2006; Elzinga and Sparks, 2007). Inoltre l'ampia banda osservata a 1114 e 1105 cm^{-1} potrebbe costituire l'assemblaggio di una serie di sovrapposizioni di bande associate a diversi complessi superficiali del fosfato (Parfitt et al., 1975), che hanno nascosto la spalla a 1010 cm^{-1} nello spettro RM-P(V) a pH 4, e reso poco visibili le altre spalle nei RM-P(V) a pH 4 e pH 7. Il piccolo shifting verso più basse lunghezze d'onda dell'ampia banda all'aumentare del pH, potrebbe suggerire la formazione di almeno due differenti complessi superficiali del fosfato: uno dominante ad alti valori di pH e un secondo complesso che si sviluppa quando il pH è basso. La formazione di diversi complessi tra il fosfato e le superfici dei fanghi rossi, non è improbabile data la complessa natura di questo substrato, che presenta un'ampia varietà di siti superficiali con diversa reattività, disponibili per la complessazione del fosfato.

La predominanza di una ampia e intensa banda, originatasi dalla probabile sovrapposizione di bande più piccole, sottili e meno intense, potrebbe anche indicare la formazione di precipitati del fosfato con metalli, soprattutto Fe e Al, sulla superficie dei fanghi rossi (Persson et al., 1996; Rokita et al., 2000). In particolare, in

analogia con i risultati riportati da Rokita et al. (2000), questa banda potrebbe essere attribuita alla vibrazione del tetraedro PO_4^{3-} , derivante da un precipitato di fosfato di alluminio. Un'evidenza di questo è stata fornita dalla presenza di una piccola spalla osservabile nei RM-P(V) a pH 4 e 7 ad una lunghezza d'onda di 1263 cm^{-1} , attribuibile allo stretching del gruppo PO_4 di un particolare fosfato di alluminio: la berlinite (Pînzaru and Onac, 2009). Tuttavia attraverso questa tecnica, non è stato possibile distinguere i probabili meccanismi di interazione tra il fosfato e i RM quali: formazione di complessi superficiali, precipitazione del fosfato con Fe/Al ed eventuale diffusione del fosfato nei pori e cavità strutturali delle fasi dei RM. In questo caso particolare, tuttavia è probabile che si sia realizzato un sottile equilibrio tra la precipitazione superficiale di Fe/Al fosfato e l'adsorbimento chimico dell'anione.

Il confronto tra gli spettri dei RM non trattati e scambiati con fosfato a pH 7, ha evidenziato che la differenza più rilevante, oltre alla presenza di una nuova banda a 1105 cm^{-1} , era la completa scomparsa dei picchi a 1470 , 1400 e 994 cm^{-1} , e la sensibile riduzione dell'intensità del picco a 1630 cm^{-1} . Anche il raffronto degli spettri RM non trattati e scambiati con fosfato a pH 4 evidenzia la scomparsa del picco a 1630 cm^{-1} . Tutti questi picchi sono direttamente collegati alla presenza delle fasi cancrinite e sodalite nei RM. Pertanto potrebbe essersi verificata una parziale e/o totale dissoluzione dei due tectosilicati a pH 4 e 7 in seguito alla reazione con l'anione fosfato. Una spiegazione di tale dissoluzione può essere fornita ipotizzando la formazione di complessi a sfera interna tra il fosfato e i siti attivi terminali soprattutto $[\text{=Al-OH}]$, protonati o no dei tectosilicati dei RM, attraverso meccanismi di scambio di ligando (Onyango et al., 2007). La formazione di tali complessi potrebbe avere indebolito fortemente i legami tra l'Al(III) superficiale e gli atomi di ossigeno interni, fino a causarne la rottura con la conseguente formazione di complessi AlPO_4 e la liberazione di nuovi siti terminali di spigolo $[\text{=Al-OH}]$, protonati o meno, in grado di legare altri anioni fosfato attraverso meccanismi di scambio di ligando.

L'analisi dei picchi registrati nella regione compresa tra $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ è riportata nella parte relativa alla discussione degli spettri FT-IR dell'arseniato, pertanto non verrà discussa.

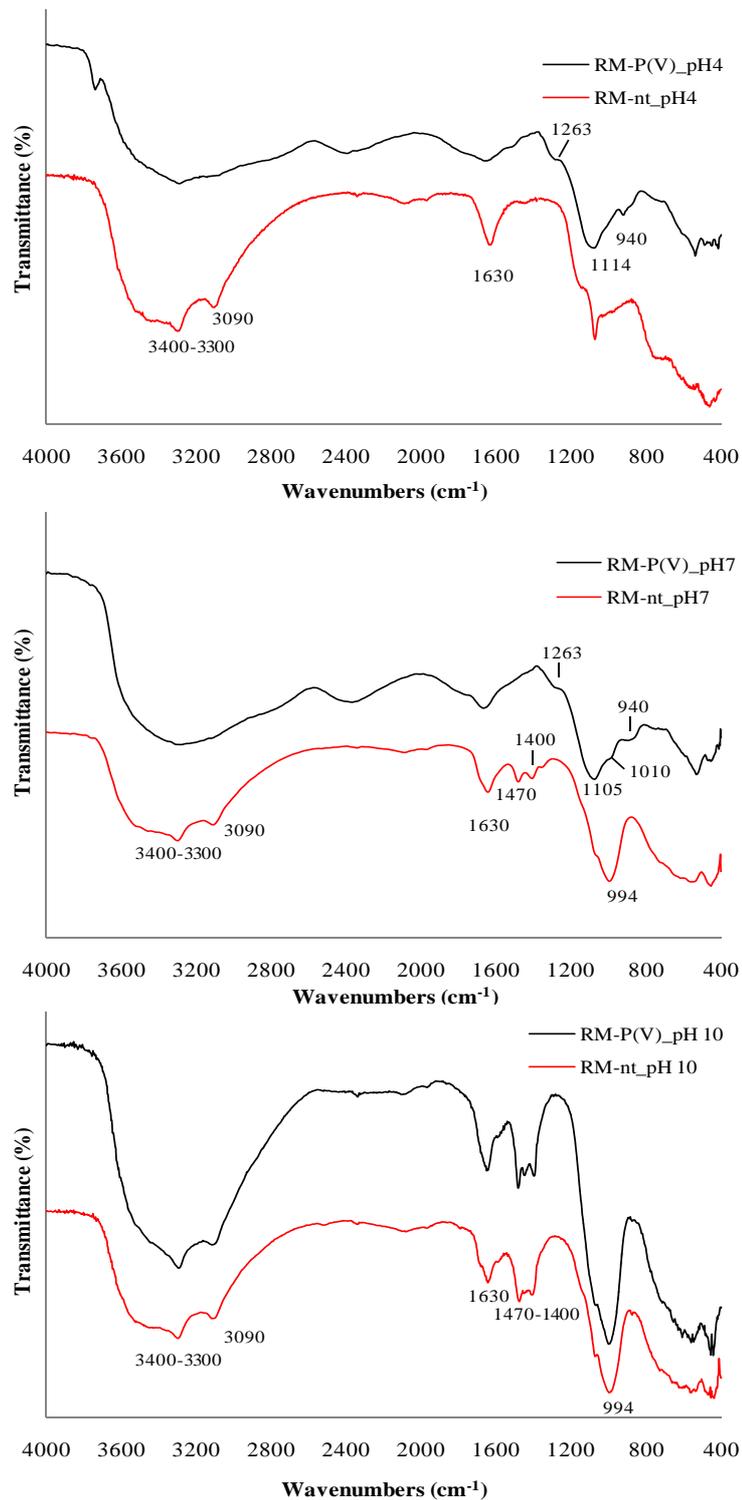


Figura 7.3.3 Spettri FT-IR di campioni di fango rosso non trattati (RM-nt) e scambiati con fosfato [RM-P(V)] ai differenti valori di pH.

Per meglio comprendere l'interazione tra il fosfato e i fanghi rossi, sono state condotte analisi FT-IR dei RM-P(V) a pH 4 e 7 dopo ciascuno step di estrazione sequenziale (Figura 7.3.4). Gli spettri ottenuti evidenziano una progressiva riduzione e appiattimento, con il procedere degli step di estrazione, della banda con picco a 1114 e 1105 cm^{-1} rispettivamente nei RM-P(V) a pH 4 e 7. Dopo lo step con Na_2HAsO_4 (Step 2), questa ampia banda è decisamente meno intensa rispetto allo spettro dei RM-P(V), ed è evidente una banda con picco a 865 cm^{-1} . Questa banda, la cui intensità è maggiore a pH 4, potrebbe essere attribuita allo stretching vibrazionale di gruppi As-O delle specie di arseniato adsorbite (Goldberg and Johnston, 2001). La presenza della banda attribuibile all'arseniato e la contemporanea riduzione della banda del fosfato potrebbe evidenziare sia una parziale sostituzione del fosfato da parte dell'arseniato, che la presenza nei campioni di fango rosso di siti di legame affini e ancora disponibili nei confronti dell'arseniato.

La banda relativa all'adsorbimento del fosfato (con picco a 1114 e 1105 cm^{-1} nei RM-P(V) a pH 4 e 7 rispettivamente), non scompare in seguito all'estrazione con ossalato e acido ascorbico (Step 3 e 4). Pertanto è possibile ipotizzare che il fosfato adsorbito sui fanghi rossi, o si trova legato a fasi differenti dagli ossidi e ossidrossidi di Fe e Al, come per esempio i tectosilicati, e/o il processo di adsorbimento del fosfato ha determinato la formazione di forti complessi in cui il fosfato si trova incluso come componente strutturale di precipitati a bassa solubilità (es. fosfati di ferro e fosfati di alluminio).

Le nuove bande evidenziate negli spettri degli Step 3 e 4 dei RM-P(V) a pH 4 e 7, sono presenti anche negli spettri FT-IR dei RM-As(V), e pertanto non verranno discusse.

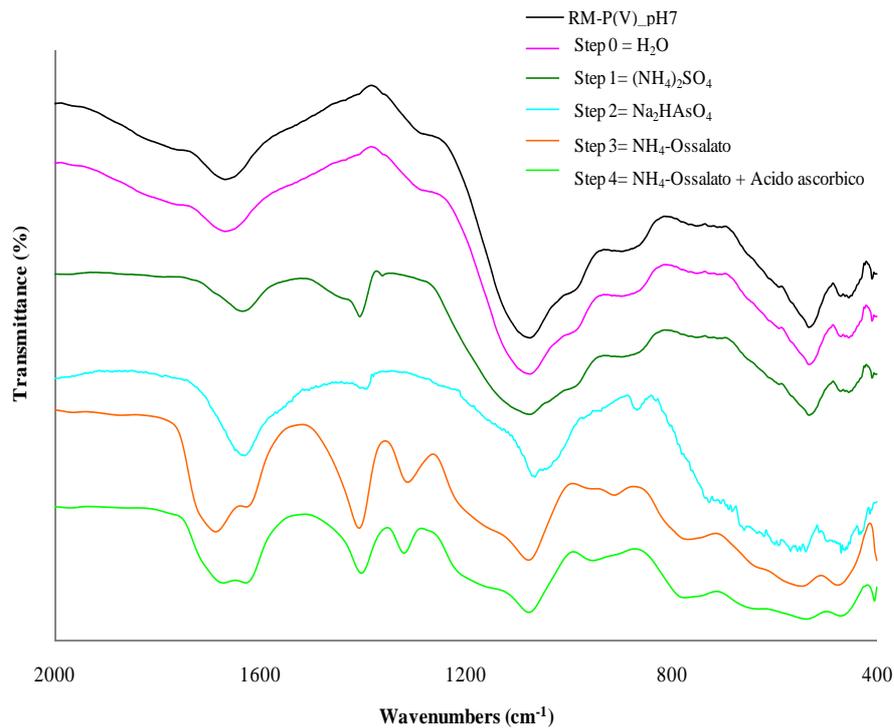
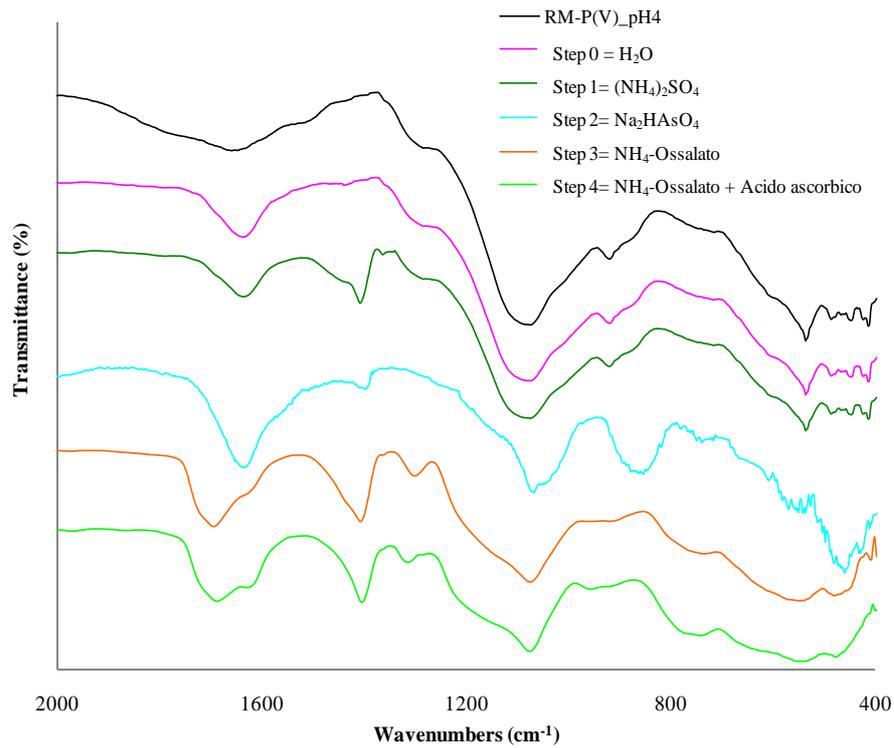


Figura 7.3.4 Spettri FT-IR di campioni di fango rosso scambiati con fosfato [RM-P(V)] a pH 4 e 7 dopo gli step delle estrazioni sequenziali.

7.3.4 Analisi XRD di campioni di fango rosso scambiati con fosfato a pH 4, 7 e 10

In tabella 7.3.2 sono riportate le differenti fasi chimiche, determinate attraverso analisi diffrattometrica, dei RM in seguito all'interazione con il fosfato ai tre valori di pH 4, 7 e 10. Nei soli campioni RM-P(V) a pH 4 e 7 è possibile osservare una completa dissoluzione delle fasi gibbsite, sodalite e cancrinite in seguito all'aggiunta di fosfato (Figura 7.3.5). Nei campioni RM-P(V) a pH 4 è possibile osservare una riduzione significativa, al di là dell'incertezza del dato sperimentale, delle fasi ematite (Fe_2O_3) e andradite (Ca-Fe-Al-Si-ossido). Non è stata invece osservata, in tutti e tre i campioni, alcuna significativa variazione del contenuto della boehmite in seguito all'adsorbimento del fosfato. La dissoluzione parziale e totale di alcune fasi (ad eccezione della cancrinite a pH 4) può essere quindi ascritta ad una solubilizzazione prodotta esclusivamente dal ligando fosfato (ligand-promoted). L'adsorbimento di questo anione sui tectosilicati, ossidi e ossidrossidi di Fe, Al, Si, Ca [chiamati genericamente Me(x)] dei RM, dipende dalle caratteristiche dell'adsorbato e dalle proprietà superficiali del sorbente, in particolare dalla configurazione dei gruppi idrossilici superficiali con diverso grado di protonazione (Jia et al., 2007). Pertanto i gruppi idrossilici superficiali delle fasi contenenti Fe, Al, Ca, Si sono diventati potenziali siti attivi per l'adsorbimento del fosfato attraverso la formazione di complessi. Maggiore è la stabilità dei complessi tra il fosfato e il Me(x) superficiale e più debole sarà il legame interno $[-\text{O}-\text{Me}(\text{x})-]$ (Xu and Gao, 2008). Questo potrebbe portare ad una rottura dei legami tra il Me(x) superficiale e gli atomi di ossigeno interni, con la conseguente dissoluzione delle fasi interessate e la formazione di precipitati a bassa solubilità costituiti da fosfato e Fe/Al/Si/Ca (Koumanova et al., 1997).

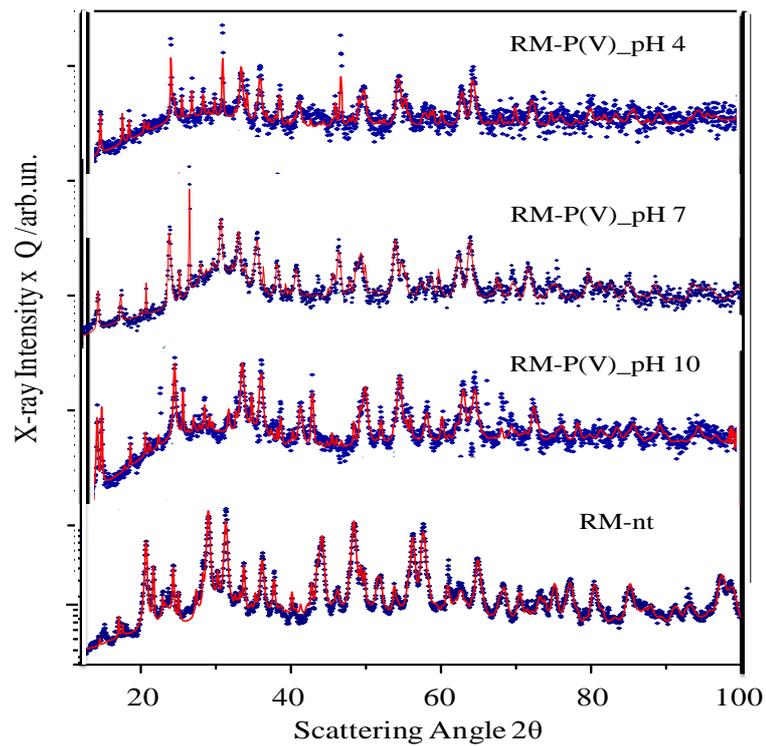


Figura 7.3.5 Diffrattogrammi a raggi-X dei campioni di fango rosso non trattati (RM-nt) e scambiati con fosfato [RM-P(V)] ai differenti valori di pH.

Fasi chimiche (wt%)	RM_pH10		RM_pH7		RM_pH4	
	RM-nt	RM-P(V)	RM-nt	RM-P(V)	RM-nt	RM-P(V)
Cancrinite [Na ₆ Ca _{1,5} Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) _{1,6}]	4,0	n.d.	4,0	n.d.	n.d.	n.d.
Sodalite [Na ₈ (Cl, OH) ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄]	24,0	23,0	24,0	n.d.	22,0	n.d.
Hematite [Fe ₂ O ₃]	42,0	50,0	42,0	50,0	49,0	38,0
Boehmite [AlO(OH)]	12,0	11,0	12,0	16,0	8,0	15,0
Gibbsite [Al(OH) ₃]	4,0	3,0	4,0	n.d.	4,0	n.d.
Anatase [TiO ₂]	4,0	5,0	4,0	4,0	5,5	3,0
Andradite [Ca-Fe-Al-Si oxide]	5,0	4,0	5,0	3,0	5,5	3,0
Quartz [SiO ₂]	5,0	2,0	5,0	9,0	6,0	7,0
(α, β)Berlinite [AlPO ₄]	n.d.	n.d.	n.d.	17,0	n.d.	34,0

Tabella 7.3.2 Principali fasi chimiche costituenti i fanghi rossi non trattati (RM-nt) ed scambiati con fosfato [RM-P(V)] ai differenti valori di pH.

In particolare nei RM-P(V) a pH 4 e 7 è stato individuato il contributo rispettivamente del 30% e 17 wt.% di una nuova fase chimica, la berlinite [(α, β) AlPO₄] (Tabella 7.3.2; Figura 7.3.6; 7.3.7). La berlinite β presenta una struttura esagonale infatti l'unità di cella contiene tre unità molecolari di AlPO₄ (Muraoka and Kihara, 1997). La berlinite α, con forma levo -(dextro-) ha una simmetria P 3₁21 trigonale/romboedrica (Ng and Calvo, 1976) ed è definita dalle costanti del reticolo (c, a) e da otto parametri interni (u₁, u₂, x₁, y₁, z₁, x₂, y₂, z₂). Il parametri u₁ e u₂ definiscono rispettivamente le posizioni degli ioni Al e P nell'unità di cella, mentre i parametri x, y, z definiscono le posizioni degli ioni O (Christie et al., 1996). Il fosfato di alluminio, che presenta un prodotto di solubilità di 9,84x 10⁻²¹, nella struttura alfa può presentarsi anche con una simmetria cristallina tetragonale (Strada, 1934).

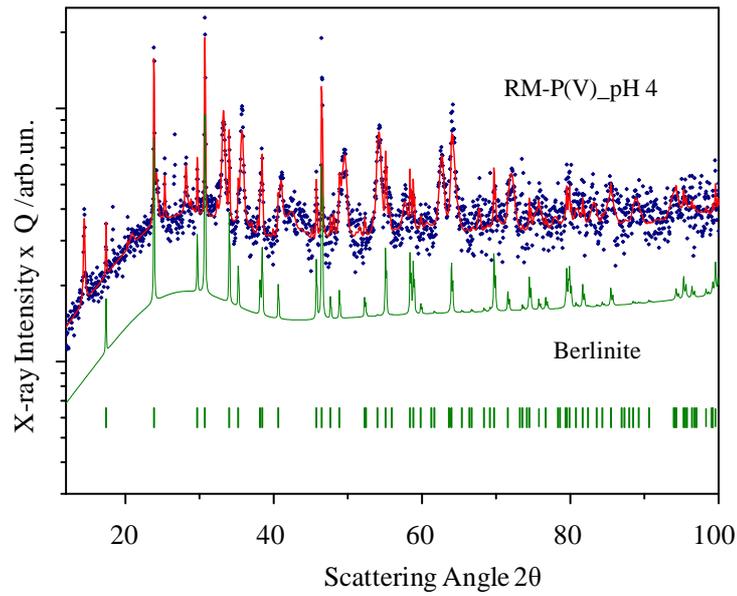


Figura 7.3.6 Diffrattogrammi a raggi-X dei campioni di fango rosso scambiati con fosfato a pH 4 [RM-P(V)_pH4] evidenziando il contributo della nuova fase Berlinite.

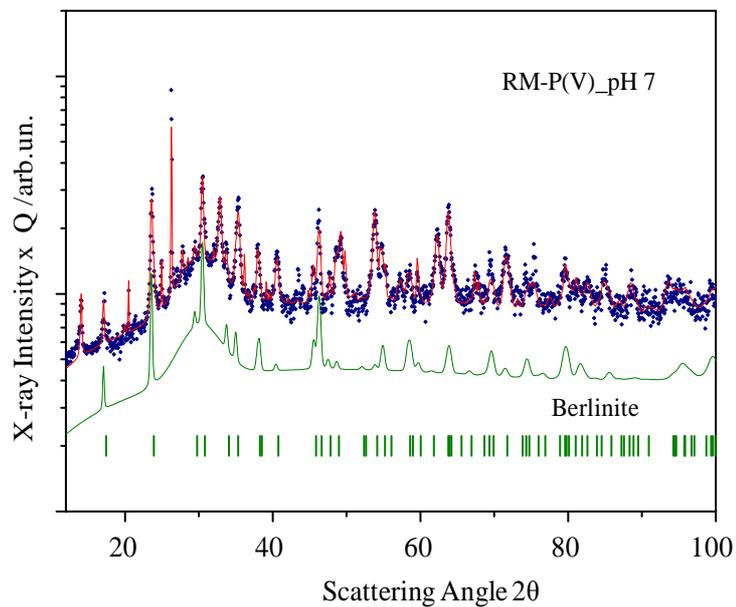


Figura 7.3.7 Diffrattogrammi a raggi-X dei campioni di fango rosso scambiati con fosfato a pH 7 [RM-P(V)_pH4] evidenziando il contributo della nuova fase Berlinite.

Al contrario, soprattutto a pH 4, non è stata osservata alcuna fase precipitata di fosfati di Fe/Ca, precipitati da noi previsti dal momento che questi due metalli provengono dalla parziale dissoluzione dell'ematite e andradite. La dissoluzione accertata di queste due fasi potrebbe aver causato la formazione di complessi Fe/Ca fosfato presenti verosimilmente, o in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità dello strumento, o come precipitati amorfi sulla superficie dei fanghi rossi e quindi non quantificabili attraverso diffrazione XRD (Scaccia et al., 2002).

Il confronto, fra RM non scambiati e scambiati con fosfato, ai diversi valori di pH, dei parametri strutturali di alcune fasi non ha evidenziato alcuna significativa variazione essendo questi valori indistinguibili tra i vari campioni entro l'incertezza del dato sperimentale (Tabella 7.3.3).

<i>Campione</i>	Cancrinite (SG P6 ₃)		Sodalite (SG P-43n)	Hematite (SG R-3c)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	a (Å)	c (Å)
RM-nt_pH 4	13,00	5,17	8,98	5,027	13,76
RM-nt_pH 7	12,72	5,18	8,99	5,028	13,75
RM-nt_pH 10	12,78	5,27	8,97	5,020	13,73
RM-P(V)_pH 4	-	-	-	5,019	13,73
RM-P(V)_pH 7	-	-	-	5,022	13,73
RM-P(V)_pH 10	-	-	9,01	5,021	13,74

Tabella 7.3.3 Parametri strutturali dei principali costituenti dei fanghi rossi non trattato (RM-nt) e scambiati con fosfato [RM-P(V)] ai differenti valori di pH (errore associato con i parametri dell'unità di cella $\pm 0,001$).

7.3.4 Analisi termica TG/DTG di campioni di fango rosso non trattati e scambiati con fosfato a pH 4, 7 e 10

I termogrammi DTG relativi ai campioni di RM scambiati con fosfato sono mostrati in figura 7.3.8, insieme con i rispettivi campioni di RM non scambiati.

Le maggiori differenze sono visibili nei RM-P(V) a pH 4 e 7, i cui termogrammi differiscono sensibilmente dai corrispettivi campioni non scambiati.

Nei termogrammi a pH 10 le differenze tra i campioni di fango rosso saturati e non con l'anione fosfato sono meno marcate. Probabilmente le interazioni tra i RM a pH 10 ed il fosfato, il cui adsorbimento è inferiore rispetto a quello registrato a pH 4 e 7, sono esclusivamente di tipo chimico, e non sono state evidenziate attraverso l'analisi termica. Di conseguenza i termogrammi ottenuti e le perdite di peso registrate, simili a quelle già descritte nella sezione relativa all'arseniato, non verranno discussi.

Nei termogrammi RM-P(V) a pH 4 e 7 la prima perdita in peso registrata nel range di temperature compreso tra 25–200 °C (Tabella 7.3.4), attribuibile all'assorbimento di acqua superficiale, è shiftata verso più alte temperature, evidenziando un picco a circa 103°C. L'aumento della stabilità termica di questa prima perdita di peso nei fanghi saturati con fosfato, rispetto a quelli non scambiati, potrebbe essere dovuto alla formazione di un più intenso network di legami idrogeno tra i gruppi –OH superficiali delle diverse fasi dei fanghi rossi e gli anioni fosfato idratati, in accordo con quanto osservato per l'arseniato e con i risultati riportati da Palmer et al. (2009). Le perdite in peso in questo range di temperatura sono più elevate nei RM a pH 4, scambiati e non con fosfato, e seguono l'ordine seguente: RM pH 4 > RM pH 7 > RM pH 10; quest'ultimo trend potrebbe essere tuttavia attribuito all'acidificazione del sorbente.

Nel termogramma RM-P(V) a pH 7 è scomparsa la perdita di peso nel range di temperatura tra 200-400 °C presente nel corrispettivo termogramma RM-nt (picco a 250 °C), relativa alla perdita di molecole di acqua localizzate nei canali e cages della struttura della cancrinite e sodalite. L'assenza di questa perdita di peso potrebbe essere attribuita ad una dissoluzione delle fasi cancrinite e sodalite in conseguenza dell'interazione con gli anioni fosfato, come evidenziato anche dalle analisi FT-IR e

XRD. La scomparsa della perdita di peso nel range di temperatura compresa tra 200–400 °C è osservabile anche nei RM–P(V) a pH 4, tuttavia la dissoluzione dei due tectosilicati in questo campione può essere ascritta ad un sinergico effetto: acidificazione dei RM ed interazione con fosfato, poiché anche nei RM-nt a pH 4 è visibile una forte riduzione della perdita in peso nel range di temperatura compreso tra 200–400 °C (Figura 7.3.8).

Inoltre nei RM–P(V) a pH 7 scompare, rispetto al corrispettivo campione non drogato, la perdita di peso nel range 400–600 °C, ascritta ad un sinergico rilascio di gruppi CO_3^{2-} (Linares et al., 2005), alla decomposizione della gibbsite (Pontikes et al., 2007), e alla deidratazione della boehmite (Sglavo et al., 2000). La scomparsa di questa perdita in peso, osservabile anche nei RM–P(V) a pH 4, potrebbe essere attribuita ad una dissoluzione sia dei carbonati associati alla fase cancrinitica, che della gibbsite, in accordo con i risultati ottenuti dall'analisi XRD e FT–IR dei RM–P(V) a pH 4 e 7. La scomparsa di questa perdita di peso nei RM–P(V) a pH 4 e 7 è ascrivibile esclusivamente all'interazione di queste fasi con gli anioni fosfato.

Le curve DTG dei RM–P(V) a pH 4 e 7 mostrano due distinte perdite in peso nel range di temperature tra 180 e 300 °C, con picchi rispettivamente a 205 °C e 275 °C nei RM–P(V) a pH 4 e 230 °C e 275 °C nei RM–P(V) a pH 7. Questi picchi potrebbero essere ascritti all'eliminazione dell'acqua di cristallizzazione (adsorbita e/o coordinata) di precipitati del fosfato con metalli, quali fosfati di ferro (Scaccia et al., 2003; Scaccia et al., 2004), di alluminio (Tanaka and Chikazawa, 2000; Chen et al., 2003), e di calcio (Eeckhout et al., 1998), derivanti dall'interazione del fosfato con le fasi del fango rosso maggiormente reattive nei confronti di questo anione. Le perdite in peso nel range di temperatura tra 180 e 300 °C sono rispettivamente il 5,68 % e 6,21 % nei termogrammi di RM–P(V) a pH 4 e 7.

A più alte temperature, range compreso tra 400 e 800 °C, nei termogrammi RM–P(V) a pH 4 e 7, si osserva una piccola perdita in peso pari rispettivamente al 2,9 % e 1,7 %. Questa perdita di peso potrebbe essere ascritta sia ad una transizione vetrosa di precipitati di fosfati metallici, come evidenziato da Guo e Chen (1996) in fosfati di alluminio, che a trasformazioni strutturali dei frameworks di precipitati fosfati metallici, in accordo con i risultati riportati da Scaccia et al. (2002), che hanno

studiato la stabilità termica di fosfati di ferro ottenuti da precipitazione spontanea da soluzioni acquose.

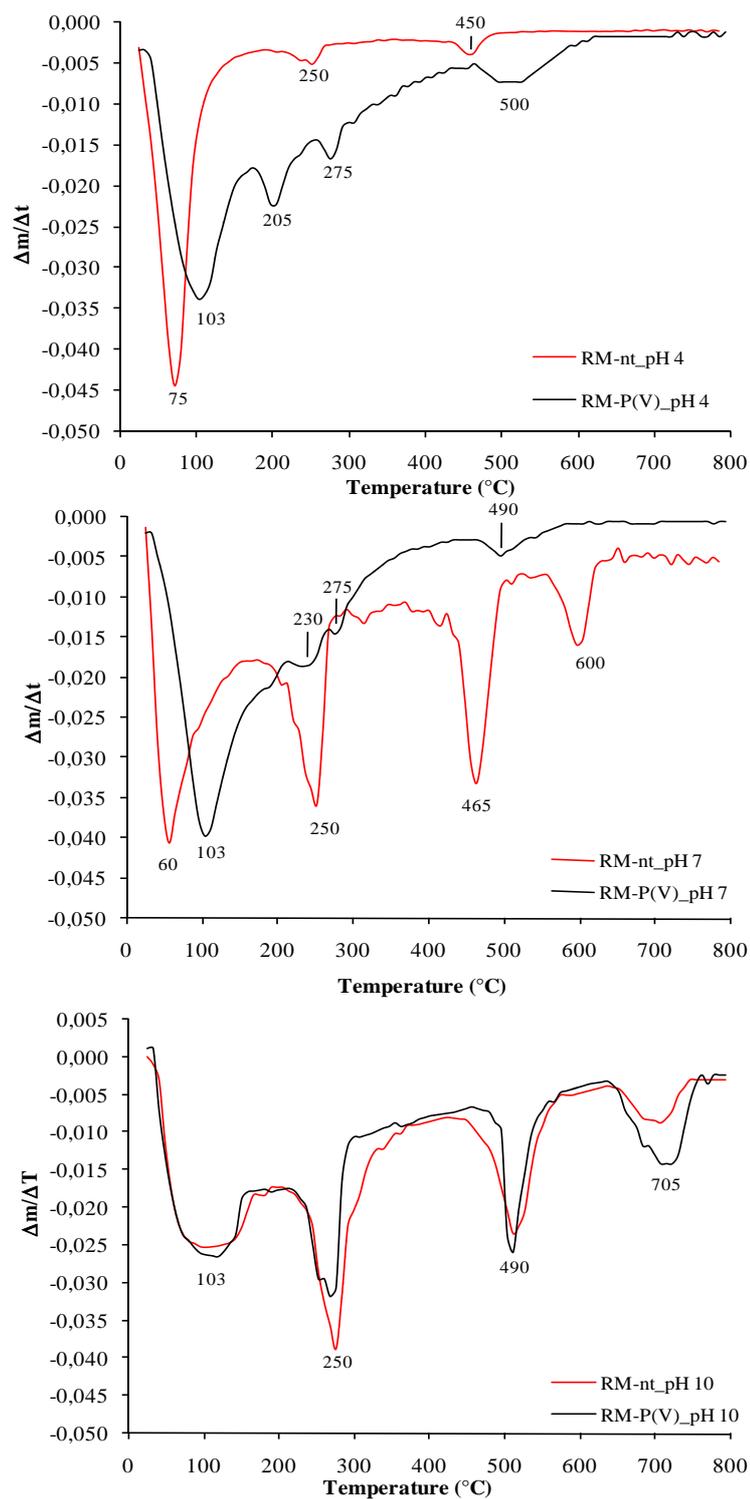


Figura 7.3.8 Termogrammi DTG di campioni di fango rosso non trattati (RM-nt) e scambiati con fosfato [RM-P(V)] ai diversi valori di pH.

<i>Perdite di peso</i> (% del peso totale del campione)	25-200 °C	200-400 °C	400-600 °C	600-800 °C
RM-nt_pH 4	-17,47	-2,90	-1,95	-1,51
RM-nt_pH 7	-4,98	-4,19	-3,33	-2,06
RM-nt_pH 10	-3,95	-4,16	-2,95	-2,05
RM-P(V)_pH 10	-3,61	-3,34	-2,35	-1,95

<i>Perdite di peso</i> (% del peso totale del campione)	25-180 °C	180-260 °C	260-400 °C	400-800 °C
RM-P(V)_pH 4	-5,98	-2,70	-2,98	-2,88
RM-P(V)_pH 7	-8,06	-3,49	-2,72	-1,73

Tabella 7.3.4 Perdite di peso (percentuale del peso totale del campione) registrate dall'analisi TG dei campioni di fango rosso non trattati (RM-nt), e scambiati con fosfato [RM-P(V)] ai tre valori di pH studiati.

7.4 Microscopia a scansione elettronica (SEM-EDAX) di campioni di fango rosso non trattati e scambiati con arseniato e fosfato

L'indagine SEM dei campioni di RM non trattati e saturati con As(V) e P(V) a pH 4 e 10 (Figure 7.4.1; 7.4.2; 7.4.3; 7.4.4), mette in evidenza l'esistenza di una morfologia granulare isotropica con aggregati di dimensioni tra i 1 e 20 μm . Va notato che queste dimensioni medie non vanno confuse con le dimensioni medie dei cristalliti ricavate dall'analisi dell'allargamento dei profili di diffrazione, dove è consuetudine ricavare una dimensione media dei domini coerenti di diffrazione che vale nel caso dell'ematite ca. 30 nm.

L'analisi elementare EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-rays) (Figure 7.4.1; 7.4.2; 7.4.3) è in accordo con i dati della valutazione quantitativa delle fasi ricavata tramite l'approccio di Rietveld, relativo all'analisi XRD. Anche in questo caso va sottolineato che il confronto dei risultati con tecniche differenti deve necessariamente passare attraverso la consapevolezza della diversa natura dell'informazione accessibile con le tecniche di analisi degli elementi rispetto alle fasi. Infatti, mediante tecniche di dispersione di energia (assimilabili ad una sorta di fluorescenza) si assume che ciascun elemento sia presente in un'unica fase e nel suo massimo stato di ossidazione. Questa ipotesi può essere valida nel caso di ioni Fe^{3+} per cui il 20% at. riscontrato in EDAX porta a stimare un 35% mol. di Fe_2O_3 , in buon accordo con il risultato dell'analisi delle fasi da diffrazione, che rivela l'esistenza del 45-50% in peso di ematite. Tuttavia, nel caso di ioni Al^{3+} , abbiamo visto come in realtà l'assunzione di una completa ossidazione che porta all'estrapolazione di ossidi Al_2O_3 è del tutto arbitraria e smentita dalle osservazioni di diffrazione, dove viene evidenziata l'esistenza di Gibbsite (AlOOH) e Boehmite [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. Un simile discorso può essere articolato per quanto concerne la presenza degli altri ioni, quali K ed Na o P. Infatti, dalla diffrazione risulta eventualmente l'esistenza di sodalite o cancrinite, fasi ben diverse da potassa, soda o pentossido di fosforo. Ecco il motivo per cui la pie-chart riporta la frazione degli elementi, diversamente dall'analisi delle fasi con diffrazione.

La localizzazione delle specie chimiche può essere un parametro importante per capire la reattività delle particelle, attraverso il commento della mappatura ricavata a

parte. Questa metodologia prevede la fotografia della microstruttura sulla base di una finestra di energia selezionata in corrispondenza di singoli elementi. Risulta dunque possibile localizzare addensamenti di elementi in alcune zone del campione piuttosto che in altre. La simultanea presenza di più elementi nella stessa area esaminata è un suggerimento per l'esistenza di fasi a più elementi.

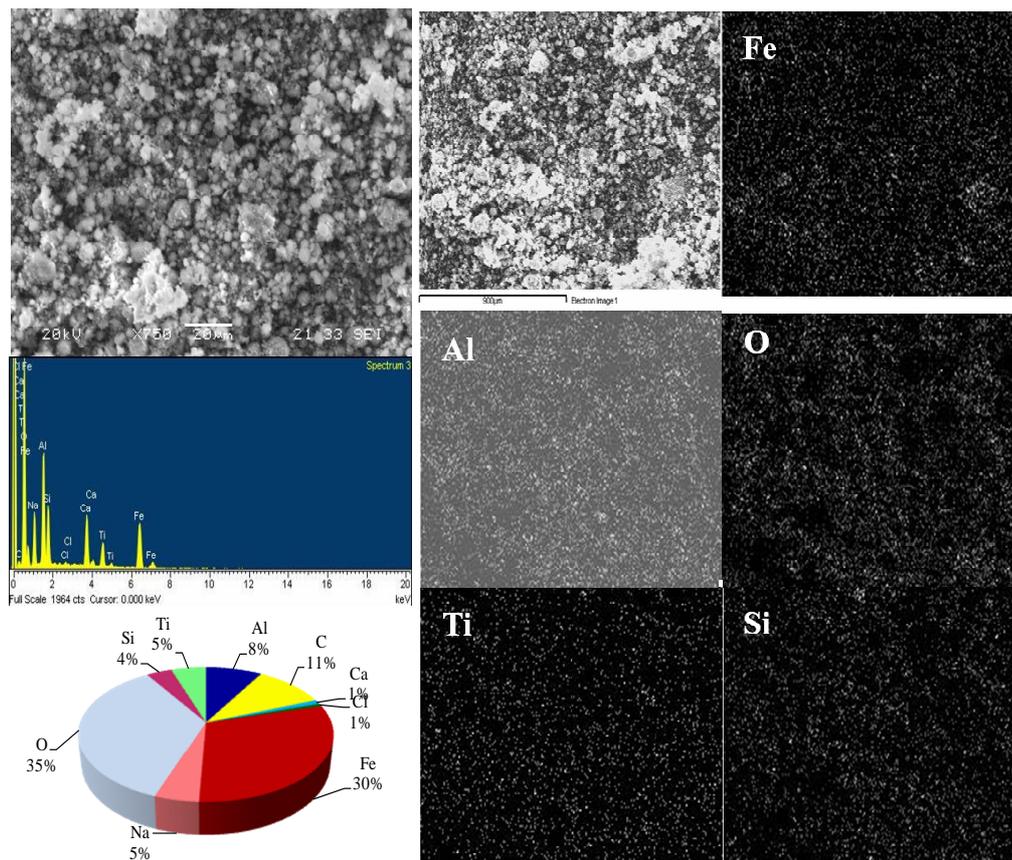


Figura 7.4.1 Microscopia a scansione elettronica e analisi elementare (SEM-EDAX) dei campioni di fango rosso non trattati (RM-nt), diagramma degli elementi rilevabili e mappatura dei principali elementi costituenti il fango rosso.

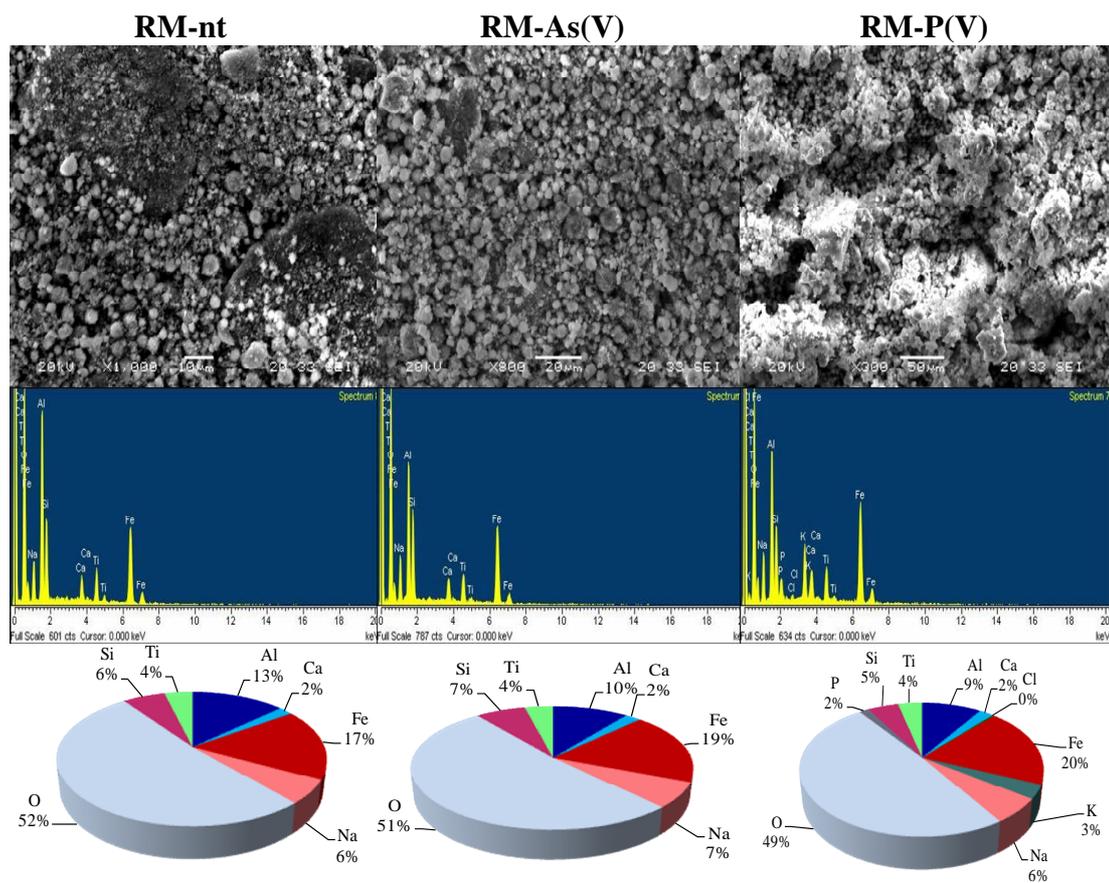


Figura 7.4.2 Microscopia a scansione elettronica, analisi elementare (SEM-EDAX) e diagramma degli elementi rilevabili dei campioni di fango rosso non trattati (RM-nt), scambiati con arseniato [RM-As(V)] e con fosfato [RM-P(V)], a pH 10.

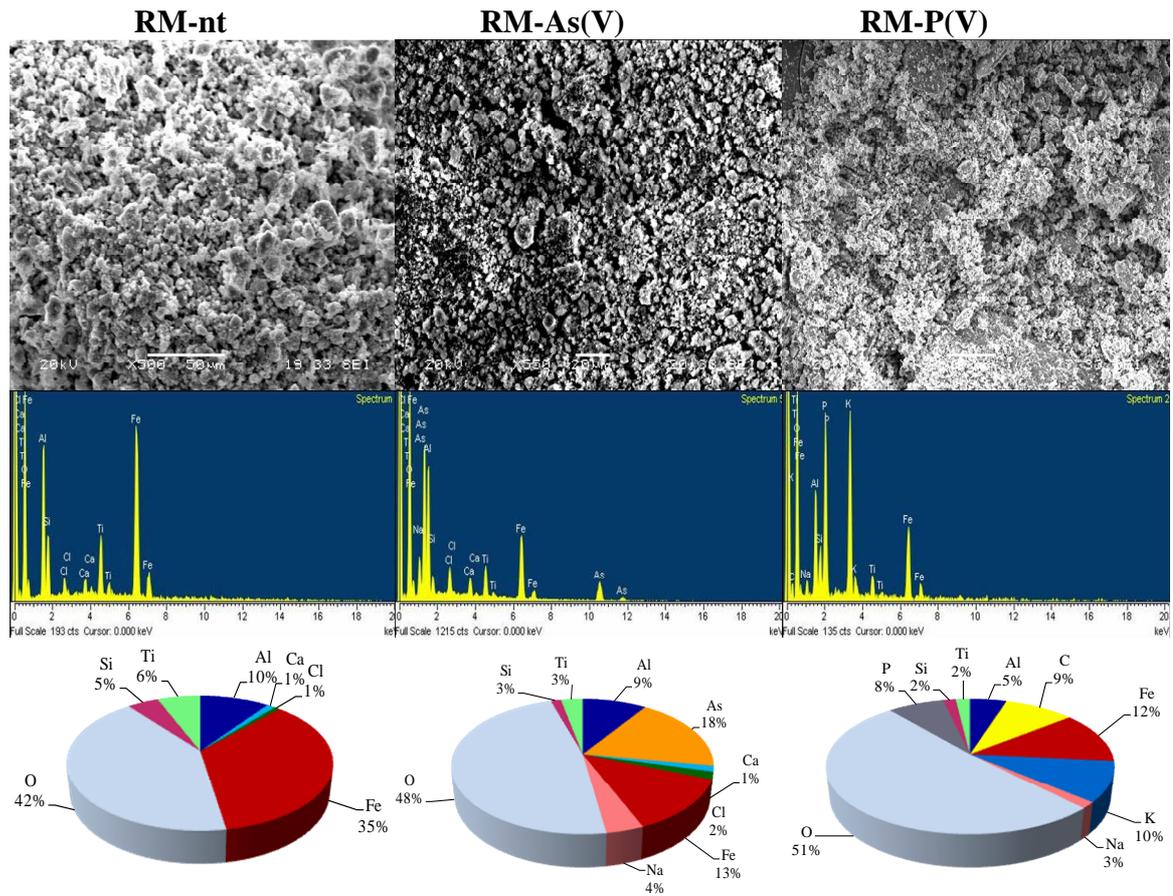


Figura 7.4.3 Microscopia a scansione elettronica, analisi elementare (SEM-EDAX) e diagramma degli elementi rilevabili dei campioni di fango rosso non trattati (RM-nt), scambiati con arseniato [RM-As(V)] e con fosfato [RM-P(V)], a pH 4.

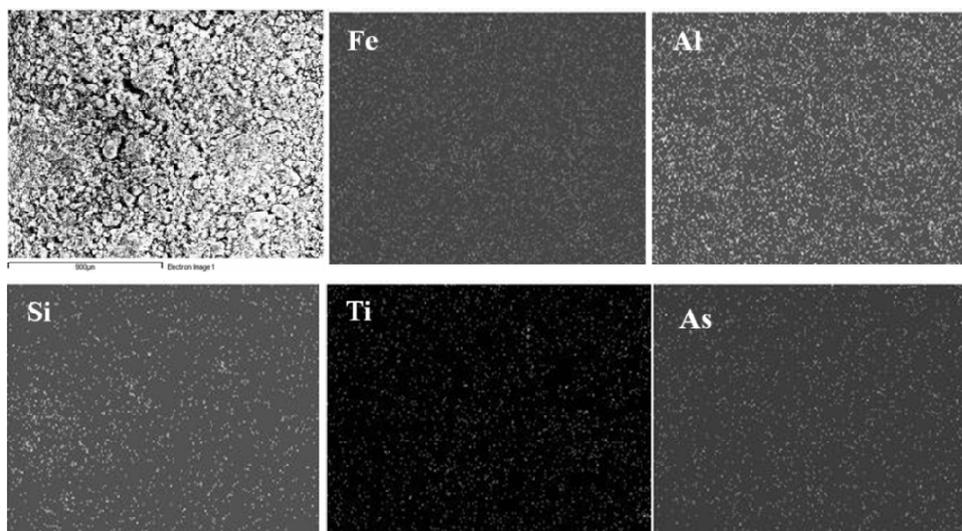


Figura 7.4.4 Mappatura di una foto digitale in microscopia a scansione elettronica (SEM) dei campioni di fango rosso scambiati con arseniato [RM-As(V)] a pH 4.

8.0 CONCLUSIONI

I fanghi rossi utilizzati in questo studio hanno evidenziato che la loro una capacità assorbente, nei confronti dei due anioni studiati, arseniato e fosfato, è fortemente condizionata dal pH dell'ambiente in cui avviene l'interazione: il pH infatti che è responsabile della ionizzazione delle specie arseniato e fosfato, oltre che della carica elettrica presente sulle superfici adsorbenti. In particolare in condizioni di pH acido è possibile ipotizzare un'iniziale attrazione elettrostatica dei due anioni sulle superfici adsorbenti dei fanghi rossi positivamente caricate, seguita da una probabile formazione di forti legami a sfera interna; in condizioni di pH alcalino, al contrario, la carica superficiale prevalentemente negativa dei fanghi rossi consente, probabilmente, la sola formazione di complessi a sfera interna.

Dalle isoterme di adsorbimento è emerso tuttavia un differente comportamento dei fanghi rossi nei confronti dei due anioni. In particolare nei RM a pH 4 l'adsorbimento del fosfato è circa 2,6 volte superiore rispetto all'arseniato. Pertanto è possibile ipotizzare diversi meccanismi di interazione tra arseniato e fosfato con i fanghi rossi quali adsorbimento chimico, precipitazione e diffusione nei pori e cavità strutturali delle fasi dei RM. Tali meccanismi sono infatti caratterizzati da una differente energia di interazione e pertanto contribuiscono in misura diversa all'adsorbimento. In particolare, agli stessi valori di pH la differente capacità dei fanghi rossi ad adsorbire arseniato rispetto al fosfato può essere attribuita alla diversa reattività dell'adsorbato con le superfici delle fasi mineralogiche costituenti il fango rosso. Tuttavia, considerando la precipitazione come un importante aspetto dell'assorbimento, è possibile giustificare le diverse quantità adsorbite dei due anioni ipotizzando una maggiore precipitazione del fosfato, rispetto all'arseniato, soprattutto a pH acidi, con i metalli Fe e Al presenti nei fanghi rossi. Questa ipotesi è stata supportata dai risultati delle estrazioni sequenziali, i quali hanno evidenziato basse concentrazioni di fosfato fisicamente e chimicamente adsorbite a pH acidi, il che implica la formazione di composti chimici in cui il fosfato è inserito come componente strutturale di precipitati a bassa solubilità (es. ferro fosfato o alluminio fosfato). Al contrario nei fanghi rossi saturati con arseniato la maggior parte dell'anione si trova complessata agli ossidi e ossidrossidi di Fe e Al, tali risultati

sono stati supportato dall'analisi FT-IR. Nei fanghi rossi scambiati con fosfato a pH 4 e 7 è invece presente un'ampia e intensa banda rispettivamente a circa 1114 cm^{-1} e 1105 cm^{-1} , originatasi dalla probabile sovrapposizione di bande più piccole, sottili e meno intense, la quale potrebbe indicare la formazione di precipitati con metalli, soprattutto Fe e Al. La diffrattometria XRD ha messo in evidenza una variazione nelle fasi mineralogiche dei fanghi rossi dovuta sia all'acidificazione dell'ambiente di reazione che all'interazione degli anioni arseniato e fosfato con le fasi del sorbente. In particolare si osserva una differente influenza dei due anioni nei confronti dei fanghi rossi. Nei campioni scambiati con arseniato è visibile sia una variazione dei parametri di cella della cancrinite a pH 7 e 10, che una dissoluzione della fase gibbsite, esplicitata esclusivamente dall'anione arseniato. Nei campioni di fango rosso scambiati con il fosfato, oltre alla scomparsa della gibbsite, è visibile (a causa della sola interazione con il fosfato) una completa solubilizzazione della fase sodalite e una parziale dissoluzione della fase ematite e andradite. Inoltre, sono visibili variazioni nella composizione delle fasi dei soli campioni scambiati con fosfato a pH 4 e 7, dove è stato individuato il contributo di una nuova fase chimica, la berlinite $[\text{AlPO}_4]$.

Infine l'analisi termica ha confermato alcuni risultati evidenziati dalle precedenti indagini. In particolare nei fanghi rossi saturati con arsenicato è stata confermata la dissoluzione della gibbsite in seguito all'interazione con l'anione. L'analisi termica dei fanghi rossi saturati con fosfato ha evidenziato, attraverso le perdite relative all'eliminazione dell'acqua di cristallizzazione e alle trasformazioni strutturali, la presenza di precipitati di fosfato con ferro e alluminio.

Gli studi condotti sull'interazione dei fanghi rossi nei confronti dell'arseniato e del fosfato suggeriscono interessanti e importanti implicazioni nella previsione di un impiego di tale sorbente nella bonifica di suoli contaminati da arsenico. In particolare evidenziano una maggiore reattività dell'anione fosfato nei confronti dei fanghi rossi, che ha determinato la formazione di precipitati stabili, probabilmente fosfati di Fe/Al, originatisi dalla dissoluzione delle fasi dei fanghi rossi maggiormente reattive nei confronti di questo anione. Dai risultati ottenuti risulta pertanto necessario lo studio dell'interazione tra i fanghi rossi ed i due anioni presenti contemporaneamente, al fine di meglio comprendere l'affinità del sorbente in

presenza dei due anioni. Infine, per meglio valutare l'efficacia dei fanghi rossi come agenti sorbenti nei confronti dell'arseniato, sarà necessario valutare la reale mobilità e biodisponibilità di questo contaminante in suoli contaminati da arsenico e trattati con i fanghi rossi da noi sperimentati.

9.0 BIBLIOGRAFIA

- Adriano, D.C., 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. New York: Springer-Verlag.
- Akhurst, D.J., Jones, G.B., Clark, M. and McConchie, D., 2006. Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues (Bauxsol (TM)). *Environmental Chemistry* 3, pp.65–74.
- Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen, F. and Bildik, M., 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management* 20, pp.761-67.
- Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen, F. and Bildik, M., 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management* 22, pp.357-63.
- Anderson, M.A., Tejedor-Tejedor, M.I. and Stanfort, R.R., 1985. *Environmental Science and Technology* 19, pp.632.
- Apak, R., Guclu, K. and Turgut, M.H., 1998. Modelling of copper (II), cadmium (II), and lead (II) adsorption on red mud. *Journal of Colloid and Interface Science* 203, pp.122–130.
- Arail, Y. and Sparks, D.L., 2001. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 241, pp.317-26.
- Atasoy, A., 2007. The comparison of bayer process waste on the base of chemical and physical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90, pp.153–158.
- Axe, K., Vejgård, M. and Persson, P., 2006. An ATR-FTIR spectroscopic study of the competitive adsorption between oxalate and malonate at the water-goethite interface. *Journal of Colloids and Inteface Science* 294, pp.31-37.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous material* 97, pp.219-43.
- Barnes, M.C., Addai-Mensah, J. and Gerson, A.R., 1999. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and kinetics of the sodalite

- to cancrinite phase transformation. *Microporous and Mesoporous Materials* 31, pp.303-19.
- Bertocchi, A.F., Ghiani, M., Peretti, R. and Zucca, A., 2006. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *Journal of hazardous material* 134, pp.112–119.
- Bhakat, P.B., Gupta, A.K., Ayoob, S. and Kundu, S., 2006. Investigations of arsenic(V) removal by modified calcined bauxite. *Colloids Surfaces A* 281, pp.237-45.
- Bissen, M. and Frimmel, F.H., 2003. Arsenic - a review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochimica Hydrobiologica* 31, pp.9-18.
- Boumaza, A.; Favaro, L.; Lédion, J.; Sattonnay, G.; Brubach, J. B.; Berthet, P.; Huntz, A. M.; Roy, P.; Tétot, R., 2009. Transition alumina phases induced by heat treatment of bohemite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry* 182, pp.1171-76.
- Brandy, N.C. and Weil, R.R., 2002. Soil colloids: their nature and practical significance. In *Nature and properties of soils, 13th edition*. New Jersey: Prentice Hall. pp.147-87.
- Budroni, G.; Cocco, G.; Jiang, J. Z.; Carturan, G.; Enzo, S., 2000. X-ray powder diffraction and Moessbauer study of red mud residue from alumina production. *Materials Science Forum* 343, pp.II/-.
- Cannas, C.; Musinu, A.; Piccalunga, G.; Deidda, C.; Serra, M.; Bazzoni, M.; Enzo, S., 2005. Advances in the structure and microstructure determination of yttrium silicates using the Rietveld method. *Journal of Solid State Chemistry* 178, pp.1526-32.
- Castaldi, P.; Melis, P.; Silvetti, M.; Deiana, P.; Garau, G., 2009. Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd and Zn mobility and soil biological status in a polluted amended soil. *Geoderma* 151, pp.241-48.
- Castaldi, P.; Santona, L.; Cozza, C.; Giuliano, V.; Abbruzzese, C.; Nastro, V.; Melis, P., 2005. Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchange with heavy metals cations. *Journal of Molecular Structure* 734, pp.99-105.

- Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S. and Melis, P., 2008. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolites exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. *Journal of Hazardous Material* 156, pp.428-32.
- Castaldi, P.; Silvetti, M.; Santona, L.; Enzo, S.; Melis, P., 2008. XRD, FT-IR and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. *Clays and Clay Minerals* 56, pp.461-69.
- Cengelöglu, Y.; Kir, E.; Ersoz, M.; Buyukerkek, T.; Gezgin, S., 2003. Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis. *Colloids Surface A* 223, pp.95-101.
- Chen, D., He, L. and Shang, S., 2003. Study on aluminum phosphate binder and related Al_2O_3 -SiC ceramic. *Materials Science and Engineering A348*, pp.29-35.
- Christie, D.M., Troullier, N. and Chelikowsky, R.J., 1996. Electronic and structural properties of alfa-berlinite ($AlPO_4$). *Solid state communications* 98, pp.923-26.
- CODELCO, C.N.d.C.d.C., 2004.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology* 97, pp.1061–1085.
- Édith, P., Blais, J.-F. and Mercier, G., 2008. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment. *Hydrometallurgy* 92, pp.16-25.
- Eeckhout, S.G.; Vochten, R.; Blaton, N. M.; De Grave, E.; Janssens, J.; Desseyn, H., 1998. Thermal stability and dehydration of anapaite. *Thermochimica Acta*, pp.223-30.
- Elzinga, E.J. and Sparks, D.L., 2007. Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *Journal of Colloids and Interface Science* 308, pp.53-70.
- EPA, E.E.A., 2006. *Management of contaminated sites in Europe*. Copenhagen : Copyright EEA.
- Ferguson, J.F. and Gavis, J., 1972. A review of the Arsenic cycle in natural waters. *Water Research* 6, pp.1259-74.

- Frost, R.R. and Griffin, R.A., 1977. Effect of the pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 41, pp.53-57.
- Garau, G.; Castaldi, P.; Santona, L.; Deiana, P.; Melis, P., 2007. Influence of red mud, zeolites and lime on heavy metals immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 142, pp.47-57.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C. and McConchie, D., 2004. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environmental Science and Technology* 38, pp.2428-34.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C. and McConchie, D., 2004. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). *Journal of Colloid and Interface Science* 271, pp.313-20.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D. and Schuiling, O., 2003. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science* 264, pp.327-34.
- Gök, A., Omastová, M. and Prokeš, J., 2007. Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: electrical properties and thermal stability. *European Polymer Journal* 43, pp.2471-80.
- Goldberg, S. and Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, pp.204-16.
- Guo, G. and Chen, Y., 1996. Thermal analysis and infrared measurements of a lead-barium-aluminium phosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 201, pp.262-66.
- Gupta, S.K. and Chen, K.Y., 1978. Arsenic Removal Adsorption. *Water Pollution Control Federation Research Journal* 50, pp.493-506.
- Gupta, V.K., Gupta, M. and Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using redmud—an aluminium industry waste. *Water Research* 35, p.1125–1134.

- Gupta, V.K. and Sharma, S., 2002. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environmental Science and Technology* 36, pp.3612-17.
- Hackbarth, K.; Wang, S.; Zhu, Z.; Li, L.; Yao, X.; Rudolph, V.; Haghseresht, F., 1999. Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$, grown under low-temperature hydrothermal conditions. *Microporous and Mesoporous Material* 30, pp.347-58.
- Holm, T.R., Anderson, M.A., Iverson, D.G. and Stantforth, R.S., 1979. Heterogeneous Interactions of Arsenic in aquatic systems. In *Chemical Modeling in aqueous systems*. E. A. Jenne. pp.711.
- Huang, W.; Wang, S.; Zhu, Z.; Li, L.; Yao, X.; Rudolph, V.; Haghseresht, F., 2008. Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials* 158, pp.35-42.
- Hug, S.J. and Bahnemann, D., 2006. Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR. *Journal of Electron Spectroscopy* 150, pp.208-19.
- ISPRA, I.S.p.I.P.e.I.R.A., 2006. *Annuario dei dati ambientali*.
- Jia, Y., Xu, L., Wang, X. and Demopoulos, G.P., 2007. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, pp.1643-54.
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. and Syers, J.K., 1976. *Soil Science Society of America Journal* 40, pp.796.
- Koumanova, B., Drame, M. and Popangelova, M., 1997. Phosphate removal from aqueous solution using red mud wasted in bauxite Bayer's process. *Resources, Conservation and Recycling* 19, pp.11-20.
- Kumar, S., Kumar, R. and Bandopadhyay, A., 2006. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, Conservation and Recycling* 48, pp.301-14.
- Li, Z., Beachner, R., McManama, Z. and Hanie, H., 2007. Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 105, pp.291-97.

- Li, Y.; Liu, C.; Luan, Z.; Peng, X.; Zhu, C.; Chen, Z., 2006. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 137, pp.374-83.
- Linares, C.F.; Sánchez, S.; de Navarro, C. U.; Rodríguez, K.; Goldwasser, M. R., 2005. Study of cancrinite-type zeolites as possible antacid agents. *Microporous and Mesoporous Materials* 77, pp.215-21.
- Liu, Y., Lin, C. and Wu, Y., 2007. Characterization of red mud derived from a combined Bayer. Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous Material* 146, pp.255-61.
- Lombi, E.; Hamon, R. E.; Wieshammer, G.; McLaughlin, M. J.; McGrath, S. P., 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 33, pp.902–910.
- Lòpez, E.; Soto, B.; Arias, M.; Nunez, A.; Rubinos; Barral, M. T., 1998. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*. 32 , pp.1314-22.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J. and Avena, M., 2006. Kinetic of phosphate adsorption on goethite: comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *Journal of Colloid and Interface science* 300, pp.511-18.
- Lutterotti, L. and Gialanella, S., 1998. X-Ray diffraction characterization of heavily deformed metallic specimens. *Acta Materialia* 46, pp.101-10.
- Luxton, T.P., Eick, M.J. and Rimstidt, J.D., 2008. The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite. *Chemical Geology* 252, pp.125-35.
- Marin, A.R., Masscheleyn, P.H. and Patrik, W.H.J., 1993. Soil redox-pH stability of arsenic species and influence on arsenic uptake by rice. *Plant and soil* 152, pp.245-53.
- Martin, R., Smart, R. and Tazaki, K., 1988. Direct observation of phosphate precipitation in the goethite phosphate system. *Soil Science Society of America Journal* 52, pp.1492.

- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrik, W.H.J., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental science technology* 25, pp.1414-18.
- McConchie, D., Saenger, P. and Fawkes, R., 1996. An environmental assessment of the use of seawater to neutralise bauxite refinery wastes. In *Proceedings 2nd International Symposium on Extraction and Processing for the treatment and Minimisation of Waste, Minerals, Metals and Materials Society*. Scottsdale: AZ. pp.407-416.
- Mohanty, S., Pradhan, J., Das, S.N. and Thakur, R.S., 2004. Removal of phosphorus from aqueous solution using alumized red mud. *International Journal of Environmental Studies* 61, pp.687-97.
- Mohapatra, D., Mishra, D. and Park, K.H., 2008. A laboratory scale study on arsenic(V) removal from aqueous medium using calcined bauxite ore. *Journal of Environmental Sciences* 20, pp.683–689.
- Momplisir, G.M., Blais, J.S., Quinteiro, M. and Marshall, W., 1991. Determination of arsenobetaine, arsenocholine, and tetramethylarsnium cations in seafood and human urine by high-performance liquid chromatography-thermochemical hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39, pp.1448-51.
- Mon, J., Deng, Y., Flury, M. and Harsh, J.B., 2005. Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane. *Microporous and mesoporous materials* 86, pp.277-86.
- Muraoka, Y. and Kihara, K., 1997. The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of $AlPO_4$. *Physics and chemistry of minerals* 24, pp.243-53.
- Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Waychunas, G.A. and Logan, T.J., 1998. Experimental and theoretical vibrational evaluation of arsenate coordination in aqueous solution, solid and at mineral-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, pp.3285-300.
- Nevin, A.; Melia, J. L.; Osticioli, I.; Gautier, G.; Colombini, M. P., 2008. The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR, micro Raman spectroscopy and Gas

- Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage* 9, pp.154-61.
- Ng, H. and Calvo, C., 1976. X-ray study of the a-b transformation of berlinite (AlPO₄). *Canadian Journal of Physics* 54, pp.638-47.
- Onyango, M.S., Kuchar, D., Kubota, M. and Matsuda, H., 2007. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using synthetic zeolite. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, pp.894-900.
- Orešcanin, V.; Nad, K.; Mikelic, L.; Mikulic, N.; Lulic, S., 2006. Utilization of bauxite slag for the purification of industrial wastewaters. *Process Safety and Environmental* 84, pp.265-69.
- Orešcanin, V.; Nad, K.; Valkovic, V.; Mikulic, N.; Meštrovic, O., 2001. Red mud and waste base: raw materials for coagulant production. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* 19, pp.419-28.
- Orešcanin, V., Tibljas, D. and Valkovic, V., 2002. A study of coagulant production from red mud and its use for heavy metals removal. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* 20, pp.233-45.
- Palmer, S.J., Soisonard, A. and Frost, R.L., 2009. Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio. *Journal of Colloid and Interface Science* 329 , pp.404–409.
- Paragmuru, R.K., Rath, P.C. and Misra, V.N., 2005. Trends in red mud utilization, a review. *Mineral Processing Extr. Metall.* 26, pp.1-29.
- Parfitt, R.L., Atkinson, R.J. and Smart, R.S., 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society of America Proceedings* 39, p.837.
- Parks, G.A., 1967. *Advances in Chemistry Ser 67*, pp.121.
- Parks, G.A. and de Bruyn, P.L., 1962. *Journal of Chemical Physics* 66, pp.967.
- Periasamy, K. and Namasivayam, C., 1994. Process development from removal and recovery of cadmium from wastewater by a low cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 33, pp.317-320.

- Persson, P., Nilsson, N. and Berg, S.S., 1996. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. *Journal of Colloids and Interface science* 177, pp.263-75.
- Persson, P., Nilsson, N. and Sjöberg, S., 1996. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide - aqueous interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 177, pp.263-75.
- Phillips, M.J., 1998. Tropical mariculture and coastal environmental integrity. *Tropical mariculture*, pp.17-69.
- Pînzaru, S.C. and Onac, B.P., 2009. Raman study of natural berlinite from a geological phosphate deposit. *Vibrational Spectroscopy* 49, pp.97-100.
- Pontikes, Y., Nikolopoulos, P. and Angelopoulos, G.N., 2007. Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 27, pp.1645-49.
- Pradhan, J., Das, J., Das, S. and Thakur, R.S., 1998. Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science* 204, pp.169-72.
- Pradhan, J., Das, S.N. and Thakur, R.S., 1999. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science* 217, pp.137-41.
- Reilly, C., 1991. *Metal contamination of food. 2nd ed.* Elsevier, Essex, pp 152-175.
- Roberge, G., Blais, J.F. and Mercier, G., 1999. Phosphorus removal from wastewater treated with red mud-doped peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 77, pp.1185-1194.
- Roddick-Lanzillotta, A.J., McQuillan, A.J. and Craw, D., 2002. Infrared spectroscopic characterization of arsenate(V) ion adsorption from mine waters, Macraes, mine, New Zealand. *Applied Geochemistry* 17, pp.445-54.
- Rojsajakul, T.; Veravong, S.; Tumcharern, G.; Seangprasertkij-Magee, R.; Tuntulani, T., 1997. Synthesis and characterisation of polyaza crown ether derivatives of calix arene and their role as anion receptors. *Tetrahedron* 53, pp.4669-80.

- Rokita, M., Handke, M. and Mozgawa, W., 2000. The AlPO_4 polymorphs structure in the light of Raman and IR spectroscopy studies. *Journal of Molecular Structure* 555, pp.351-56.
- Ruan, H.D., Frost, R.L. and Kloprogge, J.T., 2001. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. *Spectrochimica Acta* 57, pp.2575-86.
- Sadiq, M., 1996. Arsenic Chemistry in Soils: an overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. *Water, Air, and Soil Pollution* 93, pp.117-36.
- Santona, L., Castaldi, P. and Melis, P., 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 136, pp.324-29.
- Scaccia, S., Carewska, M., Di Bartolomeo, A. and Prosini, P.P., 2002. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica Acta* 383, pp.145-52.
- Scaccia, S., Carewska, M., Di Bartolomeo, A. and Prosini, P.P., 2003. Thermoanalytical investigation of nanocrystalline iron(II) phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica Acta* 397, pp.135-41.
- Scaccia, S., Carewska, M. and Prosini, P.P., 2004. Thermoanalytical study of iron(II) phosphate obtained by homogeneous precipitation from different media. *Thermochimica Acta* 413, pp.81-86.
- Sglavo, V.M.; Campostrini, R.; Maurina, S.; Carturan, G.; Monagheddu, M.; Budroni, G.; Cocco, G., 2000. Bauxite "red mud" in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour. *Journal of the European Ceramic Society* 20, pp.235-44.
- Sglavo, V.M.; Maurina, S.; Conci, A.; Salviati, A.; Carturan, G.; Cocco, G., 2000. Bauxite "red mud" in ceramic industry. Part 2. Production of clay-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 20, pp.245-52.
- Shiao, S.J. and Akashi, K., 1977. Phosphate removal from aqueous-solution from activated red mud. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 49, pp.280-85.

- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, pp.517-68.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Barros, A.J. and Tullio, J.O., 1998. Origin and mobility of arsenic in groundwater from the Pampean Plain, Argentina. In *Water Rock Interaction*. New Zealand, Balkema, Rotterdam: Arehart G.B. and Hulston J. R. pp.275-78.
- Smith, D.K. and Gorter, S., 1992. Power diffraction program information 1990 program list. *Journal of Applied Crystallography* 24, pp.369-402.
- Strada, M., 1934. The crystal structure of some phosphate and arsenates of trivalent metals. I. Phosphate and arsenate of Aluminium (AlPO_4 and AlAsO_4). *Gazzetta chimica Italiana* 64, p.653.
- Summers, R.N., Guise, N.R., Smirk, D.D. and Summers, K.J., 1996. Bauxite residue (red mud) improves pasture growth on sandy soils in Western Australia.. *Australian Journal of Soil Research* 34, pp.569–581.
- Tanaka, H. and Chikazawa, M., 2000. Modification of amorphous aluminum phosphate with alkyl phosphates. *Materials Research Bulletin* 35, pp.75-84.
- Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A., 1990. The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility *Langmuir* 6, pp.602-611
- Vaughan, G.T., 1993. *The Environmental chemistry and fate of arsenical pesticides in cattle tick dip sites and banana plantations*. Sidney, Australia: CSIRO, Division of Coal and Energy Technology.
- Violante, A. and Pigna, M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Science Society of America Journal* 66, pp.1788-96.
- Violante, A., Ricciardella, M., Del Gaudio, S. and Pigna, .M., 2006. Coprecipitation of Arsenate with Metal oxides: Nature, Minerology and Reactivity of Aluminium Precipitates. *Environmental Science and Technology* 40, pp.4961-67.
- Wang, S.B. and Wu, H.W., 2006. Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of hazardous material* 136, pp.482-501.

- Weerasooriya, R. Tobschall, H. J.; Wijsekara, H.K. D.K.; Arachchige, E.K.I. A.U.K.; Pathirathne, K.A. S., 2003. On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite. *Chemosphere* 51, pp.1001-13.
- Wenzel, W.W.; Kirchbaumer, N.; Prohaska, T.; Stingeder, G.; Lombi, E.; Adriano, D. C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytical Chimica Acta* 436, pp.309-323.
- Wheeler, A., 1955. In *Catalysis*. Reinhold Press vol. II. pp.118.
- Whittington, B.I., Fletcher, B.L. and Talbot, C., 1998. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product_DSP/ formed under simulated Bayer conditions. *Hydrometallurgy* 49, pp.1-22.
- Woolson, E.A., 1983. In *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Prospective*. New York: Van Nastrand Reinhold Co. pp.393-407.
- Xu, N. and Gao, Y., 2008. Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH. *Applied Geochemistry* 23, pp.783-93.
- Yalcin, N. and Sevinc, V., 2000. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International* 26, pp.485-493.
- Yan-Chu, H., 1994. Arsenic distribution in soils. In J.W. and Sons, ed. *Arsenic in the environment, part I: cycling and characterization*. New York: J.O. Nriagu. pp.17-49.
- Young, R.A., 1993. The Rietveld method. *University press (Ed.), Oxford*.
- Zhang, S. et al., 2008. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud, (2008) 486-492. *Journal of Hazardous Material* 152, pp.486-92.
- Zhang, S.; Liu, C.; Luan, Z.; Peng, X.; Ren, H.; Wan, J., 2008. Arsenate removal from aqueous solution using modified red mud. *Journal of Hazardous Materials* 152, pp.486-92.
- Zhao, H.T.; Deng, Y. J.; Harsh, J. B.; Flury, M.; Boyle, J. S., 2004. Alteration of kaolinite to cancrinite and sodalite by simulated Hanford tank waste and its impact on cesium retention. *Clays and Clay Minerals* 52, pp.1-13.