



UNIVERSITÀ DI CATANIA  
Dipartimento di  
Ingegneria Civile e Ambientale

Sedi consorziate:



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA  
Dipartimento di Difesa del Suolo  
"Vincenzo Marone"

Tesi per il conseguimento del titolo

**Verifica sperimentale  
di un'applicazione  
in "modalità batch"  
di soil flushing con chelanti,  
per la bonifica di terreni  
ad elevata contaminazione  
da piombo**

Maria BRUNO

Tutor:  
ing. Giuseppe MANCINI

Coordinatore del Dottorato:  
Prof. ing. Giuseppe PEZZINGA

*Catania, Dicembre 2010*



# ***INDICE***

<b>Sommario.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1 Premessa.....	1
1.2 Obiettivi.....	2
1.3 Organizzazione del lavoro.....	5
<b>2. La bonifica mediante soil flushing.....</b>	<b>9</b>
2.1 Metodologia.....	9
2.2 Applicabilità del trattamento.....	11
2.2.1 Tipologia di contaminazione.....	11
2.2.2 Caratteristiche del sito.....	13
2.3 Vantaggi e limiti della tecnologia.....	15
2.4 Costi.....	16
<b>3. Il soil flushing di suoli contaminati da metalli mediante agenti chelanti.....</b>	<b>17</b>
3.1 L'uso di agenti chelanti in trattamenti di soil flushing.....	17
3.1.1 EDTA.....	18
3.1.2 EDDS.....	19
3.2 Fattori che influenzano l'efficacia del trattamento.....	21
3.2.1 Entità, età e tipologia della contaminazione.....	22
3.2.2 Distribuzione dei metalli nel suolo.....	23
3.2.3 pH, contenuto di argilla e di sostanza organica.....	24
3.2.4 Modalità di applicazione del chelante.....	25
3.3 Problematiche connesse all'uso di agenti chelanti.....	27
3.3.1 Dissoluzione del suolo.....	27
3.3.2 Riduzione della permeabilità.....	30
3.4 Trattamento e ricircolo della soluzione esausta.....	32
<b>4. Soil flushing: Base scientifica di partenza.....</b>	<b>39</b>
<b>5. Studio del trasporto di un inquinante in un mezzo poroso saturo</b>	<b>71</b>
5.1 Base scientifica di partenza.....	71
5.2 Equazione del trasporto e della diffusione.....	83

5.3	Integrazione dell'equazione del trasporto.....	84
5.4	Equazione del trasporto per sostanze chimiche non conservative .....	89
5.5	Determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno.....	89
<b>6.</b>	<b>Metodica sperimentale.....</b>	<b>93</b>
6.1	Sperimentazione di soil flushing su colonna.....	95
6.1.1	Caratteristiche del terreno trattato.....	95
6.1.2	Caratteristiche del set-up sperimentale.....	96
6.1.3	Soluzioni impiegate.....	98
6.1.4	Modalità di gestione del flusso nelle colonne.....	99
6.1.5	Estrazione sequenziale.....	101
6.1.6	Verifica della potenziale dissoluzione del suolo.....	112
6.2	Analisi della correlazione DOC - chelante e della correlazione concentrazione chelante - metallo estratto.....	112
6.3	Analisi sugli eluati e sulle soluzioni.....	115
6.4	Determinazione dei parametri fluidodinamici della colonna di terreno sperimentale A di controllo.....	120
6.5	Modellazione del fenomeno di mobilizzazione del Pb per effetto dell'applicazione dell'EDTA per le colonne A.....	122
<b>7.</b>	<b>Risultati ottenuti.....</b>	<b>125</b>
7.1	Colonne di tipo A.....	126
7.1.1	Andamento del pH durante il trattamento.....	126
7.1.2	Riduzione della permeabilità.....	127
7.1.3	Cessione del Pb.....	129
7.1.4	Cessione degli altri metalli.....	137
7.1.5	Risultati dell'estrazione sequenziale.....	146
7.1.6	Verifica della potenziale dissoluzione del suolo.....	155
7.2	Colonne di tipo B.....	160
7.2.1	Riduzione della permeabilità.....	160
7.2.2	Cessione del Pb.....	161
7.2.3	Cessione degli altri metalli.....	167

7.2.4	Risultati dell'estrazione sequenziale .....	174
7.2.5	Verifica della potenziale dissoluzione del suolo .....	181
7.3	Colonne di tipo C .....	183
7.3.1	Riduzione della permeabilità.....	183
7.3.2	Cessione del Pb .....	184
7.3.3	Cessione degli altri metalli.....	190
7.3.4	Risultati dell'estrazione sequenziale .....	197
7.3.5	Verifica della potenziale dissoluzione del suolo .....	204
7.4	Correlazione Pb-DOC per gli eluati di tutte le colonne .....	206
7.5	Analisi della correlazione DOC - chelante e della correlazione concentrazione di chelante - metallo estratto .....	208
7.6	Analisi comparativa dei risultati ottenuti per le tre tipologie di colonne.....	211
7.7	Determinazione dei parametri fluidodinamici della colonna di terreno sperimentale A di controllo .....	220
7.8	Modellazione del fenomeno di mobilizzazione del Pb per effetto dell'applicazione dell'EDTA per le colonne A.....	223
<b>8.</b>	<b>Conclusioni.....</b>	<b>225</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>229</b>



**ELENCO FIGURE**

<b>FIGURA 1.</b>	DIFFERENTI CIRCOSTANZE ESAMINATE NELLA SPERIMENTAZIONE DI SOIL FLUSHING OGGETTO DI STUDIO. IN FIGURA, QUELLO CERCHIATO RAPPRESENTA LO STRATO DI TERRENO EFFETTIVAMENTE TRATTATO.	5
<b>FIGURA 2.</b>	APPLICAZIONE DEL TRATTAMENTO DI SOIL FLUSHING CON IMMISSIONE NEL TERRENO DELLA SOLUZIONE ESTRAENTE MEDIANTE IRRIGAZIONE SUPERFICIALE.	9
<b>FIGURA 3.</b>	APPLICAZIONE DEL TRATTAMENTO DI SOIL FLUSHING CON IMMISSIONE DELLA SOLUZIONE ESTRAENTE MEDIANTE POZZO DI INIEZIONE.	10
<b>FIGURA 4.</b>	PRINCIPALI MECCANISMI CHIMICO-FISICI COINVOLTI NELLA RIMOZIONE DEL CONTAMINANTE MEDIANTE SOIL FLUSHING.	11
<b>FIGURA 5.</b>	FORMULA DI STRUTTURA DELL'EDTA.	19
<b>FIGURA 6.</b>	TIPOLOGIE DI EDDS.	20
<b>FIGURA 7.</b>	SCHEMA DI PRECIPITAZIONE ADOTTATO PER IL RECUPERO DEL Pb DALLA SOLUZIONE ESAUSTA (DI PALMA ET AL., 2003A).	33
<b>FIGURA 8.</b>	SCHEMA DI PRECIPITAZIONE ADOTTATO PER IL RECUPERO DEL Pb E DEL Cu DALLA SOLUZIONE ESAUSTA (DI PALMA ET AL., 2003A).	34
<b>FIGURA 9.</b>	SCHEMA A BLOCCHI DEL TRATTAMENTO DI RECUPERO DELLA SOLUZIONE ESAUSTA DI EDTA (DI PALMA ET AL., 2003A).	35
<b>FIGURA 10.</b>	SCHEMA A BLOCCHI DEL TRATTAMENTO ADOTTATO PER IL RECUPERO DELLA SOLUZIONE ESAUSTA DI EDTA (LO E ZHANG, 2005).	36
<b>FIGURA 11.</b>	SCHEMA ADOTTATO PER IL RECUPERO DELLA SOLUZIONE ESAUSTA DELL'EDTA (LIM ET AL., 2005).	37
<b>FIGURA 12.</b>	RECUPERO DELLA SOLUZIONE ESAUSTA DELL'EDTA TRAMITE TRATTAMENTO CON UV ED OZONO (FINZGAR E LESTAN, 2006).	38
<b>FIGURA 13.</b>	INFLUENZA, SULL'ESTRAZIONE DELLO ZN, DELLA VELOCITÀ DEL FLUSSO (A) E DELLA TEMPERATURA (B), PER ASSEGNATO pH (DAVIS E SINGH, 1995).	40
<b>FIGURA 14.</b>	INFLUENZA, PER ASSEGNATO pH, SULL'ESTRAZIONE DELLO ZN, DELLA PROVENIENZA DEL METALLO (DAVIS E SINGH, 1995).	41
<b>FIGURA 15.</b>	ESTRAZIONE DEL Pb DA SUOLI CONTAMINATI CON DIFFERENTI FORME DEL Pb, PER pH 6 E RAPPORTO MOLARE EDTA:METALLO PARI A 3 (DAVIS E HOTH, 1998).	42
<b>FIGURA 16.</b>	RIDUZIONE DELLA PERMEABILITÀ A SEGUITO DELL'APPLICAZIONE DELL'EDTA PER DIFFERENTI SOLUZIONI DI EDTA; LA MAGGIORE RIDUZIONE DI PERMEABILITÀ RIGUARDA I CASI A E B IN CUI NON SONO	

	STATI USATI ADDITIVI NELLA SOLUZIONE DI EDTA, LA MINORE RIDUZIONE DI PERMEABILITÀ I CASI C, D ED E IN CUI SONO INVECE STATI AGGIUNTI KOH E $\text{CaCl}_2$ ALLA SOLUZIONE ESTRAENTE (HEIL ET AL., 1999).	43
<b>FIGURA 17.</b>	ANDAMENTO DELLA CESSIONE DEL Pb, PER LA CONCENTRAZIONE $10^{-2}$ M DI EDTA (KEDZIOREK E BOURG, 2000).	44
<b>FIGURA 18.</b>	ANDAMENTO DEL pH, PER LA CONCENTRAZIONE $10^{-2}$ M DI EDTA (KEDZIOREK E BOURG, 2000).	44
<b>FIGURA 19.</b>	CURVE DI BREAKTHROUGH DEI VARI METALLI, OTTENUTE PER LE DUE DIFFERENTI MODALITÀ DI APPLICAZIONE DEL CHELANTE NELLA SPERIMENTAZIONE IN COLONNA (SUN ET AL., 2001).	46
<b>FIGURA 20.</b>	ANDAMENTO DEL DOC E DEL pH, DURANTE LA SPERIMENTAZIONE IN COLONNA, NEL CASO DELL'APPLICAZIONE DEL CHELANTE IN CONTINUO (SUN ET AL., 2001).	46
<b>FIGURA 21.</b>	ANDAMENTO DEI METALLI TARGET E DEGLI ALTRI CATIONI DEL SUOLO, DURANTE LA SPERIMENTAZIONE IN COLONNA, NEL CASO DELL'APPLICAZIONE DEL CHELANTE IN CONTINUO (SUN ET AL., 2001).	47
<b>FIGURA 22.</b>	CINETICHE DI ESTRAZIONE DEL Ca (RITSCHER, 2003).	48
<b>FIGURA 23.</b>	CINETICHE DI ESTRAZIONE DEL Fe (RITSCHER, 2003).	49
<b>FIGURA 24.</b>	CINETICHE DI ESTRAZIONE DEL Pb (RITSCHER, 2003).	49
<b>FIGURA 25.</b>	VARIAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Pb, A SEGUITO DEL TRATTAMENTO CON EDDS DOPO 24 E 48 H (RITSCHER, 2003).	50
<b>FIGURA 26.</b>	CONCENTRAZIONE DEL TOC E DEI METALLI NEGLI ELUATI DELLE COLONNE DI TERRENO NON TRATTATO E DI TERRENO TRATTATO CON EDTA (5 MMOL/KG) E CON LA PIANTUMAZIONE DI SUNFLOWER E SENZA PIANTUMAZIONE DI SPECIE VEGETALI (CHEN ET AL., 2004A).	51
<b>FIGURA 27.</b>	COMPLESSAZIONE DEL Fe, DA PARTE DI EDTA ED EDDS, AL VARIARE DEL pH (TANDY ET AL., 2004).	52
<b>FIGURA 28.</b>	ESTRAZIONE DEL Cu E DELLO Zn, PER DIFFERENTI CHELANTI ED UN DIFFERENTE RAPPORTO MOLARE CHELANTE:METALLO, AL VARIARE DEL pH (TANDY ET AL., 2004).	53
<b>FIGURA 29.</b>	ESTRAZIONE DEL Pb PER DIFFERENTI CHELANTI ED UN DIFFERENTE RAPPORTO MOLARE CHELANTE:METALLO, AL VARIARE DEL pH (TANDY ET AL., 2004).	53
<b>FIGURA 30.</b>	DISTRIBUZIONE PERCENTUALE TRA LE VARIE FRAZIONI DI SUOLO DELLO Zn (A) E DEL Cu (B), PRIMA E DOPO IL TRATTAMENTO CON EDDS (TANDY ET AL., 2004).	54
<b>FIGURA 31.</b>	CONCENTRAZIONE DEL TOC, DEI METALLI TARGET E DEL Fe NEGLI ELUATI A SEGUITO DEL TRATTAMENTO CON EDTA (0, 3, 6 E 12 MMOL/KG) (WU ET AL., 2004).	55



<b>FIGURA 32.</b>	PROFILI DI CONCENTRAZIONE DI CU, ZN E PB DOPO ESTRAZIONE CON EDDS (HOUSER ET AL., 2005).	57
<b>FIGURA 33.</b>	RIMOZIONE DEL PB E DELLO ZN PER I QUATTRO DIFFERENTI SUOLI TRATTATI MEDIANTE L'APPLICAZIONE DI 20 MMOL/KG DI EDTA, AL VARIARE DEL TEMPO DI ESTRAZIONE (FINZGAR E LESTAN, 2007).	58
<b>FIGURA 34.</b>	DISSOLUZIONE CUMULATA DEL SUOLO DURANTE IL FLUSSAGGIO CON EDTA (TSANG ET AL., 2007B).	60
<b>FIGURA 35.</b>	RIMOZIONE CUMULATA DEL CU PER VARIE CONCENTRAZIONI DI EDTA E DIVERSE CONDIZIONI DI FLUSSAGGI (TSANG ET AL., 2007B).	61
<b>FIGURA 36.</b>	ANDAMENTO DEL DOC, NEL TEMPO, PER I DUE CHELANTI ANALIZZATI (A: EDDS; B: EDTA), ALLE TRE CONCENTRAZIONI ALTA (H), MEDIA (M) E BASSA (L); CK RAPPRESENTA IL CONTROLLO (WANG ET AL., 2007).	62
<b>FIGURA 37.</b>	ANDAMENTO DELL'ESTRAZIONE DEL CU, NEL TEMPO, PER I TRE REAGENTI ANALIZZATI (A: EDDS; B: EDTA; C: ZOLFO), ALLE TRE CONCENTRAZIONI, ALTA (H), MEDIA (M) E BASSA (L); CK RAPPRESENTA IL CONTROLLO (WANG ET AL., 2007).	63
<b>FIGURA 38.</b>	ANDAMENTO DEL PH, NEL TEMPO, PER I TRE REAGENTI ANALIZZATI (A: EDDS; B: EDTA; C: ZOLFO), ALLE TRE CONCENTRAZIONI, ALTA (H), MEDIA (M) E BASSA (L); CK RAPPRESENTA IL CONTROLLO (WANG ET AL., 2007).	64
<b>FIGURA 39.</b>	RELAZIONE TRA PB MOBILIZZATO E PH PER UNA TIPOLOGIA TRA I SUOLI ANALIZZATI (A SINISTRA) E TRA PB MOBILIZZATO E CONTENUTO DI SOSTANZA ORGANICA PER UNA TIPOLOGIA TRA I SUOLI ESAMINATI (A DESTRA) (SARKAR ET AL., 2008).	65
<b>FIGURA 40.</b>	RELAZIONE TRA PB MOBILIZZATO, PH E CONTENUTO TOTALE DI PB PER UNO DEI SUOLI TRATTATI (SARKAR ET AL., 2008).	66
<b>FIGURA 41.</b>	A) PROFILO DI LEACHING DEL PB PER UNA TIPOLOGIA DI SUOLO TRATTATO CON EDTA (SONO RIPORTATI I PROFILI DI DUE REPLICATI); B) PARTIZIONAMENTO DEL PB NEL SUOLO PRIMA E DOPO IL TRATTAMENTO CON EDTA (MASSOP ET AL., 2009).	67
<b>FIGURA 42.</b>	ESTRAZIONE DEI VARI METALLI PER LE DUE TIPOLOGIE DI SUOLO TRATTATO AL VARIARE DELLA PROFONDITÀ DELLA COLONNA (XIA ET AL., 2009).	69
<b>FIGURA 43.</b>	PIOMBO: CONFRONTO TRA I DATI SPERIMENTALI E LA MODELLAZIONE NUMERICA PER L'APPLICAZIONE DEL CHELANTE DI TIPO STEP: (A) EDTA 0.1 M; (B) EDTA 1 M; (C) EDTA 10 M (KEDZIOREK ET AL., 1998).	72
<b>FIGURA 44.</b>	CONFRONTO TRA I DATI SPERIMENTALI E LA SIMULAZIONE NUMERICA NEL CASO PORTATA DI INFILTRAZIONE BASSA (SAMANI ET AL., 1998).	73

<b>FIGURA 45.</b>	CONFRONTO TRA I DATI SPERIMENTALI E LA SIMULAZIONE NUMERICA NEL CASO PORTATA DI INFILTRAZIONE ELEVATA (SAMANI ET AL., 1998).	74
<b>FIGURA 46.</b>	DISTRIBUZIONE DEL PB RESIDUO, SPERIMENTALE E SIMULATA, PER IL CAMPIONE 1 (AMRATE E AKRETICHE, 2005).	75
<b>FIGURA 47.</b>	DISTRIBUZIONE DEL PB RESIDUO, SPERIMENTALE E SIMULATA, PER IL CAMPIONE 2 (AMRATE E AKRETICHE, 2005).	75
<b>FIGURA 48.</b>	CURVE DI BREAKTHROUGH DEL CD, SPERIMENTALE E SIMULATE.	76
<b>FIGURA 49.</b>	CURVE DI BREAKTHROUGH DEL Ni, SPERIMENTALE E SIMULATE.	77
<b>FIGURA 50.</b>	CURVE DI BREAKTHROUGH DELLO ZN, SPERIMENTALE E SIMULATE.	77
<b>FIGURA 51.</b>	CURVE DI BREAKTHROUGH DEL CU, FE, AL E CA, A SEGUITO DEL TRATTAMENTO CON EDTA; LE LINEE CONTINUE SONO QUELLE MODELLATE (TSANG ET AL., 2007A).	78
<b>FIGURA 52.</b>	CURVE DI BREAKTHROUGH DEL CU, FE, AL E CA, A SEGUITO DEL TRATTAMENTO CON EDTA; LE LINEE CONTINUE SONO QUELLE MODELLATE (TSANG ET AL., 2007A).	79
<b>FIGURA 53.</b>	CONFRONTO TRA I RISULTATI DI CESSIONE DEL CU E DELLO ZN, SPERIMENTALI ED I RISULTATI DEL MODELLO IN FUNZIONE DEL TEMPO (SVAB ET AL., 2008).	80
<b>FIGURA 54.</b>	CONFRONTO TRA I RISULTATI DI CESSIONE DEL CU E DELLO ZN, SPERIMENTALI ED I RISULTATI DEL MODELLO IN FUNZIONE DELLA PROFONDITÀ DELLA COLONNA (SVAB ET AL., 2008).	81
<b>FIGURA 55.</b>	CURVA DI BREAKTHROUGH REALIZZATA DAL TRACCIANTE, SPERIMENTALE E SIMULATA (HANNA ET AL, 2009).	82
<b>FIGURA 56.</b>	CURVA DI BREAKTHROUGH SPERIMENTALE E MODELLATA PER LA CESSIONE DEL PB E DELLO ZN A SEGUITO DEL TRATTAMENTO CON EDTA.	82
<b>FIGURA 57.</b>	SCHEMATIZZAZIONE DI UN SISTEMA CHIUSO (A); DISCRETIZZAZIONE DELLA COLONNA SPERIMENTALE PER LA RISOLUZIONE DEL TRASPORTO MEDIANTE LE DIFFERENZE FINITE (B).	85
<b>FIGURA 58.</b>	TRASPORTO CONVETTIVO.	86
<b>FIGURA 59.</b>	TRASPORTO DISPERSIVO.	86
<b>FIGURA 60.</b>	SCHEMATIZZAZIONE DELLA CAUSA DI INSORGENZA DELLA DIFFUSIVITÀ NUMERICA.	87
<b>FIGURA 61.</b>	SCHEMATIZZAZIONE DEL SET-UP SPERIMENTALE.	97
<b>FIGURA 62.</b>	FOTO DEL SET-UP SPERIMENTALE.	97
<b>FIGURA 63.</b>	PARTE DEGLI ELUATI DELLE COLONNE RACCOLTI ED ANALIZZATI.	101

<b>FIGURA 64.</b>	PRELIEVO DEI CAMPIONI DI TERRENO, DA SOTTOPORRE AD ESTRAZIONE SEQUENZIALE, DALLE COLONNE A, B E C.	102
<b>FIGURA 65.</b>	SCHEMATIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI TERRENO, PRELEVATI DALLE COLONNE A, B E C, E SOTTOPOSTI AD ESTRAZIONE SEQUENZIALE.	102
<b>FIGURA 66.</b>	CAMPIONI DI TERRENO DA SOTTOPORRE AD ESTRAZIONE ESSICCATI (A), FASE DI PESTELLAMENTO (B), CAMPIONI FINEMENTE PESTELLATO (C), PESATURA DEI 2 G DI TERRENO DA SOTTOPORRE AD ESTRAZIONE (C).	108
<b>FIGURA 67.</b>	PESATURA DEI REAGENTI PER LA PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE ESTRAENTE (A), AGGIUSTAMENTO DEL pH DELLA SOLUZIONE MEDIANTE L'AGGIUNTA DI ACIDO (B), IMMISSIONE DELLA SOLUZIONE NEL TERRENO (C), TERRENO IN CUI È STATA IMMESSA LA SOLUZIONE ESTRAENTE.	108
<b>FIGURA 68.</b>	FASE DI ESTRAZIONE (A), CENTRIFUGAZIONE (B), CAMPIONE CENTRIFUGATO (C), FASE DI FILTRAZIONE (D), FASE DI ACIDIFICAZIONE (E) E CAMPIONI PRODOTTI DALL'APPLICAZIONE DEI SEI STEP DELL'ESTRAZIONE (F).	109
<b>FIGURA 69.</b>	DIGESTIONE ACIDA SECONDO LA METODICA EPA 3052: A) PREPARAZIONE DEI CONTENITORI (VESSEL) IN CUI VIENE IMMESSO IL TERRENO DA SOTTOPORRE A DIGESTIONE ASSIEME AGLI ACIDI (HCl e HNO <sub>3</sub> ); B) IMMISSIONE DELLE VESSEL NEL ROTORE E CHIUSURA MEDIANTE CHIAVE DINAMOMETRICA; C) E D) IMMISSIONE DEL ROTORE NEL DIGESTORE A MICROONDE ED IMPOSTAZIONE DELLE CONDIZIONI DI TEMPERATURA E PRESSIONE; DA E) AD H) FILTRAZIONE DEI CAMPIONI DIGERITI.	110
<b>FIGURA 70.</b>	IMMAGINE DI PARTE DEGLI ELUATI PRODOTTI DALL'APPLICAZIONE DELLA PROCEDURA DI ESTRAZIONE SEQUENZIALE.	111
<b>FIGURA 71.</b>	SOLUZIONI DI EDTA PREPARATE PER LA VALUTAZIONE DELLA CORRELAZIONE CHELANTE-DOC.	113
<b>FIGURA 72.</b>	SPERIMENTAZIONE SU SIRINGHE: PREPARAZIONE DEL TERRENO PRIMA DELL'IMPACCAMENTO E PARTICOLARE DI UNA DELLE SIRINGHE IMPACCATE.	114
<b>FIGURA 73.</b>	SIRINGHE DI TERRENO TRATTATE CON EDTA E PARTICOLARE SIRINGA NELLA FASE DI INTERRUZIONE DEL FLUSSO.	114
<b>FIGURA 74.</b>	FOTO DI PARTE DEGLI ELUATI RACCOLTI DURANTE LA SPERIMENTAZIONE SU SIRINGHE.	114
<b>FIGURA 75.</b>	SPETTROMETRO AL PLASMA ACCOPPIATO INDUTTIVAMENTE, ICP-OES (PERKIN ELMER).	116
<b>FIGURA 76.</b>	IMMAGINE DI PARTE DEI CAMPIONI ANALIZZATI ALL'ICP, POSTI SULL'AUTOCAMPIONTORE DELLO STRUMENTO.	116

<b>FIGURA 77.</b>	STANDARDS DEI METALLI PER LA PREPARAZIONE DELLA RETTA DI TARATURA DELL'ICP (A); SOLUZIONI DI TARATURA DELLO STRUMENTO (B).	117
<b>FIGURA 78.</b>	FILTRAZIONE DEGLI ELUATI MEDIANTE FILTRI A TROTTOLA.	117
<b>FIGURA 79.</b>	ANALIZZATORE DI TOC (TOTAL ORGANIC CARBON).	118
<b>FIGURA 80.</b>	PARTICOLARE DEL DISPLAY DEL ANALIZZATORE TOC.	118
<b>FIGURA 81.</b>	AGGIUSTAMENTO DEL PH DELLA SOLUZIONE MEDIANTE AGGIUNTA DI ACIDO E MONITORAGGIO CONTEMPORANEO DELLA VARIAZIONE DEL PH.	119
<b>FIGURA 82.</b>	FASE DI TARATURA DEL PHMETRO (A); SOLUZIONI TAMPONE PER LA TARATURA (B).	119
<b>FIGURA 83.</b>	ANDAMENTO DEL PH, PER LE CINQUE COLONNE A, DURANTE IL TRATTAMENTO DI FLUSHING.	127
<b>FIGURA 84.</b>	ANDAMENTO DELLA CONDUCIBILITÀ IDRAULICA PER LE CINQUE COLONNE A.	129
<b>FIGURA 85.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA A DI CONTROLLO.	133
<b>FIGURA 86.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDTA.	134
<b>FIGURA 87.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDTA.	134
<b>FIGURA 88.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDDS.	135
<b>FIGURA 89.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDDS.	135
<b>FIGURA 90.</b>	CESSIONE DEL Pb ED ANDAMENTO DEL DOC, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LE COLONNE A.	136
<b>FIGURA 91.</b>	CESSIONE CUMULATA DEL Pb PER TUTTE LE COLONNE A.	137
<b>FIGURA 92.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, PER LA COLONNA A DI CONTROLLO.	141
<b>FIGURA 93.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDTA.	141
<b>FIGURA 94.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDTA.	142
<b>FIGURA 95.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDDS.	142
<b>FIGURA 96.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDDS.	143
<b>FIGURA 97.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn, ED ANDAMENTO DEL DOC, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LE COLONNE A.	144
<b>FIGURA 98.</b>	PERCENTUALI DI RIMOZIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, PER LE COLONNE A.	145
<b>FIGURA 99.</b>	RISULTATI DELL'ESTRAZIONE SEQUENZIALE PER IL Pb, COLONNE A.	150

<b>FIGURA 100.</b>	RIMOZIONE PERCENTUALE DEL Pb DALLE VARIE FRAZIONI DI SUOLO, PER LE COLONNE A TRATTATE CON 5 MMOL/KG DI EDTA E DI EDDS.	151
<b>FIGURA 101.</b>	QUANTITATIVI DI Pb RIMOSSO DALLE VARIE FRAZIONI DI SUOLO, COLONNE A.	152
<b>FIGURA 102.</b>	DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Pb TRA LE VARIE FRAZIONI DI SUOLO, COLONNE A.	153
<b>FIGURA 103.</b>	PARTICOLARE DELLA VARIAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Pb PER IL TRATTAMENTO CON LA MAGGIORE CONCENTRAZIONE DI CHELANTE (TOP DEL TERRENO TRATTATO).	153
<b>FIGURA 104.</b>	RISULTATI DELL'ESTRAZIONE SEQUENZIALE PER IL Fe, COLONNE A.	154
<b>FIGURA 105.</b>	DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Fe, COLONNE A.	154
<b>FIGURA 106.</b>	DISSOLUZIONE DEGLI OSSIDI DI Mn E DI Fe E DEL Ca PER EFFETTO DEL TRATTAMENTO DI FLUSHING, COLONNE A.	158
<b>FIGURA 107.</b>	ANDAMENTO DEL DOC MISURATO E DI QUELLO RICOSTRUITO, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDTA.	159
<b>FIGURA 108.</b>	ANDAMENTO DEL DOC MISURATO E DI QUELLO RICOSTRUITO, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA A TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDTA.	159
<b>FIGURA 109.</b>	ANDAMENTO DELLA CONDUCIBILITÀ IDRAULICA PER LE CINQUE COLONNE B.	161
<b>FIGURA 110.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA B DI CONTROLLO.	163
<b>FIGURA 111.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA B TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDTA.	164
<b>FIGURA 112.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA B TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDTA.	164
<b>FIGURA 113.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA B TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDDS.	165
<b>FIGURA 114.</b>	CESSIONE DEL Pb, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LA COLONNA B TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDDS.	165
<b>FIGURA 115.</b>	CESSIONE DEL Pb ED ANDAMENTO DEL DOC, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LE COLONNE B.	166
<b>FIGURA 116.</b>	CESSIONE CUMULATA PERCENTUALE DEL Pb PER TUTTE LE COLONNE B.	167
<b>FIGURA 117.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni E Zn, PER LA COLONNA B DI CONTROLLO.	169
<b>FIGURA 118.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni E Zn, PER LA COLONNA B TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDTA.	169
<b>FIGURA 119.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni E Zn, PER LA COLONNA B TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDTA.	170
<b>FIGURA 120.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni E Zn, PER LA COLONNA B TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDDS.	170

<b>FIGURA 121.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna B trattata con 5 mmol/kg di EDDS.	171
<b>FIGURA 122.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn, ed andamento del DOC, in funzione del bed volume, per le colonne B.	172
<b>FIGURA 123.</b>	PERCENTUALI DI RIMOZIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per le colonne B.	173
<b>FIGURA 124.</b>	RISULTATI DELL'ESTRAZIONE SEQUENZIALE PER LE COLONNE B.	176
<b>FIGURA 125.</b>	RIMOZIONE PERCENTUALE DEL Pb dalle varie frazioni di suolo, per le colonne B trattate con 5 mmol/kg di EDTA e di EDDS.	177
<b>FIGURA 126.</b>	QUANTITATIVI DI Pb rimosso, dalle varie frazioni di suolo, per le colonne B trattate con 5 mmol/kg di EDTA e di EDDS.	178
<b>FIGURA 127.</b>	VARIAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Pb, colonne B.	179
<b>FIGURA 128.</b>	PARTICOLARE DELLA DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Pb per il top del terreno trattato con 5 mmol/kg di chelante.	179
<b>FIGURA 129.</b>	RISULTATI DELL'ESTRAZIONE SEQUENZIALE PER IL Fe, colonne B.	180
<b>FIGURA 130.</b>	DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Fe, colonne B.	180
<b>FIGURA 131.</b>	DISSOLUZIONE DEGLI OSSIDI DI Fe e di Mn, dell'Al e del Ca per effetto del trattamento di flushing, colonne B.	182
<b>FIGURA 132.</b>	ANDAMENTO DELLA CONDUCIBILITÀ IDRAULICA PER LE CINQUE COLONNE C.	183
<b>FIGURA 133.</b>	CESSIONE DEL Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C di controllo.	186
<b>FIGURA 134.</b>	CESSIONE DEL Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 3 mmol/kg di EDTA.	187
<b>FIGURA 135.</b>	CESSIONE DEL Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 5 mmol/kg di EDTA.	187
<b>FIGURA 136.</b>	CESSIONE DEL Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 3 mmol/kg di EDDS.	188
<b>FIGURA 137.</b>	CESSIONE DEL Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 5 mmol/kg di EDDS.	188
<b>FIGURA 138.</b>	CESSIONE DEL Pb ed andamento del DOC, per le colonne C.	189
<b>FIGURA 139.</b>	CESSIONE CUMULATA PERCENTUALE DEL Pb per tutte le colonne C.	190
<b>FIGURA 140.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, per la colonna C di controllo.	192
<b>FIGURA 141.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, per la colonna C trattata con 3 mmol/kg di EDTA.	192

<b>FIGURA 142.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, PER LA COLONNA C TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDTA.	193
<b>FIGURA 143.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, PER LA COLONNA C TRATTATA CON 3 MMOL/KG DI EDDS.	193
<b>FIGURA 144.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, PER LA COLONNA C TRATTATA CON 5 MMOL/KG DI EDDS.	194
<b>FIGURA 145.</b>	CESSIONE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, ED ANDAMENTO DEL DOC, PER LE COLONNE C.	195
<b>FIGURA 146.</b>	CESSIONE CUMULATA PERCENTUALE DEI METALLI, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, PER LE COLONNE C.	196
<b>FIGURA 147.</b>	RISULTATI DELL'ESTRAZIONE SEQUENZIALE PER LE COLONNE C.	199
<b>FIGURA 148.</b>	PERCENTUALI DI RIMOZIONE DEL Pb DALLE VARIE FRAZIONI DI SUOLO, PER LE COLONNE C TRATTATE CON 5 MMOL/KG DI EDTA E DI EDDS.	200
<b>FIGURA 149.</b>	QUANTITATIVI DI Pb RIMOSSO, DALLE VARIE FRAZIONI DI SUOLO, PER LE COLONNE C TRATTATE CON 5 MMOL/KG DI CHELANTE.	201
<b>FIGURA 150.</b>	VARIAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Pb, COLONNE C.	202
<b>FIGURA 151.</b>	PARTICOLARE DELLA DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Pb NELLE COLONNE C TRATTATE CON LA MAGGIORE CONCENTRAZIONE DI CHELANTE.	202
<b>FIGURA 152.</b>	RISULTATI DELL'ESTRAZIONE SEQUENZIALE PER IL Fe, COLONNE C.	203
<b>FIGURA 153.</b>	DISTRIBUZIONE PERCENTUALE DEL Fe, COLONNE C.	203
<b>FIGURA 154.</b>	DISSOLUZIONE DEGLI OSSIDI DI Fe e di Mn, DELL'Al e DEL Ca PER EFFETTO DEL TRATTAMENTO DI FLUSHING, COLONNE C.	205
<b>FIGURA 155.</b>	CORRELAZIONE Pb-DOC NELL'ELUATO DEL TERRENO TRATTATO MEDIANTE SOIL FLUSHING.	206
<b>FIGURA 156.</b>	CORRELAZIONE TRA I VALORI MASSIMI DEL Pb e DEL DOC NELL'ELUATO DELLE COLONNE TRATTATE CON EDTA.	207
<b>FIGURA 157.</b>	CORRELAZIONE TRA I VALORI MASSIMI DEL Pb e DEL DOC NELL'ELUATO DELLE COLONNE TRATTATE CON EDDS.	207
<b>FIGURA 158.</b>	CORRELAZIONE ESISTENTE TRA LA CONCENTRAZIONE DELLA SOLUZIONE DI CHELANTE ED IL DOC DELLA SOLUZIONE PER L'EDTA.	209
<b>FIGURA 159.</b>	CORRELAZIONE ESISTENTE TRA LA CONCENTRAZIONE DELLA SOLUZIONE DI CHELANTE ED IL DOC DELLA SOLUZIONE PER L'EDDS.	209
<b>FIGURA 160.</b>	QUANTITATIVO DI Pb ESTRATTO DALLE SIRINGHE, AL VARIARE DELLA CONCENTRAZIONE DI EDTA APPLICATA.	210
<b>FIGURA 161.</b>	QUANTITATIVO DI Pb ESTRATTO DALLE SIRINGHE, AL VARIARE DELLA CONCENTRAZIONE DI EDDS APPLICATA.	210

<b>FIGURA 162.</b>	PB ESTRATTO DALLE SIRINGHE E DALLE COLONNE A, NEL TRATTAMENTO CON EDTA ED EDDS.	211
<b>FIGURA 163.</b>	CESSIONE DEL PB, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON 3 MMOL/KG DI EDTA	214
<b>FIGURA 164.</b>	CESSIONE DEL PB, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON 5 MMOL/KG DI EDTA.	215
<b>FIGURA 165.</b>	CESSIONE DEL PB, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON 3 E 5 MMOL/KG DI EDTA.	216
<b>FIGURA 166.</b>	CESSIONE DEL PB, IN FUNZIONE DEL BED VOLUME, PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON 3 E 5 MMOL/KG DI EDDS.	216
<b>FIGURA 167.</b>	CESSIONE CUMULATA DEL PB PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON EDTA.	217
<b>FIGURA 168.</b>	CESSIONE CUMULATA DEL PB PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON EDDS.	217
<b>FIGURA 169.</b>	PERCENTUALE DEL PB ESTRATTO PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON EDTA ED EDDS.	218
<b>FIGURA 170.</b>	PB COMPLESSIVAMENTE ESTRATTO PER LE COLONNE A, B E C TRATTATE CON EDTA ED EDDS.	218
<b>FIGURA 171.</b>	CONFRONTO TRA IL DOC DELLA SOLUZIONE DI CHELANTE APPLICATA ED IL DOC DI PICCO DELL'ELUATO DEL TERRENO TRATTATO (EDTA).	219
<b>FIGURA 172.</b>	CONFRONTO TRA IL DOC DELLA SOLUZIONE DI CHELANTE APPLICATA ED IL DOC DI PICCO DELL'ELUATO DEL TERRENO TRATTATO (EDDS).	219
<b>FIGURA 173.</b>	PERCENTUALI DI ADSORBIMENTO DELL'EDTA SUL TERRENO TRATTATO PER LE COLONNE A, B E C.	220
<b>FIGURA 174.</b>	ANDAMENTO DEL VOLUME CUMULATO DELL'ELUATO RACCOLTO, IN FASE DI TRATTAMENTO DEL TERRENO CON IL TRACCIANTE CONSERVATIVO, IN FUNZIONE DEL TEMPO ED INTERPOLAZIONE LINEARE DEL ANDAMENTO.	221
<b>FIGURA 175.</b>	CONFRONTO TRA LA CURVA SPERIMENTALE DI BREAKTHROUGH, REALIZZATA DAL TRACCIANTE CONSERVATIVO, E LA SIMULAZIONE DELLA RETE E DELL'ALGORITMO DEL SIMPLESSO.	222
<b>FIGURA 176.</b>	CONFRONTO TRA LA CURVA DI CESSIONE DEL PB OTTENUTA SPERIMENTALMENTE E QUELLA OTTENUTA MEDIANTE SIMULAZIONE NUMERICA (COLONNA A, 3 MMOL/KG DI EDTA).	224
<b>FIGURA 177.</b>	CONFRONTO TRA LA CURVA DI CESSIONE DEL PB OTTENUTA SPERIMENTALMENTE E QUELLA OTTENUTA MEDIANTE SIMULAZIONE NUMERICA (COLONNA A, 5 MMOL/KG DI EDTA).	224



**ELENCO TABELLE**

<b>TABELLA 1.</b>	SOLUZIONE ESTRAENTE DA ADOTTARE, IN RELAZIONE ALLA TIPOLOGIA DI CONTAMINAZIONE. ....	12
<b>TABELLA 2.</b>	CARATTERISTICHE DEL CONTAMINANTE INFLUENZANTI L'EFFICIENZA DI UN TRATTAMENTO DI SOIL FLUSHING. ....	13
<b>TABELLA 3.</b>	CARATTERISTICHE DEL SUOLO INFLUENZATI L'EFFICACIA DI UN TRATTAMENTO DI SOIL FLUSHING. ....	14
<b>TABELLA 4.</b>	CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DEL TERRENO TRATTATO. ....	95
<b>TABELLA 5.</b>	SOLUZIONI ESTRAENTI UTILIZZATE PER LE CINQUE COLONNE DI CIASCUNA TIPOLOGIA (A, B E C). ....	98
<b>TABELLA 6.</b>	FASI DELLA SPERIMENTAZIONE. ....	100
<b>TABELLA 7.</b>	STEP PREVISTI DALLA PROCEDURA DI ESTRAZIONE SEQUENZIALE DI ZEIEN E BRUMMER (1989) E CORRISPONDENTE FRAZIONE DEI METALLI RIMOSSA. ....	107



# Sommario

La presente attività di ricerca ha investigato l'efficacia di un trattamento di soil flushing in batch, mediante EDTA ed EDDS a differenti concentrazioni, attraverso esperimenti condotti in colonne di terreno contaminato in campo da piombo.

Lo studio ha, inoltre, investigato l'applicazione del trattamento in differenti circostanze, che possono presentarsi nelle pratiche applicazioni, come la presenza, al di sotto dello strato di terreno contaminato trattato, di un ulteriore strato di terreno contaminato non trattato o di uno strato di terreno non contaminato, evidenziando le problematiche, connesse all'applicazione del trattamento, che possono presentarsi.

Lo studio condotto ha evidenziato come l'applicazione del trattamento consenta di ottenere efficienze estrattive considerevoli (al massimo il 30% del Pb inizialmente presente) in una sola applicazione del chelante. Lo studio ha anche riscontrato diverse problematiche connesse all'applicazione dei due chelanti, come la notevole riduzione di permeabilità del suolo trattato più pronunciata alla maggiore concentrazione del chelante e, tra i due chelanti analizzati, per l'EDDS, il quale ha comportato il clogging del terreno trattato.

Il clogging del terreno trattato, riscontrato nel caso dell'applicazione dell'EDDS, assieme alla possibile degradazione del chelante, possono pregiudicare notevolmente l'efficienza di un trattamento di soil flushing mediante EDDS.

Molta attenzione va posta alla presenza di uno strato di terreno non contaminato sottostante quello trattato, per via della sua potenziale contaminazione, specie nel caso di degradazione del chelante applicato.

La ricerca, condotta in tema di soil flushing, fornisce delle indicazioni molto interessanti per l'applicazione del trattamento in casi reali.



# 1. Introduzione

## 1.1 Premessa

Il problema della bonifica dei siti contaminati riveste, nella società odierna, un'importanza fondamentale. La scarsa conoscenza, perdurata per anni nel passato, degli effetti pericolosi degli inquinanti chimici, della loro modalità di diffusione nell'ambiente, la mancanza di metodiche di rilevazione adeguatamente sensibili e l'assenza di vincoli ambientali allo sviluppo industriale, unitamente a una scorretta gestione dei rifiuti, hanno lasciato sul territorio un'eredità pesantissima, in termini di siti contaminati, che conferisce, al problema delle bonifiche, dimensioni drammatiche.

L'inquinamento da metalli è, senza dubbio, tra le tipologie di inquinamento più diffuse sul territorio ed il soil flushing, un trattamento di natura chimico-fisica che viene applicato in situ, è tra le tecnologie di bonifica più efficaci in questo caso.

Il trattamento consiste nell'immissione, nel terreno contaminato, di una soluzione estraente, in grado di solubilizzare i contaminanti, in modo che questi possano essere estratti dal terreno. Nel caso di contaminazione da metalli, tra le soluzioni estraenti più utilizzate vi sono gli agenti chelanti. I chelanti, infatti, possedendo una forte affinità per i metalli, sono in grado di provocare il loro desorbimento dal terreno e di legarsi ad essi, portandoli, dunque, in soluzione.

Diversi studi, in letteratura, hanno affrontato il problema della bonifica di suoli contaminati da metalli mediante il ricorso ad agenti chelanti, in trattamenti di soil flushing, soil washing o phytoremediation (Sun et al., 2001; Chen et al., 2004a; Wu et al., 2004; Zhang et al., 2006; Finzgar e Lestan, 2007; Polettini et al., 2007, 2009; Wang et al., 2007, ecc.).

Tra i vari chelanti utilizzabili, l'EDTA e l'EDDS sono i maggiormente studiati, il primo per via della sua nota capacità estrattiva, il secondo per via della sua degradabilità e, quindi, del minore impatto sull'ambiente.

Gli studi, presenti in letteratura, hanno evidenziato come l'efficienza di un trattamento di soil flushing, mediante chelanti, sia funzione di svariati fattori, legati alle caratteristiche del sito, alle caratteristiche della contaminazione ed alle modalità di applicazione del trattamento, in particolare concentrazione e modalità di applicazione del chelante.

L'applicazione dello stesso quantitativo di chelante, mediante un unico dosaggio o mediante vari dosaggi (approccio multistep), può influenzare notevolmente l'efficienza estrattiva, come pochi studi hanno affrontato (Finzgar e Lestan, 2007; Neugschwandtner et al., 2008).

In particolare, può risultare importante, soprattutto in termini di risparmio del chelante e, quindi, di costo della rigenerazione della soluzione esausta, nonché di impatto ambientale, l'applicazione del chelante in modalità batch, anziché in continuo, seguita da uno stazionamento del chelante, nel terreno, per un tempo da determinare.

Infatti, tale modalità di applicazione potrebbe consentire un minore consumo del reagente, un miglior controllo della soluzione immessa nel terreno ed anche una maggiore efficienza estrattiva.

La sperimentazione in laboratorio appare, quindi, fondamentale per la corretta definizione dei parametri di un trattamento di soil flushing prima della sua applicazione in campo.

Le ricerche, presenti in letteratura, hanno affrontato, mediante esperimenti condotti su colonne di terreno contaminato, lo studio dell'applicazione di un trattamento di soil flushing con immissione in continuo del chelante. Il presente lavoro si è posto, invece, l'obiettivo di indagare attraverso esperimenti, condotti su colonne di terreno contaminato, l'efficienza di un'applicazione discontinua della tecnica.

Ci si è posti, inoltre, l'obiettivo di evidenziare le potenziali problematiche, conseguenti all'applicazione di agenti chelanti, come EDTA ed EDDS, ed, in particolare, la riduzione di permeabilità del terreno trattato e la dissoluzione del suolo, evidenziate anche in alcune applicazioni della tecnica in continuo (Heil et al., 1999; Kedziorek e Bourg, 2000; Wasay et al., 2001; Wu et al., 2004; Houser et al., 2005; Tsang et al., 2007b).

Lo studio si è posto, infine, anche l'obiettivo di modellare il fenomeno del rilascio del Pb, a seguito dell'applicazione del chelante, attraverso la determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno.

## 1.2 Obiettivi

L'attività di ricerca, condotta nel corso dei tre anni di Dottorato, ha riguardato la tematica della bonifica dei siti contaminati da metalli, principalmente da Pb, mediante soil flushing ed, in particolare, mediante il ricorso ad agenti chelanti, EDTA ed EDDS.

Il primo, come già accennato, è un chelante dalla nota efficacia estrattiva, ma anche molto persistente nell'ambiente (Egli, 2001), il secondo, invece, è un chelante, proposto in letteratura, per via della sua biodegradabilità (Meers et al., 2004) e, quindi, del suo impatto ambientale potenzialmente più limitato.

A differenza dell'applicazione tradizionale, la ricerca in oggetto ha voluto investigare l'efficacia di un trattamento tipo batch, ovvero con un apporto di tipo impulsivo, di un quantitativo di chelante pari alla capacità di campo del terreno trattato, seguito da uno stazionamento dello stesso, nel terreno, per 48 ore, prima di un nuovo flussaggio con acqua. Sono stati condotti, a tal fine, esperimenti su colonne di terreno contaminato, trattato con i due chelanti, a due differenti concentrazioni.

Ciò costituisce, senz'altro, un elemento innovativo in tema di ricerca sul soil flushing. Infatti, gli studi, presenti in letteratura, hanno investigato l'efficacia di un trattamento di soil flushing tradizionale, che prevede l'immissione in continuo della soluzione estraente nel terreno da trattare.

L'immissione del chelante, seguita dallo stazionamento di questo nel terreno per un tempo sufficiente al raggiungimento delle condizioni di equilibrio, nell'ambito di più

immissioni intermittenti, può risultare vantaggiosa rispetto ad un'immissione in continuo del chelante, sia in termini di costo che di impatto ambientale del trattamento. Infatti, diverse sono le voci di costo di un trattamento di soil flushing, ma, senza dubbio, il costo del chelante e della rigenerazione della soluzione esausta hanno un impatto considerevole sul costo complessivo del trattamento. Tali costi possono essere notevolmente ridotti con un'applicazione intermittente del chelante, rispetto ad un'applicazione in continuo, come pure il costo dell'energia necessaria per il continuo flussaggio del chelante attraverso il terreno. Inoltre, è noto che, per via dell'incontrollata dissoluzione dei metalli e della loro percolazione attraverso il terreno, l'applicazione di un trattamento di soil flushing deve essere effettuata con molta cautela, per evitare il rischio della contaminazione del terreno o della falda sottostanti il terreno trattato. L'applicazione del soil flushing, in modalità batch, rispetto ad un'applicazione in continuo, può risultare maggiormente sicura da questo punto di vista, fornendo un migliore controllo della potenziale migrazione dei metalli.

Lo studio effettuato ha indagato, come negli altri casi di studi condotti sul soil flushing in colonna, il caso di un flusso del chelante, attraverso il terreno trattato, in direzione verticale, anziché in direzione sub-orizzontale come per la maggior parte delle pratiche applicazioni.

Nell'applicazione reale del soil flushing, un flusso del chelante verticale, attraverso il terreno trattato, può essere ottenuto con l'applicazione del chelante mediante irrigazione superficiale e con la localizzazione di trincee o pozzi drenanti, per la raccolta della soluzione esausta, al di sotto del terreno da trattare; in tal caso, solo in prossimità della zona di recupero della soluzione esausta, si formeranno dei coni di depressione, mentre, per quasi l'intera estensione dello strato di terreno trattato, il flusso sarà verticale. In quanto al mantenimento di un determinato tempo di contatto tra il chelante ed il terreno, nella realtà, ciò può essere realizzato mediante l'applicazione, nel terreno, di un quantitativo di chelante leggermente minore alla capacità di campo.

Lo studio condotto presenta altri aspetti interessanti.

La sperimentazione in oggetto è stata condotta su colonne di terreno contaminato, dalla lunghezza molto superiore rispetto a quella delle colonne di terreno utilizzate in altri studi, sul soil flushing, presenti in letteratura. Analogamente, la durata della sperimentazione è stata molto più estesa che per altri studi di soil flushing in colonna, consentendo di evidenziare problematiche non riscontrate, o riscontrate in misura minore, dalle precedenti sperimentazioni.

La sperimentazione ha contemplato diverse circostanze, che si possono presentare nelle pratiche applicazioni, come la presenza di un ulteriore strato di terreno contaminato, o non contaminato, al di sotto di quello trattato, non contemplate nelle precedenti sperimentazioni di soil flushing in colonna, consentendo di ottenere interessanti informazioni.

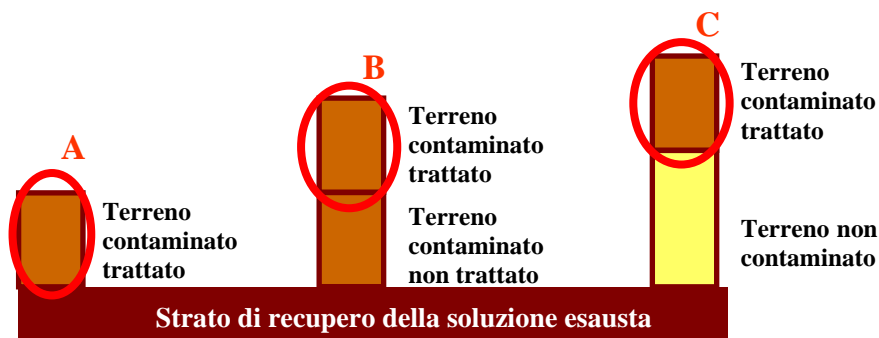
La sperimentazione è, infine, stata effettuata su di terreno contaminato in campo, consentendo di ottenere dei risultati, in termini di efficienza di estrazione, più realistici; è noto, infatti, che terreni artificialmente contaminati presentano, a parità delle altre condizioni, efficienze di estrazione maggiori.

Gli obiettivi del presente lavoro di tesi, sul soil flushing, sono stati i seguenti:

1. Valutare l'effetto di mobilitazione dei metalli prodotto e, quindi, l'efficienza di estrazione di soluzioni di lavaggio:
  - in differenti condizioni operative:
    - tipo di chelante, EDTA o EDDS;
    - dosaggio, 3 e 5 mmol/kg<sub>terreno</sub>;
  - in differenti circostanze (Figura 1):
    - il caso in cui, immediatamente al di sotto del terreno trattato, si abbia lo strato di recupero della soluzione esausta (circostanza A);
    - il caso in cui, tra il terreno trattato e lo strato di recupero della soluzione esausta, vi sia un ulteriore strato di terreno contaminato (circostanza B);
    - il caso in cui, tra il terreno trattato e lo strato di recupero della soluzione esausta, vi sia uno strato di terreno non contaminato (circostanza C).
2. Valutare la distribuzione dei metalli nel suolo, prima e dopo il lavaggio, mediante una procedura di estrazione sequenziale scientificamente riconosciuta (Zeien e Brümmer, 1989):
  - prima dell'applicazione del trattamento, la conoscenza della distribuzione dei metalli nel suolo può risultare necessaria ai fini di un'applicazione più efficace, in termini di performance e durata, della tecnica di bonifica, in quanto da tale distribuzione è fortemente dipendente la mobilità dei metalli nel suolo;
  - la conoscenza della possibile variazione di distribuzione dei metalli nel suolo, dopo l'applicazione del trattamento, è importante in quanto fornisce informazioni sui composti cui rimangono legati i metalli e, quindi, sull'efficacia del trattamento effettuato e sul suo eventuale proseguimento. La conoscenza della variazione della distribuzione dei metalli nel suolo dopo il trattamento consente, inoltre, approfondire le dinamiche del fenomeno oggetto di studio e fornisce informazioni sul potenziale rischio di percolazione dei metalli residui.
3. Stimare la correlazione esistente tra metalli mobilitati, dalla soluzione estraente, e dose di chelante, con la quale viene effettuato il trattamento del terreno, nonché la correlazione esistente tra concentrazione della soluzione di chelante e DOC (Dissolved Organic Carbon) della soluzione;
4. Caratterizzare la fluidodinamica del terreno prima del trattamento, valutando sia il coefficiente di dispersione idrodinamica sia la porosità del mezzo, al fine di separare gli effetti di adsorbimento-desorbimento, del metallo sul suolo, da quelli fluidodinamici, caratteristici della struttura del mezzo poroso;



5. Implementare un modello di calcolo in grado di simulare il fenomeno di mobilizzazione del piombo, adsorbito sulla matrice solida, mediante il dosaggio di agenti chelanti.



**Figura 1.** Differenti circostanze esaminate nella sperimentazione di soil flushing oggetto di studio. In figura, quello cerchiato rappresenta lo strato di terreno effettivamente trattato.

### 1.3 Organizzazione del lavoro

Lo studio, condotto nella presente tesi di dottorato, è stato effettuato su di un set-up sperimentale che era stato, già, allestito per un precedente lavoro di tesi di laurea. Su questo stesso set-up sperimentale sono state condotte le attività di dottorato, completate delle misure ed effettuate numerose nuove analisi.

Il set-up sperimentale, composto da 15 colonne di terreno, era stato, in precedenza, allestito, per lo studio degli effetti dell'applicazione di chelanti, EDTA ed EDDS, sulla percolazione dei metalli, in un trattamento di phytoremediation assistita.

Lo stesso set-up sperimentale, nella presente tesi di dottorato, è stato utilizzato per valutare, invece, l'efficienza, in differenti condizioni, di un trattamento di soil flushing in batch, mediante EDTA ed EDDS, che prevede l'applicazione del chelante per irrigazione superficiale e lo stazionamento di questo nel terreno da trattare per 48 ore, proponendo, come già anticipato, un approccio innovativo rispetto all'applicazione in continuo del chelante.

Il lavoro di tesi è stato organizzato nel seguente modo:

- è stata effettuata un'approfondita ricerca bibliografica, in tema di soil flushing, ponendo particolare attenzione al principio di funzionamento della tecnica di bonifica, ai meccanismi chimico-fisici di rimozione dei metalli, all'applicabilità della tecnica, con riferimento al tipo di contaminante ed alle condizioni del sito, ai vantaggi ed agli svantaggi della tecnica rispetto ad altre, nonché ai costi di bonifica. In particolare, sono stati approfonditi lo studio e la ricerca bibliografica riguardanti i due

agenti chelanti utilizzati, EDTA ed EDDS. E' stata condotta un'attenta analisi bibliografica sui fattori che determinano l'efficienza del trattamento mediante i due chelanti: dimensione granulometrica del terreno trattato; contenuto di sostanza organica; pH; entità ed età della contaminazione; distribuzione dei metalli nel suolo; concentrazione e modalità di applicazione del chelante, velocità del flusso, degradazione del chelante (nel caso dell'EDDS). Infine, attraverso un'approfondita ricerca bibliografica, sono state studiate le problematiche connesse all'applicazione dei due chelanti, dissoluzione del suolo e riduzione della permeabilità;

- essendo la distribuzione dei metalli nel suolo un fattore determinante l'efficienza di estrazione mediante soil flushing, è stata, inoltre, condotta una consistente ricerca bibliografica sull'estrazione sequenziale, la cui applicazione consente la determinazione di tale distribuzione;
- sono state completate, mediante numerose analisi, le misure della concentrazione dei metalli (Pb, Cd, Cu, Ni, Fe, Zn) e del DOC (Dissolved Organic Carbon) degli eluati raccolti dalle colonne di terreno trattato;
- è stata valutata la correlazione esistente tra DOC e concentrazione di chelante, sia per l'EDTA che per l'EDDS, mediante la misura del DOC di soluzioni di chelante a diversa concentrazione;
- con lo stesso terreno contaminato, utilizzato per impaccare le colonne, sono state impaccate 16 siringhe. Le siringhe di terreno sono state trattate con un flusso in batch, mediante EDTA ed EDDS ad otto differenti concentrazioni. L'attività sperimentale ha consentito di determinare la relazione esistente tra concentrazione di chelante applicato e quantitativo di metallo estratto e di effettuare dei confronti con i risultati dell'attività di soil flushing condotta in colonna;
- dalle colonne di terreno trattato, sono stati prelevati 43 campioni, sui quali è stata applicata una procedura di estrazione sequenziale scientificamente riconosciuta, che ha consentito di valutare la distribuzione dei metalli, tra sette frazioni di suolo, prima e dopo il trattamento con chelanti;
- su campioni prelevati dalle colonne di terreno trattato, sono state, inoltre, condotte misure dell'Al, del Ca e degli ossidi di Mn e di Fe, amorfi e cristallini, per stimare l'entità della dissoluzione, a seguito del trattamento con EDTA ed EDDS, e, quindi, poter valutare in che misura il fenomeno abbia influito sulla riduzione di permeabilità del terreno trattato e sull'efficienza del trattamento stesso;
- a partire dalla curva di breakthrough, realizzata dal flusso di un tracciante conservativo, attraverso una delle colonne di terreno non trattata con chelante, sono stati stimati, mediante l'applicazione di un modello numerico, i parametri idrodinamici del terreno;
- utilizzando un modello numerico, che tiene conto dei parametri idrodinamici iniziali del terreno trattato, delle varie fasi del trattamento di flushing e delle reazioni di natura chimica, che si verificano nel terreno

durante il passaggio del chelante, è stata effettuata la modellazione del fenomeno di cessione del Pb, a seguito dell'applicazione impulsiva di un quantitativo di EDTA, pari alla capacità di campo del terreno trattato, seguita da uno stazionamento del chelante nel terreno per 48 ore.



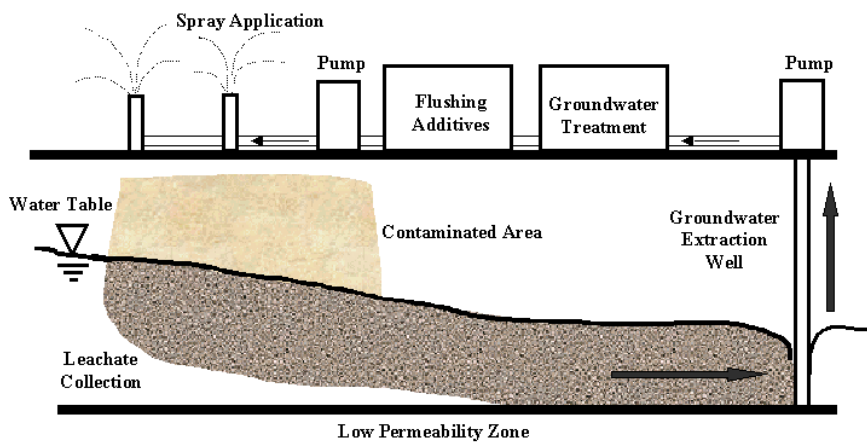
## 2. La bonifica mediante soil flushing

### 2.1 Metodologia

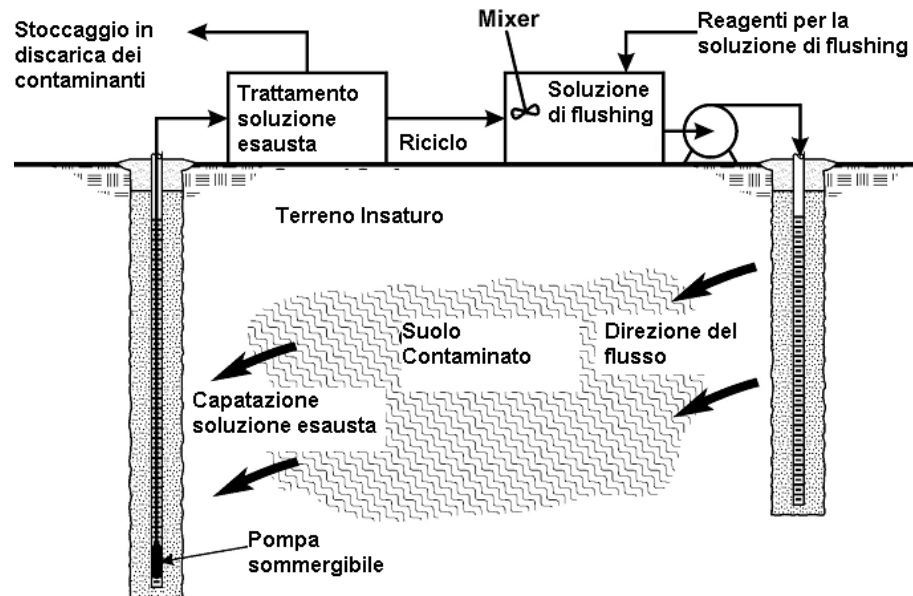
Il soil flushing (lavaggio in-situ) è un trattamento di natura chimico-fisica, in situ, che consiste in un'operazione di lavaggio del terreno mediante soluzioni, in grado di mobilizzare e, quindi, estrarre i contaminanti presenti nel suolo.

Le soluzioni utilizzate, che hanno per l'appunto lo scopo di aumentare la solubilità dei contaminanti, sono soluzioni di surfattanti, cosolventi, acidi, basi, ossidanti, chelanti. Tali soluzioni vengono immesse nel terreno da trattare mediante opportuni sistemi di irrigazione superficiale (Figura 2), oppure vengono applicate nel terreno mediante pozzi di iniezione posti a monte dell'area da trattare (Figura 3), mentre l'estrazione della soluzione esausta, arricchita cioè di contaminanti, avviene grazie ad opportuni pozzi di captazione, posti a valle dell'area trattata. Il sistema di estrazione deve essere progettato, in modo da assicurare il completo recupero del contaminante. La portata di prelievo è legata al rapporto di consegna della soluzione estraente e, soprattutto, al tasso naturale di infiltrazione, dunque, all'idrogeologia del sito.

La soluzione contaminata, una volta portata in superficie, deve essere trattata mediante opportuni sistemi di depurazione on-site e, successivamente, ricircolata, fin tanto che mantiene un'adeguata capacità estraente nei confronti dei contaminanti presenti.



**Figura 2.** Applicazione del trattamento di soil flushing con immissione nel terreno della soluzione estraente mediante irrigazione superficiale.

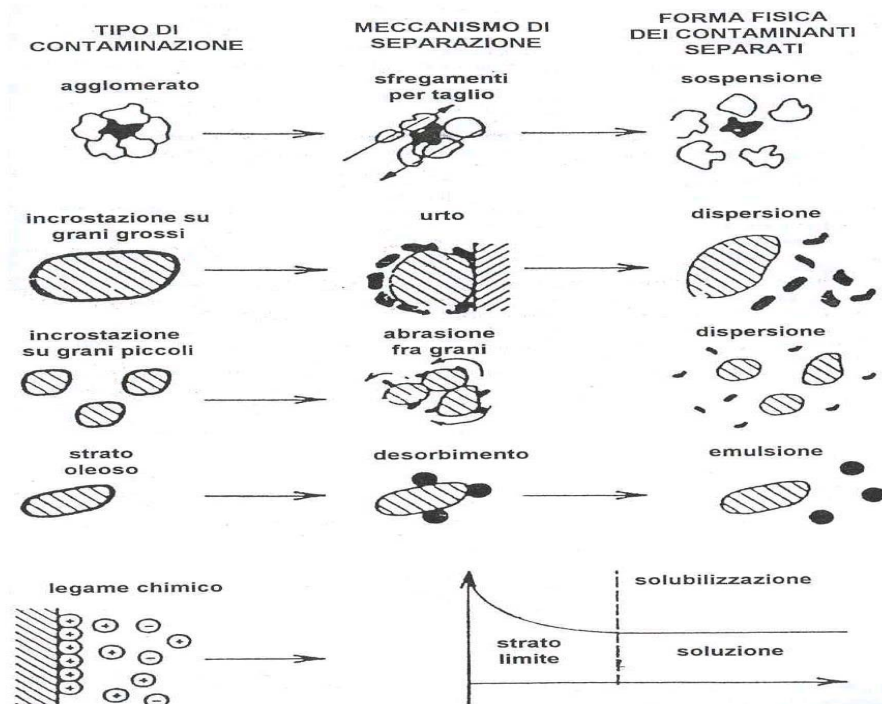


**Figura 3.** Applicazione del trattamento di soil flushing con immissione della soluzione estraente mediante pozzo di iniezione.

Il principale meccanismo chimico, coinvolto nel trasferimento del contaminante dal suolo alla fase liquida, è quello della solubilizzazione. Altre reazioni chimiche che si verificano sono: reazioni acido/base; reazioni di ossido-riduzione; complessazione.

Contemporaneamente ai meccanismi di rimozione del contaminante di natura chimica, si sviluppano altri meccanismi, di carattere puramente fisico, che comportano il distacco dei contaminanti, adsorbiti sulle particelle di suolo, mediante azioni meccaniche di attrito, urto, etc.

Una volta che il contaminante è stato solubilizzato, o che comunque si è staccato dal suolo per azione meccanica, il suo trasporto, in soluzione, avviene per avvezione e dispersione idrodinamica. Una schematizzazione dei principali meccanismi, coinvolti nell'estrazione del contaminante, mediante soil flushing è riportata in Figura 4.



**Figura 4.** Principali meccanismi chimico-fisici coinvolti nella rimozione del contaminante mediante soil flushing.

## 2.2 Applicabilità del trattamento

L'applicabilità di un trattamento di soil flushing, per la rimozione degli inquinanti da un terreno contaminato, dipende dalla tipologia di contaminazione e dalle caratteristiche del sito.

### 2.2.1 Tipologia di contaminazione

Il soil flushing può essere utilizzato per trattare una grande varietà di contaminanti organici ed inorganici.

Tra i composti organici, suscettibili di un trattamento di soil flushing, vi sono:

- i liquidi in fase non acquosa o surnatanti (non-aqueous phase liquid, NAPL);
- i composti organici non volatili;
- i composti organici semivolatili (semivolatile organic compounds, SVOCs);

- i policlorobifenili (polychlorinated biphenyls, PCBs);
- i pesticidi alogenati;
- diossine e furani;
- i cianuri;
- sostanze corrosive.

Le sostanze inorganiche, che possono essere trattate, sono i metalli, sostanze corrosive, cianuri e contaminanti radioattivi.

L'efficienza di rimozione dei contaminanti dipende sia dal contaminante che dal tipo di suolo. In genere, i volatili alogenati, i semivolatili non alogenati ed i metalli sono tra le classi di composti chimici trattati con maggiore successo mediante soil flushing.

Naturalmente, scelta della soluzione estraente, da applicare al terreno col trattamento, dipende dalla specifica tipologia di contaminazione (Tabella 1).

L'efficienza del trattamento è notevolmente influenzata dalle caratteristiche del contaminante (Tabella 2).

**Tabella 1.** Soluzione estraente da adottare, in relazione alla tipologia di contaminazione.

Soluzione	Composti estraibili
Acqua	Composti organici ad elevata solubilità (alcoli dal basso peso molecolare, fenoli, acidi carbossilici); Sali di metalli pesanti solubili
Acqua /tensioattivi	Composti organici di media solubilità (chetoni di medio peso molecolare, aldeidi, composti aromatici, idrocarburi alogenati di basso peso molecolare come il tricloroetilene)
Surfattanti	Sostanze organiche a bassa solubilità (pesticidi clorinati, PCBs, benzene, PAHs, prodotti petroliferi (benzina), solventi aromatici (BTEX), solventi clorinati)
Co-solventi	Contaminanti idrofobici
Acidi e chelanti	Metalli e contaminanti organici basici
Basi	Fenoli



**Tabella 2.** Caratteristiche del contaminante influenzanti l'efficienza di un trattamento di soil flushing.

<b>Parametri del contaminante</b>	<b>Influenza</b>
Coefficiente di partizione all'equilibrio tra suolo e soluzione estraente	Sono preferibili contaminanti che si partizionano sulla soluzione estraente
Solubilità in acqua	Elevate solubilità favoriscono l'estrazione
Capacità di adsorbimento sul suolo	L'adsorbimento rende più difficile la rimozione
Pressione di vapore	I composti volatili passano più facilmente nell'aria del suolo e più difficilmente nella soluzione estraente
Viscosità della soluzione	Basse viscosità favoriscono il flusso della soluzione estraente attraverso il terreno
Coefficiente di partizionamento ottanolo/acqua	Composti più idrofili (cioè con coeff. ottanolo/acqua minore di 1) sono più facili da rimuovere con soluzioni acquose, poiché associati preferibilmente con la fase acquosa e solo marginalmente con la matrice organica

## 2.2.2 Caratteristiche del sito

La comprensione del regime idrogeologico del sito è fondamentale per la corretta progettazione ed applicazione di un trattamento soil flushing. Tale comprensione è fondamentale per:

- stabilire l'applicabilità del trattamento nel sito in esame, il suo successo e la sua durata;
- effettuare l'intera progettazione del trattamento, inclusi la scelta della soluzione estraente, il sistema fisico di iniezione/estrazione, e comprendere i limiti fisici ed idraulici del trattamento.

La permeabilità è il fattore principale per la determinazione della fattibilità di un trattamento soil flushing. Essa dovrebbe essere maggiore di  $10^{-3}$  cm/s, per consentire alla soluzione estraente di passare attraverso la matrice geologica in un periodo di tempo ragionevole, ma anche permeabilità leggermente inferiori potrebbero andare bene.

La conoscenza della permeabilità del sito da trattare deve essere molto dettagliata; il numero di misure effettuate dovrebbe tenere conto della potenziale dimensione del

sito da trattare e della sua eterogeneità (variazioni nella direzione orizzontale e verticale della permeabilità).

La situazione più ideale, in un trattamento di soil flushing, sarebbe quella di dover trattare un sito dall'elevata conducibilità idraulica ed omogeneo dal punto di vista idrogeologico.

Circostanze, che possono rendere inapplicabile il trattamento di soil flushing, o comunque che possono renderne difficoltosa l'applicazione, sono:

- la presenza di terre o rocce contenenti un'apprezzabile quantità di materiale fine, come limi e argille;
- grosse quantità di detrito all'interno del suolo. I detriti, infatti, interferiscono con il trattamento, ostacolando o deviando il flusso delle soluzioni estraenti;
- suoli con un gran numero di vie preferenziali del flusso (ad esempio rocce fratturate). Tali situazioni, infatti, possono far sì che la soluzione estraente non raggiunga alcune aree contaminate.

Tabella 3 riporta le principali caratteristiche del sito che influenzano l'efficacia di un trattamento di soil flushing.

**Tabella 3.** Caratteristiche del suolo influenzati l'efficacia di un trattamento di soil flushing.

<b>Parametri del suolo</b>	<b>Influenza</b>
Conducibilità idraulica	Valori elevati favoriscono il flusso della soluzione estraente ed aumentano l'efficacia del processo
Superficie specifica del suolo	Un'elevata superficie specifica accresce il fenomeno dell'adsorbimento sul suolo
pH suolo e potere tamponante	Influisce sulla capacità di estrazione della soluzione
CEC (cation exchange capacity) e contenuto di argilla	Alti livelli aumentano l'adsorbimento sul suolo dell'inquinante e rendono più difficile il suo passaggio in fase liquida
Carbonio organico totale (TOC)	Alti livelli aumentano l'assorbimento sul suolo dell'inquinante e rendono più difficile il suo passaggio in fase liquida
Eterogeneità del suolo	Suoli eterogenei sono difficili da trattare, è possibile che rimangano sacche di contaminazione nelle zone meno permeabili

## 2.3 Vantaggi e limiti della tecnologia

La tecnica di soil flushing presenta i seguenti vantaggi:

- essendo il soil flushing un trattamento in situ non richiede l'escavazione del suolo e, di conseguenza:
  - comporta costi più contenuti rispetto al soil washing, in quanto lo scavo ed il trasporto del materiale contaminato rappresentano una frazione importante del costo globale di un trattamento di bonifica;
  - non presenta i problemi di carattere igienico-sanitario legati alla movimentazione ed al trasporto del terreno contaminato, con la conseguente diminuzione del rischio di contaminazione delle altre matrici ambientali;
  - potrebbe permettere la continuazione delle eventuali attività produttive presenti sull'area interessata dall'inquinamento;
- applicabilità della tecnica ad un ampio range di contaminanti.

Gli interventi in-situ, laddove realizzabili, sono da preferirsi agli interventi ex-situ, specie qualora non sia praticabile, tecnicamente e/o economicamente, la movimentazione del terreno (contaminazione che interessa gli strati profondi, presenza sul sito di opere civili, etc.).

D'altra parte, il trattamento di soil flushing presenta i seguenti svantaggi:

- la potenziale diffusione dei contaminanti;
- l'efficacia del trattamento dipende fortemente dal tempo di contatto tra fluido di lavaggio e terreno, dalla corretta definizione dell'agente estraente, dall'umidità del terreno, dalle caratteristiche del terreno (contenuto organico, tessitura, permeabilità ecc.);
- un'eccessiva infiltrazione, durante la operazioni, potrebbe causare la diluizione della soluzione estraente e la perdita del controllo idraulico;
- la soluzione estraente è funzione del contaminante specifico, dunque, la presenza contemporanea, nel sito, di contaminanti dalle caratteristiche molto differenti potrebbe rendere estremamente complessa l'applicazione del trattamento;
- rispetto al soil washing, risulta più delicata la fase di selezione dell'agente estraente, in quanto occorre evitare che una quantità eccessiva di fluido o che l'errata previsione delle possibili reazioni con le sostanze contaminanti possa peggiorare le condizioni di contaminazione del terreno e delle acque sotterranee; anche il controllo dei parametri influenzanti il trattamento (per esempio pH) è molto più difficoltoso rispetto al caso del relativo trattamento ex situ.

## 2.4 Costi

Nel calcolo delle voci di costo del trattamento, vanno tenuti in debita considerazione soprattutto i costi dei reattivi necessari per la preparazione della soluzione estraente, i costi energetici, nonché i costi di rigenerazione della soluzione esausta e di smaltimento dei residui di tale rigenerazione.

Tra i principali fattori, che influenzano il costo del trattamento, si ricordano:

- la conducibilità idraulica del suolo. In suoli poco permeabili, i tempi di bonifica e, dunque, i costi sono significativamente più elevati;
- la profondità, la tipologia e l'entità della contaminazione.

# 3. Il soil flushing di suoli contaminati da metalli mediante agenti chelanti

## 3.1 L'uso di agenti chelanti in trattamenti di soil flushing

L'estrazione dei metalli da un suolo può essere ottenuta mediante acidi organici ed inorganici (Wasay et al., 1998), o agenti chelanti, come EDTA, DTPA, NTA, EDDS (Elliot e Brown, 1989; Barona e Romero, 1996; Ghestem e Bermond, 1998; Barona et al., 1999; Houser et al., 2005; Finzgar e Lestan, 2007; Tsang et al., 2007b; Wang et al., 2007; Sarkar et al., 2008; Udovic e Lestan, 2009; Xia et al., 2009).

Un chelante è un legante che contiene due o più gruppi donatori di elettroni. Il tipo e la posizione del gruppo funzionale sono determinanti, per la valutazione dell'abilità del chelante nel complessare i metalli, rendendoli solubili (Burckhard et al., 1995). Idealmente un agente chelante dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche (Lim et al., 2004):

- un'elevata solubilità;
- un'elevata selettività per i contaminanti target;
- un'elevata stabilità termodinamica dei complessi formati;
- una scarsa tendenza ad essere adsorbito sul suolo sia in forma libera che in forma complessata

La riuscita di un trattamento di soil flushing implica, dunque, che i metalli target si leghino fortemente all'agente chelante e tale fenomeno deve prevalere sui fenomeni di precipitazione chimica, dei metalli sulle particelle di suolo, come pure sui fenomeni di precipitazione dei metalli come ossidi, idrossidi o carbonati.

Come soluzioni estraenti, sono stati utilizzati anche acidi forti, come l'acido cloridrico, nitrico o solforico, tuttavia essi possono alterare irreversibilmente le proprietà chimiche, fisiche e biologiche del suolo trattato (Tuin e Tels, 1990). In letteratura, sono stati proposti anche altri acidi più deboli, come l'acido tartarico e fumarico (Wasay et al., 1998).

Gli agenti chelanti sono in grado di rimuovere i metalli pesanti dal suolo, con un minore impatto sulle sue caratteristiche, rispetto ad altre sostanze estraenti come gli acidi forti. Tuttavia, l'utilizzo di agenti chelanti, per l'estrazione dei metalli dal suolo, presenta sia dei vantaggi che degli svantaggi.

Tra i vantaggi, vi è la grande abilità dei chelanti nel formare complessi stabili con una grande varietà di metalli. Inoltre, dal punto di vista cinetico, l'estrazione con

chelanti ha inizio rapidamente, sin dai primi minuti di contatto col terreno, eccetto che nel caso del Fe (Ghestem e Bermond, 1998). Particolarmente rapida risulta essere, ad esempio, la cinetica di complessazione dell'EDTA col Pb è (Sarkar et al., 2008).

Tra gli svantaggi, vi è la non selettività dei chelanti nell'estrarre i metalli (l'agente chelante è in grado di estrarre una grande varietà di metalli, inclusi i cationi del suolo Ca, Al, Mg, Mn e Fe) e la non biodegradabilità di alcuni chelanti. Inoltre, sebbene la reazione di complessazione inizi sin dai primi minuti di contatto del chelante col terreno, il lento desorbimento di alcuni metalli dal suolo comporta una maggiore difficoltà nello stimare il rischio ambientale susseguente all'applicazione del chelante (Mench et al., 1994; Salt et al., 1995; Wu et al., 2003b). Infine, nel caso di contaminazione da diversi contaminanti, l'uso di un singolo agente estraente non è, spesso, in grado di garantire una corretta decontaminazione; per esempio i chelanti non sono in grado di rimuovere As, Cr(VI), Mo, Sb (Poletti et al. 2006, 2007).

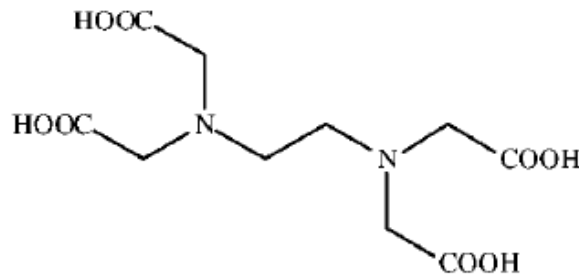
### 3.1.1 EDTA

L'EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) è tra i chelanti più studiati ed utilizzati, per via dell'elevata efficienza estrattiva, dovuta alla sua forte capacità di complessazione. Il chelante, infatti, forma complessi molto stabili con i metalli, molti dei quali sono solubili (Li e Shuman, 1996).

Esistono diverse forme del chelante, che presentano una differente efficacia estrattiva. Ad esempio lo studio di Papassiopi et al. (1997) ha dimostrato come il sale disodico dell'EDTA ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) presenti un'efficacia estrattiva maggiore rispetto al  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ .

Inoltre, l'EDTA è tra i chelanti maggiormente utilizzati, per via della sua biostabilità, si tratta di un chelante non biodegradabile, e della facilità di reperimento del composto (Hong et al., 1999), nonché per via della moderata tendenza ad essere adsorbito dal suolo e dell'efficiente recupero e riuso della soluzione esausta (Kim et Ong, 1999; Di Palma et al., 2003; Lo e Zang, 2005; Zeng et al., 2005).

Sia la forma libera del chelante che i suoi complessi sono tossici (Dirilgen, 1998; Sillanpaa et al., 1996, Sillanpaa e Oikari, 1996) e scarsamente degradabili dal punto di vista chimico e biologico (Nortemann, 1999; Bucheli-Witschel e Egli, 2001; Egli, 2001).



**Figura 5.** Formula di struttura dell'EDTA.

### 3.1.2 EDDS

L'EDDS (ethylenediaminedisuccinic acid), un isomero dell'EDTA, è un chelante biodegradabile (Schowanek et al., 1997), il cui uso è stato recentemente proposto, in letteratura, in applicazioni di soil washing, soil flushing e phytoextraction (Vandevivere et al., 2001a e 2001b; Kos e Lestan, 2003a e 2003b; Ritschel, 2003; Tandy et al., 2004; Houser et al., 2005; Meers et al., 2005 e 2008; Luo et al., 2006d; Santos et al., 2006; Wang et al., 2007; Sarkar et al., 2008).

L'EDDS è biodegradabile, in quanto prodotto naturalmente da dei microrganismi (Nishikiori et al., 1984; Goodfellow et al., 1997) e, per tale ragione, è stato proposto, in vari studi sulla decontaminazione del suolo da metalli, come alternativa all'EDTA. Nello studio condotto da Meers et al. (2005), gli effetti di mobilizzazione dei metalli, indotti dal chelante, si sono protratti per un tempo variabile tra 4 e 7 giorni per l'EDDS (in funzione della dose applicata), mentre, per l'EDTA, è stato stimato un tempo pari a 36 giorni alla dose più bassa del chelante (per la dose più elevata, non è stata registrata alcuna riduzione degli effetti indotti dal chelante, nel periodo di 40 giorni di durata della sperimentazione). Un analogo risultato è stato trovato, per l'EDDS, da Tandy et al. (2006).

Secondo Wang et al. (2007), la degradazione dell'EDDS segue una cinetica del primo ordine ed il tempo di degradazione è funzione della concentrazione iniziale del chelante. Infatti, gli autori hanno fatto uso della seguente legge, per esprimere la degradazione dell'EDDS:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

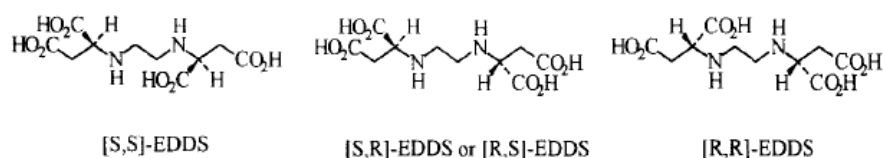
dove  $C_t$  è la concentrazione al tempo  $t$ ,  $C_0$  la concentrazione iniziale,  $k$  la costante di degradazione del chelante ( $d^{-1}$ ) e  $t$  il tempo (giorni) trascorso dall'applicazione dello stesso nel terreno. Nello studio condotto dai ricercatori, l'EDDS si è mostrato efficace nell'estrazione del Cu solo per un periodo di 24, 31 e 52 giorni dalla sua applicazione (a seconda della concentrazione iniziale, 1.4, 3.8 e 7.5 mmol/kg), infatti, trascorso questo periodo di tempo, la concentrazione del chelante si è ridotta al 2% di quella al primo giorno di applicazione, per via della degradazione subita. Wang et al. (2007) hanno

stimato la costante di degradazione dell'EDDS pari a 0.17, 0.14 e 0.08, rispettivamente per le concentrazioni iniziali dalla più bassa alla più alta.

Il fatto che la degradazione dell'EDDS fosse dipendente dalla concentrazione iniziale del chelante era stato riscontrato anche da studi precedenti a quello di Wang et al. (2007). Infatti, gli studi condotti da Kos e Lestan (2003a) e da Finzgar et al. (2004) avevano riscontrato una degradazione molto lenta del complesso Pb-EDDS, per concentrazioni del chelante pari, rispettivamente a 10 e a 20 e 40 mmol/kg. sembrano tuttavia prevenire la degradazione. Una possibile spiegazione di ciò potrebbe essere la tossicità che, elevate concentrazioni di EDDS, esercitano sui microrganismi del suolo responsabili della degradazione, sebbene misure sull'indice di respirazione dei microrganismi, condotte su terreni trattati con EDDS a differenti concentrazioni, non hanno confermato tale ipotesi (Kos e Lestan, 2003a).

Vari studi hanno dimostrato come esista una relazione inversa tra biodegradabilità di un complesso metallo-chelante e costante di stabilità del complesso (Kluner et al., 1998; Witschel, 1999; Satroutdinov et al., 2000). Tuttavia lo studio di Vandevire et al. (2001a) ha dimostrato come la costante di stabilità non possa essere il solo elemento determinante la biodegradabilità di un complesso, infatti, se da un lato è vero che i complessi con costante di stabilità superiore a 13 non sono facilmente degradati, dall'altro lato è vero che complessi come Ca-EDDS e Cd-EDDS sono entrambe rapidamente degradati, sebbene la costante di stabilità del primo sia molto più bassa di quella del secondo, e che i complessi Pb-EDDS e Zn-EDDS hanno, praticamente, la stessa costante di stabilità (12.7 e 13.5) ma posseggono degradabilità completamente differenti. I complessi lentamente degradabili dell'EDDS sono quelli con Zn, Cu, Ni, Co e Hg; quelli rapidamente degradabili sono quelli con Ca, Mg, Cd, Fe(III), Pb, Al e Cr(III).

La degradazione dell'EDDS e dei suoi complessi dipende notevolmente, oltre che dalla concentrazione iniziale e dallo specifico complesso, anche dalla composizione del suolo trattato (Tandy et al., 2004).



**Figura 6.** Tipologie di EDDS.



## 3.2 Fattori che influenzano l'efficacia del trattamento

I fattori, che influenzano l'efficacia di un trattamento di suoli contaminati da metalli mediante chelanti, sono svariati.

L'efficienza del trattamento è funzione delle caratteristiche del suolo trattato:

- tipo di contaminante o di contaminanti presenti, entità ed età della contaminazione;
- distribuzione dei metalli tra le varie frazioni di suolo;
- pH, contenuto di argilla e di sostanza organica.

L'efficienza del trattamento è funzione, inoltre, delle modalità di conduzione dello stesso:

- modalità di applicazione del chelante (concentrazione, rapporto molare chelante-metalli target, approccio multistep o applicazione in dose singola, applicazione contemporanea di chelanti diversi);
- velocità del flusso (Davis e Singh, 1995; Kedziorek et al., 1998; Mayes et al., 2000; Lee et al., 2004; Houser et al., 2005; Tsang et al., 2007b; Zhang et al., 2010).

Davis e Singh (1995) hanno studiato l'influenza di vari parametri, sull'efficienza di un trattamento di soil flushing del Zn mediante EDTA. I parametri analizzati sono il pH, la temperatura, la velocità del flusso, la tipologia di contaminazione da Zn.

Essendo l'efficienza del trattamento funzione di svariati fattori, relativi alle caratteristiche del suolo ed alla conduzione del trattamento, non sempre è semplice effettuare un confronto delle efficienze ottenute in vari studi di letteratura. Nowack et al. (2006), hanno messo insieme i dati di 28 pubblicazioni per valutare le potenzialità di EDTA, NTA, DTPA e EDDS, nell'estrarre Pb, Zn, Cd e Cu dal suolo in un trattamento di phytoremediation. I dati raccolti indicano che, per un assegnato rapporto metallo-chelante, esistono notevoli variazioni nell'efficienza di estrazione, determinate da tutti i fattori, influenzanti il trattamento, che assumono valori differenti nei vari studi. Anche secondo Kim et al. (2003), la differente efficienza ottenibile, nella solubilizzazione del Pb per diversi suoli, è dovuta alle differenti proprietà del suolo, come il pH, le specie di Pb presenti e l'entità degli altri cationi presenti nel suolo.

### 3.2.1 Entità, età e tipologia della contaminazione

L'entità della contaminazione è uno dei fattori determinanti l'efficienza di estrazione di un trattamento mediante chelanti.

I suoli, che hanno un contenuto relativamente basso ma comunque significativo di metalli, sono più difficili da trattare, poiché i metalli, in tali suoli, sono adsorbiti sui siti con energia del legame elevata, cioè stabili dal punto di vista termodinamico (Wasay et al., 1998). La presenza di siti di adsorbimento stabili termodinamicamente nel suolo è, tuttavia, limitata, dunque, in caso di elevata contaminazione, la percentuale di metalli adsorbita su tali siti è bassa, consentendo, col trattamento, una maggiore efficienza di rimozione. Anche la formazione di idrossidi insolubili del metallo dipende dalla concentrazione iniziale di questo (Reed et al., 1996).

Diversi studi hanno riscontrato l'esistenza di un legame tra metallo solubilizzabile e contenuto totale dello stesso nel terreno (McBride et al., 1997; Suave et al., 1997; Bassi et al. 2000; Shin e Barrington, 2005; Sarkar et al., 2008). In particolare, lo studio, condotto da Zhang et al. (2006), ha dimostrato che la concentrazione dei metalli in soluzione, durante il processo di lavaggio, è linearmente correlata alla concentrazione iniziale. Gli studiosi hanno riscontrato, infatti, che l'efficienza di rimozione del Pb aumenta del 14%, passando da una concentrazione iniziale di 1120 mg/kg ad una di 1408 mg/kg.

Anche l'età della contaminazione influenza, notevolmente, l'efficienza di estrazione mediante chelanti (McBride et al., 1998; Gao et al., 2003). Infatti, l'aumento dell'età della contaminazione riduce la mobilità dei metalli, per via della più consistente complessazione superficiale, di questi coi componenti del suolo, dovuta alla ridistribuzione dei metalli tra le varie frazioni di suolo (Reed et al., 1996). Perciò, a parità di tutte le altre condizioni, terreni realmente contaminati, o contaminati in campo, presentano un'efficienza estrattiva più bassa rispetto a suoli artificialmente contaminati (Vandevivere et al., 2001; Tsang et al., 2007b; Jalali e Khanlari, 2008).

Anche la presenza contemporanea di differenti metalli influisce sull'efficacia del trattamento. Nello studio condotto da Yang et al. (2006), il desorbimento del Pb dal terreno è risultato aumentare molto con l'aumentare delle concentrazioni di Cu e Zn aggiunti al terreno. Il Cu e lo Zn, infatti, sono cationi che competono col Pb per i siti di adsorbimento sul suolo. Il Cu applicato fa aumentare il desorbimento del Pb, maggiormente rispetto allo Zn applicato alla stessa concentrazione, indicando che le caratteristiche degli ioni costituiscono un fattore determinante nei fenomeni di adsorbimento e desorbimento dei metalli. Il Cu, infatti, rispetto allo Zn, forma col suolo dei complessi più stabili, dunque, il Cu è più facilmente adsorbito dal suolo ed occupa un numero maggiore di siti di adsorbimento, rispetto allo Zn, riuscendo a desorbire un quantitativo maggiore di Pb. Tutti questi risultati confermano quelli di studi precedenti, secondo cui il fattore, determinante l'affinità del suolo per il metallo, è costituito dalle specifiche caratteristiche dello ione metallico (Pagnanelli et al., 2003; Elliott et al., 1986).

### 3.2.2 Distribuzione dei metalli nel suolo

Nel suolo, i metalli sono presenti in varie forme chimiche, che esibiscono comportamenti differenti, in termini di interazioni chimiche, mobilità, disponibilità biologica e tossicità (Bohn et al., 1979, Davis e Singh, 1995; Adamo et al., 1996; Ma e Rao, 1997; Davis e Hotha, 1998; Kim e Ong, 2000; Pitchel et al., 2001; Sun et al., 2001; Kim et al., 2003; Tandy et al., 2004; Hui et al., 2008; Polettini et al., 2009). Dunque, l'efficienza di estrazione, ottenibile mediante un trattamento del suolo con chelanti, dipende fortemente, non solo dal quantitativo totale dei metalli, ma anche e, soprattutto, dalla distribuzione di questi nel suolo. Ad esempio, nello studio condotto da Massop et al. (2009), una tipologia di suolo analizzato, pur avendo un contenuto di metalli totale, generalmente più basso di altre tipologie di suolo, ha rilasciato, durante il trattamento con EDTA, il maggior quantitativo di metalli, essendo che questi erano legati, per la maggior parte, alle frazioni più mobili.

Barona e Romero (1996) hanno riscontrato che l'ammontare di Pb estratto, mediante l'applicazione dell'EDTA, è strettamente correlato con l'ammontare di Pb associato agli ossidi di Fe, di Mn e alla sostanza organica.

E' noto come l'efficacia di un chelante, nell'estrarre i metalli, sia, generalmente, correlata alla costante di stabilità dei complessi metallo-chelante. Tuttavia, secondo Elliot e Brown (1989), l'entità della costante di stabilità può essere usata per definire l'efficienza di un chelante rispetto ad un altro in termini generali, ma non per definire l'efficienza di estrazione di uno specifico chelante verso differenti metalli presenti nel suolo trattato, proprio perchè quest'ultima è pure influenzata dalla speciazione dei vari metalli in una data matrice di suolo.

Gli stessi Sun et al. (2001) hanno attribuito la differente estrazione (cinetica di estrazione e quantitativo di metallo estratto) di diversi metalli (Pb, Cd, Cu e Zn), da un dato terreno a seguito del trattamento con EDTA, non tanto al valore della costante di stabilità (molto simile per i metalli analizzati), bensì alla differente distribuzione dei metalli tra le varie frazioni di suolo. Nello studio, da essi condotto, la rimozione del Pb è stata più lenta rispetto a quella degli altri metalli, per via del legame del metallo con frazioni di suolo meno mobili. Anche la differente cessione di un dato metallo, nei quattro terreni esaminati, è stata, dagli autori, attribuita alla differente distribuzione del metallo da suolo a suolo.

Essendo che l'efficienza di estrazione dei metalli da un suolo è notevolmente dipendente dalla distribuzione di questi, l'applicazione di una procedura di estrazione sequenziale, al terreno trattato, può rivelarsi estremamente importante, per la previsione dell'efficienza di un trattamento di soil flushing e per la comprensione delle dinamiche di cessione dei metalli nel suolo trattato.

Vari studi, infatti, hanno abbinato lo studio dell'estrazione dei metalli, mediante chelanti, all'applicazione dell'estrazione sequenziale (Sun et al. 2001; Ritschel, 2003; Tandy et al., 2004; Polettini et al. 2007 e 2009; Tsang et al. 2007b; Massop et al., 2009; Udovic e Lestan, 2009; Xia et al., 2009).

Sono disponibili, in letteratura, diverse procedure di estrazione sequenziale, che consentono la determinazione del quantitativo di metallo legato alle varie frazioni di

suolo (Tessier, 1979; BCR, Community Bureau of Reference; Zeien e Brummer, 1989 ecc.). Le varie procedure prevedono un numero variabile di step e l'applicazione di soluzioni estraenti differenti.

### 3.2.3 pH, contenuto di argilla e di sostanza organica

La mobilità e la fitodisponibilità dei metalli, nel suolo, sono fortemente dipendenti dal pH, infatti esse diminuiscono al crescere del pH (Lo et al., 1992; Heil et al., 1994; Reed e Cline, 1994; Davis e Singh, 1995; Reddy e Patrick, 1997; Davis e Hotha, 1998; Suave et al., 1998; Kim e Ong, 2000; Elzahabi e Yong, 2001; Sun et al., 2001; Vandevire et al., 2001; Pagnanelli et al., 2003; Tandy et al., 2004; Cappuyns e Swennen, 2008; Sarkar et al., 2008). Ciò si verifica perché l'innalzamento del pH conduce ad un rapido aumento della carica superficiale negativa del suolo, comportando, di conseguenza, un incremento dell'affinità del suolo per i cationi metallici (Wu et al., 2003b).

Yu e Klarup (1994) hanno studiato l'influenza del pH e della concentrazione di EDTA sulla solubilizzazione di vari metalli e hanno dedotto che, in ogni caso, bassi valori del pH ed elevate concentrazioni di EDTA consentono maggiori efficienze di estrazione.

Nello studio condotto da Yang et al. (2006), è stata riscontrata una riduzione del desorbimento del Pb, da un terreno trattato, da una percentuale del 100% ad una percentuale del 20%, man mano che il pH cresce da 1 a 4; per  $\text{pH} > 4$ , la diminuzione del Pb desorbito è risultata molto meno evidente. Inoltre, lo studio mostrato un differente comportamento tra i due suoli si riduce quasi completamente per  $\text{pH} > 4$ ; ciò significa che la natura e le proprietà superficiali del suolo controllano il desorbimento del Pb per bassi valori del pH, ma, al crescere del pH, altri fattori, diventano predominanti nel determinare il desorbimento del Pb, rendendo minore la differenza di comportamento tra suoli differenti.

Il valore della costante di stabilità, dunque, non è il solo fattore in grado di stabilire l'efficacia estrattiva dello stesso chelante verso più metalli, ma anche di chelanti diversi nei confronti dello stesso metallo, poiché giocano un ruolo fondamentale, assieme ad esso, la concentrazione del chelante e, soprattutto, il pH, in quanto tali fattori determinano la speciazione del chelante e, dunque, l'entità della competizione del metallo target con altri minerali del suolo, come ha dimostrato anche lo studio di Poletti et al. (2007). Nello studio da essi condotto, si è avuta un'efficienza estrattiva analoga dell'EDTA e dell'EDDS a pH 8, per il Pb, nonostante un valore abbastanza differente della costante di stabilità.

Ghestem e Bermond (1998) hanno riscontrato che un eccesso di agente chelante ha un effetto tampone, in quanto riduce l'influenza del pH sull'efficienza di estrazione.

Oltre al pH, un altri fattori importanti, nel determinare l'efficienza di estrazione dei metalli da un suolo, sono la granulometria (contenuto di argilla) ed il contenuto di sostanza organica (Peters e Shem, 1992; Gustaffson et al., 2003; Bradl, 2004). Lo studio

condotto da Weng et al. (2002) ha dimostrato come il contenuto di sostanza organica influenzi notevolmente la ritenzione dei metalli da parte del suolo e come la complessazione del Pb e del Cu con la sostanza organica sia più forte di quella di altri metalli come Cd, Ni e Zn.

La mobilità dei metalli risulta più elevata nei terreni sabbiosi con bassa capacità di scambio cationico, infatti terreni a granulometria fine presentano una maggiore superficie specifica per l'adsorbimento dei metalli, inoltre, l'adsorbimento del metallo sul suolo è influenzato, più che dal quantitativo di argilla presente, dal tipo di argilla (Appel e Ma, 2002; Yang et al., 2006).

Il contenuto di sostanza organica influenza l'adsorbimento dei metalli sul suolo per via della sua relazione con la capacità di scambio cationico (Hassett, 1974).

I metalli, in particolare il Pb, formano forti legami con la sostanza organica, possedendo una grande affinità per essa (McBride, 1989). Zimdahl e Skogerboe (1977) hanno riscontrato come il suolo abbia una forte capacità di immobilizzare i metalli e come la sostanza organica sia la principale responsabile dell'immobilizzazione.

Lo et al. (1992), Peters e Shem (1992), Lee et al. (1998) e Strawn et al. (2000) hanno dimostrato l'influenza della sostanza organica sui fenomeni di desorbimento ed adsorbimento del Pb.

Nello studio condotto da Sarkar et al. (2008), analisi di regressione lineare, condotte dagli autori, hanno dimostrato che il contenuto di sostanza organica influenza notevolmente la frazione di Pb mobilizzata. Il coefficiente di correlazione tra contenuto di sostanza organica e Pb solubile è, tuttavia, più alto nei suoli alcalini rispetto ai suoli acidi (Suave et al., 1998).

### **3.2.4 Modalità di applicazione del chelante**

Per un dato chelante, la modalità di applicazione (concentrazione, rapporto molare, applicazione singola o ripetuta, applicazione di diversi chelanti) determina differenti efficienze di estrazione, in un trattamento di soil flushing o di soil washing, ed un differente leaching dei metalli, in un trattamento di phytoremediation (Elliot e Brown, 1989; Heil et al., 1994; Davis e Hotha, 1998; Steele e Pichtel, 1998; Theodoratos et al., 2000; Greman et al., 2001; Andrade et al., 2007; Polettini et al., 2007; Udovic e Lestan, 2007; Zou et al., 2009).

Vari studi, in letteratura, hanno dimostrato come l'estrazione dei metalli, dal suolo, risulti più veloce e consistente con l'aumento della concentrazione della soluzione estraente (Kim et al., 2003; Tandy et al., 2004; Tsang et al., 2007b). Lo studio, condotto da Kedziorek e Bourg (2000), sul trattamento di soil flushing mediante EDTA, ha riscontrato come, una diminuzione, di un ordine di grandezza della concentrazione della soluzione estraente, comporti una riduzione della quantità di Pb e Cd estratti, rispettivamente, di 14 e 6 volte.

Il grado di estrazione dei contaminanti target, da parte dei chelanti, è affetto dalla presenza nel suolo di cationi (Ca, Mg, Mn, Al e Fe), i quali competono, con essi, per la

complessazione con i chelanti (Kim e Ong, 2000; Kim et al., 2003; Lim et al., 2004; Polettini et al., 2007).

Per tale ragione, è necessario applicare un eccesso del chelante, se si vuole ottenere un'adeguata rimozione dei contaminanti. Nello studio condotto da Elliot e Brown (1989), più del 95% del Pb presente nel suolo è stato rimosso, adottando un rapporto molare EDTA:Pb di 2:1. Lo studio condotto da Kim et al. (2003) ha esaminato l'impatto, sull'efficienza estrattiva del piombo, del rapporto stechiometrico tra chelante (EDTA) e metallo; per un rapporto stechiometrico superiore a 10, la maggior parte del Pb è stato estratto da quasi tutti i suoli esaminati. Anche di Palma e Ferrantelli (2005) hanno studiato l'effetto del rapporto molare EDTA:Cu sull'efficienza estrattiva del metallo.

Tuttavia, essendo la dissoluzione del suolo influenzata anche dal rapporto molare chelante-metallo, occorre particolare attenzione nel fissare tale rapporto. Nello studio condotto da Yip et al. (2009a), l'utilizzo dell'EDDS in eccesso comporta l'incremento del fenomeno della dissoluzione del suolo, sebbene abbia il vantaggio di eliminare il riadsorbimento dei metalli nel suolo trattato, che invece si presenta utilizzando l'EDDS in difetto.

L'applicazione dello stesso quantitativo di chelante, in un certo numero di dosaggi (approccio multistep), anziché in un unico dosaggio, può determinare una maggiore efficienza di estrazione, per via dell'attenuazione del fenomeno della dissoluzione del Fe conseguente all'applicazione del chelante (Finzgar e Lestan, 2007). Lo studio, condotto da Finzgar e Lestan (2007), ha dimostrato come l'applicazione di una stessa quantità di EDTA in vari step, anziché in un'unica dose, migliori, significativamente, la rimozione del Pb e dello Zn. Infatti, nel trattamento di uno dei suoli analizzati, l'EDTA, applicato alla concentrazione di 2.5 mmol/kg in otto step (per un totale di 20 mmol/kg di EDTA applicato), ha consentito di ottenere il 28% in più di Pb rimosso, rispetto al caso della singola applicazione di 20 mmol/kg.

Nello studio condotto da Neugschwandtner et al. (2008) sul trattamento di fitoremediation, l'applicazione dell'EDTA, in modalità multistep, ha prodotto una mobilizzazione iniziale più bassa dei metalli, ma ha consentito di ottenere, in generale, un quantitativo di Pb e Cd solubile più costante nel tempo, se confrontato con quello ottenuto nel caso dell'applicazione del chelante in un'unica dose. Inoltre, lo studio ha riscontrato una mobilizzazione dei metalli decisamente più consistente nella parte superiore del terreno trattato con EDTA (0-5 cm), rispetto alla parte inferiore (45-50 cm). La distribuzione verticale del Pb e del Cd mobilizzati è risultata maggiormente evidente nell'applicazione del dosaggio unico di EDTA. Ciò conferma i risultati ottenuti da Shen et al. (2002), secondo cui l'applicazione dei chelanti, in dosi multiple, limita la solubilità di questi e la potenziale migrazione verso il basso.

Anche secondo Sun et al. (2001) la modalità di applicazione dell'EDTA è uno dei principali fattori che controlla il leaching. Nello studio da essi condotto, infatti, differenti modalità di applicazione del chelante conducono a risultati differenti in termini di percolazione dei metalli. Lo stesso terreno è stato trattato, dagli studiosi, con l'applicazione di 50 mmol/kg di EDTA, in modo impulsivo, e con l'applicazione di circa 3 mmol/kg del chelante in continuo. L'applicazione impulsiva, di un quantitativo di chelante molto più alto, ha condotto ad un rapido esaurimento del fenomeno di

cessione dei metalli; inoltre, il fenomeno si è concluso, per tutti i metalli, dopo il passaggio, attraverso la colonna di terreno, della stessa quantità di flusso, anche per il Pb, che era risultato più fortemente legato al suolo e la cui cessione doveva, dunque, essere più lenta. Nel caso dell'applicazione in continuo della dose molto inferiore del chelante, il fenomeno di rilascio dei metalli è risultato molto più lento e non si è esaurito neanche dopo il passaggio, attraverso la colonna di terreno, di un quantitativo di flusso rispetto due volte superiore a quello del caso precedente; inoltre, con l'applicazione della dose di chelante minore, le cinetiche di cessione dei vari metalli sono risultate differenti.

Anche l'applicazione contemporanea di differenti sostanze chimiche può migliorare l'efficienza di estrazione. Tale combinazione può essere scelta, in modo da abbassare il pH della soluzione, per aumentare la solubilità dei metalli, per esempio con EDTA e acido acetico (Blaylock et al., 1997); oppure possono essere utilizzati più chelanti, contemporaneamente, in modo da ridurre la competizione del metallo target con gli altri metalli del suolo, ad esempio, in Luo et al. (2006c), l'utilizzo dell'EDDS, assieme all'EDTA, aumenta notevolmente l'efficienza di estrazione, per via della complessazione del Ca da parte dell'EDDS.

### **3.3 Problematiche connesse all'uso di agenti chelanti**

Le principali problematiche, connesse all'uso di agenti chelanti, sono rappresentate dalla dissoluzione del suolo e dalla riduzione di permeabilità.

#### **3.3.1 Dissoluzione del suolo**

I leganti, come l'EDTA e l'EDDS, promuovono reazioni di dissoluzione della sostanza organica e dei minerali del suolo trattato (Heil et al., 1994), che ne destabilizzano la struttura e possono alterarne significativamente le proprietà chimico-fisiche, comportando serie conseguenze per il suo futuro utilizzo (Sposito, 2004).

Che i chelanti possano avere un impatto negativo, sul contenuto di nutrienti del suolo, è stato, per esempio, dimostrato dallo studio, sul soil flushing in colonna, condotto da Wasay et al. (2001), nel quale è stata riscontrata una significativa estrazione del Ca, del Mg e del Fe presenti nel suolo.

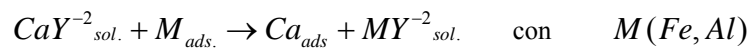
Nei terreni non calcarei, i minerali del suolo, maggiormente dissolti dai chelanti, sono gli ossidi e gli idrossidi del Fe e dell'Al e gli alluminio-silicati (minerali argillosi), per via dell'elevata capacità di complessazione di questi composti con i chelanti. In alcuni tipi di suolo, può essere molto significativa anche la dissoluzione del Mn, data l'elevata costante di stabilità con l'EDTA e l'EDDS (Kedziorek e Bourg, 2000; Sun et al., 2001; Seuntjens et al., 2004; Houser et al., 2005). Anche la sostanza organica può

essere mobilizzata (Vulava e Seaman, 2000; Yang et al., 2001; Finzgar et al., 2004; Tsang et al., 2007b).

In quanto alle cinetiche di dissoluzione dei minerali del suolo, esse dipendono da vari fattori, tra cui il pH, la costante di stabilità del metallo col chelante, il contenuto di  $\text{CaCO}_3$  del suolo.

Tandy et al. (2004) hanno riscontrato una considerevole accentuazione del fenomeno della dissoluzione, a seguito della riduzione pH.

Nei terreni calcarei, i minerali, che hanno una maggiore abilità ad essere complessati dall'EDTA, sono Ca e Mg e non Fe ed Al, contrariamente a quanto suggerirebbero i valori della costante di stabilità metallo-chelante (molto più alti nel secondo caso). Situazione opposta si verifica, invece, nei terreni non calcarei. Infatti, lo studio di Manouchehri et al. (2006) ha dimostrato che, in terreni non calcarei, le cinetiche di dissoluzione dei minerali del suolo avvengono secondo il valore della costante di stabilità metallo-chelante, dunque la dissoluzione riguarda, principalmente, il Fe e poi l'Al e il Ca. In tali suoli, il complesso Ca-EDTA si forma sin dai primi minuti della reazione, essendo le cinetiche di dissoluzione del Fe molto più lente di quelle del Ca, tuttavia, dopo un certo periodo di tempo, il Ca viene gradualmente riadsorbito dal terreno, consentendo la formazione di complessi più stabili, come il complesso Fe-EDTA ed il complesso Al-EDTA:



Anche lo studio, condotto da Sun et al. (2001), ha dimostrato come l'entità della dissoluzione dei minerali del suolo, a seguito dell'applicazione di EDTA, dipenda molto dal contenuto di  $\text{CaCO}_3$ , infatti, in tutti i suoli esaminati, la dissoluzione del Ca è cominciata prima di quella del Fe e del Mn, che hanno cinetiche più lente, ma l'entità della dissoluzione del Fe e del Mn sono state molto più significative nei suoli con minore contenuto di  $\text{CaCO}_3$ .

Un'osservazione, in particolare, occorre fare per quel che concerne le cinetiche di dissoluzione del Fe. I processi, coinvolti nella dissoluzione, sono due: il distacco del Fe dalla struttura dell'ossido e la dissociazione del complesso EDTA-metallo precedentemente formatosi. Nel caso degli ossidi di Fe cristallini, il primo processo è considerevolmente più lento del secondo, ciò implica che l'entità della dissoluzione del Fe, da parte di complessi metallo-EDTA differenti, è abbastanza simile; nel caso degli ossidi di Fe amorfi, invece, il fattore, limitante la dissoluzione del Fe, è costituito dal secondo processo, dunque l'influenza, sulla dissoluzione del Fe, da parte dello specifico metallo, è più pronunciata (Nowack e Sigg, 1977).

La dissoluzione del suolo, che si verifica a seguito dell'applicazione dei chelanti, comporta, necessariamente, una riduzione dell'efficienza estrattiva, ottenibile con il trattamento, essendo che una parte, più o meno significativa del chelante, viene impiegata per la destabilizzazione dei minerali del suolo, anziché per l'estrazione dei metalli target. Kim e Ong (1998) hanno considerato il contenuto di idrossidi di Fe nel suolo come un fattore determinante l'efficienza estrattiva del Pb. Anche secondo Komarek et al. (2009) il contenuto di idrossidi di Fe amorfi è importante per determinare l'efficienza estrattiva di un trattamento con EDDS.



Nello studio, condotto da Wu et al. (2004), circa il 68% dell'EDTA, applicato nel trattamento, ha reagito con i metalli target (Cu, Zn, Pb e Cd), mentre il rimanente 32% ha reagito con gli altri ioni del suolo (Fe, Ca e Mg). Diversi studi hanno dimostrato come la notevole dissoluzione dei carbonati di Ca diminuisca, significativamente, l'efficienza di estrazione dei metalli da parte dell'EDTA, comportando un aumento dei costi di bonifica (Garcia-Deldrado et al., 1996; Papassiopi et al., 1999; Theodoratos et al., 2000; Di Palma e Ferrantelli, 2005; Manouchehri et al., 2006, Polettini et al., 2007; Qiu et al., 2010; Zhang et al., 2010). In particolare, Papassiopi et al. (1999) hanno dimostrato che la dissoluzione del  $\text{CaCO}_3$ , potrebbe consumare più del 90% del EDTA disponibile, nei suoli altamente calcarei, mentre Manouchehri et al. (2006) hanno riscontrato che l'ammontare di Pb, Cd e Cu, estratto dall'EDTA in suoli calcarei, si riduce del 50% rispetto a quello estratto in suoli non calcarei. Lo studio di Theodoratos et al. (2000) dimostra come sia possibile, in suoli calcarei, ridurre fortemente la dissoluzione del Ca, da parte dell'EDTA, usando, al posto del comune  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  il  $\text{Na}_2\text{CaEDTA}$ .

Si è detto che l'utilizzo di concentrazioni elevate di chelante consente di ottenere cinetiche di estrazione più veloci e la rimozione di maggiori quantitativi di metallo dal suolo. Ciò sembrerebbe favorire l'uso di elevate concentrazioni, che permettano il raggiungimento di maggiori efficienze di estrazione, riducendo il volume della soluzione esausta da trattare, nonché i tempi del trattamento. Tuttavia, il ricorso a maggiori concentrazioni della soluzione estraente comporta anche l'accentuazione del fenomeno della dissoluzione del suolo.

Nello studio condotto da Heil et al. (1994), all'aumentare della concentrazione dell'EDTA, è diminuita la percentuale del chelante complessata con il Pb, per via dell'incremento della dissoluzione del suolo, si è avuto un lieve aumento di tale concentrazione solo con un rapporto molare superiore a 10.

In Tsang et al. (2007b), l'entità della dissoluzione di Fe, Al e Ca, che ha raggiunto valori di alcune centinaia di mg/kg, valori cioè comparabili con quelli della contaminazione del terreno trattato, è risultata positivamente correlata alla concentrazione del chelante; concentrazioni più elevate hanno comportato una più veloce comparsa del fenomeno di dissoluzione ed un suo più consistente e rapido sviluppo.

Nello studio condotto da Wu et al. (2004), la dissoluzione del Fe è sì è incrementata, da 12 a 189 mg/kg, con l'aumento della concentrazione del chelante da 3 a 12 mmol/kg; un tale risultato non è stato, tuttavia ottenuto, per la dissoluzione del Ca e del Mg, la quale non è risultata dipendente dalla variazione della concentrazione del chelante tra 0 e 12 mmol/kg.

L'aumento della dissoluzione, conseguente all'incremento della concentrazione del chelante, oltre che comportare delle conseguenze negative per il futuro utilizzo del suolo, comporta la necessità di dovere applicare un rapporto molare, chelante-metallo target da estrarre, più elevato, aumentando il costo del trattamento per via del consumo del reagente. Dunque, la scelta della concentrazione dell'agente chelante, in relazione all'efficienza estrattiva desiderata, costituisce un fattore cruciale nella corretta progettazione di un trattamento di soil flushing.

Anche l'applicazione del chelante, in uno o più step, può influenzare l'entità della dissoluzione. Nello studio di Finzgar et al. (2007), l'applicazione multistep del chelante consente di ridurre la dissoluzione del Fe, sebbene avvenga il contrario per quella del Ca.

La dissoluzione del suolo ad opera dei chelanti dipende, oltre che dalla concentrazione del chelante, anche dal tempo di contatto del chelante col terreno (Mayes et al., 2000; Zhang et al., 2010). Dunque, anche la velocità del flusso, così come un'eventuale interruzione del flusso, va valutata con attenzione (Tsang et al., 2007b). Nello studio condotto da Houser et al. (2005), l'aumento della velocità di filtrazione ha comportato un'attenuazione del fenomeno della dissoluzione degli ossidi di Fe, intervenendo sull'efficienza estrattiva del trattamento.

L'entità della dissoluzione del suolo, in un terreno trattato con agenti chelanti, dipende, a parità di concentrazione della soluzione estraente, anche dall'entità della contaminazione del suolo da parte dei metalli target. Infatti, una maggiore quantità di chelante libero in soluzione, dovuto alla minore complessazione coi metalli target, può avere maggiore impatto sulla dissoluzione degli aggregati del suolo, rispetto ad una quantità minore di chelante libero. Tuttavia la dipendenza della dissoluzione del suolo dall'entità della contaminazione risulta meno significativa rispetto alla dipendenza dalla concentrazione del agente estraente (Tsang et al., 2007b).

### 3.3.2 Riduzione della permeabilità

A seguito del trattamento con chelanti, è stata riscontrata, da diversi studi, la riduzione di permeabilità del terreno trattato (Kedziorek et al., 1998; Di Palma e Ferrantelli, 2005; Tsang et al., 2007b).

Le ragioni della riduzione della conducibilità idraulica del suolo, a seguito dell'applicazione di agenti chelanti in trattamenti di soil flushing, possono essere diverse.

Una ragione è rappresentata dalla dissoluzione della sostanza organica e degli ossidi di Al, Fe e Mn, operata dai chelanti. Infatti, la sostanza organica e tali ossidi costituiscono degli agenti leganti, in grado di formare dei ponti tra le particelle di suolo; la loro dissoluzione, di conseguenza, comporta la rottura della stabilità degli aggregati del suolo (Kay e Angers, 2002). Particolarmente importanti, per la stabilità della struttura del suolo, sono gli ossidi amorfi, ma, allo stesso tempo, essi sono anche maggiormente soggetti a dissoluzione, essendo le loro cinetiche di dissoluzione molto più veloci di quelle degli ossidi cristallini (Nowack e Sigg, 1997). A causa della destabilizzazione degli aggregati del suolo, si verifica la mobilizzazione di particelle fini e colloidali, tali particelle si comportano da carta da filtro, riducendo la permeabilità del suolo e possono determinare anche il clogging del suolo trattato (Houser et al., 2005). Il fenomeno è noto come dispersione del suolo.

La riduzione della permeabilità del suolo, a seguito dell'applicazione di chelanti, può anche essere attribuita al fenomeno della peptizzazione (Kedziorek e Bourg, 2000). Esso consiste in una fase di coagulazione, seguita da decoagulazione, ed ha come

risultato l'impaccamento della colonna, con la conseguente riduzione di permeabilità. In particolare, mentre il chelante attraversa la colonna, la sua azione solubilizzante provoca un notevole aumento degli ioni disciolti in soluzione, comportando un considerevole aumento della forza ionica ed inducendo, di conseguenza, fenomeni di coagulazione; al termine del passaggio del chelante, la forza ionica decresce drasticamente, causando fenomeni di decoagulazione; il susseguirsi di una fase di coagulazione e decoagulazione provoca la destabilizzazione della struttura del suolo e, quindi, l'impaccamento del terreno riducendone la permeabilità.

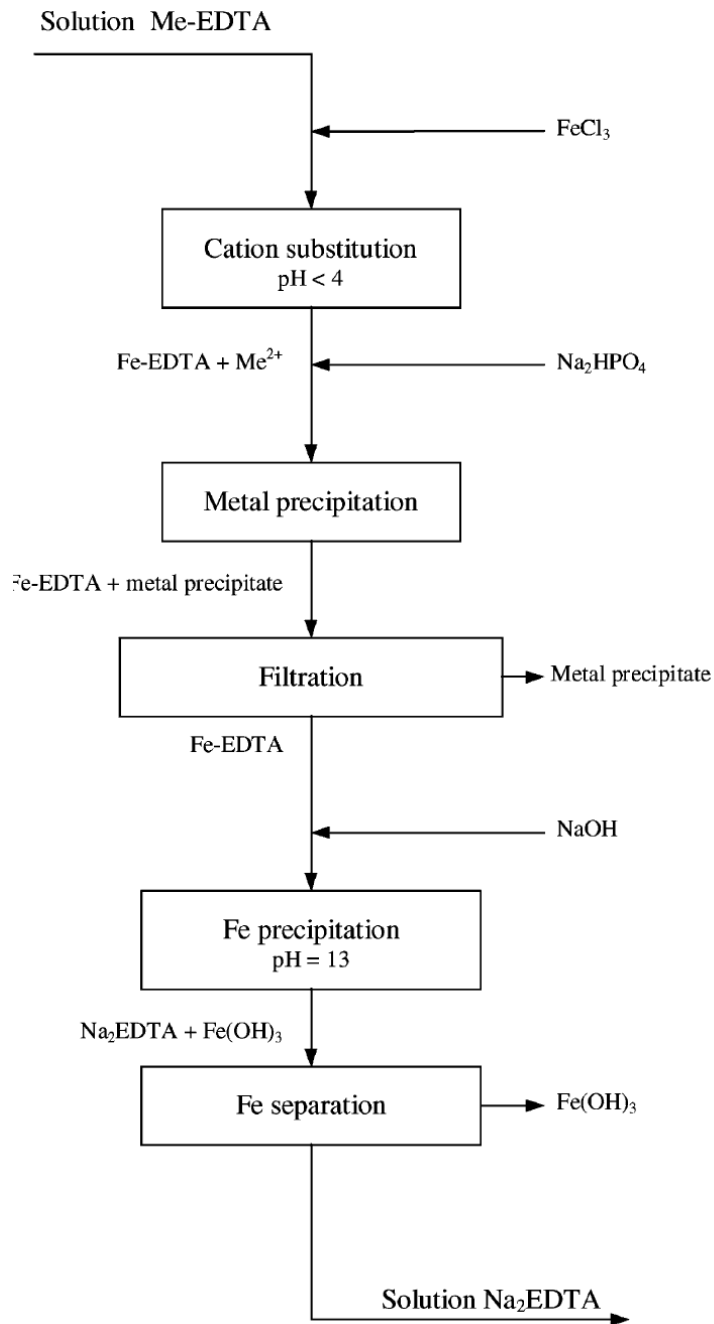
La riduzione di permeabilità del suolo a seguito dell'applicazione di chelanti può anche essere attribuita alla dissoluzione del Ca (Sun et al., 2001; Wu et al., 2004). E' noto che gli ioni  $\text{Ca}^{+2}$  hanno un ruolo cruciale nella stabilità degli aggregati del suolo, dal momento che formano ponti di cationi tra le particelle di suolo caricate negativamente, ivi inclusi i ponti tra i colloidi organici e l'argilla (Emerson, 1983; Oades, 1984; Varadachari et al., 1991). La complessazione del Ca, da parte dei chelanti, può comportare la rimozione dei ponti dei cationi  $\text{Ca}^{+2}$ , provocando la rottura degli aggregati del suolo. Misure dell'attività ionica del  $\text{Ca}^{+2}$ , in terreni trattati con EDTA, hanno dimostrato che sia l'attività ionica che la concentrazione di tali ioni si riduce di almeno un fattore  $10^3$ , a seguito del trattamento con EDTA (Heil et al., 1996). Lo studio condotto da Quirk (1986) ha dimostrato come la conducibilità idraulica sia fortemente dipendente dalla concentrazione di  $\text{Ca}^{+2}$  solubile. Secondo Heil et al. (1999), un modo per ridurre il problema della riduzione di permeabilità a seguito dell'applicazione dell'EDTA, potrebbe essere quello di alzare il pH (con KOH) della soluzione, in modo da ridurre il fenomeno della dissoluzione del  $\text{CaCO}_3$ , o di aggiungere Ca ( $\text{CaCl}_2$ ) nella soluzione estraente. Tali accorgimenti, tuttavia, peggiorano l'efficienza di estrazione del Pb, specie nel primo caso.

### 3.4 Trattamento e ricircolo della soluzione esausta

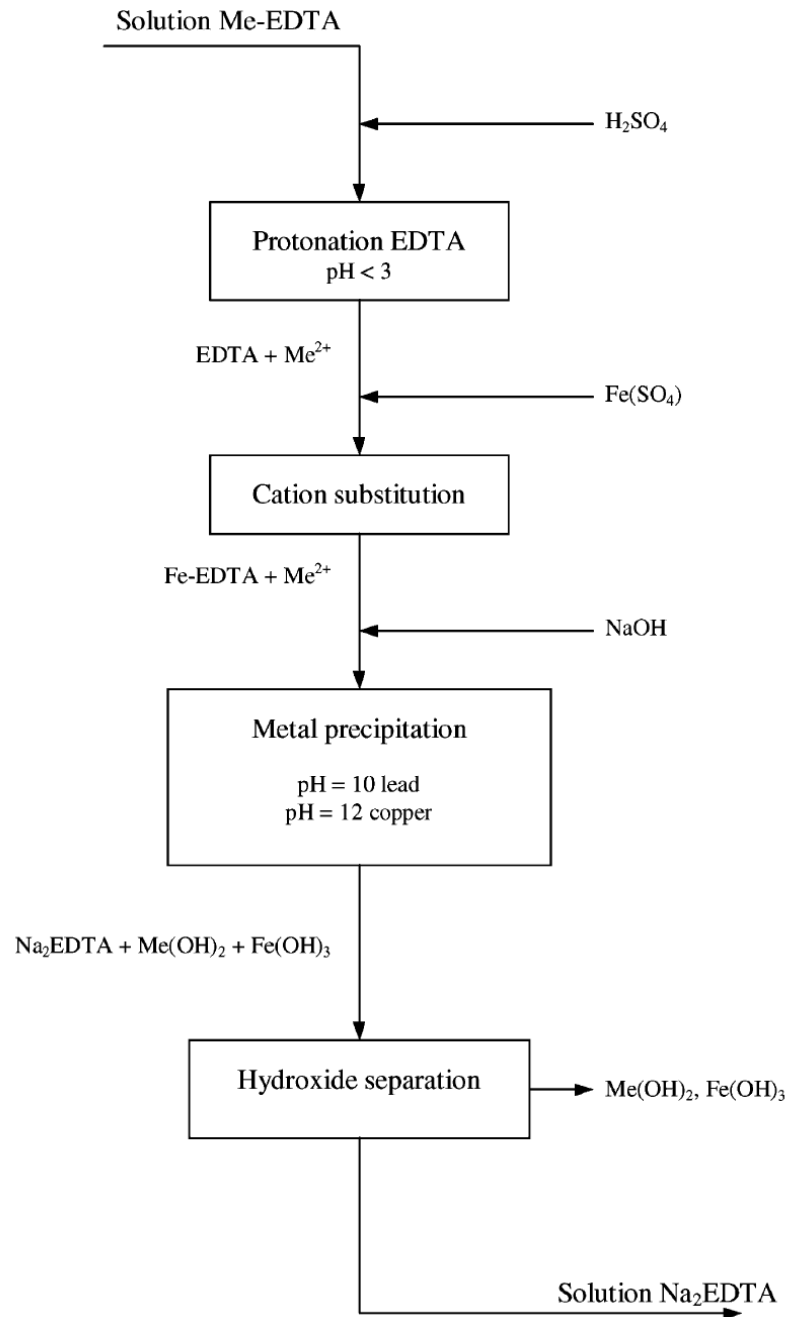
Il riciclo della soluzione esausta, dopo il trattamento del terreno con chelanti, è stato studiato da diversi autori (Kim e Ong, 1999; Juang et al., 2000; Di Palma et al., 2003a, 2003b e 2005; Lim et al., 2005; Lo e Zhang 2005; Chang et al. 2005, 2007; Zeng et al., 2005; Finzgar e Lestan, 2006).

Di Palma et al. (2003a) hanno condotto uno studio, per valutare l'efficacia di un processo di precipitazione chimica, per il recupero dell'EDTA a seguito del trattamento di flushing di un terreno, artificialmente contaminato da Cu e Pb. Nello studio, il recupero dell'agente chelante ha previsto due fasi: una fase iniziale, in cui la soluzione esausta è stata sottoposta ad evaporazione sotto vuoto (40 mbar e 45 °C), che ha consentito una riduzione del 75% del volume di soluzione da trattare, ed una fase successiva di acidificazione della soluzione restante (pH 3 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), che ha consentito la precipitazione ed il recupero di più del 93% dell'EDTA applicato nel trattamento di flushing. L'EDTA precipitato è stato separato, dalla soluzione, per filtrazione. Il chelante, così recuperato, può essere riutilizzato, dopo l'aggiustamento del pH, mediante l'aggiunta di un agente alcalino. In quanto al recupero dei metalli, dalla soluzione filtrata, è stato ottenuto, provocando la loro precipitazione chimica. Tale precipitazione è stata ottenuta, nel caso del Pb, mediante l'aggiunta, in sequenza, di ioni Fe<sup>+3</sup> (come FeCl<sub>3</sub>) e fosfato di sodio, mentre, nel caso del Cu, è stata ottenuta mediante l'aggiunta di solfato ferroso (Figura 9, Figura 7, Figura 8). Le percentuali di recupero dei due metalli sono risultate, rispettivamente, pari al 95.5% ed al 93.6%.

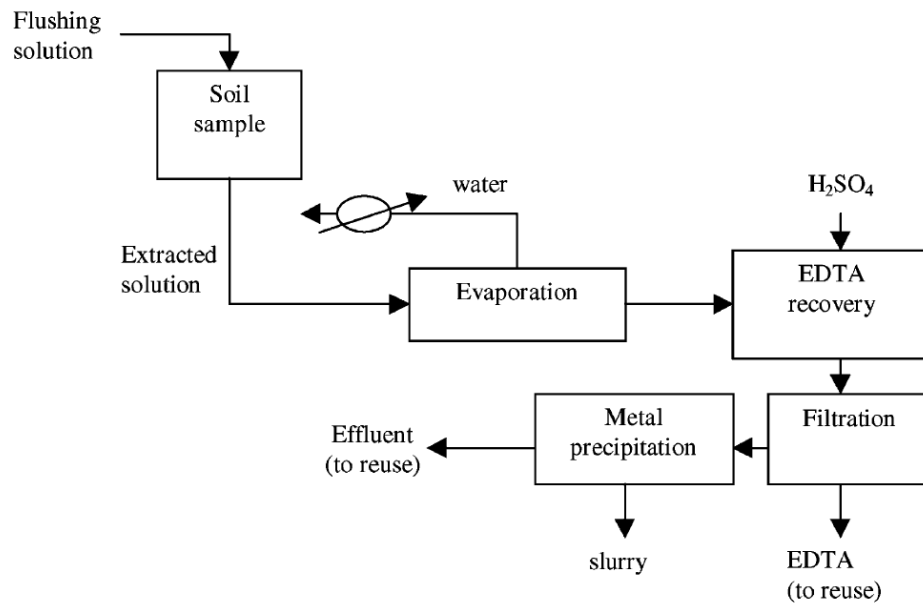
Gli stessi autori hanno proposto anche un sistema di rigenerazione della soluzione esausta, mediante filtrazione su membrana (Di Palma et al., 2003b).



**Figura 7.** Schema di precipitazione adottato per il recupero del Pb dalla soluzione esausta (Di Palma et al., 2003a).

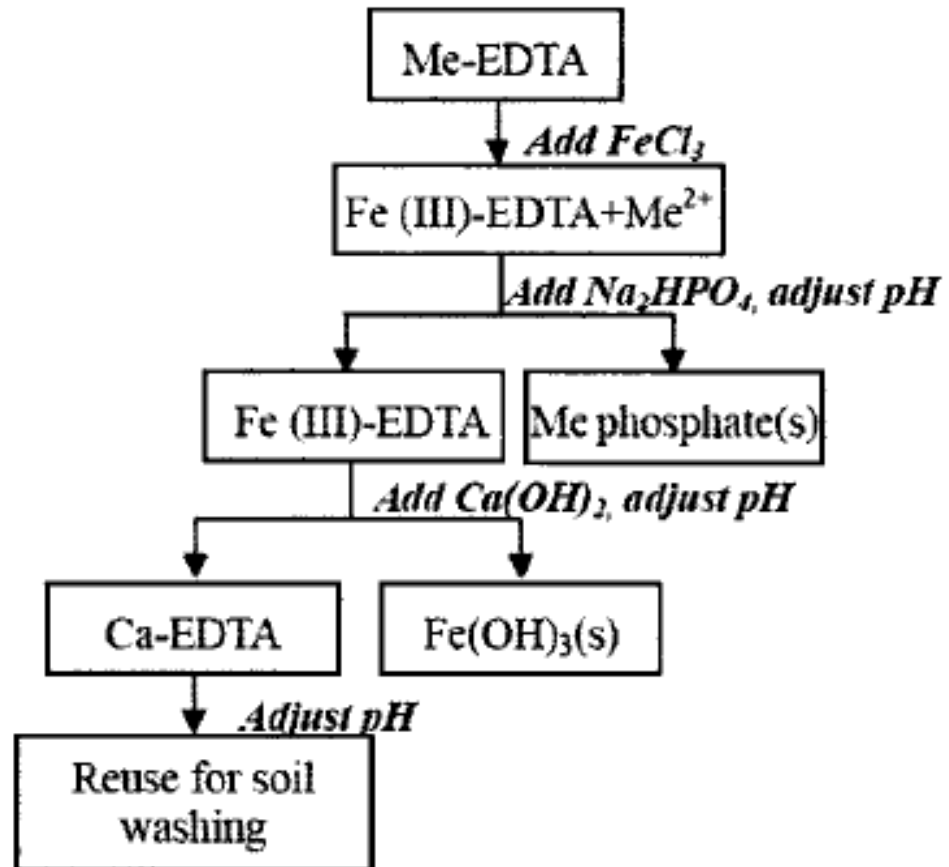


**Figura 8.** Schema di precipitazione adottato per il recupero del Pb e del Cu dalla soluzione esausta (Di Palma et al., 2003a).



**Figura 9.** Schema a blocchi del trattamento di recupero della soluzione esausta di EDTA (Di Palma et al., 2003a).

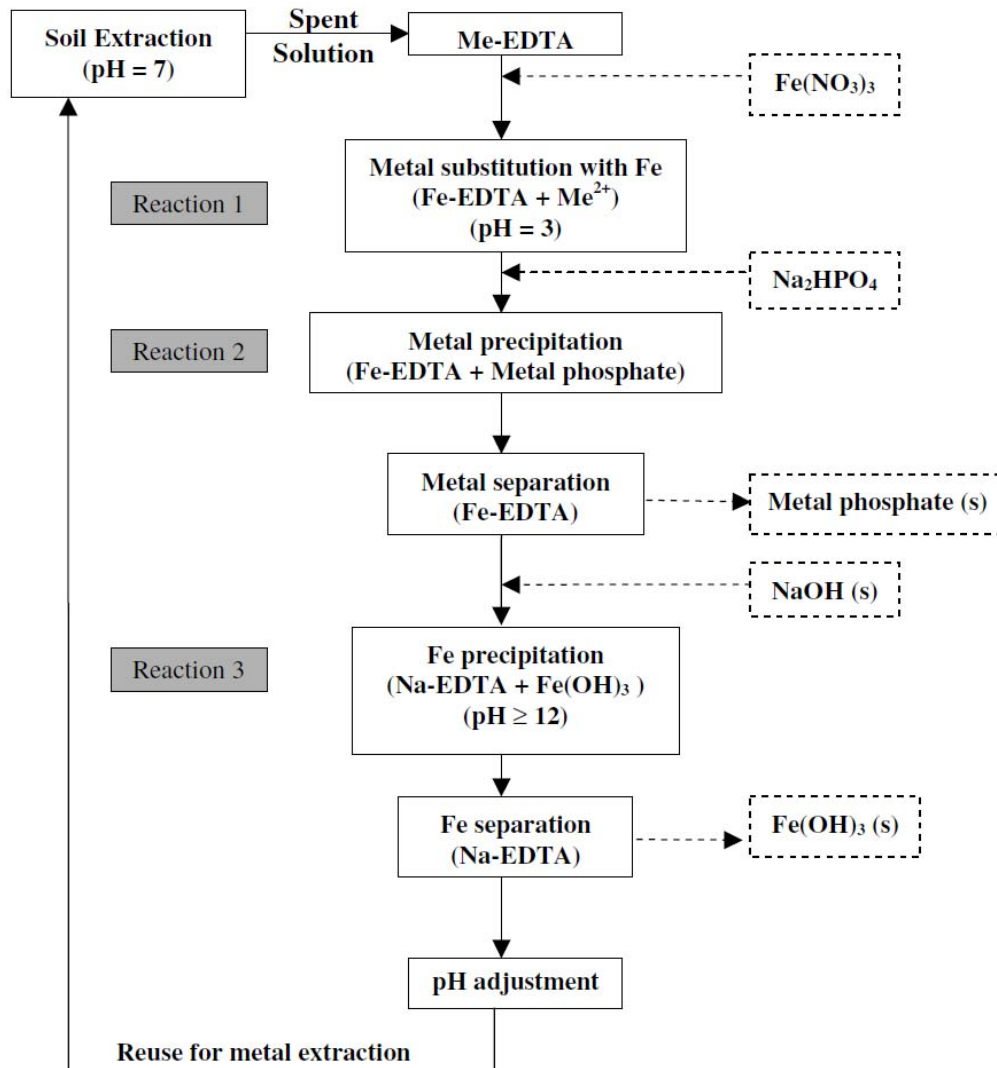
Molto simile allo schema di rigenerazione dell'EDTA, proposto da Di Palma et al. (2003), è quello adottato da Lo e Zhang (2005), per il recupero del chelante dopo il trattamento terreni contaminati rispettivamente da Pb e da Zn (Figura 10), sebbene lo schema non preveda la fase di evaporazione. Gli autori hanno ottenuto un'efficienza massima di recupero del Pb e dello Zn, rispettivamente pari al 96% ed 83%. Lo studio ha riscontrato una perdita trascurabile della capacità di complessazione dell'EDTA, nei confronti del Pb, dopo 4 cicli di recupero e riuso del chelante; nel caso dello Zn, invece, è stata riscontrata una perdita della capacità di complessazione del chelante, pari al 15%, sin dal primo ciclo di recupero e riuso, per via del significativo quantitativo di Zn residuo nella soluzione di EDTA riciclata.



**Figura 10.** Schema a blocchi del trattamento adottato per il recupero della soluzione esausta di EDTA (Lo e Zhang, 2005).

Un'analogia proposta di trattamento della soluzione esausta dell'EDTA, nel caso di contaminazione da Pb, Cd e Ni, è stata proposta da Lim et al. (2005) (Figura 11). Gli studiosi hanno ottenuto un recupero dei metalli pari al 95% per il Pb, 89% per il Cd e 90% per il Ni ed un recupero dell'EDTA pari al 84%.

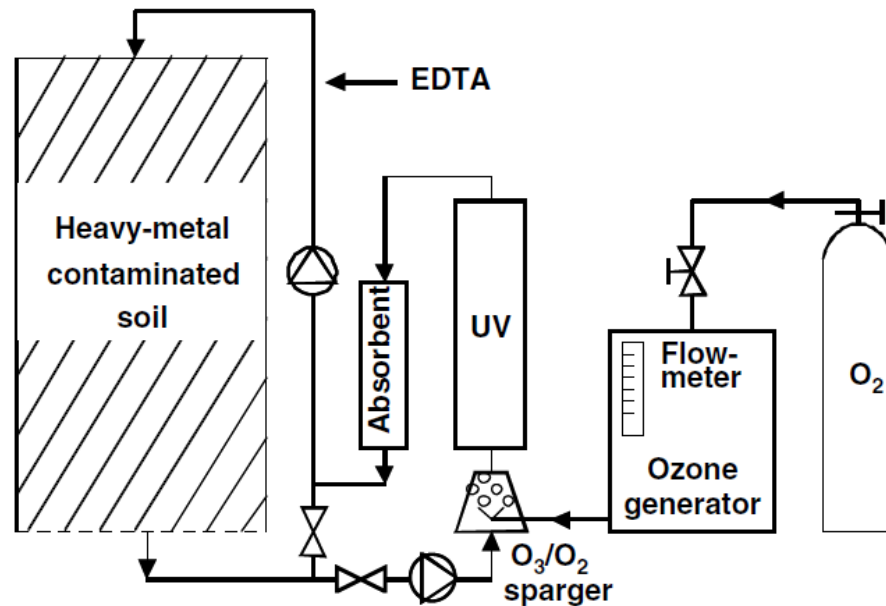




**Figura 11.** Schema adottato per il recupero della soluzione esausta dell'EDTA (Lim et al., 2005).

Zeng et al. (2005) hanno studiato il recupero della soluzione esausta dell'EDTA attraverso l'applicazione di  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nel caso di contaminazione da Cd, Cu, Pb e Zn. Gli autori hanno riscontrato perdite del chelante, variabili tra il 19.5% ed il 23.5%, dopo averlo riutilizzato per sette volte.

Finzgar e Lestan (2006) hanno proposto l'utilizzo di un'unità ad ozono ed UV per il recupero della soluzione esausta dell'EDTA, nel caso di una contaminazione da Pb e da Zn (Figura 12); la rimozione dei metalli, dalla soluzione esausta, avviene mediante il passaggio di questa attraverso una colonna di materiale adsorbente, nella quale vengono introdotte anche le radiazioni UV.



**Figura 12.** Recupero della soluzione esausta dell'EDTA tramite trattamento con UV ed ozono (Finzgar e Lestan, 2006).

Il costo del chelante ed il recupero della soluzione esausta costituiscono un aspetto molto delicato in un trattamento di soil flushing o soil washing.

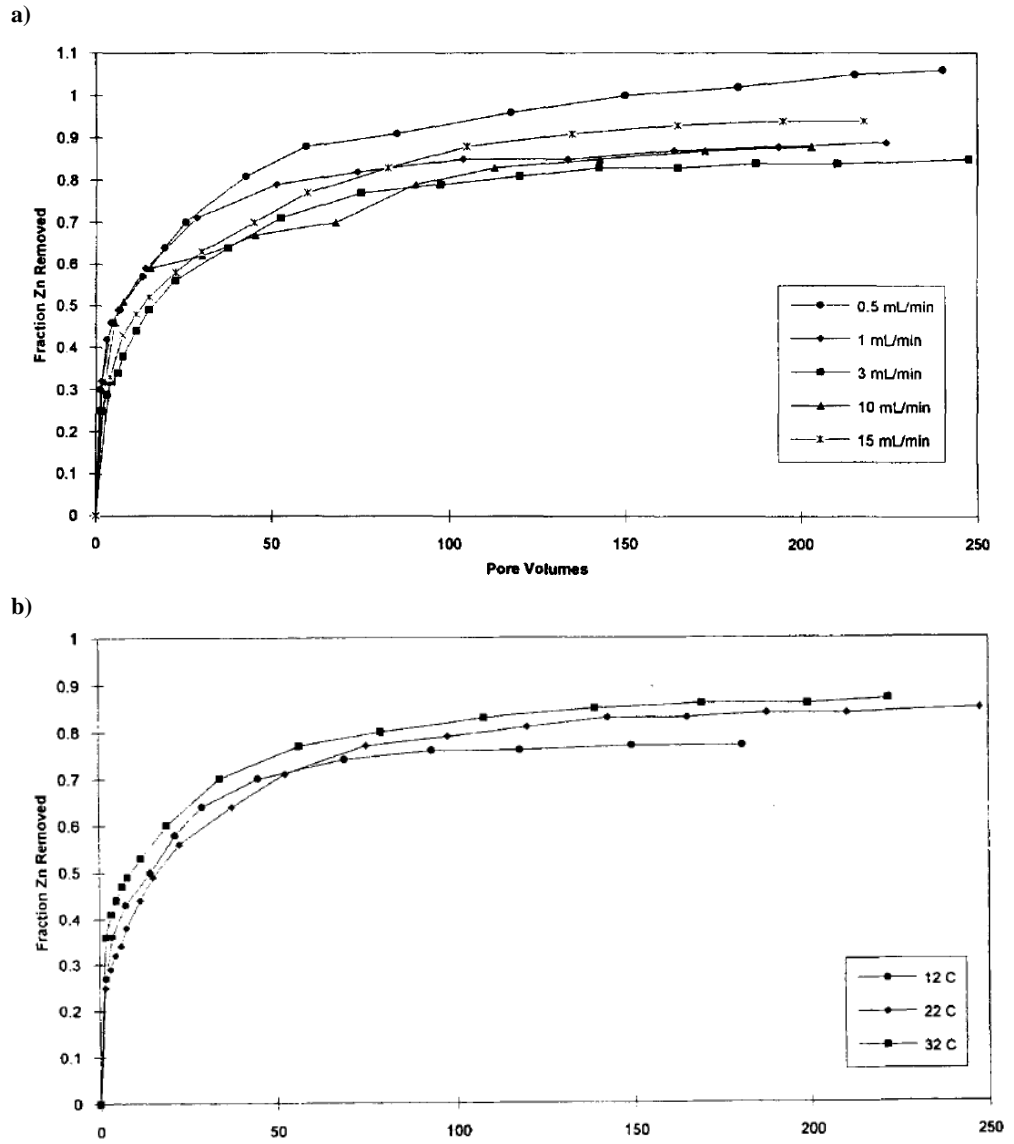
Le diverse possibilità di recupero della soluzione esausta vanno valutate attentamente, poiché ciascuna presenta dei costi non indifferenti. I reattivi chimici hanno un costo notevole, ma anche l'uso di materiale adsorbente e di radiazioni UV e ozono (Finzgar e Lestan, 2006), così come l'uso di membrane filtranti (Di Palma et al., 2003b) ha un costo considerevole. Infine, la possibilità di far evaporare parte della soluzione esausta (Di Palma et al., 2003a) per ridurre il volume da trattare, va valutata con attenzione, per via degli elevati costi energetici richiesti.

## 4. Soil flushing: Base scientifica di partenza

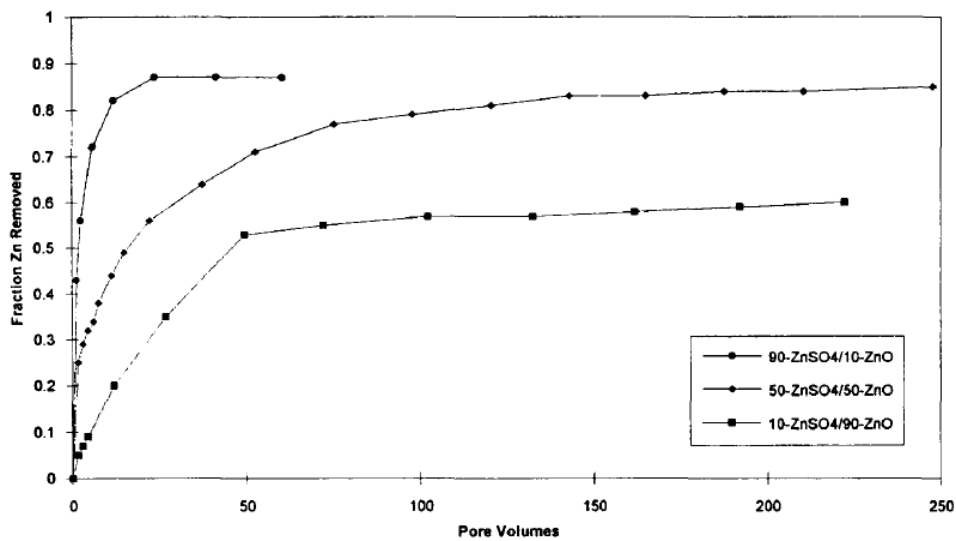
Di seguito viene riportata una sintesi di parte degli articoli scientifici, consultati durante la fase dell'analisi bibliografica, ritenuti particolarmente importanti per la comprensione del fenomeno di cessione dei metalli, da parte del terreno, a seguito dell'applicazione di EDTA ed EDDS, e per la comprensione delle problematiche connesse all'applicazione dei due chelanti.

- ***Washing of Zn(II) from contaminated soil column (Davis e Singh, 1995)***

Gli autori hanno condotto un soil flushing in colonna (diametro 1.9 cm ed altezza 5 cm), su un terreno artificialmente contaminato da Zn, mediante differenti chelanti (EDTA, DTPA) e acido cloridrico, a varie concentrazioni. E' stata studiata l'influenza sul trattamento di vari parametri: pH, temperatura, velocità del flusso, tipologia di contaminazione da Zn. La valutazione dell'efficienza del trattamento è stata effettuata considerando, in particolare, un pH variabile tra 2 e 6, mentre le velocità del flusso, esaminate dagli autori, variano tra 0.5 ml/min e 15 ml/min. Per la velocità del flusso più bassa, è stata ottenuta una rimozione totale dello Zn, mentre la rimozione si è ridotta, ad una percentuale dell'85%, aumentando la velocità del flusso al valore di 3 ml/min. Tale risultato dimostra che la percentuale di Zn rimossa aumenta, al diminuire della velocità del flusso, infatti la sua riduzione consente un maggior tempo di contatto, tra la soluzione estraente ed il terreno. Tuttavia, gli autori hanno anche riscontrato, con la massima velocità del flusso applicata (15 ml/min), un'efficienza di rimozione del 94%, superiore, dunque, a quella ottenuta per 3 ml/min. In quanto all'effetto della temperatura, lo studio ha dimostrato che un incremento della temperatura da 12°C a 25°C e a 32°C consente una rimozione dello Zn rispettivamente del 76%, 85%, 88%. Anche la tipologia di contaminazione si è rilevata determinante, infatti il suolo contaminato per la maggior parte da ZnO (90%) ha presentato un'efficienza estrattiva del 54%, mentre quello contaminato prevalentemente da ZnSO<sub>4</sub> (90%) del 87%.



**Figura 13.** Influenza, sull'estrazione dello Zn, della velocità del flusso (a) e della temperatura (b), per assegnato pH (Davis e Singh, 1995).



**Figura 14.** Influenza, per assegnato pH, sull'estrazione dello Zn, della provenienza del metallo (Davis e Singh, 1995).

▪ ***Washing of various lead compounds from a contaminated soil column (Davis e Hotha, 1998)***

Gli autori hanno condotto un soil flushing in colonna (diametro 1.9 cm ed altezza 5 cm), mediante EDTA, su dieci terreni artificialmente contaminati da Pb, con entità della contaminazione di 5000 mg/kg. Gli autori hanno investigato l'efficienza del trattamento per differenti pH e differenti rapporti molari EDTA:metallo. Lo studio ha dimostrato come l'efficienza estrattiva massima venga ottenuta, per il più basso valore del pH analizzato (pH 2). La rimozione del Pb è risultata crescente al crescere del rapporto molare EDTA:metallo. Infine, la rimozione è risultata funzione della particolare tipologia di contaminazione da Pb. Rimozioni del Pb, comprese tra il 79% ed il 100%, sono state ottenute per la contaminazione da nitrato di Pb, solfato di Pb e carbonato di Pb. Rimozioni molto scarse (0-16%) sono, invece, state ottenute nel caso del Pb elementare, per qualsiasi condizione di lavaggio.

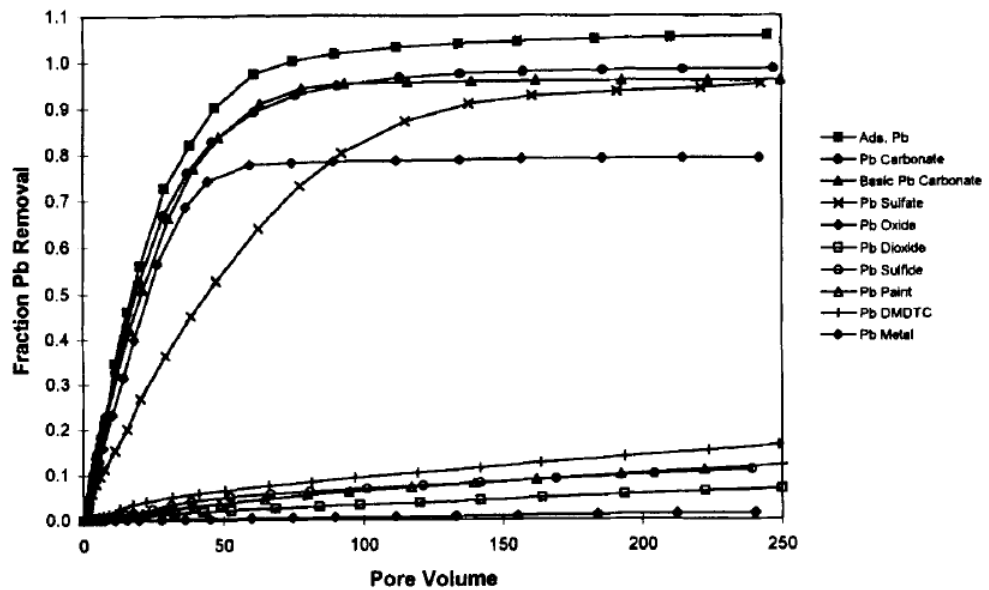
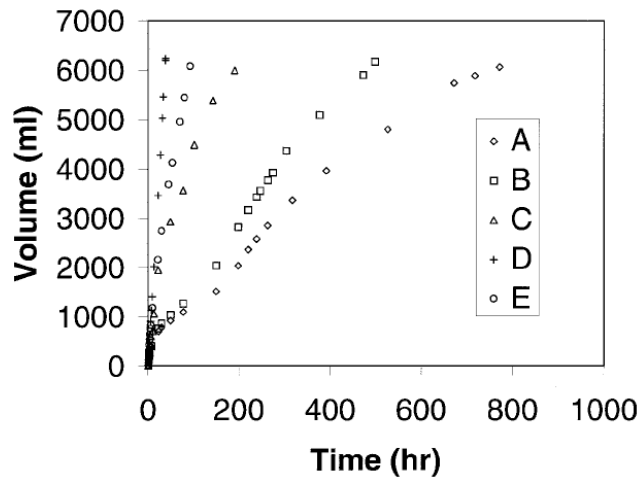


Figura 15. Estrazione del Pb da suoli contaminati con differenti forme del Pb, per pH 6 e rapporto molare EDTA:metallo pari a 3 (Davis e Hotha, 1998).

▪ ***Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies (Heil et al., 1999)***

Gli autori hanno condotto degli studi in batch ed in colonna (diametro 5 cm ed altezza 27 cm), su un terreno contaminato da Pb, trattato con cinque differenti soluzioni di EDTA (caso A, B, C, D ed E). Lo studio si è posto l'obiettivo di valutare, a seguito dell'applicazione del chelante, la riduzione di permeabilità, attribuita alla dissoluzione del  $\text{CaCO}_3$  ed alla riduzione degli ioni  $\text{Ca}^{+2}$  in soluzione come conseguenza della complessazione del Ca con l'EDTA. Gli studiosi hanno valutato l'effetto, sia sulla permeabilità del suolo che sull'efficacia estrattiva del Pb, dell'aggiunta, alla soluzione estraente, di KOH o di  $\text{CaCl}_2$ . L'aggiunta dei due additivi, alla soluzione estraente, ha consentito di limitare la riduzione di permeabilità, conseguente all'applicazione dell'EDTA. Infatti, l'aggiunta di KOH innalza il pH della soluzione, riducendo la dissoluzione del  $\text{CaCO}_3$ , mentre l'aggiunta di  $\text{CaCl}_2$  consente di limitare la riduzione della permeabilità, in quanto limita la riduzione degli ioni  $\text{Ca}^{+2}$  in soluzione. Tali accorgimenti, tuttavia, hanno peggiorato l'efficienza di estrazione del Pb, specie nel primo caso (innalzamento del pH), dunque l'aggiustamento della soluzione estraente, con i suddetti additivi, consente di ridurre la diminuzione della permeabilità, ma ha un effetto indesiderato, la riduzione dell'efficienza di estrazione del Pb.



**Figura 16.** Riduzione della permeabilità a seguito dell'applicazione dell'EDTA per differenti soluzioni di EDTA; la maggiore riduzione di permeabilità riguarda i casi A e B in cui non sono stati usati additivi nella soluzione di EDTA, la minore riduzione di permeabilità i casi C, D ed E in cui sono invece stati aggiunti KOH e CaCl<sub>2</sub> alla soluzione estraente (Heil et al., 1999).

- ***Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities (Kedziorek e Bourg, 2000)***

I ricercatori hanno condotto un soil flushing in colonna (diametro interno 2.5 cm e lunghezza 25 cm) mediante EDTA ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  M) in un terreno realmente contaminato da Cd e Pb (0.08 e 3.1  $\mu\text{mol/g}$ ). Il suolo trattato presentava le seguenti caratteristiche: pH 7; contenuto di sostanza organica 1.85%. Gli autori hanno riscontrato che le concentrazioni, che consentono un'efficiente estrazione dei metalli target, sono le due più alte utilizzate. Tuttavia, l'aumento della concentrazione della soluzione estraente ha condotto al clogging delle colonne di terreno trattato. E' stata ottenuta, dagli studiosi, una solubilizzazione del Pb pari al 31% e del Cd pari al 48%, per la concentrazione più alta di chelante. Gli autori hanno anche riscontrato, a seguito del trattamento, un'elevata solubilizzazione del Mn (39%), una modesta solubilizzazione del Ca (4%) ed una solubilizzazione irrilevante del Fe (0.07).

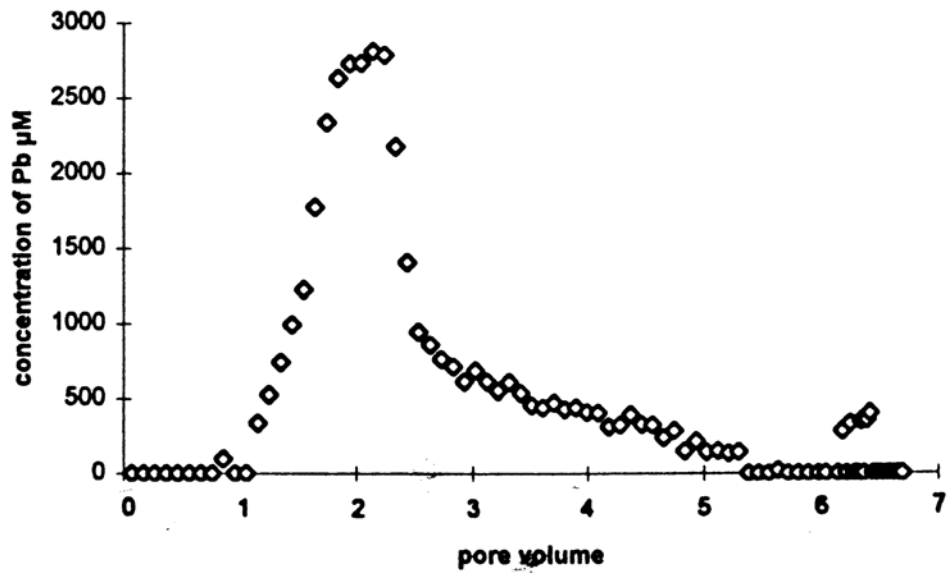


Figura 17. Andamento della cessione del Pb, per la concentrazione  $10^{-2}$  M di EDTA (Kedziorek e Bourg, 2000).

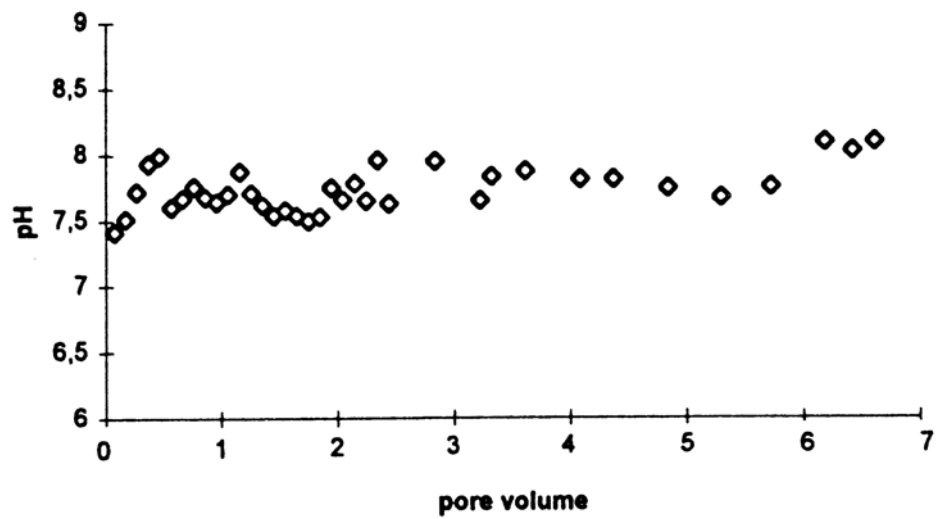


Figura 18. Andamento del pH, per la concentrazione  $10^{-2}$  M di EDTA (Kedziorek e Bourg, 2000).

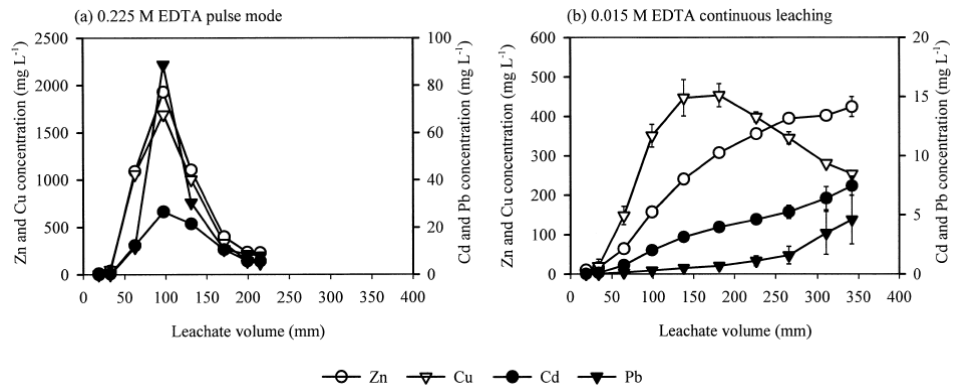


- ***EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity (Greman et al., 2001)***

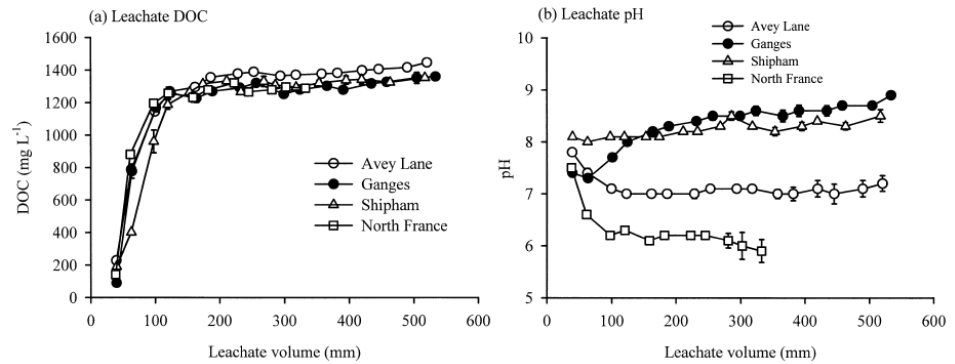
Gli autori, in una sperimentazione sulla phytoremediation assistita da chelanti, hanno studiato il leaching in colonna di Cd (5.5 mg/kg), Zn (800 mg/kg) e Pb (1100 mg/kg), a seguito del trattamento con 3, 5 e 10 mmol/kg di EDTA, usando colonne di altezza 18 cm e diametro interno 15 cm, impaccate con terreno realmente contaminato. Gli studiosi hanno trovato che il regime di alimentazione del chelante e l'ammontare dell'acqua, che attraversa la colonna, influenzano fortemente il quantitativo di metallo percolato. Nelle colonne, alimentate con i minori quantitativi di acqua, la concentrazione dei metalli, negli eluati, cresce in maniera pressoché costante durante l'esperimento. Inoltre, gli studiosi hanno riscontrato che il picco dell'estrazione viene raggiunto, dopo un tempo minore, nel caso della concentrazione più alta di EDTA, rispetto al caso della concentrazione più bassa. Le percentuali di leaching del Pb, rispetto al valore inizialmente presente nel terreno, risultanti dalla sperimentazione, variano rispettivamente tra il 6 ed il 19% (a seconda del regime di alimentazione del chelante), nel caso dell'applicazione di 5 mmol/kg di EDTA, e tra il 19 ed il 38%, nel caso dell'applicazione di 10 mmol/kg di EDTA.

- ***Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA (Sun et al., 2001)***

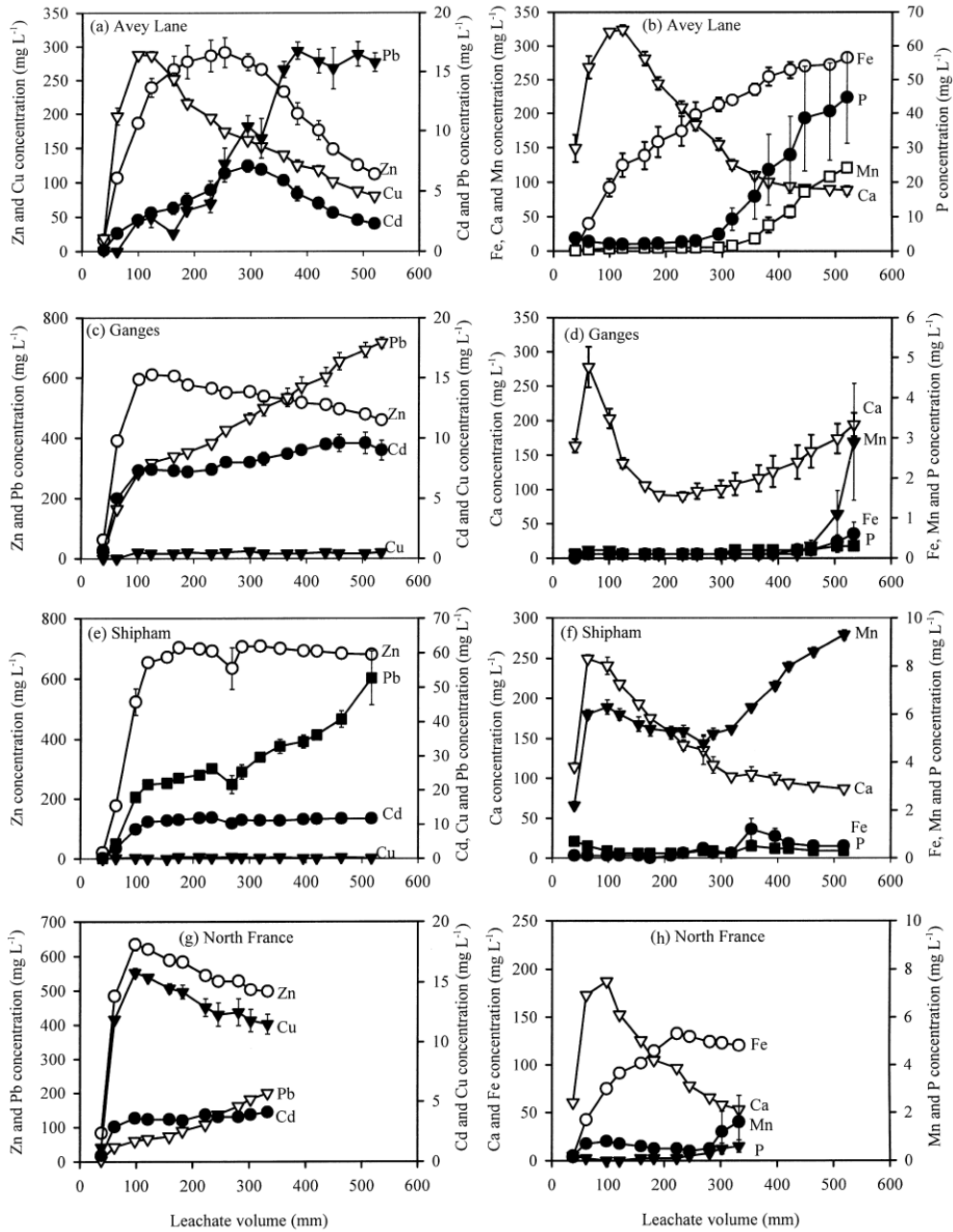
Gli autori condotti degli studi sull'estrazione, con EDTA, di Zn, Cu, Cd e Pb, da quattro tipologie di terreno contaminato, attraverso esperimenti in batch ed in colonna. L'applicazione del chelante è avvenuta secondo due modalità, in modalità impulsiva (50 mmol/kg) ed in modalità continua, con una concentrazione molto minore (circa 3 mmol/kg), fornendo delle curve di breakthrough notevolmente differenti. Il Pb è risultato essere il metallo meno mobile nei terreni trattati, infatti la sua eluizione, dalle colonne di terreno, è cominciata dopo che Zn e Cu avevano raggiunto il picco dell'estrazione. La notevolmente differente mobilizzazione dei vari metalli non è stata attribuita, dagli autori, ai differenti valori delle costanti di stabilità dei metalli con l'EDTA, essendo tali valori abbastanza simili, ma alla differente distribuzione dei metalli nel suolo tra le varie frazioni. In due dei suoli trattati, è stata riscontrata una considerevole mobilizzazione del Fe. L'applicazione di una procedura di estrazione sequenziale, prima e dopo il trattamento, ha dimostrato come si sia avuta una riduzione nella frazione dei metalli legata agli ossidi di Fe ed agli ossidi di Mn, nei due suoli in cui si è verificata la considerevole mobilizzazione del Fe, come pure in un terzo suolo, in cui la mobilizzazione del Fe era, invece, stata molto limitata. La riduzione di permeabilità, avvenuta in uno dei suoli, è stata attribuita alla dissoluzione del Ca.



**Figura 19.** Curve di breakthrough dei vari metalli, ottenute per le due differenti modalità di applicazione del chelante nella sperimentazione in colonna (Sun et al., 2001).



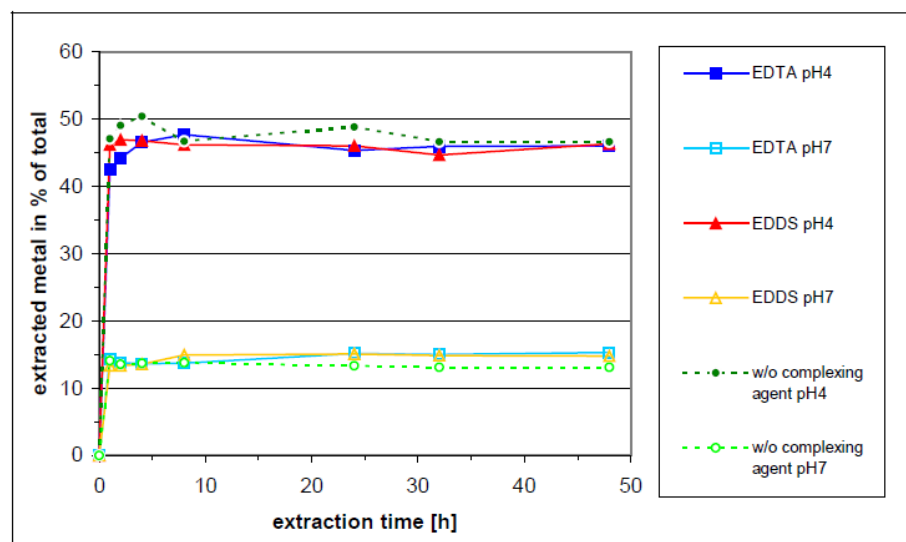
**Figura 20.** Andamento del DOC e del pH, durante la sperimentazione in colonna, nel caso dell'applicazione del chelante in continuo (Sun et al., 2001).



**Figura 21.** Andamento dei metalli target e degli altri cationi del suolo, durante la sperimentazione in colonna, nel caso dell'applicazione del chelante in continuo (Sun et al., 2001).

▪ ***Extraction of heavy metals from soil with selected biodegradable complexing agents (Ritschel et al., 2003)***

L'autore ha condotto degli esperimenti su un terreno realmente contaminato (8 g), da Cd, Cu, Ni, Zn e Pb (723 mg/kg), in modo da determinare le cinetiche di estrazione dei vari metalli tossici e degli altri componenti del suolo (Fe, Ca e Mn). Il terreno è stato estratto per 48 h, mantenendo costante la velocità di agitazione ed utilizzando due agenti chelanti EDTA ed EDDS, alla concentrazione di 400  $\mu\text{mol/l}$ . Lo studio è stato condotto a pH 4 ed a pH 7, in modo da valutare l'influenza del pH sulle cinetiche di estrazione. L'autore ha anche applicato la procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989), per valutare la distribuzione dei metalli nel suolo, prima e dopo il trattamento con EDDS. L'autore ha trovato che la percentuale di estrazione del Ca è molto simile nel caso dell'EDDS e dell'EDTA allo stesso pH, inoltre l'estrazione risulta molto più consistente per pH 4 (45%) rispetto al caso del pH 7 (15%). L'estrazione del Fe è risultata più consistente a pH 4, per entrambe i chelanti, e molto maggiore, per entrambe i valori del pH, nel caso dell'EDDS. In quanto al Pb, l'estrazione, da parte dell'EDTA, è stata notevolmente più alta rispetto a quella dell'EDDS per pH 4, mentre le due estrazioni sono state analoghe (30%) per pH 7. In quanto alla distribuzione del Pb nel suolo a seguito del trattamento con EDDS, essa è risultata variare notevolmente, con una forte riduzione della frazione facilmente mobilizzabile e della frazione legata agli ossidi di Mn ed una completa rimozione della frazione mobile.



**Figura 22.** Cinetiche di estrazione del Ca (Ritschel, 2003).

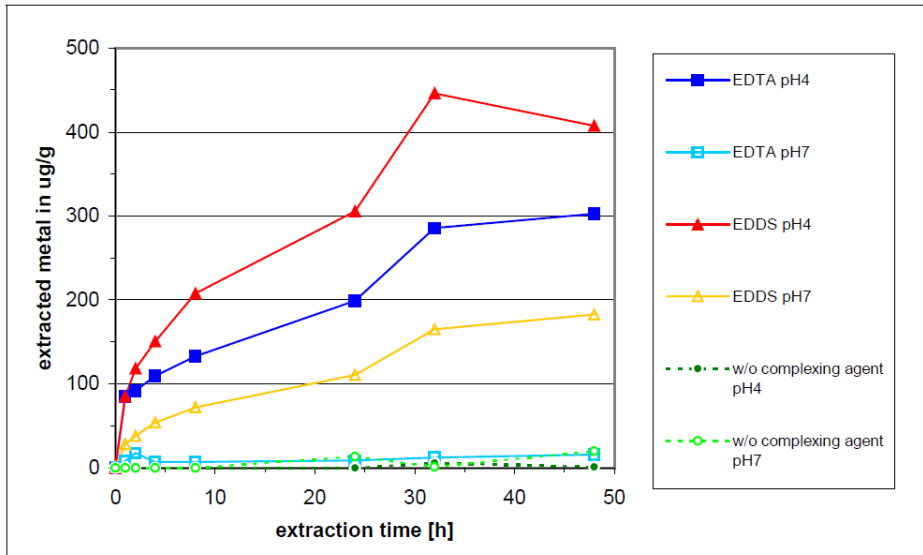


Figura 23. Cinetiche di estrazione del Fe (Ritschel, 2003).

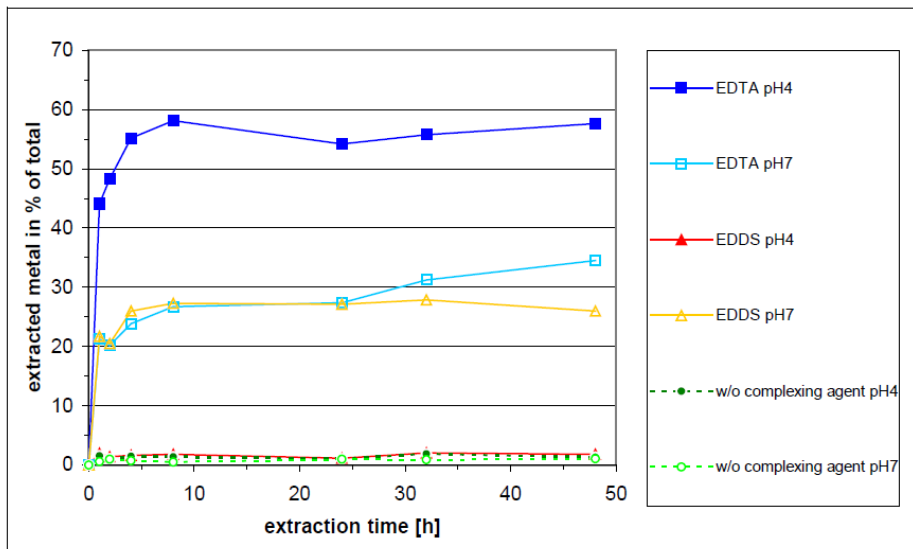
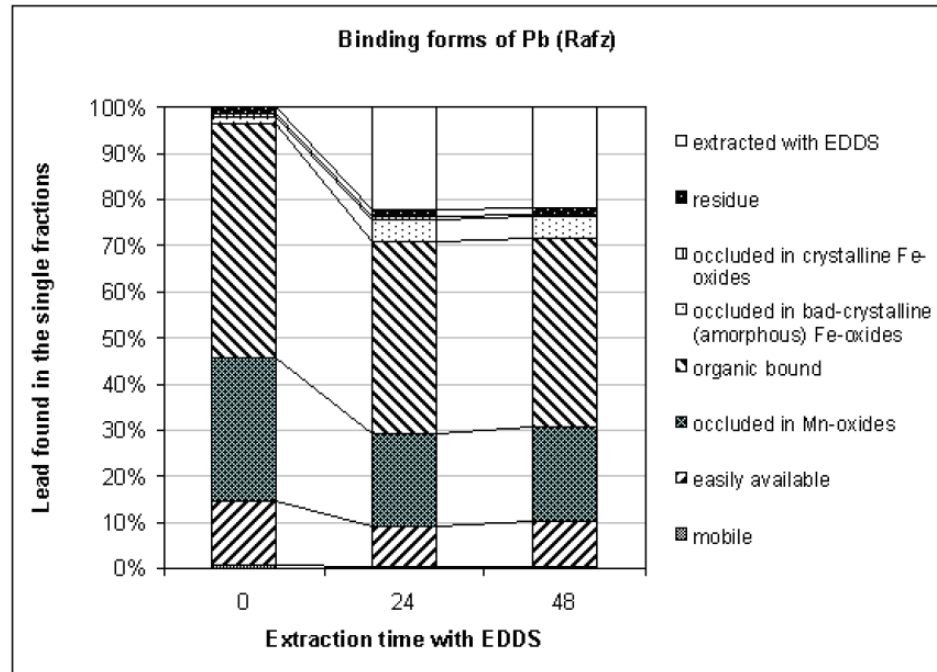


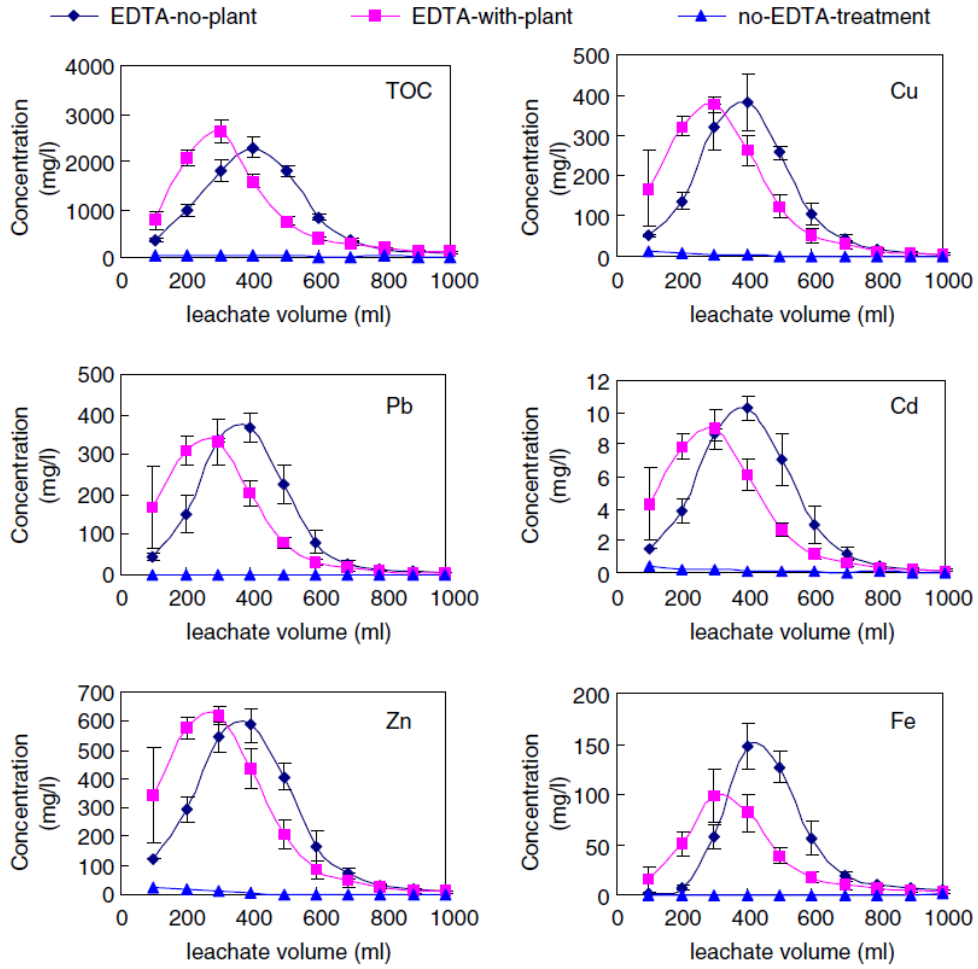
Figura 24. Cinetiche di estrazione del Pb (Ritschel, 2003).



**Figura 25.** Variazione della distribuzione percentuale del Pb, a seguito del trattamento con EDDS dopo 24 e 48 h (Ritschel, 2003).

- ***Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process (Chen et al., 2004a)***

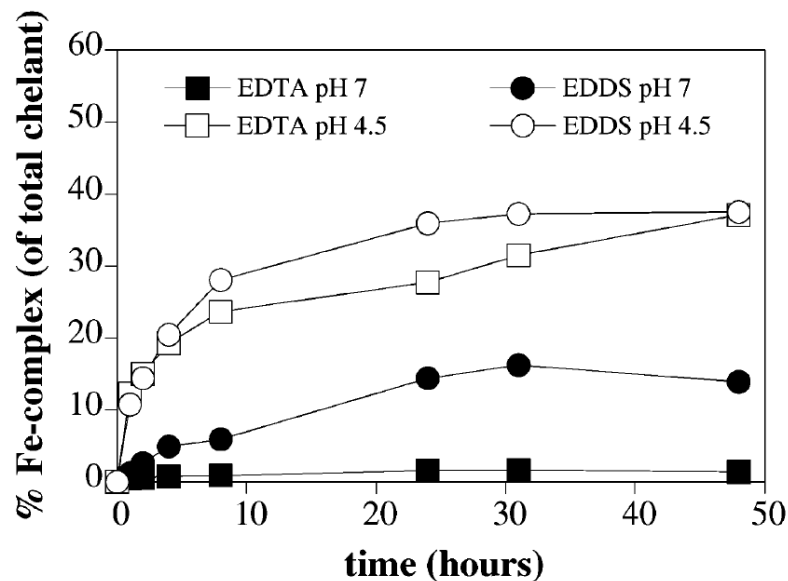
Gli autori hanno condotto degli studi di fitoestrazione del Pb, da un terreno contaminato, mediante EDTA (2.5 e 5 mmol/kg), considerando 10 specie vegetali. Essi hanno, inoltre, studiato, su colonne di terreno contaminato (diametro 9 cm ed altezza 20 cm), il leaching dei metalli, provocato dall'applicazione del chelante, a seguito del verificarsi di eventi pluviometrici, artificialmente ricostruiti. Con l'applicazione di 5 mmol/kg di EDTA, è stata riscontrata la percolazione del Pb (3.5%), Cu (15.8%), Zn (13.7%), Cd (20.6%). La crescita delle specie vegetali, sul terreno trattato, ha avuto un effetto molto limitato sulla riduzione del fenomeno di percolazione dei metalli, dunque l'applicazione dell'EDTA, per incrementare l'uptake dei metalli da parte delle specie vegetali, crea dei seri rischi di contaminazione di un'eventuale falda sottostante il terreno trattato.



**Figura 26.** Concentrazione del TOC e dei metalli negli eluati delle colonne di terreno non trattato e di terreno trattato con EDTA (5 mmol/kg) e con la piantumazione di sunflower e senza piantumazione di specie vegetali (Chen et al., 2004a).

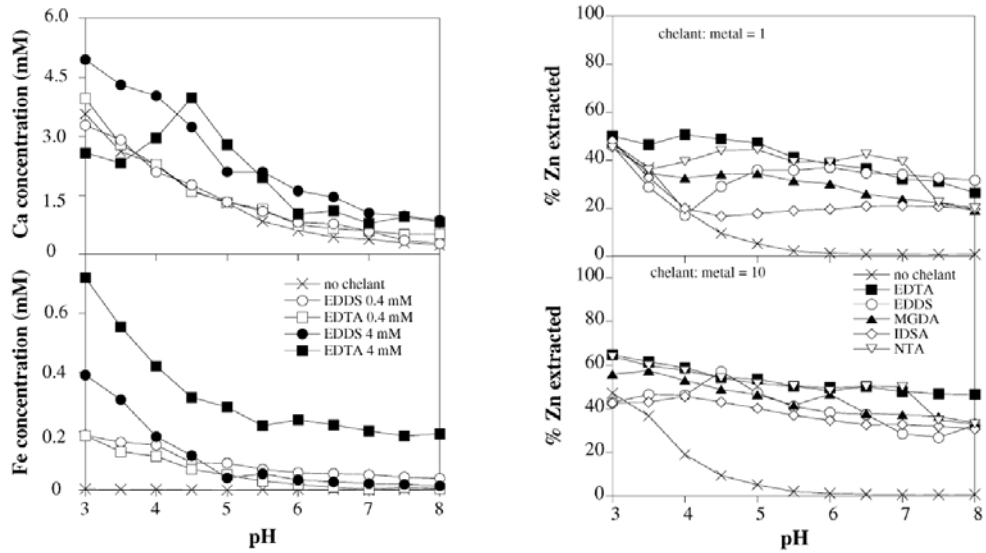
▪ ***Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents (Tandy et al., 2004)***

Gli autori hanno condotto degli studi per poter valutare l'efficienza estrattiva di Cu, Zn e Pb, da parte di vari chelanti biodegradabili, EDDS, MGDA ed NTA, e paragonarla con quella dell'EDTA, un chelante non biodegradabile, in varie condizioni di pH e concentrazione del chelante (20 e 200 mmol/kg, corrispondenti ad un rapporto molare pari ad 1 e a 10). Migliori efficienze estrattive sono state ottenute per bassi valori del pH, ma una riduzione del pH ha anche portato ad un incremento della dissoluzione del suolo. Lo studio ha dimostrato che l'efficienza estrattiva dell'EDDS risulta maggiore di quella del EDTA per il Cu a pH 7 e per una rapporto molare chelante-metallo pari a 1, il contrario si verifica per un rapporto molare pari a 10. Nel caso del Pb, la migliore efficienza estrattiva è stata ottenuta con l'EDTA, per un rapporto molare pari a 10, mentre, per un rapporto molare pari a 1 e per un pH maggiore di 7, le due efficienze estrattive di EDTA ed EDDS sono risultate paragonabili. Ad ogni modo, al crescere della concentrazione, l'efficienza estrattiva è risultata meno dipendente dal pH e minori differenze sono state riscontrate tra i vari chelanti. L'estrazione a pH 7, con EDDS, ha fornito il miglior compromesso tra efficienza di estrazione di Cu, Zn e Pb e dissoluzione del suolo. Lo studio ha anche dimostrato, attraverso l'applicazione della procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989), come una rimozione sostanziale dei metalli da parte dell'EDDS sia avvenuta da tutte le frazioni di suolo, eccetto che dagli ossidi di Fe ben cristallini e dalla frazione residua, sciftando la distribuzione percentuale dei metalli dalle frazioni più mobili verso quelle residuali.

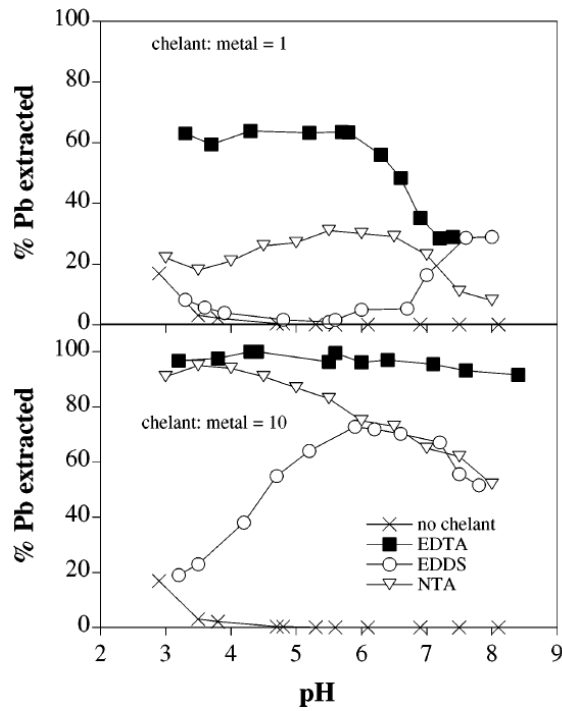


**Figura 27.** Complessazione del Fe, da parte di EDTA ed EDDS, al variare del pH (Tandy et al., 2004).

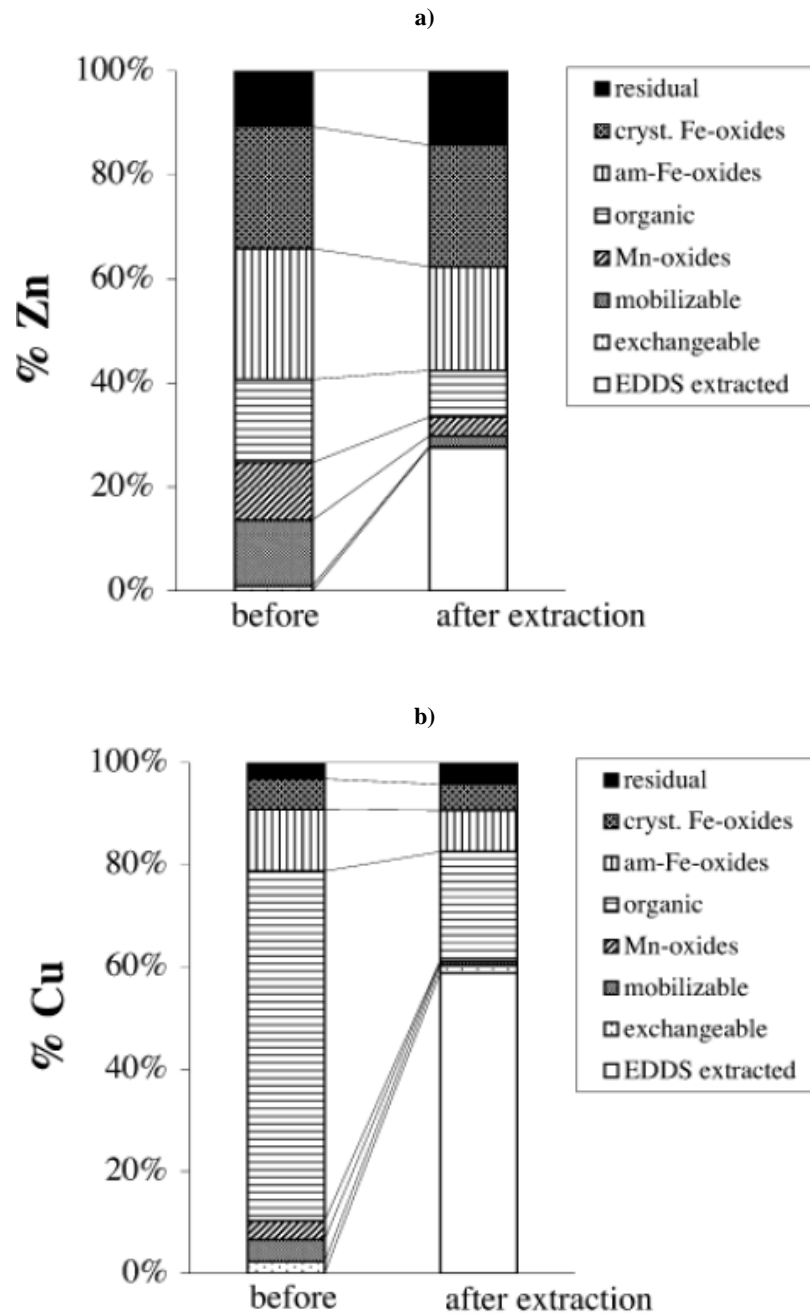




**Figura 28.** Estrazione del Cu e dello Zn, per differenti chelanti ed un differente rapporto molare chelante:metallo, al variare del pH (Tandy et al., 2004).



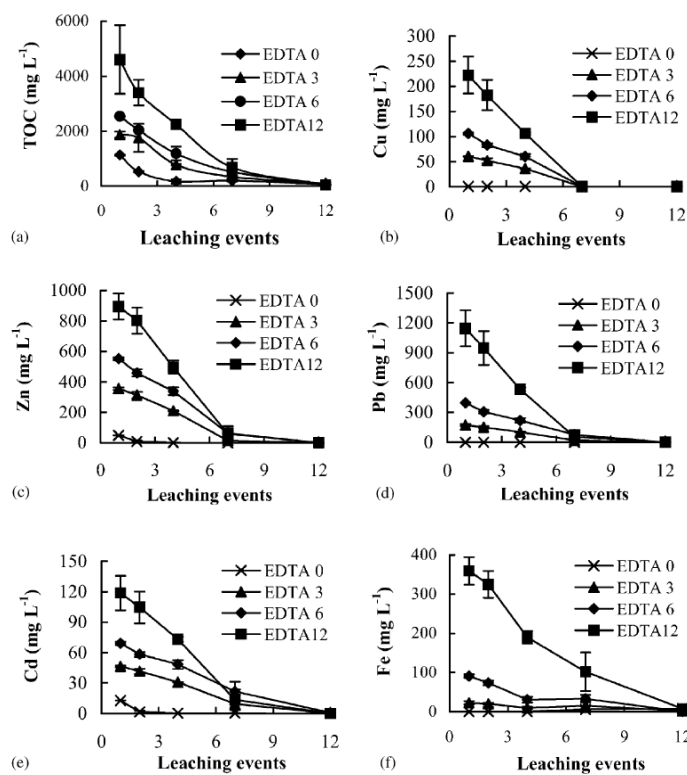
**Figura 29.** Estrazione del Pb per differenti chelanti ed un differente rapporto molare chelante:metallo, al variare del pH (Tandy et al., 2004).



**Figura 30.** Distribuzione percentuale tra le varie frazioni di suolo dello Zn (a) e del Cu (b), prima e dopo il trattamento con EDDS (Tandy et al., 2004).

▪ **EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk (Wu et al., 2004)**

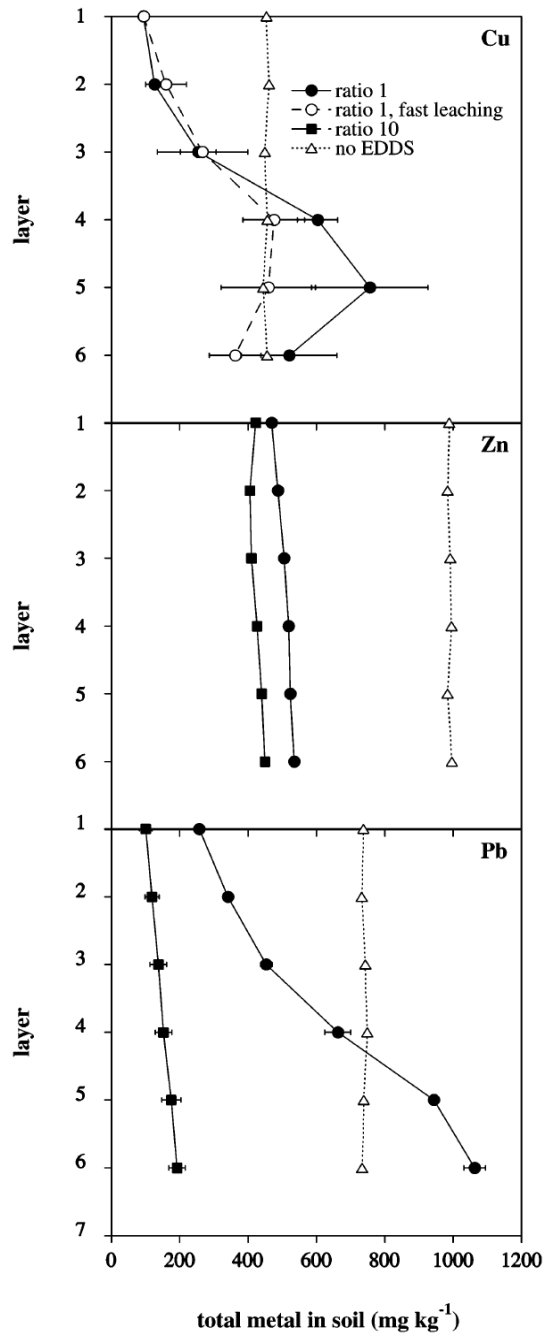
Gli autori hanno condotto degli studi di fitoestrazione, da un terreno contaminato, mediante diverse concentrazioni di EDTA (tra 0 e 12 mmol/kg), considerando come specie vegetale l'Indian Mustard. Il terreno esaminato è un terreno realmente contaminato da Cu, ma artificialmente contaminato per quanto riguarda gli altri metalli, Pb, Zn e Cd. Gli autori hanno, inoltre, studiato, su colonne di terreno contaminato (diametro 3.3 cm ed altezza 25 cm), il leaching dei metalli, provocato dall'applicazione del chelante, a seguito del verificarsi di eventi pluviometrici, artificialmente ricostruiti. Dopo l'applicazione del chelante, sono state rilevate delle concentrazioni di TOC, Pb, Cu, Zn e Cd, negli eluati delle colonne di terreno, che crescono linearmente con l'incremento della concentrazione di chelante. L'applicazione del chelante ha anche portato alla rimozione di parte dei macronutrienti del suolo (Fe, Ca e Mg). La rimozione del Fe è risultata fortemente correlata alla concentrazione del chelante, a differenza di quella di Ca e Mg.



**Figura 31.** Concentrazione del TOC, dei metalli target e del Fe negli eluati a seguito del trattamento con EDTA (0, 3, 6 e 12 mmol/kg) (Wu et al., 2004).

- ***Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS (Houser et al., 2005)***

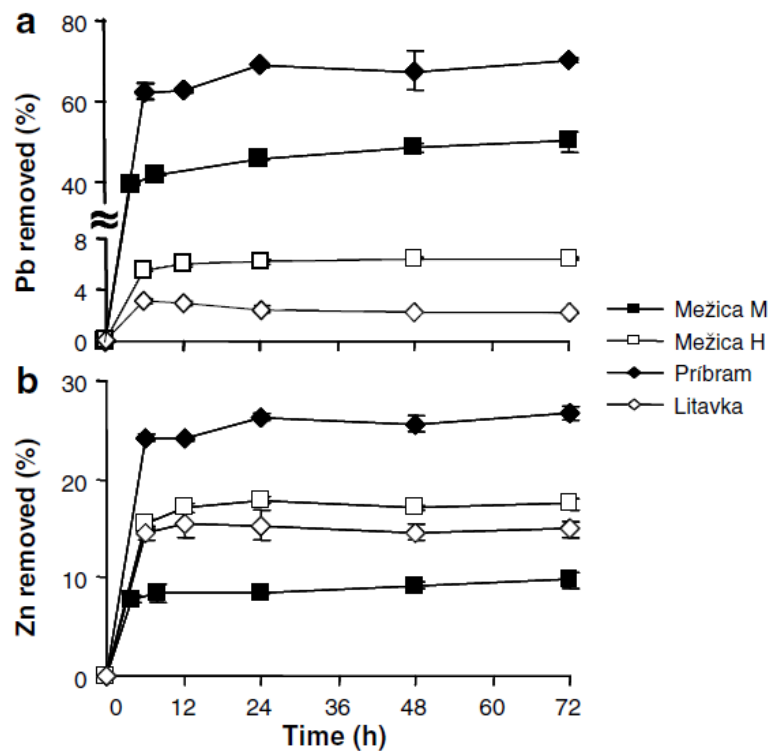
I ricercatori hanno condotto un soil flushing in colonna (50 g di suolo), mediante EDDS (20-200 mmol/kg), su tre differenti terreni realmente contaminati da Cu (659-987 mg/kg), Zn (73-527 mg/kg) e Pb (60-732 mg/kg), raggiungendo, nel caso del Pb (732 mg/kg), un'efficienza di estrazione variabile tra il 18 ed il 91%, per un rapporto molare chelante-metallo rispettivamente pari a 1 e a 10. Gli autori hanno riscontrato come l'estrazione dello Zn sia stata paragonabile nel top e nel bottom delle colonne di terreno trattato, mentre, nel caso del Pb e del Cu, l'efficienza di rimozione sia stata più alta nel top delle colonne, probabilmente a causa della degradazione del chelante e della dissoluzione degli ossidi di Fe, fenomeni che hanno comportato, in alcuni casi, addirittura ad un riadsorbimento dei metalli nella parte inferiore della colonna. Gli autori hanno, inoltre, riscontrato una crescita dell'efficienza estrattiva per portate di flussaggio più alte, in grado di ridurre cioè i tempi di contattato chelante-terreno e, quindi, di meglio prevenire i fenomeni della degradazione dell'EDDS e della dissoluzione del Fe, la quale presenta cinetiche di reazione molto lente. Gli autori hanno riscontrato una forte riduzione della permeabilità durante il trattamento, che ha portato al clogging delle colonne di terreno trattato, nel caso dell'applicazione del chelante in eccesso rispetto ai metalli target.



**Figura 32.** Profili di concentrazione di Cu, Zn e Pb dopo estrazione con EDDS (Houser et al., 2005).

▪ ***Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA (Finzgar e Lestan, 2007)***

Gli autori hanno condotto degli studi, per valutare l'efficienza estrattiva dell'EDTA, in quattro terreni contaminati da Pb e Zn, attraverso un dosaggio del chelante del tipo multistep. Sono stati considerati differenti dosaggi di chelante (2.5 – 40 mmol/kg) nel trattamento del terreno in diversi leaching-step (da 1 a 10). Lo studio ha dimostrato come l'applicazione di una stessa quantità di EDTA, in vari step, anziché in un'unica dose, migliori significativamente la rimozione del Pb e dello Zn. Ad esempio, nel trattamento di uno dei suoli, l'EDTA, applicato alla concentrazione di 2.5 mmol/kg in otto step (per un totale di 20 mmol/kg di EDTA applicato), ha rimosso il 28% di Pb in più rispetto alla singola applicazione di 20 mmol/kg. Inoltre, lo studio ha dimostrato che l'applicazione multistep riduce, per tutti i suoli esaminati, la dissoluzione del Fe e la minore dissoluzione del Fe, che ha un'elevata costante di stabilità con l'EDTA, potrebbe essere la causa della maggiore rimozione di Pb e Zn nell'approccio multistep. Il Ca invece è stato rimosso in maggiore misura nella fase multistep.

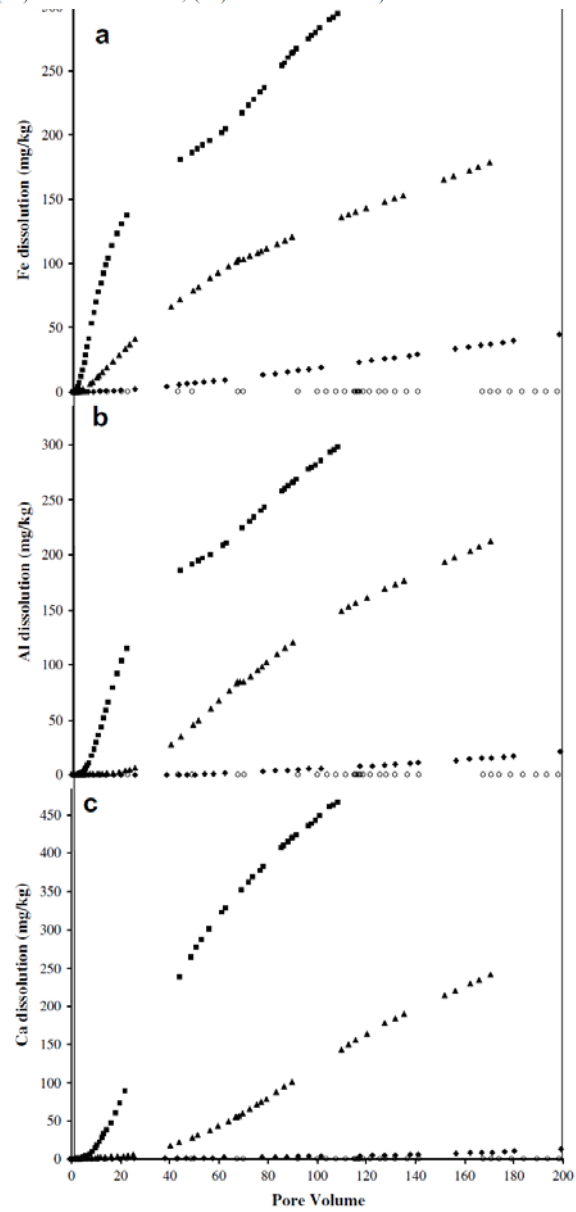


**Figura 33.** Rimozione del Pb e dello Zn per i quattro differenti suoli trattati mediante l'applicazione di 20 mmol/kg di EDTA, al variare del tempo di estrazione (Finzgar e Lestan, 2007).

- ***Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils (Tsang et al., 2007b)***

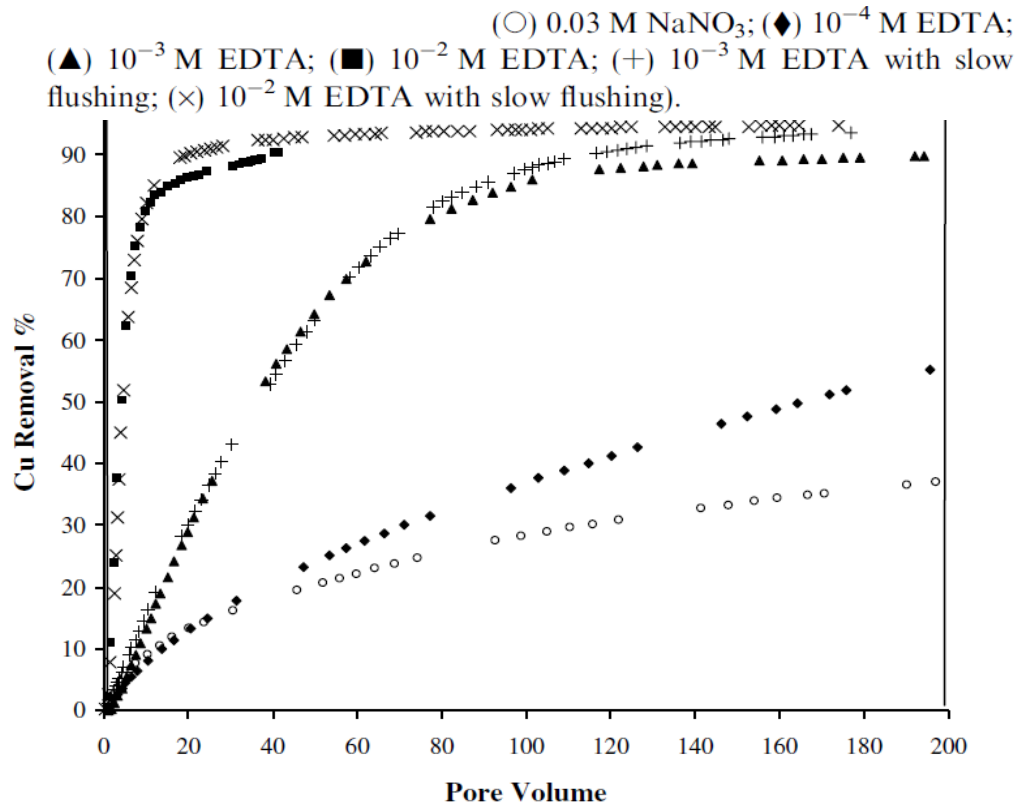
I ricercatori hanno condotto degli esperimenti in colonna (diametro interno 3.6 cm e lunghezza 10 cm), con lo scopo di investigare l'efficacia di un trattamento di soil flushing mediante EDTA (con concentrazioni 0,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  M), in un terreno artificialmente contaminato da Cu, in varie condizioni di contaminazione (entità della contaminazione, 317-1003 mg/kg, ed età della contaminazione) ed in differenti condizioni di velocità del flusso. L'efficienza di estrazione dell'agente chelante, alle due concentrazioni più elevate, è risultata superiore all'85%. Per ottenere un'elevata efficienza di estrazione del metallo, è sempre risultato necessario far reagire il suolo contaminato con un quantitativo di EDTA in eccesso (il che significa applicare un quantitativo di EDTA corrispondente ad un rapporto molare tra EDTA e metallo maggiore di 1). Ciò, per via della competizione dei cationi presenti nel suolo, che riduce il quantitativo di EDTA disponibile per il metallo che si vuole estrarre, ossia delle cinetiche di estrazione, che limitano il completo utilizzo dell'EDTA in forma libera. Le cinetiche di estrazione del metallo sono risultate positivamente correlate alla concentrazione del chelante, così come l'entità della dissoluzione di Fe, Al e Ca, che ha raggiunto valori di alcune centinaia di mg/kg, valori cioè comparabili con quelli della contaminazione del terreno trattato. Tra i cationi del suolo, il primo ad essere dissolto è stato il Fe, poi l'Al ed, infine, il Ca. Tale ordine di dissoluzione è correlato, secondo gli autori, alle costanti di stabilità dei complessi metallo-EDTA (rispettivamente 25.1, 16.5, 10.65). La dissoluzione dei minerali del suolo è iniziata dopo l'estrazione del Cu e prima che questa si fosse completata, mostrando come la complessazione dell'EDTA col Cu sia una reazione più favorevole rispetto all'estrazione dei cationi del suolo dagli ossidi e dai carbonati. Inoltre, dalle curve cumulate di dissoluzione ottenute dagli autori, si evince come queste non raggiungano un asintoto orizzontale (a differenza di quelle del Cu), il che significa che la dissoluzione del suolo continuerebbe con il proseguimento del trattamento di flushing. Gli autori hanno riscontrato la riduzione della permeabilità del suolo a seguito del trattamento con EDTA alla concentrazione  $10^{-2}$ M.

EDTA-flushing: (a) Fe; (b) Al; (c) Ca ((○) 0.03 M NaNO<sub>3</sub>; (◆) 10<sup>-4</sup> M EDTA; (▲) 10<sup>-3</sup> M EDTA; (■) 10<sup>-2</sup> M EDTA).



**Figura 34.** Dissoluzione cumulata del suolo durante il flussaggio con EDTA (Tsang et al., 2007b).

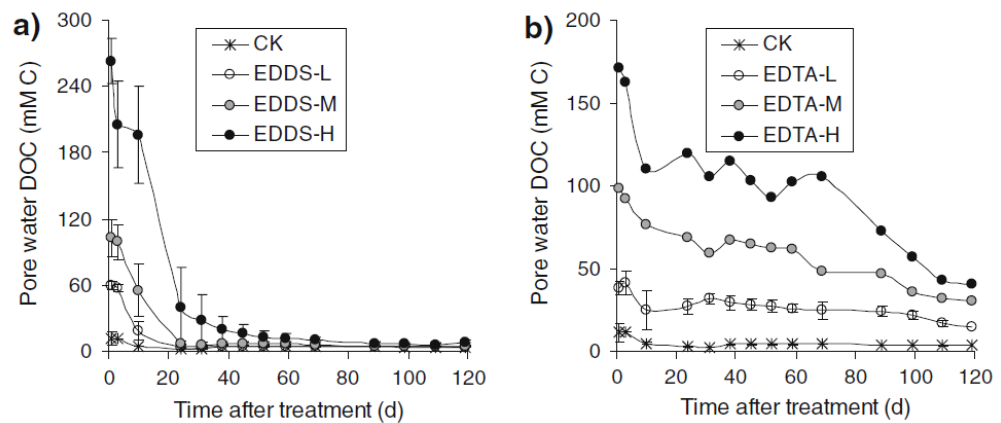




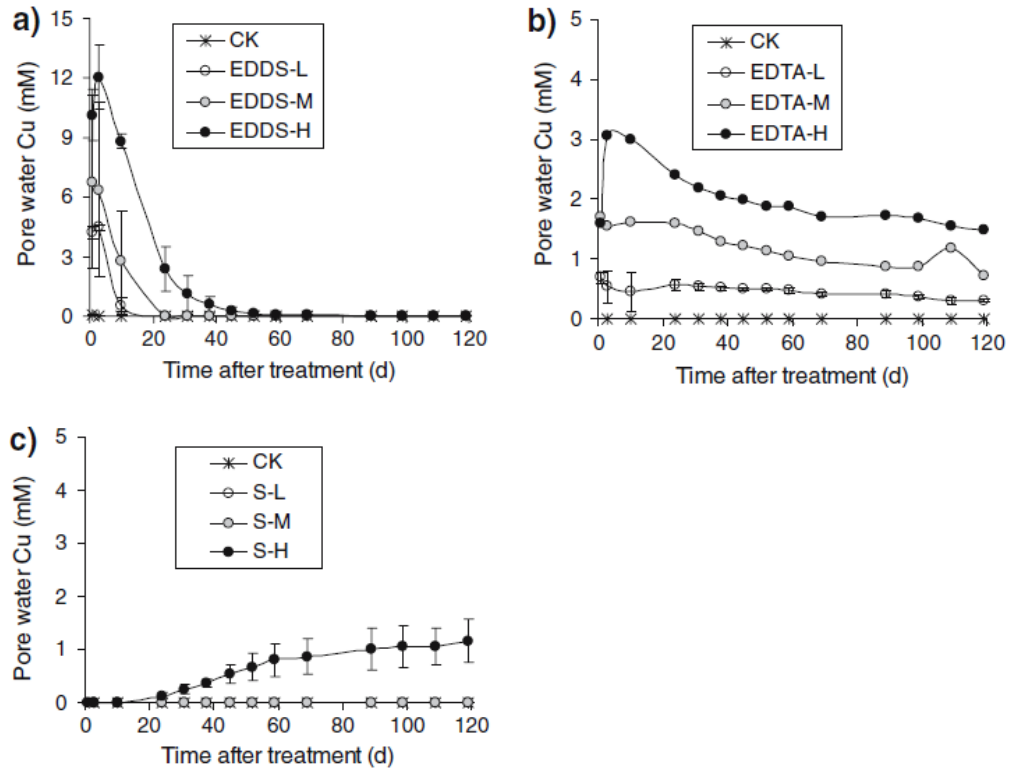
**Figura 35.** Rimozione cumulata del Cu per varie concentrazioni di EDTA e diverse condizioni di flussaggi (Tsang et al., 2007b).

▪ ***Mobilization of heavy metals from contaminated paddy soil by EDDS, EDTA, and elemental sulfur (Wang et al., 2007)***

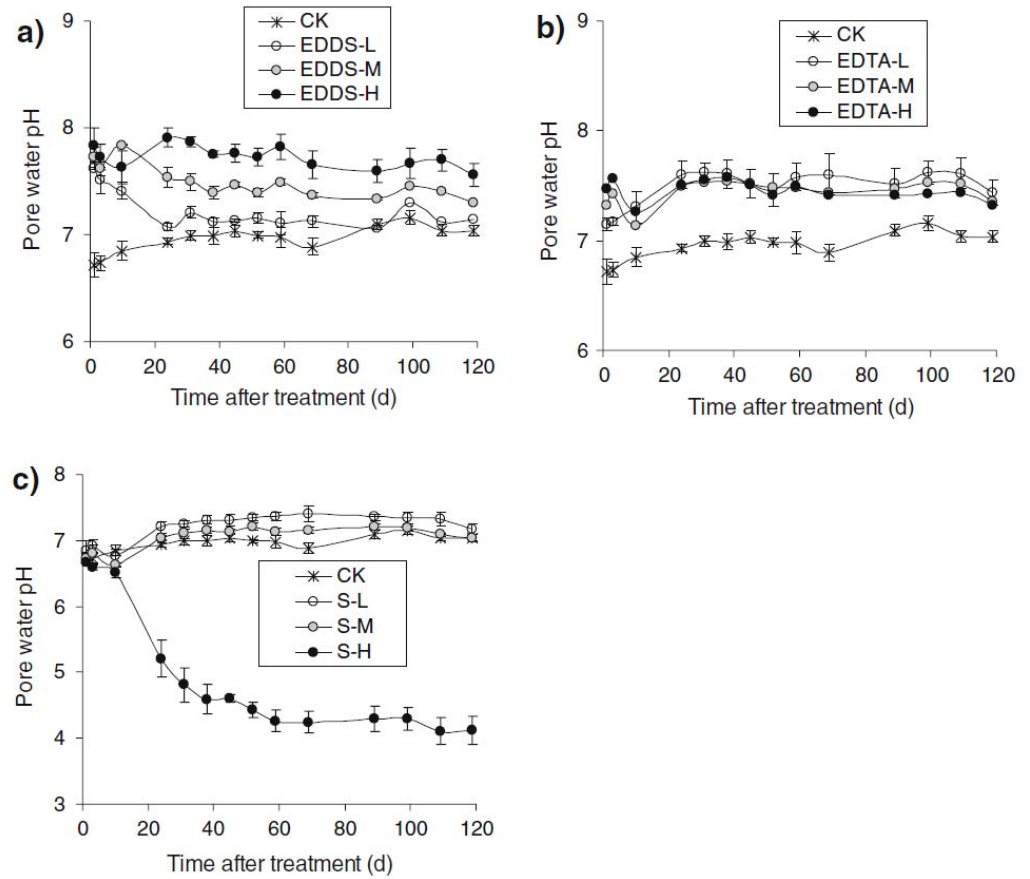
Gli autori hanno condotto degli studi per valutare l'efficienza estrattiva di Cu, Zn, Cd e Pb, da un terreno contaminato, da parte di zolfo elementare, EDTA ed EDDS, a tre differenti concentrazioni (100, 200 e 400 mmol/kg; 1.4, 3.8 e 7.5 mmol/kg; 2.3, 4.3 e 11.8 mmol/kg). Gli autori hanno trovato che l'EDDS, per via della degradazione, è efficace solo per un periodo di tempo che va da 24 a 52 giorni dall'applicazione, a seconda della concentrazione del chelante e hanno stimato la degradazione dell'EDDS tramite una cinetica del primo ordine, che tiene conto anche della concentrazione iniziale del chelante, trovando un half-life time per il chelante variabile tra 4.1 e 8.7 giorni. La concentrazione dell'EDDS, in soluzione, è stata valutata, indirettamente, tramite la misura del DOC. Gli autori hanno anche valutato la variazione del pH durante il trattamento, riscontrando una sostanziale costanza del parametro nel caso del trattamento con EDTA ed EDDS. L'EDDS si è rivelato più efficace nell'estrazione del Cu, l'EDTA degli altri metalli.



**Figura 36.** Andamento del DOC, nel tempo, per i due chelanti analizzati (a: EDDS; b: EDTA), alle tre concentrazioni alta (H), media (M) e bassa (L); CK rappresenta il controllo (Wang et al., 2007).



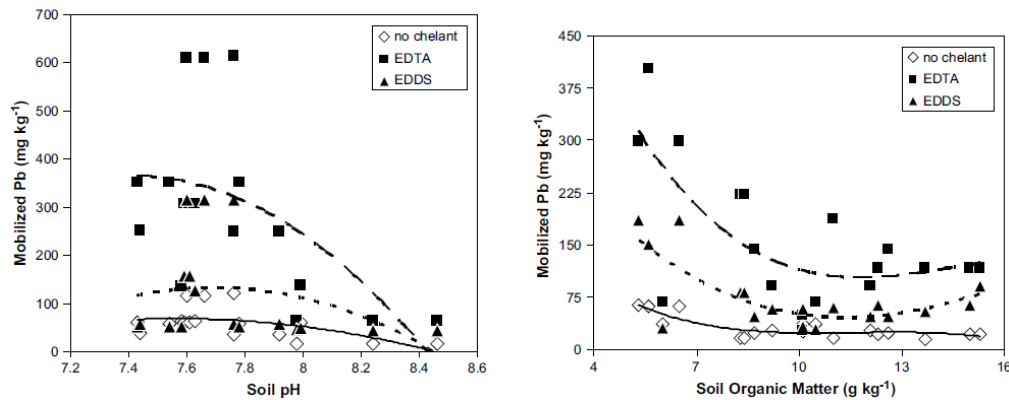
**Figura 37.** Andamento dell'estrazione del Cu, nel tempo, per i tre reagenti analizzati (a: EDDS; b: EDTA; c: zolfo), alle tre concentrazioni, alta (H), media (M) e bassa (L); CK rappresenta il controllo (Wang et al., 2007).



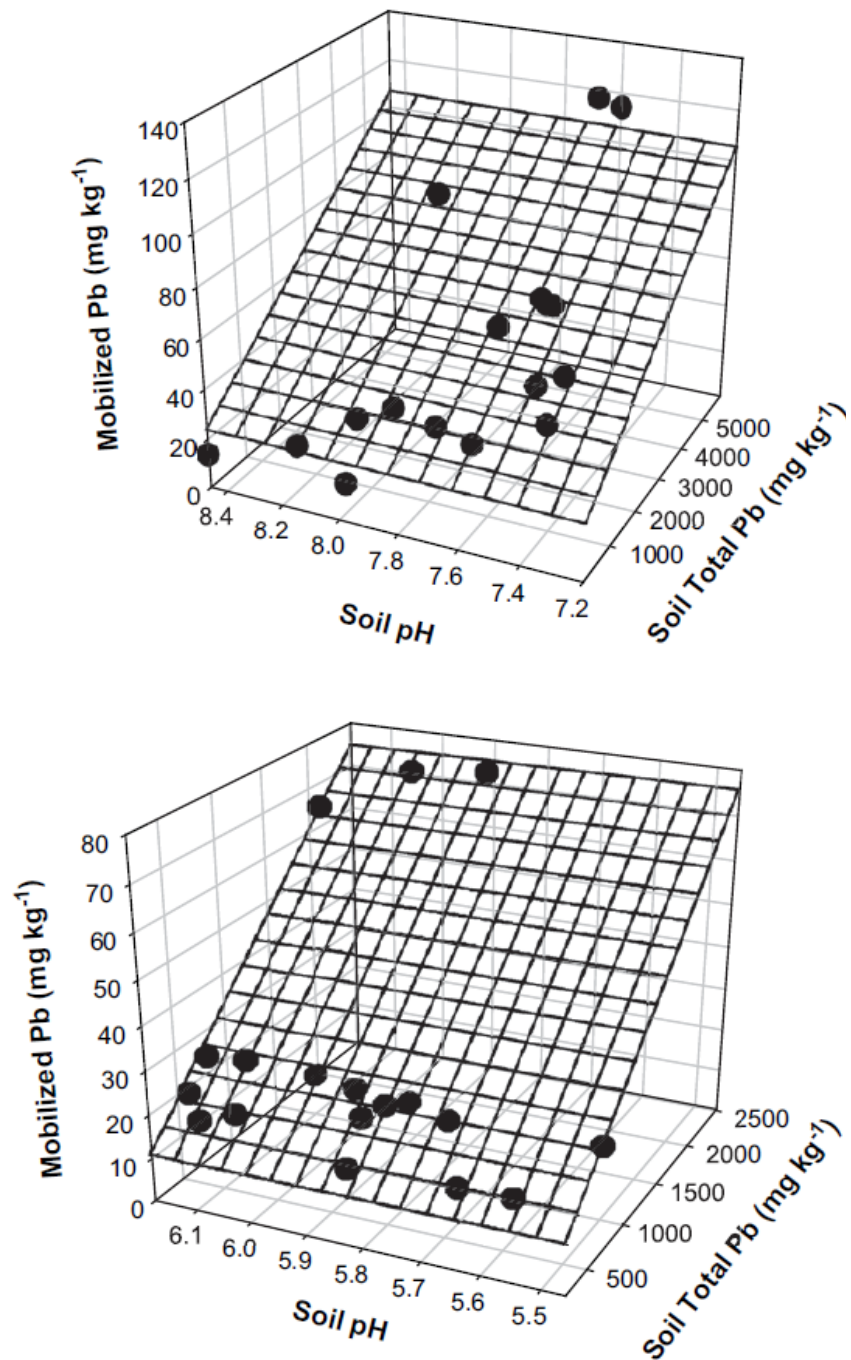
**Figura 38.** Andamento del pH, nel tempo, per i tre reagenti analizzati (a: EDDS; b: EDTA; c: zolfo), alle tre concentrazioni, alta (H), media (M) e bassa (L); CK rappresenta il controllo (Wang et al., 2007).

▪ ***Chelant-aided enhancement of lead mobilization in residential soils (Sarkar et al., 2008)***

Gli autori hanno condotto uno studio su sei terreni, con caratteristiche chimico-fisiche differenti, realmente contaminati da Pb, con lo scopo di valutare l'influenza, delle varie caratteristiche del suolo, sulla mobilizzazione del Pb da parte dei chelanti EDTA ed EDDS (15 mmol/kg), ai fini di un trattamento di fitoestrazione. Analisi di regressione lineare, condotte dagli autori, hanno dimostrato che il pH ed il contenuto di sostanza organica influenzano, notevolmente, la frazione di Pb mobilizzata e che l'EDTA e l'EDDS hanno un coefficiente di correlazione molto simile con le proprietà del suolo valutate nello studio, il che potrebbe essere spiegato dai simili meccanismi di estrazione del Pb coinvolti dai chelanti isomerici. Il quantitativo di Pb solubilizzabile dipende anche dal quantitativo totale di Pb presente, infatti gli autori hanno trovato una relazione che stabilisce come il Pb solubilizzabile sia una funzione del contenuto totale di Pb e del pH. Inoltre, gli autori hanno trovato che la frazione di Pb mobilizzata è significativamente più alta nel caso del terreno trattato con EDTA, rispetto al caso del terreno trattato con EDDS, e che l'EDTA persiste nel suolo, a lungo, rimanendo reattivo anche dopo 30 giorni dall'applicazione. Questo effetto si è rilevato più evidente nei suoli aventi un maggiore contenuto di Pb ed alle maggiori concentrazioni di EDTA.



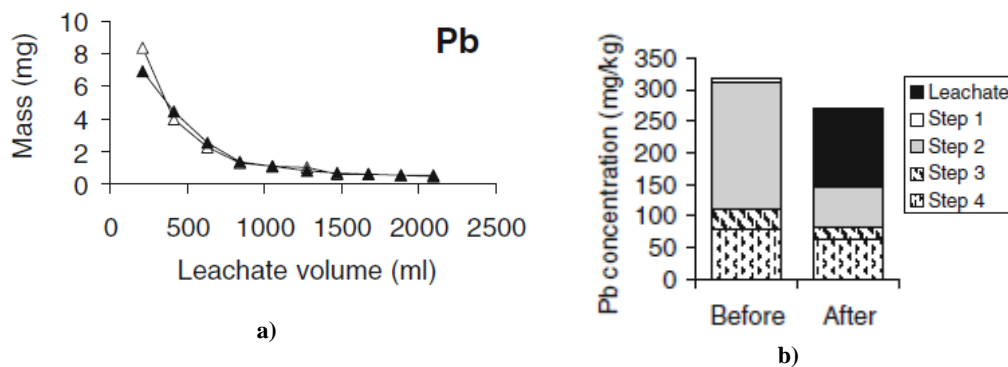
**Figura 39.** Relazione tra Pb mobilizzato e pH per una tipologia tra i suoli analizzati (a sinistra) e tra Pb mobilizzato e contenuto di sostanza organica per una tipologia tra i suoli esaminati (a destra) (Sarkar et al., 2008).



**Figura 40.** Relazione tra Pb mobilizzato, pH e contenuto totale di Pb per uno dei suoli trattati (Sarkar et al., 2008).

- ***Effect of EDTA on the fractionation and uptake by Taraxacum officinale of potentially toxic elements in soil from former chemical manufacturing sites (Massop et al., 2009)***

Gli autori hanno condotto, su differenti terreni realmente contaminati anche da Pb (93-282 mg/kg), un leaching in colonna (10 cm di diametro e 10 cm di altezza), mediante EDTA (2l di soluzione a concentrazione 0.05 mol/l). Gli autori hanno anche applicato la procedura di estrazione sequenziale BCR (Community Bureau of Reference), che prevede quattro step, prima e dopo il trattamento, in modo da valutare la redistribuzione dei metalli nel suolo, a seguito del trattamento. Gli studiosi hanno trovato che la tipologia di suolo, avente in generale il minor contenuto di metalli, è stata quella in grado di cedere il maggior quantitativo di metalli, a seguito dell'applicazione del chelante, contrariamente a quanto in genere accade. La spiegazione di ciò si trova, secondo gli autori, nella distribuzione dei metalli, in tale suolo, esso presentava, infatti, la maggior parte di metalli in forma non residua. Dunque, lo studio dimostra quanto importante sia la distribuzione dei metalli nel suolo, ai fini della previsione dell'efficienza del trattamento. Lo studio ha, inoltre, rivelato come la maggior parte del Pb sia stato estratto dalla frazione facilmente mobilizzabile (step 1), da quella ossidabile (step 2) e da quella riducibile (step 3).



**Figura 41.** a) Profilo di leaching del Pb per una tipologia di suolo trattato con EDTA (sono riportati i profili di due replicati); b) partizionamento del Pb nel suolo prima e dopo il trattamento con EDTA (Massop et al., 2009).

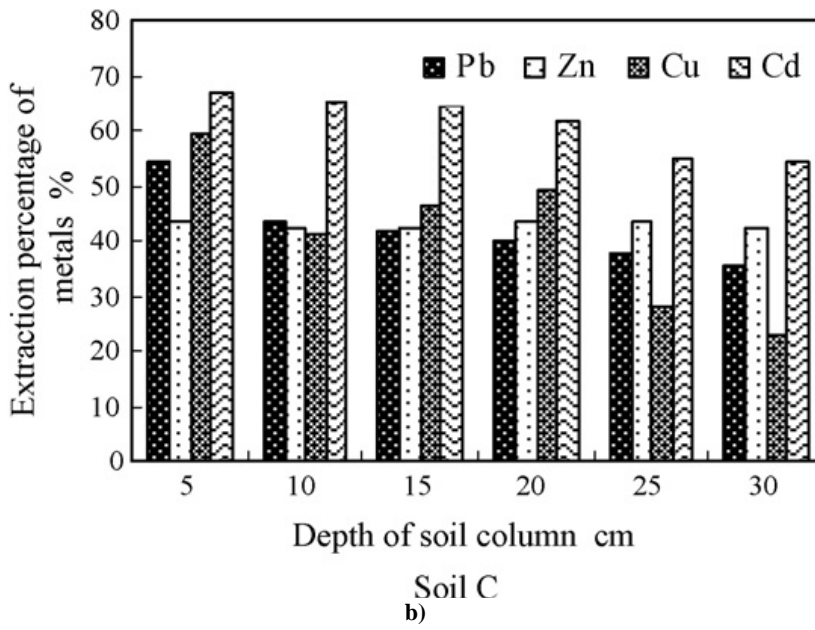
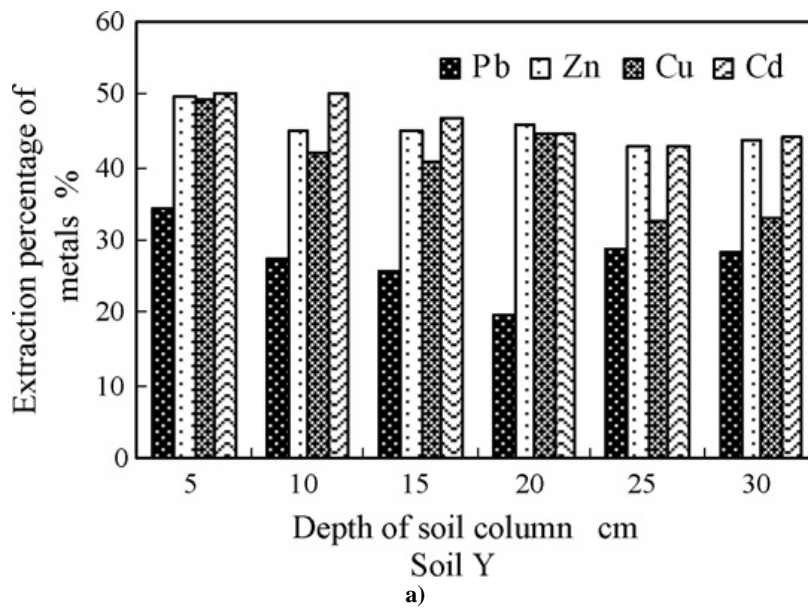
- ***Effect of EDTA on the fractionation and uptake by Taraxacum officinale of potentially toxic elements in soil from former chemical manufacturing sites (Udovic e Lestan, 2009)***

Gli autori hanno condotto esperimenti di leaching, su un terreno realmente contaminato da Pb (4600 mg/kg), Zn (1800 mg/kg) e Cd (30 mg/kg), in colonne alte 27 cm e con diametro 15 cm, contenenti 4.6 Kg di terreno. Il leaching è stato condotto mediante l'applicazione di soluzioni di EDTA con concentrazioni differenti (2.5, 5, 10, 20, 40 mmol/kg). La soluzione estraente è stata ricircolata per 24 ore, all'interno delle colonne, mediante una pompa peristaltica, in modo da mobilizzare i metalli, dopodichè, attraverso le colonne, sono stati fatti passare 80 l di acqua per rimuovere i metalli mobilizzati. Le percentuali di rimozione ottenute variano tra il 6 ed il 73% per il Pb, tra il 3 ed il 23% per lo Zn, tra il 17 ed il 74% per il Cd. La procedura di estrazione sequenziale applicata ha dimostrato come la maggior parte del Pb estratto sia stata ceduta dalle frazioni facilmente mobilizzabile, dagli ossidi di Fe e di Mn e dalla sostanza organica.

- ***Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants (Xia et al., 2009)***

Gli autori hanno condotto, su due differenti terreni realmente contaminati anche da Pb (1415 mg/kg), degli esperimenti di soil flushing in colonna (diametro 5.5 cm, altezza 30 cm), mediante l'applicazione di una soluzione di EDTA (0.05 mol/l). Gli autori hanno, inoltre, applicato una procedura di estrazione sequenziale, la procedura BCR (Community Bureau of Reference) che prevede 4 step, per la valutazione della distribuzione dei metalli nel suolo, prima e dopo il trattamento con EDTA. Le percentuali di estrazione del Pb ottenute variano, a seconda del terreno, tra il 27% ed il 42%. L'efficienza di estrazione dei metalli si è ridotta dal top verso il bottom del terreno trattato. Una sostanziale rimozione di metalli, ad opera dell'EDTA, è stata riscontrata per tutte le frazioni di suolo.





**Figura 42.** Estrazione dei vari metalli per le due tipologie di suolo trattato al variare della profondità della colonna (Xia et al., 2009).



# 5. Studio del trasporto di un inquinante in un mezzo poroso saturo

## 5.1 Base scientifica di partenza

Il processo del trasporto di un inquinante in un mezzo poroso saturo è un fenomeno estremamente complesso legato:

- alle caratteristiche strutturali dell'acquifero;
- alle caratteristiche del flusso;
- alle interazioni dell'inquinante in questione con la fase solida e altre specie chimiche eventualmente presenti nella fase liquida.

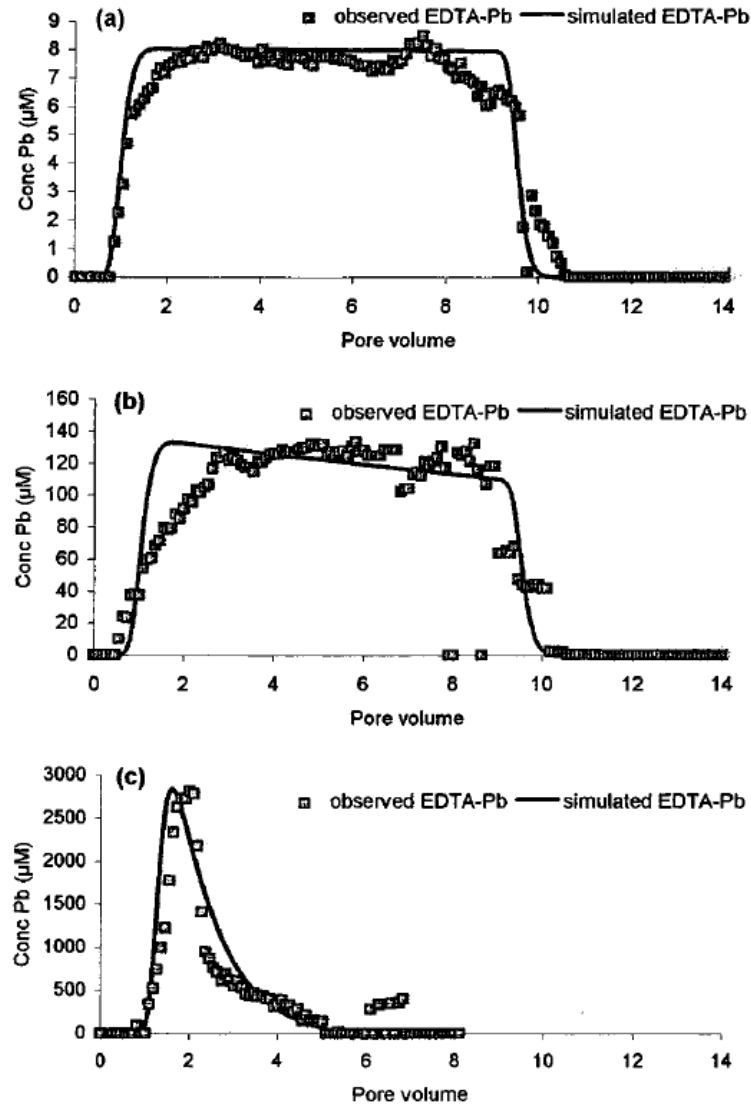
La previsione dell'efficacia di un trattamento di soil flushing, tramite la modellazione del rilascio dei metalli, a seguito dell'applicazione di un data soluzione estraente, può risultare molto utile allo scopo di migliorare il trattamento, massimizzandone l'efficienza e minimizzandone il costo.

In letteratura, sono stati effettuati vari studi allo scopo di descrivere e modellare il fenomeno di rilascio di un contaminante, in un trattamento di soil flushing, a seguito dell'applicazione di un soluzione estraente. Di seguito ne vengono citati alcuni, con una breve descrizione della metodologia utilizzata, dagli autori, per la modellazione del trasporto dell'inquinante, e dei risultati ottenuti.

- ***Leaching of Cd and Pb from a Polluted Soil during the Percolation of EDTA: Laboratory Column Experiments Modeled with a Non-Equilibrium Solubilization Step (Kedziorek et al., 1998)***

Gli autori hanno investigato la mobilizzazione del Pb e del Cd, da un terreno realmente contaminato, a seguito dell'applicazione dell'EDTA (in modalità step ed impulsiva, con concentrazioni 0.1 M, 1 M e 10 M). Lo studio è stato condotto sia attraverso esperimenti di laboratorio, effettuati su colonne di terreno contaminato (diametro 2 cm e altezza 25 cm), che attraverso una modellazione matematica. Le curve sperimentali sono state utilizzate, dagli autori, per validare il modello numerico. Gli autori hanno utilizzato uno schema alle differenze finite, per risolvere l'equazione del trasporto convettivo e dispersivo, per l'EDTA libero e l'EDTA complessato, ed hanno

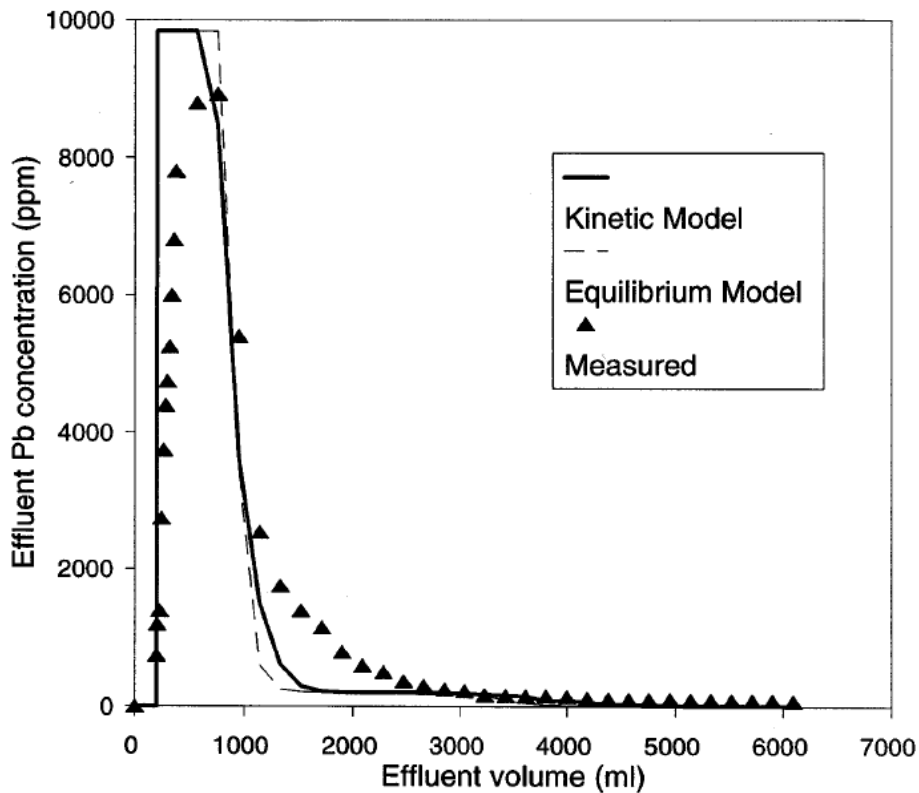
fatto ricorso ad una cinetica del secondo ordine, per descrivere la reazione di estrazione dei metalli da parte dell'EDTA. I parametri idrodinamici della colonna di terreno sono stati determinati utilizzando il bromuro come tracciante. L'efficienza estrattiva è risultata dipendente dal tempo di contatto dell'EDTA col suolo, ossia dalla velocità del flusso, dalla concentrazione del chelante, dalle proprietà idrodinamiche del suolo trattato.



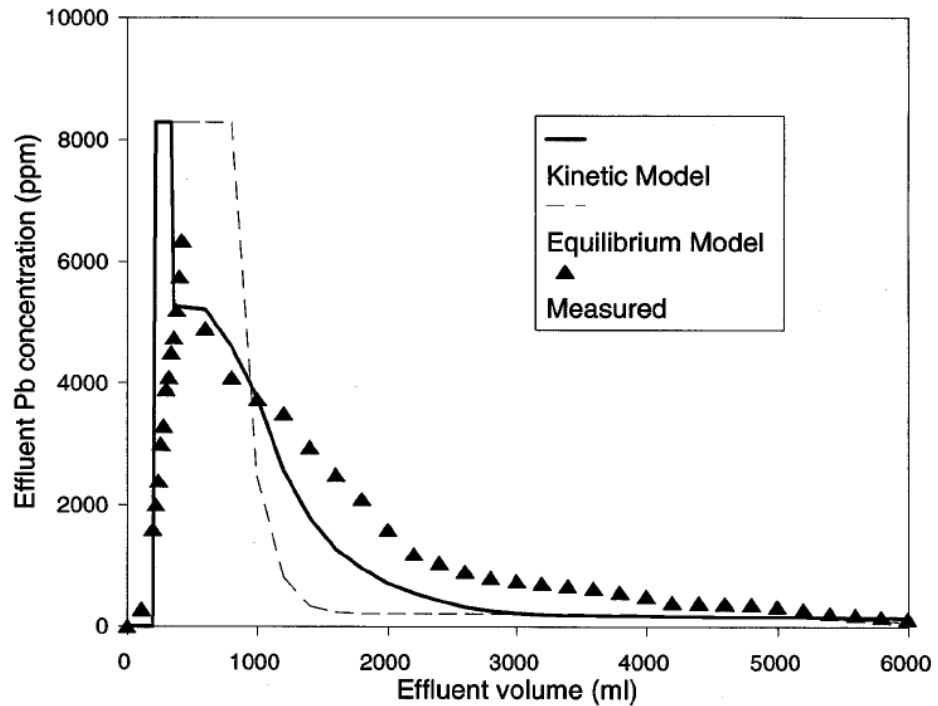
**Figura 43.** Piombo: confronto tra i dati sperimentali e la modellazione numerica per l'applicazione del chelante di tipo step: (a) EDTA 0.1 M; (b) EDTA 1 M; (c) EDTA 10 M (Kedziorek et al., 1998).

▪ ***Remediation of lead contaminated soil by column extraction with EDTA: II. Modeling (Samani et al., 1998)***

Gli autori hanno condotto uno studio con lo scopo di modellare la cessione del Pb da un terreno contaminato, a seguito del trattamento con EDTA, partendo da esperimenti condotti in colonna. La modellazione è stata effettuata utilizzando l'equazione del trasporto, trascurando tuttavia il termine dispersivo. Gli autori hanno condotto la modellazione con due differenti approcci, un modello all'equilibrio ed un modello cinetico. Per bassi valori della portata di infiltrazione, i due modelli hanno fornito una cessione del Pb egualmente accurata, mentre il modello cinetico ha fornito una migliore accuratezza nel caso di portate di infiltrazione più elevate.



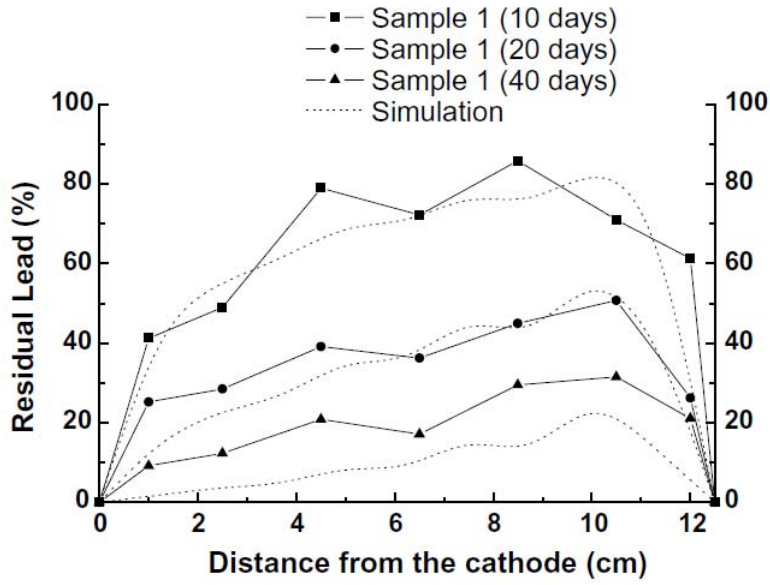
**Figura 44.** Confronto tra i dati sperimentali e la simulazione numerica nel caso portata di infiltrazione bassa (Samani et al., 1998).



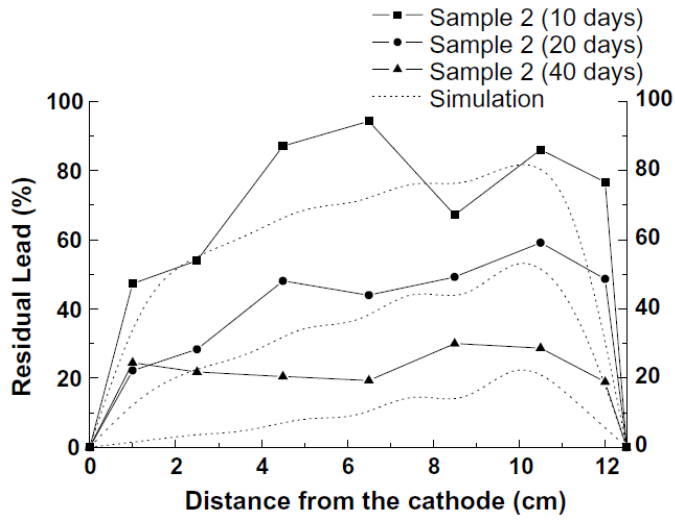
**Figura 45.** Confronto tra i dati sperimentali e la simulazione numerica nel caso portata di infiltrazione elevata (Samani et al., 1998).

- ***Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils (Amrate e Akretche, 2005)***

Gli autori hanno simulato l'estrazione del Pb da un terreno contaminato, a seguito dell'applicazione dell'EDTA (0.1 M) e di un campo elettrico. La simulazione è stata condotta mediante l'equazione del trasporto in cui è stato aggiunto un termine  $R$ , tenente conto delle reazioni chimiche subite dal Pb, e sono state risolte tre differenti equazioni per le tre differenti specie presenti nel terreno, l'EDTA libero, quello complessato col Pb e il Pb adsorbito sul suolo. La modellazione è stata condotta considerando diverse durate del trattamento (10, 20 e 40 giorni). La sperimentazione ha rilevato come l'età della contaminazione e la distribuzione del metallo nel suolo siano fondamentali nel determinare l'efficienza del trattamento.



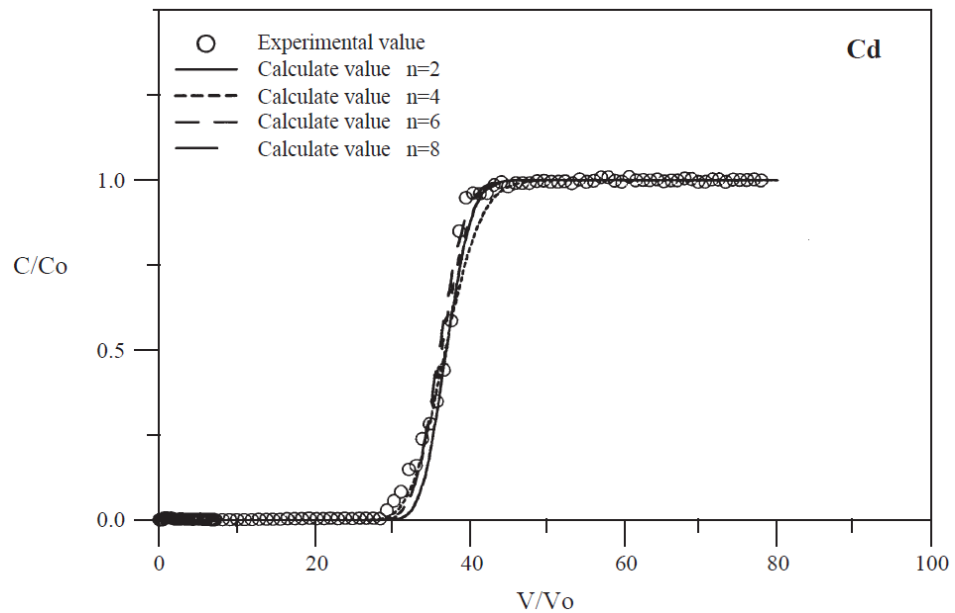
**Figura 46.** Distribuzione del Pb residuo, sperimentale e simulata, per il campione 1 (Amrate e Akretche, 2005).



**Figura 47.** Distribuzione del Pb residuo, sperimentale e simulata, per il campione 2 (Amrate e Akretche, 2005).

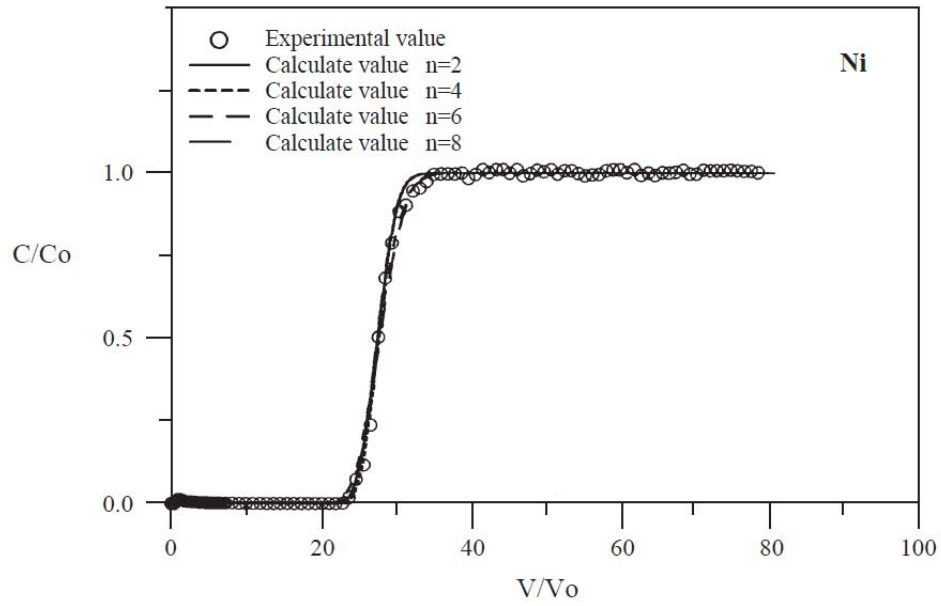
▪ ***Transport of cadmium, nickel, and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective–dispersive model (Liu et al., 2006)***

Gli autori hanno stimato il coefficiente di dispersione  $D$  ed il trasporto del Cd, del Ni e dello Zn in un terreno contaminato, a seguito dell'applicazione di  $\text{CaCl}_2$ , tramite la realizzazione di esperimenti in colonna (lunghezza 15 cm e larghezza 9 cm) e l'applicazione di un modello numerico, che risolve l'equazione del trasporto monodimensionale. Il modello risolve l'equazione del trasporto e confronta, di volta in volta, il risultato ottenuto con la curva di breakthrough del metallo sperimentale, operando una minimizzazione dell'errore (procedura dei minimi quadrati).

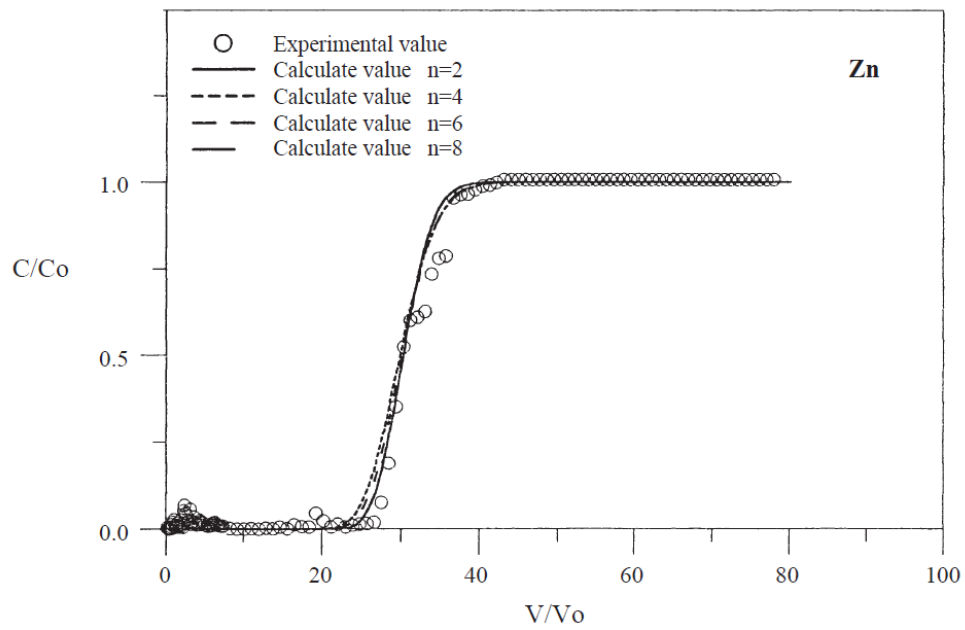


**Figura 48.** Curve di breakthrough del Cd, sperimentale e simulate.





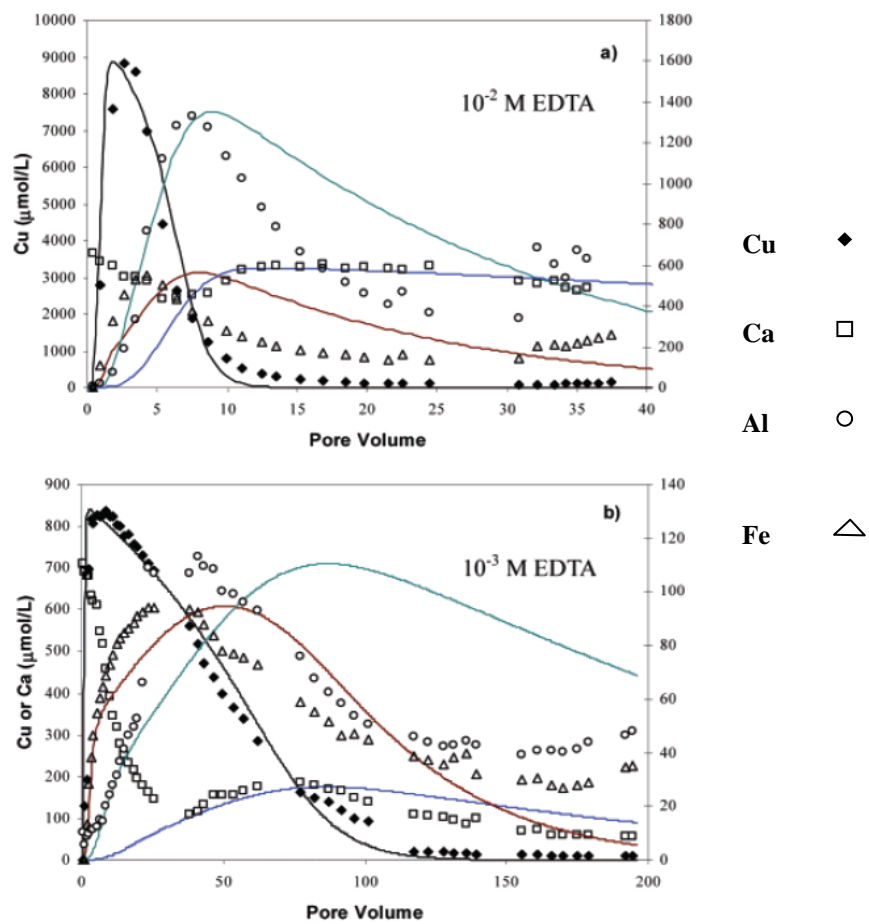
**Figura 49.** Curve di breakthrough del Ni, sperimentale e simulate.



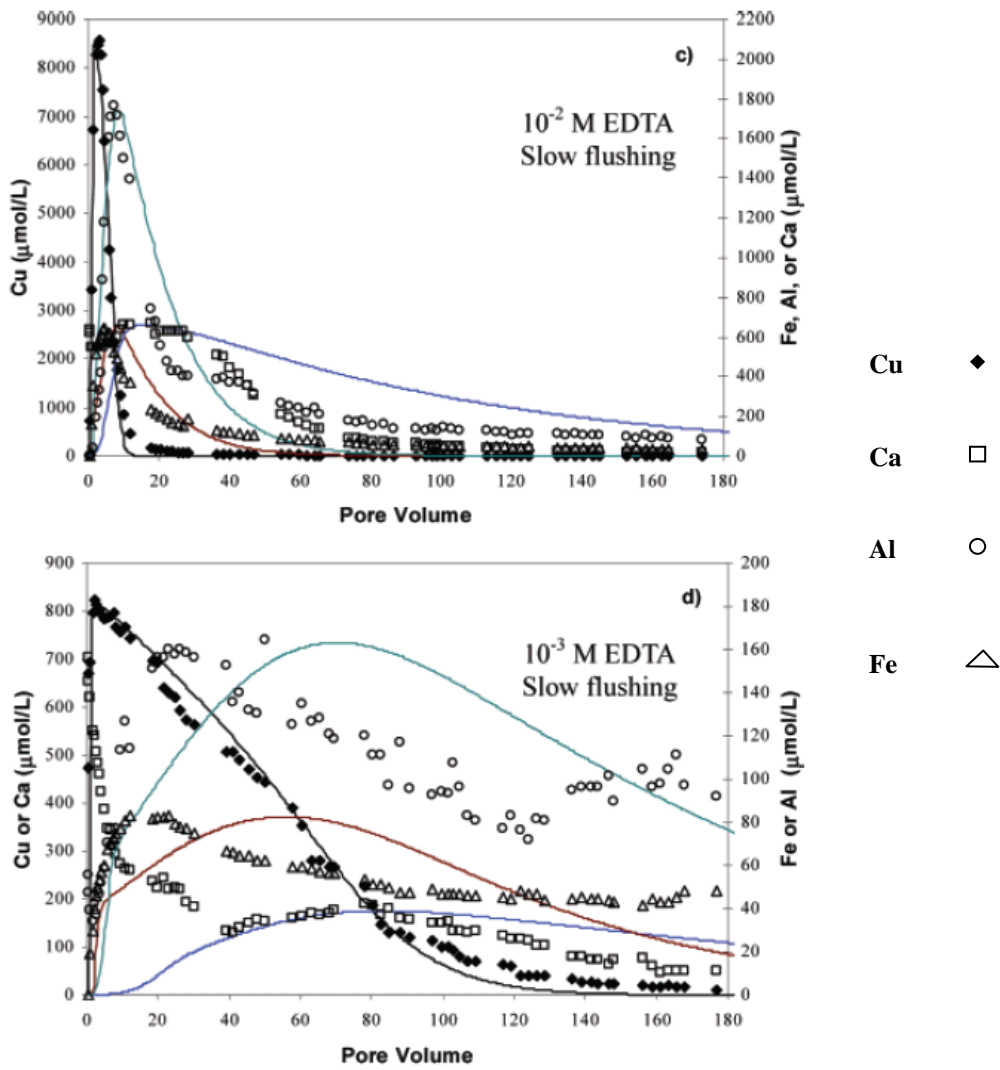
**Figura 50.** Curve di breakthrough dello Zn, sperimentale e simulate.

▪ ***Modeling the Transport of Metals with Rate-Limited EDTA-Promoted Extraction and Dissolution during EDTA-Flushing of Copper-Contaminated Soils (Tsang et al., 2007a)***

Gli autori hanno modellato il fenomeno del rilascio del Cu, in un trattamento di soil flushing mediante EDTA, e la contemporanea dissoluzione di Ca, Al e Fe. La simulazione del fenomeno del rilascio del Cu e della contemporanea dissoluzione dei minerali del suolo, ha consentito di ottenere una stima più realistica della cessione del metallo. La modellazione è stata effettuata risolvendo l'equazione del trasporto, con l'aggiunta di un termine di reazione chimica R, per ogni specie considerata. La cinetica di dissoluzione presa in considerazione dagli autori è una cinetica del secondo ordine.



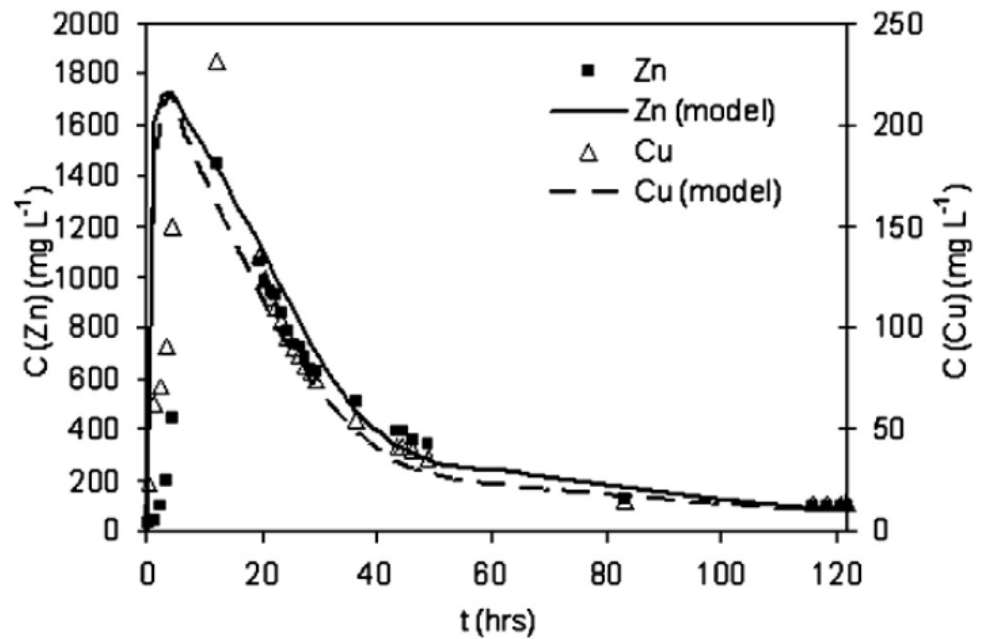
**Figura 51.** Curve di breakthrough del Cu, Fe, Al e Ca, a seguito del trattamento con EDTA; le linee continue sono quelle modellate (Tsang et al., 2007a).



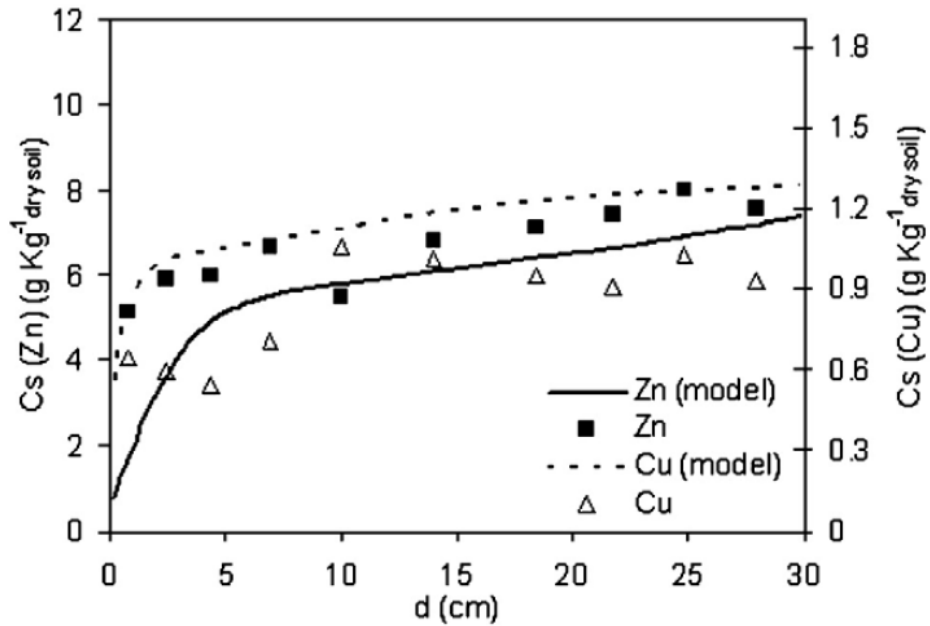
**Figura 52.** Curve di breakthrough del Cu, Fe, Al e Ca, a seguito del trattamento con EDTA; le linee continue sono quelle modellate (Tsang et al., 2007a).

- ***Semi-empirical approach to modeling of soil flushing: Model development, application to soil polluted by zinc and copper (Svab et al., 2008)***

Gli autori hanno modellato il fenomeno del rilascio del Cu e dello Zn in un trattamento di soil flushing mediante azoto ammoniacale ed utilizzando esperimenti in colonna per la calibrazione del modello. La modellazione è stata condotta mediante l'equazione del trasporto, in cui è stato considerato anche un termine di reazione chimica R.



**Figura 53.** Confronto tra i risultati di cessione del Cu e dello Zn, sperimentali ed i risultati del modello in funzione del tempo (Svab et al., 2008).



**Figura 54.** Confronto tra i risultati di cessione del Cu e dello Zn, sperimentali ed i risultati del modello in funzione della profondità della colonna (Svab et al., 2008).

- ***Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: Experimental study and modeling (Hanna et al., 2009)***

Gli autori hanno modellato il fenomeno del rilascio del Pb e dello Zn in un trattamento di soil flushing con EDTA e, per la determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno, hanno utilizzato la curva di breakthrough realizzata da un tracciante conservativo, il bromuro.

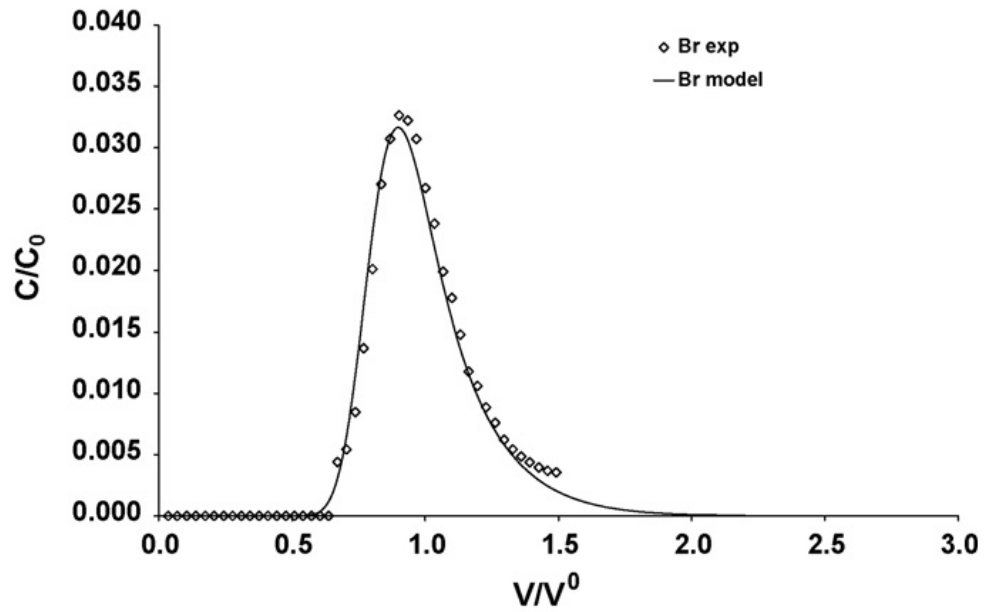


Figura 55. Curva di breakthrough realizzata dal tracciante, sperimentale e simulata (Hanna et al, 2009).

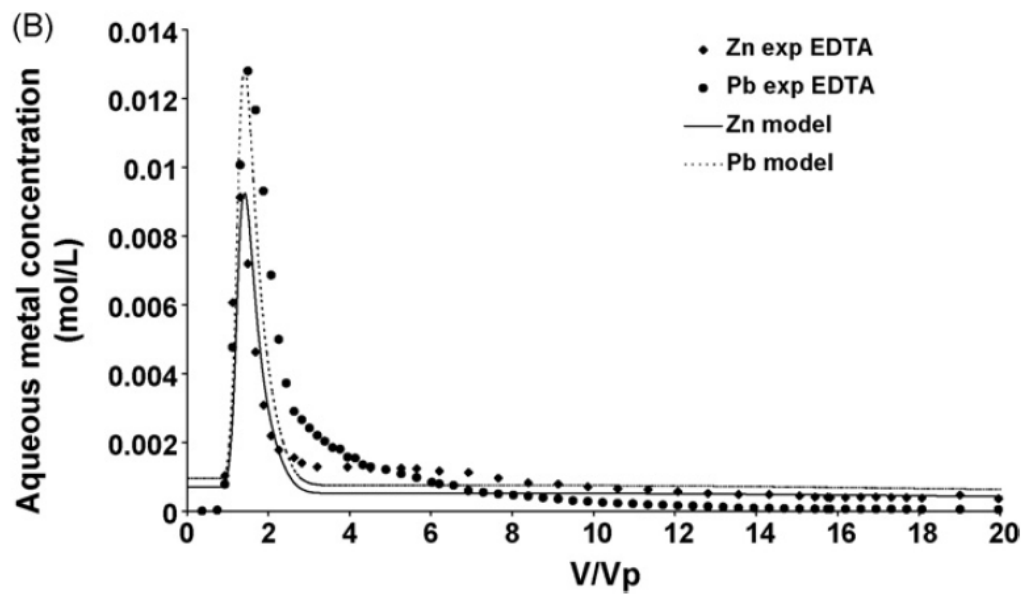


Figura 56. Curva di breakthrough sperimentale e modellata per la cessione del Pb e dello Zn a seguito del trattamento con EDTA.

## 5.2 Equazione del trasporto e della diffusione

Dagli studi di letteratura presentati, si evince come lo studio e la modellazione del trasporto di un inquinante in un mezzo poroso saturo vengano, generalmente, effettuati mediante la ben nota equazione del trasporto convettivo e dispersivo monodimensionale, nella quale, tuttavia, compare un termine  $R$  che tiene conto delle interazioni chimiche a cui è soggetto l'inquinante, ossia della variazione della concentrazione dell'inquinante nel tempo per effetto delle reazioni chimiche che si verificano:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm R \quad R = \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{\text{reazione}} \quad (1)$$

dove:  $C$  la concentrazione dell'inquinante;

$D$  è il coefficiente di dispersione idrodinamica (che tiene conto della diffusione molecolare e della dispersione meccanica);

$u$  la velocità media effettiva del flusso;

$z$  la direzione del moto (nell'ipotesi di moto unidirezionale);

$t$  il tempo.

I vari studi presenti in letteratura differiscono anche per la modalità in cui viene espresso il termine di reazione  $R$ .

Per lo studio del trasporto e della diffusione di un inquinante nel caso monodimensionale, per esempio in colonne di laboratorio, viene utilizzata l'equazione di bilancio di massa (1), in cui il coefficiente di dispersione idrodinamica  $D$  ha una sola componente, quella nella direzione del moto; inoltre, si ipotizza che  $D$  sia costante, in quanto si può supporre che, in una colonna di laboratorio, le caratteristiche del mezzo siano praticamente costanti. La velocità media effettiva  $u$  è funzione della portata  $Q$  in ingresso alla colonna di terreno, della sezione trasversale  $A$  della colonna e della porosità efficace  $n_{\text{eff}}$  del terreno:

$$u = \frac{Q}{A \cdot n_{\text{eff}}} \quad (2)$$

La soluzione dell'equazione (1) fornisce la funzione  $C(t,z)$ , ossia l'andamento della concentrazione dell'inquinante nel tempo, nella direzione media del flusso. Tuttavia, la risoluzione dell'equazione (1) richiede la conoscenza della porosità efficace  $n_{\text{eff}}$  e del coefficiente di dispersione idrodinamica longitudinale  $D$  della colonna di terreno impaccata.

Per semplificare il problema, in generale, lo studio del trasporto di un inquinante viene condotto, in un primo momento, mediante l'esame del trasporto di una sostanza chimica conservativa, un tracciante, che non interagisca cioè con la fase solida o con altre sostanze in soluzione. In tal modo, mediante la risoluzione dell'equazione del trasporto e della diffusione, è possibile ricavare i parametri idrodinamici dell'acquifero, essenziali per lo studio del trasporto:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3)$$

L'equazione del trasporto (3) si ottiene effettuando un bilancio di massa dell'inquinante su un elemento di volume  $V$ , racchiuso da una superficie  $S$ . Tale bilancio, supponendo l'assenza di reazioni chimiche, è legato solo al flusso che si realizza attraverso la superficie  $S$ ; quest'ultimo è proporzionale al gradiente di concentrazione, tramite la diffusività molecolare  $D_{\text{molec.}}$  (legge di Fick).

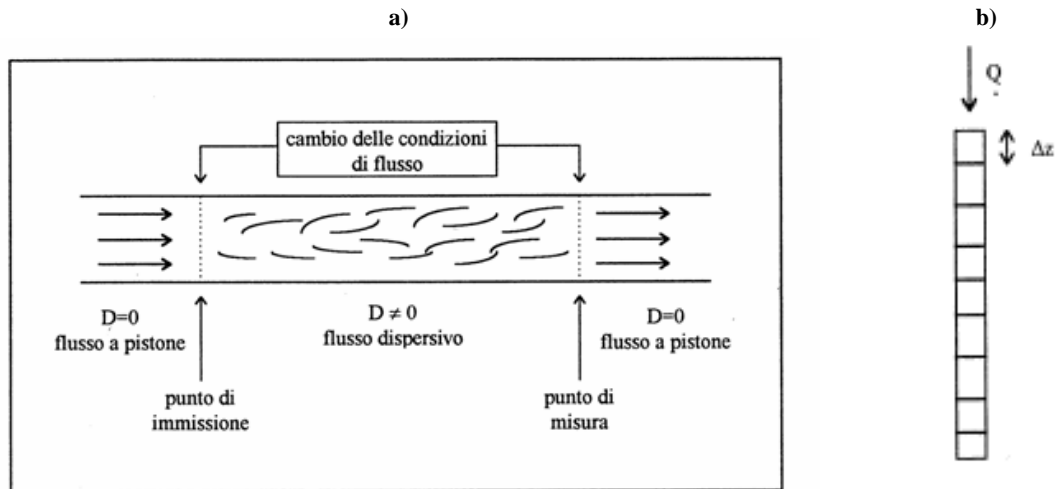
La (3) si ottiene, inoltre, dopo aver effettuato la decomposizione di Reynolds sulle grandezze  $C$  ed  $u$ , ossia scomponendo il campo delle velocità e delle concentrazioni, nella componente media ed in una componente fluttuante, che tenga conto delle fluttuazioni delle due grandezze rispetto alla direzione media, dovute alla struttura microscopica del terreno. Infatti, nella (3), il termine legato alla velocità media  $u$ , calcolata con la legge di Darcy, rappresenta il flusso avvevativo, ossia il trasporto nella direzione media del moto, mentre il termine legato alla dispersione idrodinamica  $D$  rappresenta il flusso dispersivo, dovuto, contemporaneamente, alla dispersione meccanica  $D_{\text{mec.}}$  ed alla diffusione molecolare  $D_{\text{molec.}}$ .

### 5.3 Integrazione dell'equazione del trasporto

L'equazione del trasporto ammette una soluzione analitica solo nel caso di sistemi aperti, mentre, nel caso di sistemi chiusi, essa ammette solo una soluzione numerica.

Un sistema può essere definito chiuso o aperto in funzione delle condizioni al contorno che vengono imposte per il sistema. In particolare, i sistemi chiusi sono caratterizzati dal fatto che le condizioni di flusso, nel punto di immissione del tracciante o dell'inquinante e nel punto di campionamento, subiscono una discontinuità. Ciò accade, per esempio, nelle colonne di terreno allestite in laboratorio, qualora il punto di immissione sia posto in testa alla colonna e quello di misura della concentrazione in uscita della colonna (Figura 57a). In questo caso, il coefficiente di dispersione  $D$  risulta diverso da zero all'interno del campione di terreno, mentre risulta nullo al di fuori del terreno, essendo ivi il moto puramente convettivo (l'unico effetto dispersivo è dovuto alla diffusività molecolare, esso è però trascurabile).





**Figura 57.** Schematizzazione di un sistema chiuso (a); discretizzazione della colonna sperimentale per la risoluzione del trasporto mediante le differenze finite (b).

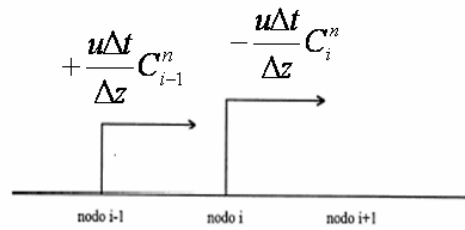
Non essendo disponibile una soluzione analitica del trasporto nel caso di sistemi chiusi, essa viene risolta, per tali sistemi, mediante il ricorso al metodo delle differenze finite, che consiste nell'approssimare le derivate di una funzione con i rapporti incrementali.

La colonna di studio viene, dunque, discretizzata in un certo numero di nodi ( $k$ ), che possono essere considerati come il baricentro di elementi di volume di opportuna ampiezza  $\Delta V = A\Delta z$ , essendo  $A$  la sezione della colonna (Figura 57b). La concentrazione  $C_i$  può essere considerata, quindi, come la concentrazione media riferita all' $i$ -esimo elemento di volume.

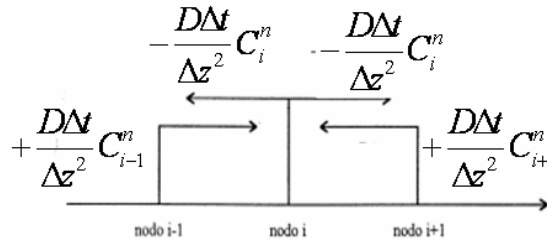
L'espressione dell'equazione del trasporto alle differenze finite è la seguente:

$$C_i^{n+1} = C_i^n + \frac{D\Delta t}{\Delta z^2} (C_{i-1}^n - 2C_i^n + C_{i+1}^n) - \frac{u\Delta t}{\Delta z} (C_i^n - C_i^{n-1}) \quad (4)$$

Secondo la relazione (4), la concentrazione, in un certo istante ( $n+1$ ) ed in un certo nodo ( $i$ ), è legata alla concentrazione esistente in quel nodo al tempo  $n$  e al trasporto convettivo e dispersivo. Il trasporto convettivo avviene solo nella direzione del flusso (Figura 58), mentre quello dispersivo avviene sia nella direzione del flusso che controcorrente (Figura 59).



**Figura 58.** Trasporto convettivo.



**Figura 59.** Trasporto dispersivo.

Per risolvere l'equazione del trasporto mediante il metodo delle differenze finite, vanno specificate le condizioni al contorno. Tali condizioni dipendono dal tipo di sistema che si vuole rappresentare, chiuso o aperto, e dal tipo di alimentazione della colonna. Per imporre le condizioni al contorno, vengono considerati due nodi fittizi, uno all'inizio della colonna e uno alla fine (0, k+1). Tali nodi possono essere considerati come nodi esterni, che giacciono nella zona in cui D vale 0.

Le condizioni al contorno, che caratterizzano un sistema chiuso sono legate alla discontinuità del coefficiente di dispersione. Poiché esternamente alla colonna non c'è dispersione, non può esserci nemmeno trasporto dovuto a questi termini. Per annullare il trasporto dispersivo tra l'ultimo nodo, esterno alla colonna, e il penultimo, interno, è sufficiente porre il gradiente di concentrazione pari a zero, infatti, in tal caso, il trasporto netto tra i due nodi, dovuto ai termini dispersivi, è nullo, essendo la massa che si muove dal nodo k a quello k+1 pari a quella che dal nodo k+1 si sposta verso il nodo k:

$$C_{k+1}^n = C_k^n \quad \forall n$$

Per quel che concerne, invece, la condizione iniziale nel primo nodo, il nodo 0, e nei successivi, occorre imporre, nel caso di segnale di tipo step:

$$C_0^0 = \text{concentrazione di alimentazione e}$$

$$C_i^0 = 0 \quad \forall i > 0$$

La risoluzione numerica dell'equazione del trasporto presenta due problemi:

- la diffusione numerica;
- l'instabilità numerica.

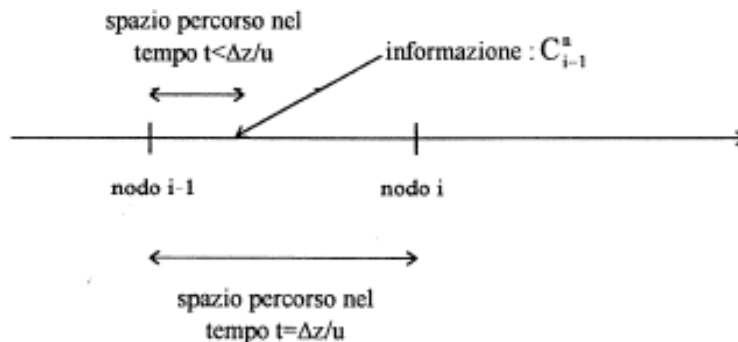
Il problema della diffusione numerica è legato al termine convettivo del trasporto.

Se  $\frac{u\Delta t}{\Delta z} < 1$ , in un intervallo di tempo  $\Delta t$ , non tutta la massa di inquinante contenuta nel nodo  $i$ -esimo si sposta nel nodo successivo, ma solo una frazione di essa,  $\frac{u\Delta t}{\Delta z} C_i^{n+1}$ . Ciò comporta che il tracciante non si sposta con un flusso a pistone lungo la colonna, come dovrebbe fare nel caso di un flusso puramente convettivo, ma viene distribuito tra i nodi con un effetto simile a quello dovuto al termine dispersivo. La ragione di tale comportamento dello schema alle differenze finite sta nel fatto che la colonna è discretizzata in un numero finito di punti, ed è possibile avere e trasferire informazioni solo tra questi punti. L'informazione contenuta in un nodo, cioè il valore della concentrazione, viene trasferita al nodo successivo in un tempo pari a quello necessario a percorrere lo spazio  $\Delta z$  che li separa, cioè:

$$t = \frac{\Delta z}{u}$$

Se si utilizza un  $\Delta t$  di discretizzazione inferiore a tale valore, l'informazione si troverà in un punto intermedio tra i nodi in esame, punto che non viene però colto dallo schema (Figura 60). Il risultato è che lo schema distribuisce l'informazione tra i due nodi in misura pari alla loro vicinanza al punto che la contiene.

Tanto più è piccolo il  $\Delta t$  di discretizzazione, rispetto al tempo  $t$  necessario a percorrere l'intera distanza  $\Delta z$ , tanto più vicina al nodo di partenza resta l'informazione. L'effetto che si osserva sulle curve di risposta è simile a quello indotto dai termini dispersivi e prende il nome di diffusività numerica, in quanto indotto dalla struttura dello schema numerico utilizzato per risolvere l'equazione differenziale.



**Figura 60.** Schematizzazione della causa di insorgenza della diffusività numerica.

Per simulare correttamente il flusso puramente convettivo, si rende, dunque, necessario scegliere opportunamente il  $\forall t$  di discretizzazione e porlo pari a:

$$\Delta t = \frac{1}{\frac{u}{\Delta z}} \quad (5)$$

Un ulteriore problema che si presenta nella risoluzione numerica dell'equazione del trasporto è quello dell'instabilità numerica. Per rendere lo schema stabile, è necessario scegliere opportunamente il  $\forall t$  di discretizzazione, nel seguente modo:

$$\Delta t \leq \frac{1}{\frac{u}{\Delta z} + \frac{2D}{\forall z^2}} \quad (6)$$

Nel caso di trasporto contemporaneamente convettivo e dispersivo ( $D \neq 0$ ), risulta evidente come le condizioni (5) e (6) non possano essere verificate contemporaneamente e cioè come non sia possibile garantire, contemporaneamente, l'assenza di diffusione numerica e garantire la stabilità dello schema.

Per aggirare l'ostacolo, è possibile però adottare un approccio multistep per la risoluzione dell'equazione del trasporto (Viotti et al., 2000). Tale approccio consiste nello scomporre l'equazione del trasporto in due equazioni, una per il termine convettivo ((7)) ed una per il termine dispersivo ((8)). Le due equazioni vanno risolte separatamente per via numerica, adottando un differente  $\forall t$  di discretizzazione, che sia in grado di eliminare il problema della diffusività numerica, nel caso dell'equazione del trasporto convettivo ( $\Delta t_C = \frac{1}{\frac{u}{\Delta z}}$ ), e di eliminare il problema dell'instabilità, numerica

nel caso dell'equazione del trasporto dispersivo ( $\Delta t_D = \frac{\forall t_C}{k} \leq \frac{1}{\frac{2D}{\forall z^2}}$ ):

$$C_1^{n+1} = C_i^n - \frac{u\Delta t}{\Delta z}(C_i^n - C_{i-1}^n) \quad \text{con } \Delta t_C = \frac{\Delta z}{u} \quad (7)$$

$$C_1^{n+1} = C_i^n + \frac{D\Delta t}{\Delta z^2}(C_{i-1}^n - 2C_i^n + C_{i+1}^n) \quad \text{con } \Delta t_D = \frac{\Delta t_C}{k} \leq \frac{1}{2} \frac{\Delta z^2}{D} \quad (8)$$

Nell'approccio multistep, viene, quindi, risolta prima l'equazione (8), adottando un  $\forall t$  di discretizzazione pari a  $\Delta t_D$ , e, dopo k iterate, viene risolta l'equazione (7), adottando un  $\forall t$  di discretizzazione pari a  $\Delta t_C$ .

## 5.4 Equazione del trasporto per sostanze chimiche non conservative

Il fenomeno del trasporto di una sostanza non conservativa in un mezzo poroso saturo è legato, oltre che alle caratteristiche del flusso (velocità, coefficiente di dispersione), anche all'insieme di reazioni chimiche che coinvolgono il composto in questione, che può interagire sia con altre sostanze presenti in soluzione che con la frazione solida. Perciò, il trasporto di un inquinante può essere descritto, come anticipato, dall'equazione (1).

I processi chimici non sono istantanei, essi seguono sempre una cinetica, che può essere più o meno veloce. A rigore, quindi, nello studio del destino di una sostanza non conservativa, va tenuto conto sia della velocità con la quale tale sostanza viene trasportata sia dalla velocità con cui reagisce, introducendo nell'equazione del trasporto anche i termini legati alla cinetica delle reazioni. In molte applicazioni pratiche, tuttavia, è possibile assumere di trovarsi sempre in condizioni di equilibrio, in quanto le cinetiche di reazione sono veloci rispetto ai tempi che caratterizzano gli altri processi legati al problema in esame. Ad esempio, nel caso del trasporto in un mezzo poroso saturo, la velocità di trasporto da parte del solvente è molto bassa ed è, quindi, ragionevole aspettarsi che l'equilibrio chimico venga sempre raggiunto.

Se si considera una colonna di terreno in condizioni di equilibrio chimico, l'effetto del trasporto è quello di determinare una ridistribuzione delle varie specie in seno alla colonna. L'iniziale condizione di equilibrio viene perturbata ma, nell'ipotesi dell'equilibrio locale, sarà subito ripristinata.

Per quanto detto, terminato, per ogni specie presente nella colonna, il calcolo del trasporto indotto dal flusso nell'intervallo temporale  $dt_C$ , in ogni nodo viene a determinarsi la presenza di più sostanze non in equilibrio fra loro e il nodo può essere considerato come un sistema batch in cui avviene una reazione istantanea che ripristina l'equilibrio chimico. Si può quindi procedere al calcolo del trasporto che avviene nell'intervallo temporale successivo.

## 5.5 Determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno

L'integrazione dell'equazione del trasporto per una sostanza reattiva richiede la conoscenza dei parametri fluidodinamici del terreno. Questi non possono essere determinati direttamente dall'analisi della curva di breakthrough della sostanza, poiché la forma di tale curva dipende, non solo dal trasporto dovuto alle specifiche caratteristiche del mezzo poroso, ma anche dalle reazioni chimiche che si verificano. La determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno può allora essere condotta, in un primo momento, analizzando la curva di breakthrough realizzata dal passaggio, attraverso il terreno in esame, di un tracciante conservativo.

La risoluzione numerica dell'equazione del trasporto per un tracciante conservativo, consente di determinare, per assegnati valori di  $u$  e di  $D$ , la curva di breakthrough del tracciante, cioè di ottenere la funzione  $C(t)$ . Dal confronto tra la curva di breakthrough fornita dal modello numerico e quella sperimentale, realizzata dal tracciante in colonna, si può risalire ai valori dei parametri  $u$  e  $D$ , variando opportunamente gli assegnati valori di  $u$  e  $D$  per il modello, finché la sovrapposizione tra le due curve sia ritenuta sufficientemente buona.

In questa fase di confronto, anziché operare manualmente, è possibile ricorrere all'algoritmo del semplice, un algoritmo che consente di trovare il minimo di una funzione definita in un dominio a  $n$  parametri. Nel caso in esame, i parametri sono due,  $u$  e  $D$ . L'algoritmo, per assegnati valori di  $u$  e di  $D$ , è in grado di generare la curva di breakthrough del tracciante; le concentrazioni, così ottenute, vengono confrontate con i valori delle concentrazioni della curva sperimentale ricercando il minimo della seguente funzione obiettivo:

$$FO(u, D) = \sum_{i=1}^n w_i [C_{si}(t) - C_{mi}(t, u, D)]^2 \quad (9)$$

dove:  $n$  è il numero dei dati confrontati;

$w_i$  è il peso associato ad ogni dato;

$C_{si}$  è la concentrazione sperimentale;

$C_{mi}$  è la concentrazione ottenuta dall'applicazione del modello.

Il semplice è una figura geometrica definita nello spazio dei parametri che ha un vertice in più rispetto alle dimensioni dello spazio in cui esiste, quindi, nel caso della funzione in esame, è un triangolo. L'obiettivo del metodo è quello di deformare e muovere il semplice, nella direzione in cui la superficie della funzione  $FO$  decresce, spostando i vertici secondo un set di regole ben definite, finché il punto di minimo non viene racchiuso dal semplice stesso. A questo punto il triangolo viene 'rimpicciolito' e la procedura si ripete finché non ci si trova sufficientemente vicini al punto di minimo. Il primo passo da compiere per l'applicazione del metodo è la scelta di un vertice iniziale che avrà come coordinate i valori di  $u$  e  $D$  opportunamente selezionati, quindi viene costruito il triangolo di partenza. A questo punto il semplice viene deformato sostituendo il vertice con il valore più alto della  $FO$ , cioè quello più lontano dal punto di minimo, con uno nuovo ottenuto con una delle seguenti operazioni: ribaltamento, espansione, contrazione. Se non è possibile, con una di queste operazioni, sostituire il vertice con uno che abbia un valore più basso della funzione obiettivo il semplice viene 'rimpicciolito'.

La condizione di uscita, adottata nell'algoritmo del semplice, è quella per cui i valori, assunti dalla funzione da minimizzare nei vertici del semplice e nel baricentro del semplice, risultino sufficientemente vicini tra loro.

La forma iniziale del semplice è quella di un triangolo rettangolo, di cui devono essere definite le coordinate  $(u_0, D_0)$ , del vertice relativo all'angolo retto, e le dimensioni dei cateti.

Per quel che concerne la scelta dei valori iniziali da assegnare ai parametri idrodinamici  $u$  e  $D$ , una scelta ragionata di tali parametri, all'interno di una griglia definita nello spazio  $(u,D)$ , consente di certo una più veloce convergenza dell'algoritmo.

Il valore iniziale  $u_0$  della velocità media può essere posto pari al rapporto tra la lunghezza della colonna di terreno ed il tempo corrispondente al picco della curva concentrazione-tempo, tale valore, infatti, corrisponderebbe proprio con quello della velocità media in assenza di dispersione.

Il valore iniziale  $D_0$  del coefficiente di dispersione idrodinamica può essere invece stimato sfruttando la proporzionalità di tale valore con quello della velocità media  $u$ , evidenziata da diversi studi (Bear, 1972; Feike e Dane, 1991):

$$D = \alpha \cdot u \quad (10)$$

dove il coefficiente di dispersione intrinseco  $\alpha$  può essere valutato sulla base di dati di letteratura.

Oppure, per la scelta del valore di  $D_0$ , possono essere utilizzate altre relazioni che ne legano il valore al numero di Reynolds  $Re$ , alle dimensioni media dei grani ecc..

In quanto alle dimensioni del semplice, le dimensioni del cateto relativo all'asse  $u$  devono essere di un ordine di grandezza inferiori rispetto a  $u_0$  e così per il cateto dell'asse  $D$ . Partire, nell'esecuzione dell'algoritmo, con un semplice di piccole dimensioni incrementa il numero di iterate necessarie per raggiungere la convergenza, ma permette di trovarsi sempre con tutti i vertici all'interno del canyon della superficie rappresentante la funzione obiettivo, evitando di muoversi a cavallo dello stesso. Infatti, studi effettuati sulla forma della superficie della funzione obiettivo FO, attraverso un programma che ne calcola i valori sui nodi di una griglia definita nello spazio  $u-D$ , hanno dimostrato come essa superficie sia caratterizzata dalla presenza di una zona depressa, simile a un canyon, in cui è situato il punto di minimo, il resto della superficie ha pendenza più o meno marcata verso questo punto, e come i risultati ottenuti, partendo da differenti curve sperimentali iniziali, forniscano un andamento sempre simile della superficie, indipendente dalla curva utilizzata (Fiorletta, 1998).

Prima di procedere alla determinazione dei parametri idrodinamici  $u$  e  $D$ , tramite l'algoritmo del semplice, occorre, tuttavia, ricostruire la funzione della concentrazione  $C_S(t)$  della concentrazione del tracciante in uscita dalla colonna di terreno. Infatti, i valori della concentrazione sperimentale,  $C_S$ , e di quella modellata,  $C_M$ , per essere confrontati durante la ricerca del minimo della funzione FO, devono essere riferiti, ovviamente, allo stesso istante di tempo  $t$ .

Tale vincolo rende problematica la costruzione della funzione obiettivo in quanto il modello del trasporto fornisce i dati in uscita con una discretizzazione temporale che è legata al valore della velocità e al numero di nodi in cui viene suddivisa la colonna. La velocità è uno dei parametri da ottimizzare e varia quindi ogni volta che viene calcolata la FO e così anche il  $dt$ . Un altro inconveniente sta nell'estrema variabilità dell'intervallo temporale con cui possono essere disponibili i dati sperimentali che, in genere, non sono disponibili ad intervalli regolari.

Per potere ricostruire la funzione  $C_S(t)$  del tracciante, a partire da un numero discreto di dati sperimentali, quelli della curva di breakthrough del tracciante, è possibile ricorrere ad una correlazione di tipo lineare o a sistemi di correlazione più

complessa, come le reti neurali. Le reti neurali sono sistemi elaborativi che sviluppano autonomamente la capacità di adeguare le proprie risposte ad un dato ambiente informativo. A partire da un insieme discreto ed omogeneo di dati, cioè di valori  $x$ - $y$  legati da una stessa legge non nota a priori, la rete cerca di generare una procedura capace di riprodurre i dati in ingresso e quindi di fornire il valore dell'output  $y$  per un dato output  $x$ .



## 6. Metodica sperimentale

In questo capitolo vengono riportati i dettagli della sperimentazione effettuata.

La sperimentazione è stata condotta su un set-up costituito da colonne di terreno, di tre differenti tipologie A, B e C, prevalentemente contaminato da Pb, trattate mediante l'applicazione dei chelanti, EDTA ed EDDS, a due differenti concentrazioni. La procedura sperimentale ha previsto diverse attività:

- l'analisi della correlazione tra DOC (Dissolved Organic Carbon) e chelante;
- l'analisi della correlazione tra concentrazione di chelante applicata e quantità di metallo ceduto dal terreno;
- la raccolta e l'analisi degli eluati delle colonne;
- l'applicazione della procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989) sul terreno trattato e non trattato;
- la valutazione dell'entità della dissoluzione del suolo, provocata dall'applicazione dei chelanti;
- la determinazione dei parametri idrodinamici del terreno;
- la modellazione del fenomeno di cessione del Pb a seguito dell'applicazione del chelante.

Durante il trattamento di soil flushing, è stata monitorata la permeabilità del terreno. Inoltre, gli eluati, raccolti dalle colonne, sono stati analizzati e ne è stata determinata la concentrazione dei metalli presenti (Pb, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn) e la concentrazione del DOC. In questa fase, sono stati analizzati circa 250 campioni di eluato. L'analisi di tali campioni ha consentito l'elaborazione di grafici, utili alla comprensione del fenomeno della cessione del Pb e degli altri metalli, a seguito dell'applicazione dell'EDTA e dell'EDDS.

Conclusosi il trattamento di soil flushing, sul terreno trattato e su quello non trattato (controllo), è stata applicata, a differenti profondità, la procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989), la quale ha consentito di determinare l'entità del piombo e degli altri metalli ceduti dalle differenti frazioni in cui è stato suddiviso il suolo e la conseguente variazione della distribuzione del metallo nel terreno a seguito del trattamento.

E' stata poi valutata l'entità della dissoluzione del suolo, a seguito del trattamento con i due chelanti, ed, in particolar modo, la dissoluzione del Ca, dell'Al, del Fe e del Mn. Essa, infatti, consente di meglio comprendere le efficienze del trattamento ottenute e la riduzione di permeabilità precedentemente riscontrata.

La concentrazione del chelante negli eluati è stata misurata per via indiretta, tramite l'analisi del DOC, come effettuato in altre ricerche (Kedziorek et al., 1998; Kedziorek e Bourg, 2000; Wang et al., 2007).

La valutazione della correlazione tra chelante e DOC è stata condotta mediante la preparazione di soluzioni a differente concentrazione dei due chelanti e misurandone il DOC.

Essendo il quantitativo di Pb estratto crescente al crescere della concentrazione di chelante applicata, si è voluta valutare anche la correlazione esistente tra concentrazione di chelante, EDTA o EDDS, e metallo estratto. Ciò è stato fatto applicando concentrazioni crescenti dei due chelanti a siringhe contenenti terreno contaminato con modalità analoghe a quanto fatto per le colonne di terreno trattato. Il terreno, con cui sono state impaccate le siringhe, è lo stesso con cui sono state impaccate le colonne. Inoltre, tra le concentrazioni di chelante applicate, sono state scelte anche le due concentrazioni (3 mmol/kg e 5 mmol/kg) impiegate per le colonne, in modo da poter confrontare l'efficienza estrattiva ottenuta nei due casi.

L'estrazione dei metalli dipende anche dai parametri fluidodinamici del terreno. La valutazione di tali parametri consente di distinguere, nella curva di breakthrough realizzata dal metallo ceduto, gli effetti della dispersione idrodinamica da quelli chimici veri e propri. Si è, quindi, proceduto alla valutazione di tali parametri, effettuando, su una delle colonne di controllo, il flussaggio con un tracciante conservativo e costruendo la curva di breakthrough del tracciante.

A partire dai parametri idrodinamici del terreno determinati, è stata effettuata la modellazione del fenomeno di cessione del Pb a seguito dell'applicazione dell'EDTA.

## 6.1 Sperimentazione di soil flushing su colonna

Si è detto che il set-up sperimentale, utilizzato nella tesi di dottorato per lo studio del soil flushing in colonna, in modalità batch, era stato allestito, in un precedente lavoro di tesi di laurea, per lo studio, in un trattamento di phytoremediation assistita, della percolazione dei metalli in falda, a seguito dell'applicazione dei chelanti EDTA ed EDDS. Le attività sperimentali sono state condotte a partire da tale set-up.

Di seguito vengono descritte le caratteristiche del terreno trattato, del set-up sperimentale e della dinamica della sperimentazione, in modo da poter comprendere il fenomeno studiato ed i risultati ottenuti.

### 6.1.1 Caratteristiche del terreno trattato

Il suolo, utilizzato per l'impaccamento delle colonne costituenti il set-up sperimentale, è stato ottenuto miscelando tre differenti suoli, un suolo sabbioso, uno limoso-argilloso ed un suolo prevalentemente contaminato da Pb (53000 ppm), prelevato da un'area industriale dismessa, selezionato nella frazione passante al setaccio 2-mm. La miscela, così ottenuta, è stata caratterizzata attraverso la determinazione di una serie di parametri chimico-fisici (Tabella 4).

**Tabella 4.** Caratteristiche chimico-fisiche del terreno trattato.

Parametro	Valore	Metalli	Concentrazione (mg/kg)
pH	7	Pb	2882
Conducibilità elettrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2760	Cd	1.0
Densità ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.41	Cu	21.0
TOC (%)	1.81	Fe	8790
Sabbia ( $\Phi > 0.05 \text{ mm}$ ) (%)	70	Ni	9.0
Limo ( $0.01 \leq \Phi \leq 0.05 \text{ mm}$ ) (%)	18	Zn	28.0
Argilla ( $\Phi < 0.01 \text{ mm}$ ) (%)	12	-	-

## 6.1.2 Caratteristiche del set-up sperimentale

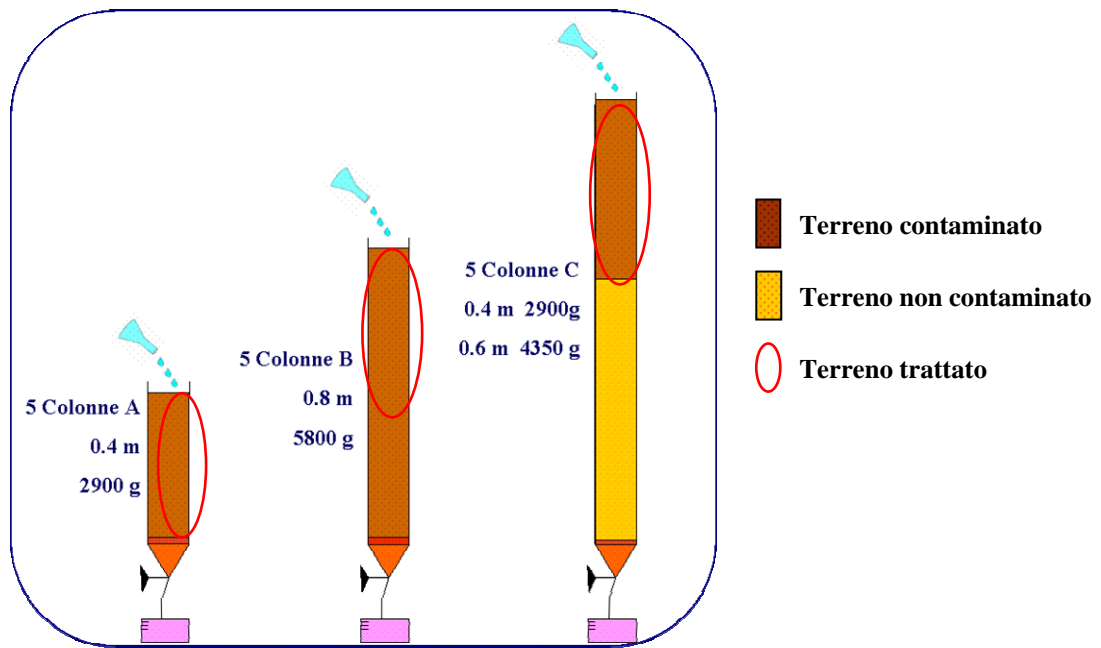
Il set-up sperimentale, utilizzato per lo studio, è costituito da 15 colonne in plexiglas, di diametro interno 8 cm, suddivise in tre serie (da cinque ciascuna) di differenti tipologie, A, B e C (Figura 61):

- le colonne A sono alte 40 cm e riempite con 2900 g di miscela contaminata;
- le colonne B sono alte 80 cm e riempite con 5800 g di miscela contaminata;
- le colonne C sono alte complessivamente 1 m e riempite, nella parte superiore, per un'altezza di 40 cm, con 2900 g di miscela contaminata e, nella parte inferiore, con 4350 g di miscela non contaminata.

In ciascuna tipologia di colonna, il trattamento è stato effettuato, in ogni caso, con una soluzione di chelante in volume pari alla capacità di campo dei primi 40 cm di terreno (capacità di campo delle colonne A).

Ciò ha reso possibile lo studio del trattamento di flushing, in tre differenti scenari (Figura 61):

- presenza dello strato di raccolta della soluzione esausta immediatamente al di sotto del terreno trattato (colonne A);
- presenza, tra il terreno trattato e lo strato di raccolta della soluzione esausta, di un ulteriore strato di terreno contaminato (colonne B);
- presenza, tra il terreno trattato e lo strato di raccolta della soluzione esausta, di uno strato di terreno non contaminato (Colonne C).



**Figura 61.** Schematizzazione del set-up sperimentale.



**Figura 62.** Foto del set-up sperimentale.

### 6.1.3 Soluzioni impiegate

Si è detto che il set-up sperimentale è costituito da quindici colonne, cinque di tipologia A, cinque di tipologia B e cinque di tipologia C.

Ciascuna tipologia è stata costituita da:

- una colonna di controllo, flussata esclusivamente con acqua deionizzata;
- due colonne trattate con una soluzione di EDTA a 3 e 5 mmol/kg;
- due colonne trattate con una soluzione di EDDS alle stesse concentrazioni.

Molti studi di laboratorio hanno dimostrato l'efficienza dell'EDTA nella rimozione di Pb, Zn e Cd da suoli contaminati (Brown e Elliot 1992; Pichtel e Pichtel 1997; Sun et al. 2001).

Secondo Huang et al. (1997), diversi sono i chelanti sintetici in grado di indurre il desorbimento dal suolo del Pb. I più efficaci, in ordine decrescente, sono: EDTA, HEDTA (N-hydroxyethylenediaminetriacetic acid), DTPA (diethylenetriaminepentaaceticacid), EGTA [ethyleneglycolbis(b-aminoethyl ether),N,N,N0,N-tetraacetic acid], EDDHA [ethylenediamine-di(o-hydroxyphenylacetic acid)].

Diversi studi hanno dimostrato l'efficienza dell'EDDS nell'estrazione dei metalli da suoli contaminati (Tandy et al., 2005; Houser et al., 2005).

Per la preparazione delle soluzioni di EDTA, è stato utilizzato il sale disodico dell'EDTA (Ethylenedinitrilotetraacetic acid, disodium salt dihydrate,  $C_{10}H_{12}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ) con un grado di purezza al 99%.

Per la preparazione delle soluzioni di EDDS, è stato utilizzato l'[S,S]-EDDS ([S,S]-ethylenediaminedisuccinic acid,  $C_{10}H_{13}N_2Na_3O_8$ ) con concentrazione al 37%.

In quanto alle concentrazioni dei due chelanti utilizzate, 3 e 5 mmol/kg, si è fatto riferimento a valori utilizzati in vari altri studi presenti in letteratura sul soil flushing, soil washing o phytoremediation (Greman et al., 2001 e 2003; Sun et al., 2001; Chen et al. 2004; Kos e Lestan, 2004; Wu et al., 2003a; Wu et al., 2004; Luo et al., 2005; Meers et al., 2005; Tandy et al., 2006; Udovic e Lestan, 2009).

**Tabella 5.** Soluzioni estraenti utilizzate per le cinque colonne di ciascuna tipologia (A, B e C).

Colonna	Trattamento
1 (A, B, C)	Controllo (acqua deionizzata)
2 (A, B, C)	3 mmol/kg EDTA
3 (A, B, C)	5 mmol/kg EDTA
4 (A, B, C)	3 mmol/kg EDDS
5 (A, B, C)	5 mmol/kg EDDS

### 6.1.4 Modalità di gestione del flusso nelle colonne

La sperimentazione ha previsto diverse fasi (Tabella 6):

- una fase iniziale di flussaggio con acqua deionizzata per saturare il terreno e determinare, attraverso bilanci idrici, la capacità di campo;
- la successiva aggiunta della soluzione del chelante dal top delle colonne, in un quantitativo pari alla capacità di campo delle colonne A;
- lo stazionamento del chelante, nel terreno, per un tempo di contatto di 48 h, a partire dal momento in cui il carico della soluzione del chelante in testa alla colonna si esauriva;
- un'ulteriore fase di flussaggio con acqua deionizzata per effettuare il lavaggio del terreno ed estrarre i metalli solubilizzati ed il chelante residuo.

In quanto alla durata (48 ore) della fase di stazionamento del chelante nel terreno, occorre sottolineare che esperimenti, condotti sulle cinetiche di estrazione del Pb, da Kim e Ong (2000) hanno mostrato come 24 ore siano sufficienti per l'estrazione del metallo dalla matrice solida; anche studi condotti da altri autori hanno dimostrato come 24 ore sia un tempo sufficiente per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio (Elliott e Brown, 1989; Peters e Shem, 1992; Cline et al., 1993; Yu e Klarup, 1994; Mench et al., 1997; Bermond e Ghestem, 1998; Tejowulan e Hendershot, 1998; Fanguero et al., 2002; Tandy et al., 2004; Manouchehri et al., 2006).

Tutte le fasi della sperimentazione sono state condotte mediante percolazione per gravità, cercando di mantenere, nel caso dell'acqua deionizzata, un battente, in testa alla colonna di terreno, sufficientemente costante.

**Tabella 6.** Fasi della sperimentazione.

Fase		Scopo	Volume cumulato max	Tempi cumulati max
<b>I</b>	Flussaggio con acqua deionizzata	Saturazione del terreno e determinazione della capacità di campo attraverso la conduzione di bilanci idrici	920 ml, 630 ml (col. A EDTA, EDDS); 6000 ml, 7100 ml (col. B EDTA, EDDS); 4100 ml, 3950 ml (col. C EDTA, EDDS);	135 h, 120 h (col. A EDTA, EDDS); 1275 h, 1300 h (col. B EDTA, EDDS); 720 h, 713 h (col. C EDTA, EDDS);
<b>II</b>	Immissione del chelante (sino ad annullamento del carico idraulico in testa alla colonna)	Solubilizzazione dei metalli adsorbiti sul suolo	1 bed volume (col. A; col. B; col. C);	220 h, 1900 h (col. A EDTA, EDDS); 1850 h, 6900 h (col. B EDTA, EDDS); 2500 h, 7700 h (col. C EDTA, EDDS);
<b>III</b>	Stazionamento del chelante nel terreno	Mantenimento di un tempo di contatto col terreno sufficiente a raggiungere le condizioni di equilibrio chimico	0 ml (col. A; col. B; col. C);	48 h (col. A; col. B; col. C);
<b>IV</b>	Flussaggio con acqua deionizzata	Estrazione dei metalli solubilizzati dal chelante	6100 ml, 2000 ml (col. A EDTA, EDDS); 13750 ml, 12400 ml (col. B EDTA, EDDS); 17400 ml, 9500 ml (col. C EDTA, EDDS);	4570 h, 5300 h (col. A EDTA, EDDS); 12300 h, 10800 h (col. B EDTA, EDDS); 9500 h, 12800 h (col. C EDTA, EDDS);





**Figura 63.** Parte degli eluati delle colonne raccolti ed analizzati.

### 6.1.5 Estrazione sequenziale

Nell'ambito della presente tesi di dottorato, è stata applicata una procedura di estrazione sequenziale scientificamente riconosciuta, la procedura di Zeien e Brummer (1989), ai fini della valutazione della distribuzione del Pb nel suolo, prima e dopo il trattamento con EDTA ed EDDS.

La distribuzione del Pb nel suolo per le colonne A, B e C, prima del trattamento con EDTA o EDDS, è stata determinata, applicando la procedura ad un campione prelevato da ciascuna delle colonne di controllo.

Nel caso delle colonne di controllo, è stato prelevato un solo campione, poiché si è supposto che non vi fosse variazione della distribuzione del Pb, nel suolo, con la profondità per effetto del flussaggio con solo acqua deionizzata.

La determinazione della distribuzione del Pb nel suolo, dopo il trattamento, è stata effettuata, applicando l'estrazione sequenziale a campioni, prelevati, a differenti profondità, dalle colonne di terreno (Figura 65).

In particolare:

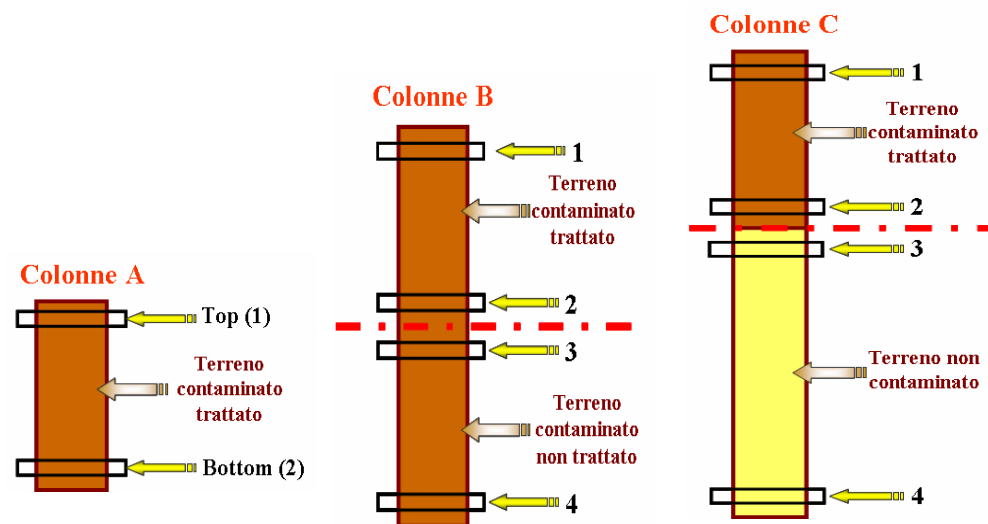
- per le colonne A, trattate con EDTA e con EDDS, sono stati sottoposti ad estrazione sequenziale due campioni di terreno, prelevati, rispettivamente, nel top (a 5 cm dalla superficie) e nel bottom (a 5 cm dalla base) del terreno contaminato trattato;
- per le colonne B, trattate con EDTA e con EDDS, sono stati sottoposti ad estrazione sequenziale quattro campioni di terreno: due campioni prelevati, rispettivamente, nel top e nel bottom del terreno contaminato trattato (primi 40 cm) e due campioni prelevati, rispettivamente, nel top e

nel bottom del terreno sottostante contaminato non trattato (40 cm sottostanti);

- per le colonne C, trattate con EDTA e con EDDS, sono stati sottoposti ad estrazione sequenziale quattro campioni di terreno: due campioni prelevati, rispettivamente, nel top e nel bottom del terreno contaminato trattato (primi 40 cm) e due campioni prelevati, rispettivamente, nel top e nel bottom del terreno sottostante non contaminato (60 cm sottostanti).



**Figura 64.** Prelievo dei campioni di terreno, da sottoporre ad estrazione sequenziale, dalle colonne A, B e C.



**Figura 65.** Schematizzazione dei campioni di terreno, prelevati dalle colonne A, B e C, e sottoposti ad estrazione sequenziale.

Tra le varie procedure di estrazione sequenziale disponibili in letteratura, è stata scelta quella di Zeien e Brummer (1989), poiché essa consente di ottenere delle informazioni più dettagliate, in quanto restituisce la distribuzione dei metalli, nel suolo analizzato, tra sette frazioni, mentre le altre procedure forniscono la distribuzione dei metalli in un numero minore di frazioni di suolo.

La procedura di estrazione di Zeien e Brummer (1989) si compone di sette step, durante i quali vengono man mano rimossi, dal terreno analizzato, i metalli più fortemente legati ad esso. L'ultimo step consiste in una digestione acida totale del campione rimanente (Tabella 7).

La procedura viene applicata su 2 g di campione, precedentemente essiccato in stufa a 105°C, per 24 ore, e finemente pestellato. Ogni step della procedura, dal primo al quinto, prevede le seguenti fasi:

1. l'applicazione di 50 ml della soluzione estraente, prevista dallo specifico step, precedentemente preparata, mediante l'utilizzo di diversi reagenti e l'aggiustamento del pH (Tabella 7);
2. una fase di estrazione, mediante un'agitazione del campione (200 rpm/min) di durata variabile a seconda dello step;
3. una fase di centrifugazione (2500 rpm/min), della durata di 10 minuti, che consente la separazione del terreno trattato dalla fase liquida, in quanto il primo deve essere sottoposto allo step successivo, mentre la seconda deve essere analizzata per la determinazione della concentrazione dei metalli estratti;
4. una filtrazione sotto vuoto (45  $\mu$ m), in modo da rendere l'eluato prodotto analizzabile mediante ICP.

Lo step 6 prevede le stesse fasi (punti da 1 a 4) degli altri step, tuttavia esso fa eccezione, in quanto la fase di estrazione non viene condotta mediante agitazione del campione, bensì in acqua bollente (96°C).

Ogni step, dal primo a sesto, prevede, inoltre, una successiva fase di lavaggio (Tabella 7), in cui l'intera procedura (punti da 1 a 4) viene ripetuta, mediante l'applicazione, nel terreno, di 25 ml di una soluzione, in generale differente da quella applicata in fase di estrazione vera e propria (punto 2).

Fanno eccezione il primo ed il terzo step, in quanto il primo step non prevede una fase di lavaggio, mentre il terzo ne prevede due. Gli eluati prodotti nello stesso step, durante la fase di estrazione e quella di lavaggio, devono essere unificati, prima di essere analizzati per la determinazione della concentrazione dei metalli, come descritto nel seguito.

La procedura, prevede, infine, per gli step dal primo al terzo, una fase finale di acidificazione del campione, mediante HNO<sub>3</sub> o HCl (0.5 ml), per stabilizzare i metalli estratti in soluzione.

Vengono di seguito descritti, nel dettaglio, i vari step di cui si compone la procedura di Zeien e Brummer (1989) (riassunti in Tabella 7).

### Step 1 (metalli mobili)

1. pesare 2 g di terreno precedentemente essiccato per 24 h a 105°C, finemente pestellato e vagliato al passante 2 mm;
2. aggiungere 50 ml di soluzione 1M di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (sol. 1), precedentemente preparata;
3. agitare per 24 h;
4. centrifugare;
5. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ ).
6. stabilizzare i metalli in soluzione mediante l'aggiunta di 0.5 ml di  $\text{HNO}_3$ .

### Step 2 (metalli facilmente mobilizzabili)

1. aggiungere 50 ml di soluzione 1M di  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (sol. 2), precedentemente preparata e portata a pH 6 mediante l'aggiunta di acido acetico;
2. agitare per 24 h;
3. centrifugare;
4. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
5. aggiungere 25 ml della sol. 1 (procedura di lavaggio);
6. agitare per 10 min;
7. centrifugare;
8. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
9. unificare i filtrati;
10. stabilizzare i metalli in soluzione mediante l'aggiunta di 0.5 ml di  $\text{HNO}_3$ .

### Step 3 (metalli legati agli ossidi di Mn)

1. aggiungere 50 ml di soluzione 0.1M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  e 1M di  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (sol. 3), precedentemente preparata e portata a pH 6 mediante l'aggiunta di  $\text{HCl}$ ;
2. agitare per 30 min;
3. centrifugare;
4. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
5. aggiungere 25 ml della sol. 2 (procedura di lavaggio);
6. agitare per 10 min;
7. centrifugare;

8. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
9. aggiungere 25 ml della sol. 2 (ripetizione della procedura di lavaggio);
10. agitare per 10 min;
11. centrifugare;
12. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
13. unificare i filtrati;
14. stabilizzare i metalli in soluzione mediante l'aggiunta di 0.5 ml di HCl.

#### Step 4 (metalli legati alla sostanza organica)

1. aggiungere 50 ml di soluzione 0.025M di  $\text{NH}_4\text{-EDTA}$  e 1M di  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (sol. 4a), precedentemente preparata e portata a pH 4.6 mediante l'aggiunta di acido acetico;
2. agitare per 90 min;
3. centrifugare;
4. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
5. aggiungere 25 ml di soluzione 1M di  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (sol. 4b), precedentemente preparata e portata a pH 4.6 mediante l'aggiunta di acido acetico (procedura di lavaggio);
6. agitare per 10 min;
7. centrifugare;
8. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
9. unificare i filtrati.

#### Step 5 (metalli legati agli ossidi di Fe amorfi)

1. aggiungere 50 ml di soluzione 0.2M di diammonio-ossalato monoidrato e 0.2M di acido-ossalico-diidrato (sol. 5), precedentemente preparata e portata a pH 3.25 mediante l'aggiunta di  $\text{NH}_3$ ;
2. agitare per 4 h al buio;
3. centrifugare;
4. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
5. aggiungere 25 ml della sol. 5 (procedura di lavaggio);
6. agitare per 10 min al buio;
7. centrifugare;

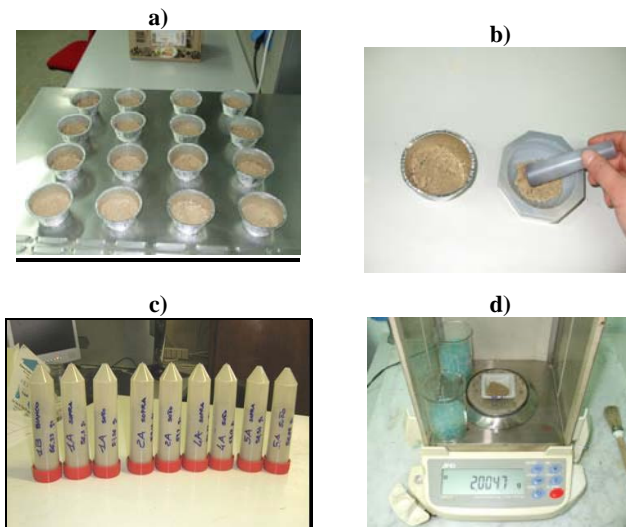
8. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
9. unificare i filtrati.

#### Step 6 (metalli legati agli ossidi di Fe cristallini)

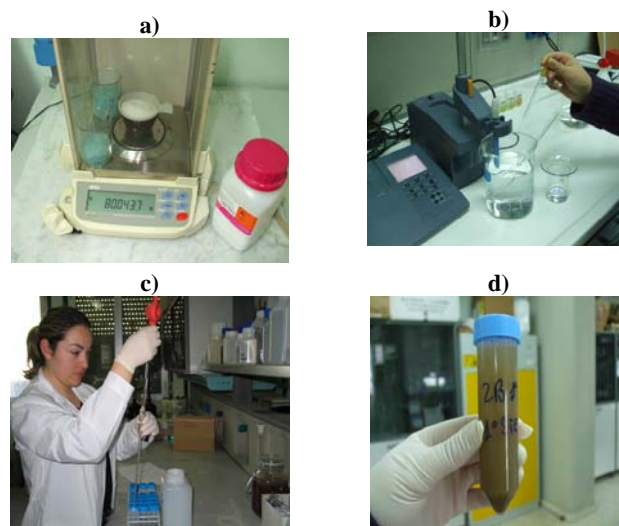
1. aggiungere 50 ml di soluzione 0.2M di diammonio-ossalato monoidrato, 0.2M di acido-ossalico-diidrato e 0.1M di acido ascorbico (sol. 6), precedentemente preparata e portata a pH 3.25 mediante l'aggiunta di  $\text{NH}_3$ ;
2. estrarre in acqua bollente (96 °C) per 30 min;
3. centrifugare;
4. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
5. aggiungere 25 ml della sol. 5 (procedura di lavaggio);
6. agitare per 10 min al buio;
7. centrifugare;
8. filtrare sotto vuoto (0.45  $\mu\text{m}$ );
9. unificare i filtrati.

**Tabella 7.** Step previsti dalla procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989) e corrispondente frazione dei metalli rimossa.

Step	Metalli estratti	Fase di estrazione	Fase di lavaggio
I	<b>Metalli mobili</b> (metalli solubili)	soluzione: 1M di $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (sol. 1); estrazione per 24 h	-
II	<b>Metalli facilmente mobilizzabili</b> (legati ai carbonati o estratti dalla da complessi con la sostanza organica a bassa stabilità)	soluzione: 1M di $\text{NH}_4\text{OAc}$ (sol. 2); pH 6 estrazione per 24 h	sol. 1 per 10 min
III	<b>Metalli legati agli ossidi di Mn</b>	soluzione: 0.1M di $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1M di $\text{NH}_4\text{OAc}$ (sol. 3); pH 6 estrazione per 30 min	sol. 2 per 10 min (2 volte)
IV	<b>Metalli legati alla sostanza organica</b>	soluzione: 0.025M di $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ + 1M di $\text{NH}_4\text{OAc}$ (sol. 4a); pH 4.6 estrazione per 90 min	sol. 4b (1M di $\text{NH}_4\text{OAc}$ con pH 4.6) per 10 min
V	<b>Metalli inglobati negli ossidi di Fe amorfi</b>	soluzione: 0.2M di ammonio ossalato monoidrato+ 0.2 M di acido ossalico diidrato (sol. 5); pH 3.25 estrazione per 4 h al buio	sol. 5 per 10 min al buio
VI	<b>Metalli inglobati negli ossidi di Fe cristallini</b>	soluzione: 0.2M di ammonio ossalato monoidrato+ 0.2M di acido ossalico diidrato+ 0.1M di acido ascorbico (sol. 6); pH 3.25 estrazione per 30 min in acqua bollente	sol. 5 per 10 min al buio
VII	<b>Frazione residua dei metalli</b>	digestione acida con $\text{HNO}_3$ e $\text{HCl}$	-

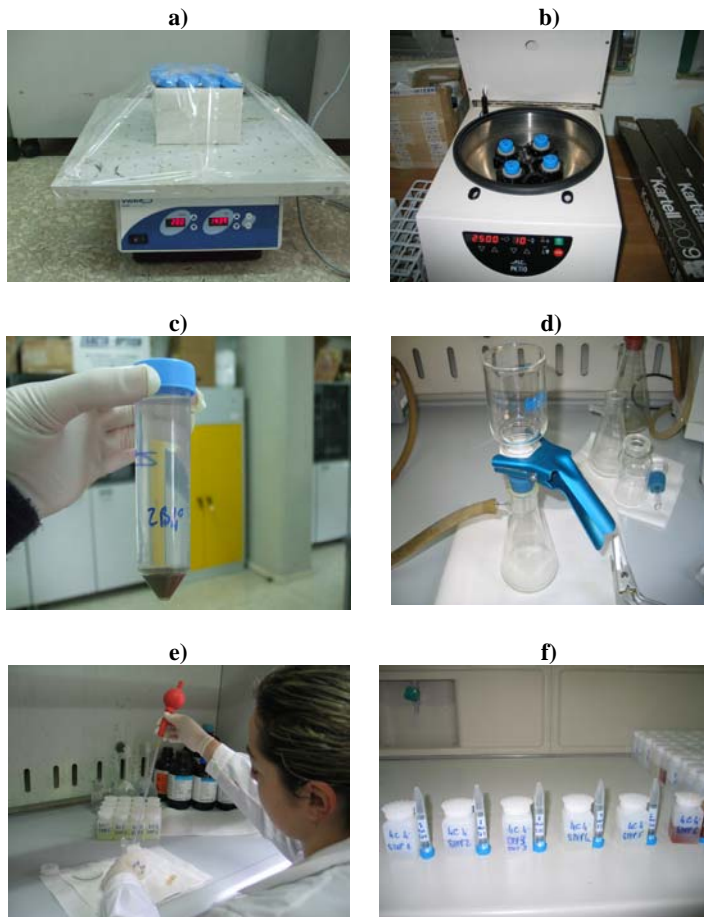


**Figura 66.** Campioni di terreno da sottoporre ad estrazione essiccati (a), fase di pestellamento (b), campioni finemente pestellato (c), pesatura dei 2 g di terreno da sottoporre ad estrazione (c).



**Figura 67.** Pesatura dei reagenti per la preparazione della soluzione estraente (a), aggiustamento del pH della soluzione mediante l'aggiunta di acido (b), immissione della soluzione nel terreno (c), terreno in cui è stata immessa la soluzione estraente.





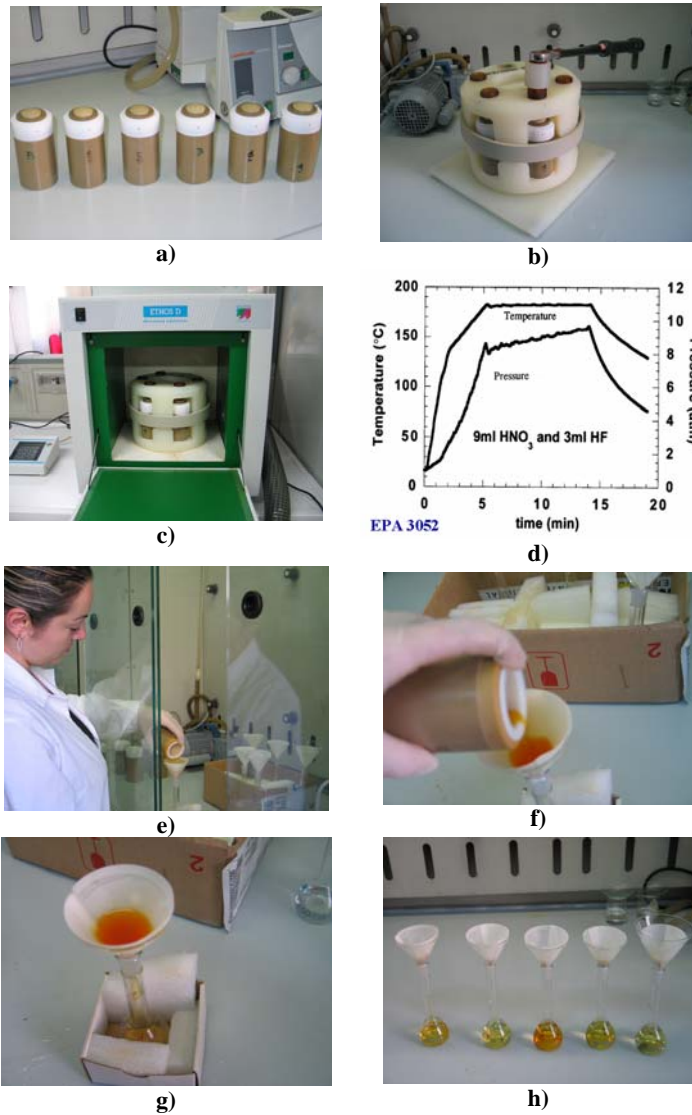
**Figura 68.** Fase di estrazione (a), centrifugazione (b), campione centrifugato (c), fase di filtrazione (d), fase di acidificazione (e) e campioni prodotti dall'applicazione dei sei step dell'estrazione (f).

L'ultimo step della procedura di estrazione consiste in una fase di digestione acida del terreno, per estrarre la frazione residua dei metalli.

La digestione acida è stata effettuata mediante la metodica EPA 3052, che prevede:

1. l'applicazione, nel terreno precedentemente essiccato, pestellato e vagliato al passante 2 mm, di 9 ml di  $\text{HNO}_3$  e 3 ml di HF o di HCl;
2. l'instaurazione, all'interno del digestore a microonde, per un tempo di 10 minuti, di una pressione di circa 8 atm e di una temperatura di  $180^\circ\text{C}$  (Figura 69);
3. la filtrazione dei campioni digeriti mediante filtro a membrana ( $0.45\ \mu\text{m}$ );

4. il portare a volume (50 ml) l'eluato filtrato.



**Figura 69.** Digestione acida secondo la metodica EPA 3052: a) preparazione dei contenitori (vessel) in cui viene immesso il terreno da sottoporre a digestione assieme agli acidi (HCl e HNO<sub>3</sub>); b) immissione delle vessel nel rotore e chiusura mediante chiave dinamometrica; c) e d) immissione del rotore nel digestore a microonde ed impostazione delle condizioni di temperatura e pressione; da e) ad h) filtrazione dei campioni digeriti.

In totale, sono stati sottoposti ad estrazione sequenziale 43 campioni di terreno ed a digestione acida 86 campioni, mentre i campioni, prodotti dall'estrazione sequenziale e successivamente analizzati all'ICP, sono stati 344.

L'applicazione della procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989) ha consentito di determinare, oltre alla distribuzione percentuale nel suolo del Pb, prima e dopo il trattamento, anche quella del Fe.



**Figura 70.** Immagine di parte degli eluati prodotti dall'applicazione della procedura di estrazione sequenziale.

### **6.1.6 Verifica della potenziale dissoluzione del suolo**

Su campioni di terreno prelevato dalle colonne A, B e C, è stata valutata l'entità della dissoluzione del suolo, ed in particolare della dissoluzione dell'Al, del Ca e degli ossidi di Fe e di Mn, in modo da poter comprendere l'influenza che il fenomeno ha avuto sull'efficienza del trattamento e sulla riduzione della permeabilità.

La misura della concentrazione dei minerali nel suolo, prima del trattamento, per le colonne A, B e C, è stata effettuata su un campione prelevato dalla colonna di controllo.

La misura della concentrazione dei minerali nel suolo, dopo il trattamento con EDTA o EDDS, è stata effettuata su un campione prelevato in testa alla colonna di terreno trattato.

La misura del Ca e dell'Al è stata effettuata mediante la digestione totale dei campioni di terreno prelevati.

La misura degli ossidi del Mn e del Fe è stata effettuata, invece, sui campioni prodotti, rispettivamente, dallo step 3 e dagli step 5 e 6 dell'estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989). Si ricorda, infatti, che lo step 3 della procedura consente l'estrazione dei metalli legati agli ossidi di Mn, mentre gli step 5 e 6 consentono, rispettivamente, l'estrazione dei metalli legati agli ossidi di Fe amorfi e cristallini.

## **6.2 Analisi della correlazione DOC - chelante e della correlazione concentrazione chelante - metallo estratto**

Nell'ambito della sperimentazione, è stata verificata la correlazione tra DOC (Dissolved Organic Carbon) e concentrazione di chelante, EDTA o EDDS.

Ai fini della stima della di tale correlazione, sono state preparate 8 soluzioni di EDTA ed EDDS alle seguenti concentrazioni (Figura 71):

- 0 mmol/kg;
- 0.05 mmol/kg;
- 0.1 mmol/kg;
- 0.2 mmol/kg;
- 0.8 mmol/kg;
- 2 mmol/kg;
- 3 mmol/kg;
- 5 mmol/kg.

Di tali soluzioni è stato, quindi, misurato il DOC mediante un analizzatore di carbonio organico totale. I risultati ottenuti sono riportati al paragrafo 7.5. Le due ultime concentrazioni sono state scelte per poter effettuare un confronto, in termini di risultati ottenuti, con le colonne A trattate con EDTA e con EDDS. La conoscenza della

correlazione tra DOC e chelante può essere utile per capire, attraverso la misura del DOC di picco dell'eluato del terreno trattato, se, durante il trattamento, si sia avuto l'adsorbimento di un' aliquota del chelante sul terreno.



**Figura 71.** Soluzioni di EDTA preparate per la valutazione della correlazione chelante-DOC.

Per la valutazione della correlazione tra concentrazione del chelante applicato e quantitativo di metallo rimosso, è stato effettuato un flussaggio su delle siringhe, da 60 ml, riempite di terreno contaminato (Figura 72 e Figura 73). La sperimentazione è stata condotta in maniera del tutto simile a quella delle colonne, è stato cioè applicato, al terreno, un flussaggio in batch, con un apporto impulsivo del chelante, seguito dallo stazionamento dello stesso, nel terreno, per 48 ore.

In particolare, le siringhe sono state impaccate con lo stesso terreno contaminato con cui erano state impaccate le colonne. Prima di procedere all'impaccamento, il terreno è stato essiccato a 105°C per 24 h, finemente pestellato e setacciato al vaglio 2 mm (Figura 72).

Le siringhe sono state impaccate con 70 g di terreno e poste in posizione verticale.

Si è provveduto, quindi, alla determinazione della capacità di campo del terreno, saturandolo mediante acqua deionizzata.

Una volta saturato, al terreno è stato applicato un quantitativo della soluzione di chelante pari alla sua capacità di campo.

Quando il carico del chelante, in testa alle siringhe di terreno, si è annullato, si è provveduto a tappare le siringhe dal basso, per impedire la fuoriuscita del chelante e mantenere un contatto col terreno per 48 ore (Figura 73).

Trascorso tale lasso di tempo, è stato effettuato un flussaggio con acqua deionizzata.

Degli eluati raccolti (Figura 74) sono stati misurati, dopo la filtrazione del campione mediante filtri a trottola (45µm), la concentrazione del Pb, mediante ICP-OES, ed il DOC, mediante un analizzatore di carbonio organico totale.



**Figura 72.** Sperimentazione su siringhe: preparazione del terreno prima dell'impaccamento e particolare di una delle siringhe impaccate.



**Figura 73.** Siringhe di terreno trattate con EDTA e particolare siringa nella fase di interruzione del flusso.



**Figura 74.** Foto di parte degli eluati raccolti durante la sperimentazione su siringhe.

### 6.3 Analisi sugli eluati e sulle soluzioni

Nell'ambito dell'attività sperimentale, si è resa necessaria l'analisi di numerosi campioni di eluato per la misura della concentrazione dei metalli presenti.

La misura della concentrazione dei metalli negli eluati è stata condotta mediante uno spettrometro al plasma accoppiato induttivamente ICP-OES (OPTIMA 4300 DV) della Perkin Elmer (Figura 75). Lo strumento, che consente di effettuare la misura della concentrazione dei metalli nell'eluato come risultato di tre replicati, effettua, in automatico, un lavaggio tra un campione e l'altro e, per poter funzionare, necessita di due gas, Ar ed N<sub>2</sub>.

Mediante ICP-OES, sono stati analizzati:

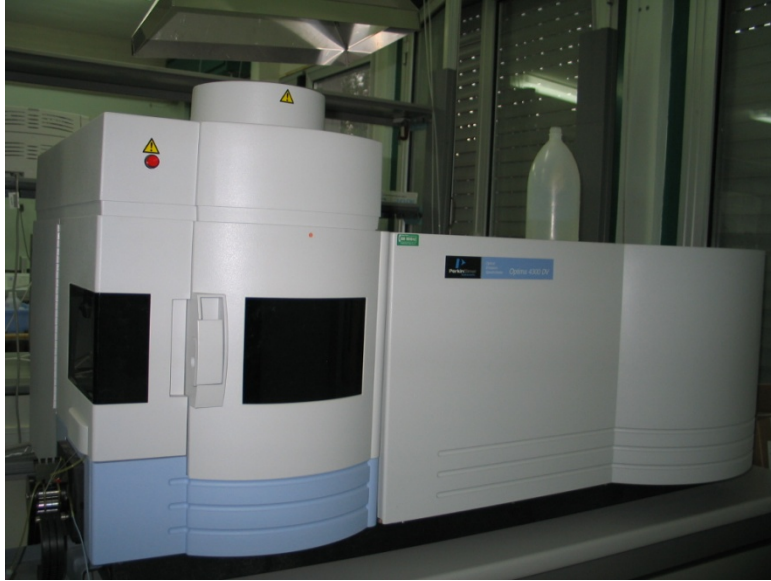
- i campioni di eluato raccolti alla base delle colonne di terreno A, B e C, di controllo e trattate con EDTA ed EDDS;
- gli eluati prodotti dall'applicazione della procedura di estrazione sequenziale;
- gli eluati delle siringhe di terreno trattate con EDTA ed EDDS;
- i campioni di eluato per la valutazione dell'entità del fenomeno della dissoluzione del suolo.

In particolare, sono state misurate le concentrazioni di:

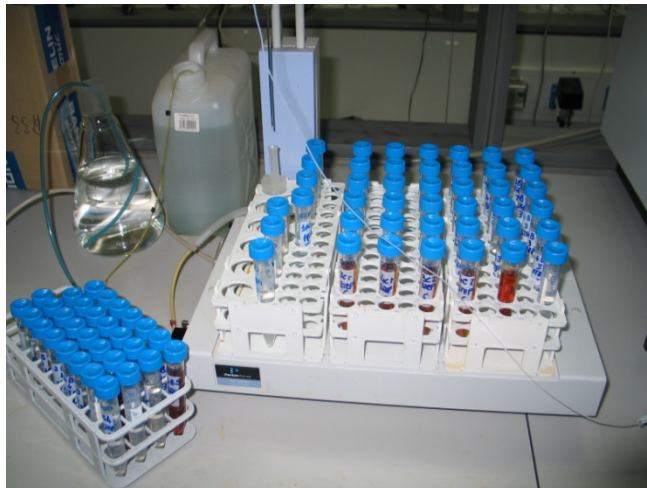
- Pb, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per le prime tre categorie di eluato;
- Ca, Al, Fe e Mn, per l'ultima categoria di eluati.

Naturalmente, prima della misura delle concentrazioni dei metalli mediante l'ICP, si è reso necessario effettuare, ad ogni accensione dello strumento, la calibrazione dello stesso, mediante la preparazione di soluzioni di taratura a concentrazione nota ed opportunamente scelta, che contenessero lo standard di ciascun metallo che si intendeva misurare.

Inoltre, prima di effettuare le analisi dei campioni di eluato mediante ICP, i campioni sono stati filtrati mediante filtri a trottola (0.45 µm) (Figura 78).

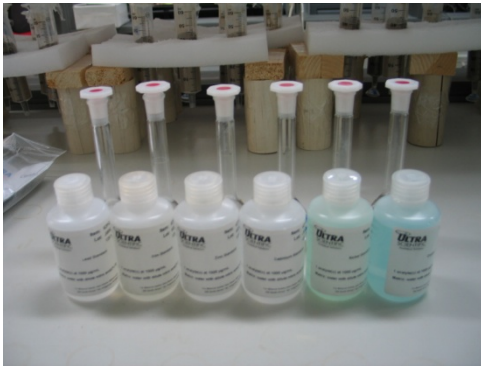


**Figura 75.** Spettrometro al plasma accoppiato induttivamente, ICP-OES (Perkin Elmer).

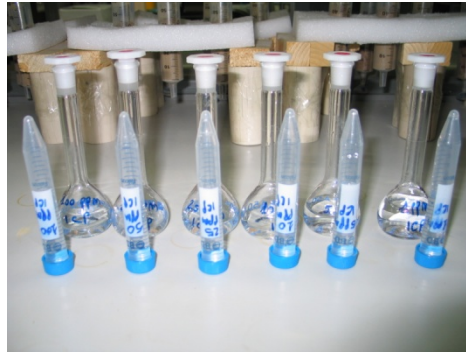


**Figura 76.** Immagine di parte dei campioni analizzati all'ICP, posti sull'autocampionatore dello strumento.





a)



b)

**Figura 77.** Standards dei metalli per la preparazione della retta di taratura dell'ICP (a); soluzioni di taratura dello strumento (b).



**Figura 78.** Filtrazione degli eluati mediante filtri a trottola.

Numerose sono state anche le misure della concentrazione del DOC (Dissolved Organic Carbon).

La misura del DOC è stata effettuata:

- sugli eluati delle colonne di terreno A, B e C, non trattate e trattate con EDTA ed EDDS;
- sugli eluati delle siringhe di terreno trattate con EDTA e con EDDS;
- sulle soluzioni a diversa concentrazione di chelante (EDTA o EDDS), preparate ai fini della valutazione della correlazione DOC-chelante.

La misura del DOC è stata effettuata tramite un misuratore di TOC (Total Organic Carbon) della Shimadzu (TOC-V CSH/CSN analyzer) (Figura 79). Lo strumento, che per funzionare necessita di aria, fornisce il valore della concentrazione del DOC come differenza tra il TC (Total Carbon) e l'IC (Inorganic Carbon).

L'utilizzo dello strumento necessita della calibrazione. Esso consente di impostare un valore dell'errore percentuale, tra più misure della concentrazione di DOC dello stesso campione effettuate, oltre il quale viene ulteriormente ripetuta la misura.



**Figura 79.** Analizzatore di TOC (Total Organic Carbon).



**Figura 80.** Particolare del display del analizzatore TOC.

Sono state effettuate, inoltre, misure del pH per la preparazione delle soluzioni estraenti utilizzate nell'applicazione della procedura di estrazione sequenziale (Figura 81). Esse sono state effettuate tramite uno misuratore multiparametrico, in grado di misurare pH e conducibilità elettrica.

La misura del pH ha richiesto prima la taratura dello strumento, effettuata mediante delle soluzioni tampone, degli standard, a pH noto: una soluzione tampone acida (pH 4.01), una soluzione neutra (pH 7) ed una basica (pH 10.01) (Figura 81).



**Figura 81.** Aggiustamento del pH della soluzione mediante aggiunta di acido e monitoraggio contemporaneo della variazione del pH.



**Figura 82.** Fase di taratura del pHmetro (a); soluzioni tampone per la taratura (b).

## 6.4 Determinazione dei parametri fluidodinamici della colonna di terreno sperimentale A di controllo

La caratterizzazione fluidodinamica della colonna sperimentale di terreno costituisce una fase fondamentale per la corretta comprensione del fenomeno del trasporto del contaminante e della soluzione estraente attraverso il terreno trattato. Essa, infatti, mediante la determinazione dei principali parametri fluidodinamici, consente di distinguere gli effetti di adsorbimento-desorbimento, caratteristici dell'interazione fra contaminante e mezzo poroso, da quelli fluidodinamici, caratteristici della struttura del mezzo poroso.

I principali parametri, utili alla comprensione della fluidodinamica del terreno trattato, sono il coefficiente di dispersione intrinseco  $\alpha$ , a cui è legato il coefficiente di dispersione idrodinamica  $D$ , e la porosità efficace  $n_{eff}$ , di cui è funzione la velocità media effettiva  $u$ :

$$D = \alpha \cdot u \quad (10)$$

$$u = \frac{Q}{A \cdot n_{eff}} \quad (2)$$

Una volta individuati tali parametri, è possibile procedere allo studio del trasporto di un qualsiasi contaminante, utilizzando l'equazione del trasporto convettivo e dispersivo (1), in cui vanno evidenziate le reazioni di natura chimica subite dal contaminante, Pb nel caso in esame, a seguito dell'applicazione della soluzione estraente.

La caratterizzazione fluidodinamica del terreno è stata effettuata, nel caso in esame, per la colonna A di controllo, che era stata flussata solo con acqua deionizzata, in modo da poter valutare le caratteristiche fluidodinamiche proprie del terreno, prima che questo fosse stato sottoposto a trattamento con EDTA o con EDDS.

Per poter valutare i parametri fluidodinamici della colonna di controllo, è stata utilizzata la curva di breakthrough, realizzata dal flusso, attraverso il terreno, di un tracciante conservativo. Il tracciante utilizzato, in questa fase, è costituito da una soluzione di NaCl. La soluzione è stata immessa in testa alla colonna di controllo ed è stata misurata la conducibilità degli eluati in uscita dal bottom della colonna.

La determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno è stata condotta mediante l'algoritmo del simplesso.

Esso prevede l'assegnazione:

- dei valori iniziali,  $u_0$  e  $D_0$ , di tali parametri;
- la generazione della curva di breakthrough del tracciante mediante la risoluzione numerica dell'equazione del trasporto, secondo un approccio multistep, al fine di risolvere il problema della diffusività numerica, dovuto al termine convettivo del trasporto, e di rendere, contemporaneamente, lo schema numerico stabile

$$C_1^{n+1} = C_i^n - \frac{u\Delta t}{\Delta z} (C_i^n - C_{i-1}^n), \text{ con } \Delta t_C = \frac{\Delta z}{u} \quad (7)$$

$$C_1^{n+1} = C_i^n + \frac{D\Delta t}{\Delta z^2} (C_{i-1}^n - 2C_i^n + C_{i+1}^n), \text{ con } \Delta t_D = \frac{\Delta t_C}{k} \leq \frac{1}{2} \frac{\Delta z^2}{D} \quad (8)$$

- il confronto tra tale curva e la curva sperimentale del tracciante e la variazione dei parametri  $u$  e  $D$ , finché la sovrapposizione tra le due curve sia ritenuta accettabile, ossia finché venga raggiunto il minimo della seguente funzione obiettivo

$$FO(u, D) = \sum_{i=1}^n w_i [C_{si}(t) - C_{mi}(t, u, D)]^2 \quad (9)$$

dove:  $n$  è il numero dei dati confrontati;  
 $w_i$  è il peso associato ad ogni dato;  
 $C_{si}$  è la concentrazione sperimentale;  
 $C_{mi}$  è la concentrazione ottenuta dall'applicazione del modello.

Il confronto tra la concentrazione del tracciante simulata dal modello,  $C_{mi}$ , e quella sperimentale,  $C_{si}$ , effettuato dal simplesso durante la ricerca del minimo della funzione obiettivo  $FO$ , deve essere effettuato allo stesso istante di tempo. E' stata, quindi, effettuata la ricostruzione della funzione  $C_{si}(t)$ , a partire dall'insieme discreto di dati sperimentali.

Tale ricostruzione è stata effettuata mediante il ricorso ad una rete neurale con algoritmo di backpropagation. La rete utilizzata ha un solo strato hidden ed un numero di neuroni dello strato hidden pari a 5. Il valore iniziale del vettore dei pesi è stato generato casualmente ed anche i dati del training set sono stati sottoposti alla rete in maniera casuale. La scelta del coefficiente di apprendimento della rete è risultata fondamentale, in quanto essa ha un'influenza notevole sulla capacità della rete di progredire nella ricerca del minimo della superficie di errore. Altrettanto importante è risultata la scelta del numero di epoche di addestramento della rete, esso, infatti, deve essere tale da consentire una ragionevole diminuzione dell'errore.

Una volta ricostruita la funzione  $C_{si}(t)$ , si è resa possibile la determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno, tramite la ricerca del minimo della funzione  $FO$  mediante l'algoritmo del simplesso.

Il numero di punti  $n_{dati}$  in cui viene calcolata la curva  $C(t)$  dal modello dipende dal  $\Delta t$  di discretizzazione, il quale, a sua volta, dipende dalla velocità  $u$  e dal numero di nodi utilizzati  $n$ . Per mantenere il numero di dati sempre costante, è necessario, di volta in volta, adeguare il valore del numero dei nodi  $n$  alla velocità  $u$ . Tale valore deve essere tanto più alto quanto minore è la velocità. Il tempo necessario per generare la curva del modello cresce però con il cubo del numero dei nodi  $n$ , è consigliabile, quindi, fissare un tetto massimo per il numero dei nodi. In funzione di  $n_{max}$  e di  $u_{min}$ , viene calcolato il numero massimo di dati con cui è possibile costruire la funzione obiettivo:

$$\forall t = \frac{\Delta z}{u} \quad (11)$$

$$\forall z = \frac{L}{n-1}, \text{ con } L \text{ lunghezza della colonna} \quad (12)$$

$$n_{dati} = \frac{t_f}{\Delta t}, \text{ con } t_f \text{ tempo finale della curva}$$

$$n_{dati} = \frac{t_f}{\Delta t} = \frac{t_f \cdot u}{\Delta z} = \frac{t_f \cdot u(n-1)}{L}, \quad n_{dati \max} = \frac{t_f \cdot u_{\max}(n_{\max} - 1)}{L}$$

## 6.5 Modellazione del fenomeno di mobilizzazione del Pb per effetto dell'applicazione dell'EDTA per le colonne A

Partendo dalla configurazione di base del modello di trasporto di un tracciante non conservativo, si è cercato di modellare il fenomeno, più complesso, di mobilizzazione del Pb da parte dell'EDTA alle due concentrazioni utilizzate per le colonne A.

E' stato considerato, stavolta, nell'equazione del trasporto, anche il termine di reazione chimica R (equazione (1)) e sono stati apportati, al modello, i dovuti aggiustamenti.

L'equazione, utilizzata per simulare la reazione chimica subita dal Pb a seguito dell'applicazione del chelante, è caratterizzata da una cinetica del primo ordine, ed è la seguente (Ruby et al., 1992; Amacher, 1991):

$$\frac{dC_{Pbsol}}{dt} = K_{equ} \cdot (C_{Pbsol.equ.} - C_{Pbsol}) \quad (11)$$

In essa: il termine  $\frac{dC_{Pbsol}}{dt}$  rappresenta la variazione, nel tempo, della concentrazione di piombo complessato dall'EDTA, che viene portato, pertanto, in soluzione;  $K_{equ}$  è la costante cinetica di reazione ( $s^{-1}$ ) e  $C_{Pbsol.equ.}$  (mol/l) è la concentrazione di piombo in soluzione una volta raggiunto l'equilibrio.

Il tempo, necessario per raggiungere l'equilibrio, è stato stimato pari a 48h ed il valore della costante di equilibrio pari a  $0.8h^{-1}$  (Samani et al., 1998).

La relazione (11), alle differenze finite, diventa:

$$C_i^{n+1} = C_i^n + K_{equ} \cdot (C_{Pbsol.equ.} - C_i^n) \Delta t \quad (12)$$

Nella relazione (12),  $C_i^{n+1}$  è il valore di concentrazione del piombo disciolto (mg/l) calcolato al tempo  $n+1$ ,  $C_i^n$  è quello relativo al precedente istante  $n$ , e  $K_{equ} \cdot (C_{Pbsol.equ.} - C_i^n) \Delta t$  rappresenta il vero e proprio termine di reazione. Dalla formula (12), risulta evidente che la reazione chimica considerata, è caratterizzata da una cinetica che dipende da due parametri: la costante cinetica di reazione  $K_{equ}$  ma anche l'intervallo di tempo  $\Delta t$  durante il quale i due reagenti, sono a contatto fra loro.

Le specie chimiche considerate, a differenza del caso del tracciante conservativo, sono state tre, non più una:

- l'EDTA libero;
- il complesso Pb-EDTA;
- il Pb adsorbito sul suolo.

Per ciascuna delle tre specie, occorre risolvere l'equazione del trasporto:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_{EDTA}}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_{EDTA}}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_{EDTA}}{\partial z} - R \\ \frac{\partial C_{Pbdisc.}}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_{Pbdisc.}}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_{Pbdisc.}}{\partial z} + R \\ \frac{\partial C_{Pbadsorb.}}{\partial t} &= -R \end{aligned} \right\} \text{Approccio multi-step}$$

Nel caso dell'EDTA libero e del Pb disciolto, complessato dall'EDTA, l'equazione del trasporto viene risolta mediante l'applicazione dell'approccio multistep, in modo da evitare i problemi numerici di cui si è già detto; nel caso del Pb adsorbito sul suolo, il problema non si pone, essendo sia  $u$  che  $D$  nulli.

Nel caso del terreno, trattato con EDTA, si è dovuta anche considerare la dinamica della sperimentazione, diversa da quella del tracciante; nell'algoritmo di calcolo, sono state distinte tre fasi:

- la fase di immissione del chelante in colonna;
- la fase di interruzione del flusso;
- la fase di flussaggio con acqua deionizzata.

L'iniziale fase di saturazione della colonna di terreno, servita solo per il calcolo della capacità di campo del terreno, non è stata considerata, non essendo particolarmente importante nella modellazione.

Nella fase di immissione del chelante in colonna:

- è stata considerata un'immissione del chelante con impulso a gradino, con time-step pari a quello corrispondente al bed volume della colonna e coincidente con il tempo finale della simulazione;

- è stata considerata una concentrazione iniziale pari a quella della soluzione del chelante al nodo in ingresso (nodo 0) e nulla nei restanti nodi in cui la colonna è stata discretizzata;
- il Pb adsorbito sul suolo è stato posto pari al valore iniziale in ogni nodo ed il Pb complessato dal chelante pari a zero.

In questa fase, la velocità media effettiva è stata considerata costante nel tempo, infatti, dall'analisi dei dati sperimentali, essa è risultata non variare significativamente in fase di immissione del chelante. Essendo la velocità pressoché costante in fase di

immissione del chelante, essa è stata calcolata mediante la reazione  $u = \frac{Q}{A \cdot n_{eff}}$ ,

prendendo come valore della porosità efficace quello determinato per il tracciante e come valore della portata Q il rapporto tra la capacità di campo della colonna ed il tempo necessario al passaggio di un bed volume. Come coefficiente di dispersione intrinseco  $\alpha$  è stato considerato quello determinato in fase di caratterizzazione fluidodinamica del terreno.

Nella fase di stazionamento del chelante in colonna:

- la colonna di terreno è stata assimilata ad un reattore di tipo batch;
- la velocità media effettiva ed il coefficiente di dispersione idrodinamica sono stati posti pari a zero;
- il tempo di simulazione è stato posto pari a 48 h;
- come condizioni iniziali, per ogni nodo, sono state assunte quelle finali della fase di simulazione precedente.

Nella fase di flussaggio con acqua deionizzata:

- l'alimentazione dell'acqua deionizzata in colonna è stata simulata come un segnale di tipo step, con concentrazione nulla di EDTA libero nel primo nodo;
- come condizioni iniziali, per ogni nodo, sono state assunte quelle finali della fase di simulazione precedente;
- è stata ipotizzata una diminuzione della velocità effettiva lineare;
- essendo variabile la velocità, è stato considerato un dt di integrazione variabile, durante il tempo totale della simulazione, ed anche un coefficiente di dispersione idrodinamica D variabile; ciò ha reso più complesso l'algoritmo di calcolo utilizzato;
- in quanto al coefficiente di dispersione intrinseco  $\alpha$ , è stato considerato un coefficiente più alto, rispetto a quello determinato in fase di caratterizzazione fluidodinamica del terreno, in quanto la riduzione della grandezza dei pori, comporta molto probabilmente un aumento del coefficiente di dispersione idrodinamica D.



## 7. Risultati ottenuti

Di seguito vengono esposti e commentati i risultati ottenuti nell'ambito della presente sperimentazione.

Dapprima, vengono riportati i risultati ottenuti dalla sperimentazione di soil flushing, per ciascuna delle tre tipologie di colonne, A, B e C (paragrafi 7.1, 7.2 e 7.3). In particolare, vengono analizzati:

- l'andamento del pH durante il trattamento;
- la riduzione di conducibilità idraulica del terreno trattato;
- la cessione, per effetto del trattamento di flushing, del Pb;
- la cessione degli altri metalli (Cd, Cu Fe, Ni e Zn);
- i risultati dell'applicazione della procedura di estrazione sequenziale;
- i risultati della valutazione dell'entità della dissoluzione del suolo a seguito del trattamento.

Successivamente, vengono riportati i risultati della valutazione della correlazione tra DOC (Dissolved Organic Carbon) e chelante, per gli eluati delle colonne di terreno (paragrafo 7.4) e per la sperimentazione condotta tramite la preparazione di soluzioni di chelante a concentrazione crescente (paragrafo 7.5), ed i risultati della valutazione della correlazione tra Pb ceduto e concentrazione di chelante applicata (paragrafo 7.5).

Viene poi effettuata un'analisi comparativa dei risultati ottenuti per le tre tipologie di colonne (paragrafo 7.6).

Infine, vengono riportati i risultati della caratterizzazione fluidodinamica del terreno utilizzato per la sperimentazione (paragrafo 7.7), ed i risultati della modellazione numerica del fenomeno di cessione del Pb a seguito dell'applicazione, in batch, dell'EDTA (paragrafo 7.8).

## 7.1 Colonne di tipo A

Vengono di seguito riportati i risultati della sperimentazione di soil flushing su colonna per le colonne A. Si ricorda che tale tipologia di colonne è costituita da 40 cm di terreno contaminato trattato mediante EDTA o EDDS.

### 7.1.1 Andamento del pH durante il trattamento

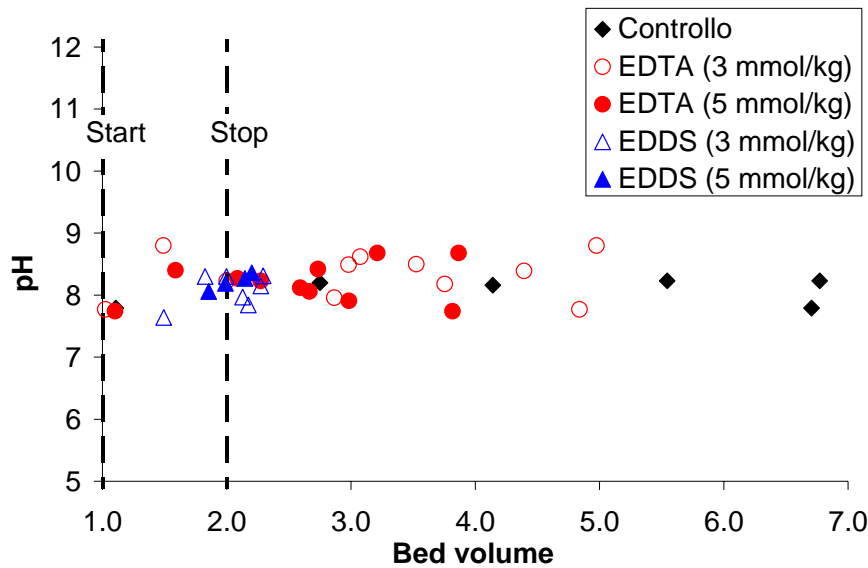
Si è detto che il pH è uno dei fattori determinanti nell'efficienza di estrazione con un trattamento di soil flushing mediante chelanti, in quanto esso influenza, notevolmente, la speciazione dei metalli nel suolo, le reazioni di dissoluzione dei minerali del suolo, le reazioni di precipitazione delle specie in soluzione, l'entità dell'adsorbimento dei contaminanti target sul suolo, la stabilità dei complessi metallo-chelante, nonché la solubilità del chelante stesso.

Nel caso in esame, durante l'intero trattamento, il pH degli eluati si è mantenuto sufficientemente costante, variando in un range piuttosto limitato, tra circa 7.8 e 9, come si evince da Figura 83. In figura, le rette verticali "start" e "stop" individuano, rispettivamente, l'immissione del chelante in colonna e la sua fuoriuscita dalla base della colonna.

L'eventuale variazione del pH del terreno, durante il trattamento con chelanti, dipende dalle caratteristiche del terreno. In uno studio, condotto da Sun et al. (2001), differenti terreni, sottoposti allo stesso trattamento con EDTA, hanno risposto in maniera differente, in termini di variazione del pH. Due terreni hanno presentato un aumento del pH (in uno molto limitato) e due una forte riduzione del pH.

Un fattore importante, nel determinare la variazione del pH, è la capacità tampone del suolo. Tuttavia, esso non costituisce l'unico fattore che influisce sulla variazione del pH.

Un'ulteriore causa di variazione del pH, a seguito del trattamento con chelanti, può essere la dissoluzione dei carbonati. Nello studio di Wang et al. (2007), a seguito del trattamento del suolo contaminato con zolfo elementare a minore concentrazione, nonostante la dissoluzione, è rimasto, nel suolo, un quantitativo consistente di carbonati ed a ciò è stata attribuita, dagli autori, la costanza del pH durante il trattamento; mentre, nel caso del trattamento del suolo con la maggiore concentrazione di zolfo elementare, è stata registrata una rimozione molto più consistente dei carbonati ed una conseguente riduzione del pH. Nello studio condotto da Kedziorek e Bourg (2000), a seguito dell'applicazione dell'EDTA, è stata riscontrata una moderata dissoluzione del Ca ed è stato registrato un pH abbastanza costante durante il trattamento. Nel caso oggetto di studio, dunque, la costanza del pH, durante il trattamento del terreno contaminato, potrebbe essere attribuita alla moderata dissoluzione dei carbonati. Analisi, condotte sul terreno trattato e non trattato, hanno, infatti, dimostrato come si sia verificata, a seguito dell'applicazione dei due chelanti, una dissoluzione del Ca non superiore al 5% ed al 14%, del quantitativo inizialmente presente, rispettivamente alla concentrazione minore e maggiore (paragrafo 7.1.6).



**Figura 83.** Andamento del pH, per le cinque colonne A, durante il trattamento di flushing.

## 7.1.2 Riduzione della permeabilità

A seguito dell'applicazione dei due chelanti, è stata riscontrata una forte riduzione della permeabilità delle colonne di terreno trattato. Tale riduzione si è rivelata più consistente alla concentrazione maggiore del chelante ed è stata molto più pronunciata, a parità di concentrazione, per il terreno trattato con EDDS (Figura 84).

Nel caso del terreno trattato con EDDS, si è pervenuti, di fatto, all'annullamento della permeabilità ed al clogging del terreno, ad entrambe le concentrazioni applicate, prima ancora che il fenomeno di cessione del Pb si fosse concluso.

E' stata riscontrata una riduzione della velocità di filtrazione, ma molto più limitata rispetto al caso del trattamento con chelante, anche nella colonna di controllo, a causa dell'impaccamento del terreno, susseguente all'alimentazione dello stesso con acqua deionizzata.

La riduzione di permeabilità, a seguito dell'applicazione di agenti chelanti, nel trattamento di suoli contaminati da metalli, è stata riscontrata anche da altri studi presenti in letteratura, tra i quali Kedziorek et al. (1998), Di Palma e Ferrantelli (2005), Tsang et al. (2007b), e può essere attribuita, come anticipato nel paragrafo 3.3.2, a diverse cause:

- alla dissoluzione di minerali del suolo, quali l'Al e gli ossidi di Fe e Mn, provocata dall'applicazione del chelante. Tali minerali, assieme alla sostanza organica, sono responsabili della stabilità degli aggregati del

suolo (Kay e Angers, 2002); la loro dissoluzione provoca la destabilizzazione della struttura del suolo e la conseguente mobilizzazione di particelle fini e colloidali, responsabili della riduzione della permeabilità ed, in alcuni casi, del clogging del terreno trattato (Houser et al., 2005). Il fenomeno è noto con il termine dispersione del suolo;

- alla dissoluzione del  $\text{Ca}^{+2}$ , provocata dall'applicazione del chelante; è noto, infatti, che gli ioni  $\text{Ca}^{+2}$  hanno anche essi un ruolo cruciale nel garantire la stabilità degli aggregati del suolo, essendo in grado di formare ponti di cationi tra le particelle di suolo caricate negativamente, ivi inclusi i ponti tra i colloidali organici e l'argilla (Emerson, 1983; Oades, 1984; Varadachari et al., 1991). La dissoluzione del  $\text{Ca}^{+2}$  può, dunque, essere causa di una forte riduzione della permeabilità (Quirk, 1986; Heil et al., 1996 e 1999; Sun et al., 2001; Wu et al., 2004);
- alla peptizzazione del suolo, dovuta alla notevole variazione della forza ionica in soluzione, provocata dal passaggio del chelante; tale variazione induce, nel suolo, una fase di coagulazione seguita da una fase di decoagulazione, che hanno come conseguenza l'impaccamento del terreno trattato. La prima fase è dovuta all'aumento della forza ionica, per via dell'azione solubilizzante, prodotta dal passaggio del chelante; la seconda fase è dovuta alla forte riduzione della forza ionica man mano che il chelante lascia il terreno trattato (Kedziorek e Bourg, 2000).

Nel caso in esame, la riduzione di permeabilità, a seguito del trattamento con EDTA o EDDS, può essere attribuita alle sopraccitate cause.

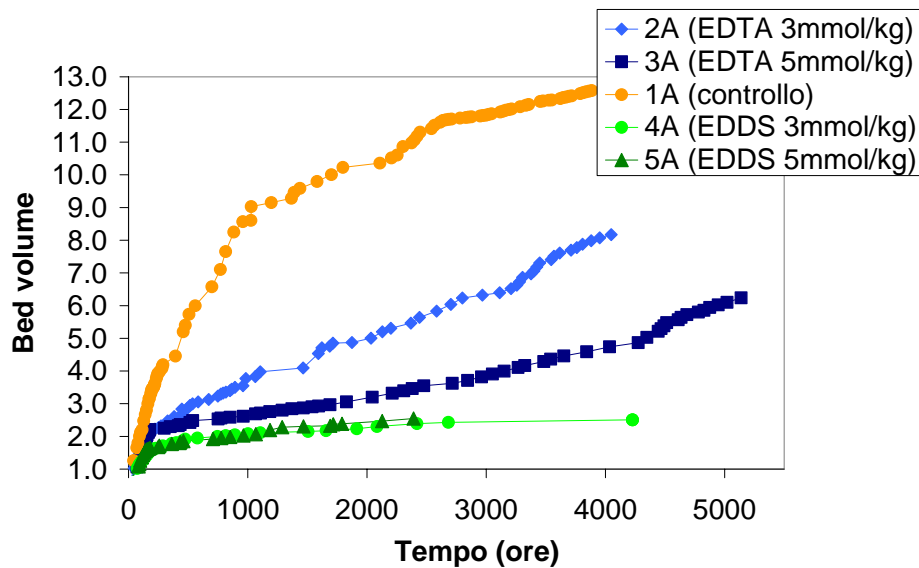
La riduzione della permeabilità potrebbe essere dovuta al fenomeno della peptizzazione del suolo, ossia alla notevole diminuzione della forza ionica in soluzione, provocata dall'uscita del chelante dal terreno trattato.

Un'altra possibile causa della riduzione di permeabilità, a seguito del trattamento con chelanti, si è detto essere rappresentata dalla dissoluzione dell'Al, del Ca e degli ossidi di Fe e Mn.

In quanto alla dissoluzione dell'Al, essa è risultata piuttosto limitata per entrambe i chelanti, ad entrambe le concentrazioni, come sarà meglio descritto nel paragrafo 7.1.6. La dissoluzione del Ca, invece, è risultata piuttosto limitata alla concentrazione più bassa di chelante e parimenti significativa alla concentrazione più alta per entrambe i chelanti. Quindi, alla dissoluzione di tali minerali, è imputabile, in parte, la riduzione di permeabilità riscontrata, a seguito del trattamento di flushing, nel caso in esame.

Molto consistente è risultata la dissoluzione degli ossidi di Fe ed, ancor più, degli ossidi di Mn (paragrafo 7.1.6). Dunque, un'ulteriore causa della riduzione di permeabilità del terreno, trattato mediante i due chelanti, è effettivamente rappresentata dalla dissoluzione di tali ossidi.

La dissoluzione degli ossidi di Fe e Mn è stata più pronunciata nel caso dell'EDDS, il che potrebbe spiegare, in parte, la maggiore riduzione della permeabilità riscontrata, a seguito dell'applicazione dell'EDDS rispetto all'EDTA.



**Figura 84.** Andamento della conducibilità idraulica per le cinque colonne A.

### 7.1.3 Cessione del Pb

Il terreno trattato presentava un contenuto iniziale di Pb pari a circa 3000 ppm. L'applicazione dei due chelanti ha comportato il rilascio di notevoli quantitativi di Pb, specie alle concentrazioni più alte, mentre, per la colonna di controllo, trattata solamente con acqua deionizzata, non è stata registrata una significativa cessione del Pb.

L'estrazione del Pb dal terreno, ad opera dei due chelanti, può essere attribuita a due ragioni: la prima è la reazione di complessazione tra EDTA o EDDS ed il metallo, una reazione termodinamicamente favorevole che è in grado di distruggere alcuni legami, relativamente forti, tra suolo e metallo (rimozione diretta del metallo); la seconda è la dissoluzione del suolo promossa dal chelante, che distrugge, parzialmente, la struttura del suolo e provoca, in maniera indiretta, il rilascio del metallo legato agli ossidi ed alla sostanza organica (rimozione indiretta del metallo).

In Figura 85, Figura 86, Figura 87, Figura 88, Figura 89, è riportato, in funzione del bed volume, l'andamento della cessione del Pb, rispettivamente per la colonna di controllo, le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDTA e le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDDS. Nelle succitate figure, lo "start" e lo "stop" individuano, rispettivamente, il bed volume corrispondente all'immissione del chelante in colonna ed il bed volume corrispondente all'interruzione del flusso (che coincide con quello dell'inizio dell'uscita del chelante dalla base della colonna). Dall'osservazione di tali figure, si evince come il fenomeno oggetto di studio, la cessione del Pb a seguito

dell'applicazione dei chelanti EDTA ed EDDS, sia essenzialmente un plug-flow (flusso a pistone), ossia come gli effetti della dispersione idrodinamica, sulla cessione del Pb, siano contenuti.

Figura 91 riporta, invece, la percentuale di Pb, rispetto al quantitativo inizialmente presente, complessivamente ceduta dal terreno, in assenza di trattamento (controllo) e durante il trattamento di flushing con EDTA o EDDS.

Dall'osservazione delle cumulate di cessione del Pb (Figura 91), si evince, non solo come l'efficienza di estrazione cresca al crescere della concentrazione del chelante, ma come anche le cinetiche di estrazione siano dipendenti da tale concentrazione. Infatti, le curve di cessione cumulata, corrispondenti ad una concentrazione maggiore, presentano una pendenza più elevata. Anche Tsang et al. (2007b) hanno trovato un'analogia dipendenza tra concentrazione del chelante e pendenza della curva di cessione cumulata dei metalli, sebbene molto più pronunciata, che per il caso in esame, dal momento che le concentrazioni, da essi analizzate, erano l'una superiore all'altra di un ordine di grandezza. La correlazione esistente tra le cinetiche di estrazione ed il rapporto molare tra chelante e metallo è stata osservata anche in altri studi (Greman et al., 2001; Tandy et al., 2004; Di Palma e Ferrantelli, 2005).

Inoltre, osservando le cumulate di cessione del Pb, per le colonne di terreno trattate con EDTA, è possibile notare come la pendenza della curva si riduca man mano che si prosegue col trattamento. Ciò significa che l'efficienza di estrazione si riduce man mano che il quantitativo di Pb, presente nel suolo, diminuisce (Tsang et al., 2007b). Le cumulate di cessione dell'EDTA raggiungono un asintoto orizzontale, per via della conclusione del fenomeno di cessione del Pb, diversamente da quanto accade per le cumulate dell'EDDS, a causa dell'interruzione del fenomeno, a seguito del clogging delle colonne di terreno.

Dall'analisi di Figura 86, Figura 87, Figura 88 e Figura 89, si evince come, a parità di concentrazione, EDTA ed EDDS producano rilasci paragonabili del Pb; infatti, la concentrazione massima del Pb, nell'eluato, è risultata 1890 mg/l e 1810 mg/l, rispettivamente per l'EDTA e per l'EDDS alla concentrazione di 3 mmol/kg, e 2990 mg/l e 2500 mg/l, rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS alla concentrazione di 5 mmol/kg. Tuttavia, nonostante i due chelanti, a parità di concentrazione, siano in grado di produrre paragonabili rilasci del Pb, la cessione percentuale cumulata del metallo è risultata notevolmente più alta nel caso del trattamento con EDTA, rispetto al caso del trattamento con EDDS alla stessa concentrazione (Figura 91).

La percentuale di rimozione del Pb è, infatti, risultata rispettivamente pari al 20% ed al 29%, per il trattamento con EDTA alla concentrazione di 3 e 5 mmol/kg, mentre è risultata rispettivamente pari all'8% ed all'11%, per il trattamento con EDDS alla concentrazione minore e maggiore del chelante. La causa di ciò è l'eccessiva riduzione di permeabilità, seguita all'applicazione dell'EDDS, che ha condotto al clogging del terreno trattato, prima ancora che tutto il chelante fosse uscito dalla base della colonna e, dunque, prima ancora che il fenomeno di cessione del Pb si fosse concluso. I quantitativi di Pb rimosso, corrispondenti alle succitate percentuali di estrazione, sono i seguenti: 1674 mg e 2500 mg, per il trattamento con EDTA alla concentrazione di 3 e 5 mmol/kg; 690 mg e 930 mg, per il trattamento con EDDS alla concentrazione minore e maggiore.

Greman et al. (2001), in uno studio condotto sul trattamento di fitoremediation mediante EDTA e sulla percolazione dei metalli susseguente all'applicazione del chelante, alla concentrazione di 5 mmol/kg, hanno riscontrato una percentuale di percolazione del Pb pari al 20% del quantitativo inizialmente presente nel terreno trattato, ossia una percentuale simile a quella del caso in questione (29%), sebbene più bassa. L'efficienza di estrazione dei metalli, in un trattamento di soil flushing, o la percolazione di questi in un trattamento di fitoremediation assistita da chelanti, dipende da vari fattori, tra cui la granulometria del terreno, il pH, il contenuto di sostanza organica, l'età e l'entità della contaminazione. In effetti, il terreno, trattato nello studio di Greman et al. (2001), è un terreno realmente contaminato, con pH neutro, un'entità della contaminazione ed contenuto di sostanza organica simili a quelli del terreno trattato in questo studio, ma con una granulometria più fine. L'ultimo fattore citato, potrebbe effettivamente aver comportato, nello studio di Greman et al. (2001), a parità di tutte le altre condizioni, una percolazione del Pb più contenuta, attraverso il terreno trattato, rispetto a quella del caso in esame.

Nello studio condotto da Udovic e Lestan (2009), sono state ottenute delle percentuali di rimozione del Pb del 6% e del 13%, rispettivamente per una concentrazione di 2.5 e 5 mmol/kg di EDTA. La sperimentazione, molto simile al presente studio, ha previsto un ricircolo della soluzione estraente, nelle colonne di terreno trattato, per 24 ore, e poi un flussaggio con acqua. Le percentuali di rimozione, ottenute dagli studiosi, sono notevolmente più basse rispetto a quelle registrate nel presente studio (29% per la concentrazione di 5 mmol/kg), sebbene la sperimentazione condotta sia molto simile. Tuttavia, è anche vero che le caratteristiche del suolo, trattato dagli studiosi, sono differenti rispetto a quelle del suolo trattato nel presente studio. Il suolo, utilizzato nello studio di Udovic e Lestan (2009), è suolo realmente contaminato, con un'analogia entità della contaminazione, con pH neutro, con un contenuto di sostanza organica (11%) significativamente più alto di quello del presente studio (2%) ed una granulometria decisamente più fine. La dimensione granulometrica molto inferiore ed il maggiore contenuto di sostanza organica potrebbero essere effettivamente responsabili dell'efficienza estrattiva più bassa, ottenuta dagli studiosi rispetto al caso in esame.

Nello studio condotto da Wu et al. (2004), a seguito dell'applicazione di 3 mmol/kg di EDTA, si è avuta la percolazione, attraverso la colonna di terreno trattato, di una percentuale di Pb pari al 15% di quello inizialmente presente. Il suolo, trattato dagli studiosi, era un suolo con un'entità della contaminazione da Pb (500 mg/kg) molto minore rispetto al caso in esame, con pH 6 e granulometria decisamente più fine. La granulometria molto fine e la minore entità della contaminazione, rispetto al caso in esame, farebbero prospettare, a parità delle altre condizioni, un'efficienza di rimozione considerevolmente più bassa rispetto a quella del caso in esame (20%), tuttavia è anche vero che il terreno, trattato dagli studiosi, era stato artificialmente contaminato e ciò, viceversa, ha un'influenza positiva sull'efficienza di estrazione o di percolazione dei metalli; per tali motivazioni, l'efficienza di estrazione, ottenuta dagli studiosi, è plausibilmente molto vicina a quella ottenuta nel presente studio.

Alla luce delle considerazioni effettuate, è comprensibile come non sia semplice poter confrontare, le percentuali di rimozione del Pb, ottenute in vari studi di letteratura, in quanto esse dipendono, notevolmente, da svariati fattori (pH, granulometria, età ed

entità della contaminazione, contenuto di sostanza organica, ecc.), che difficilmente assumono tutti valore analogo nei vari studi condotti. Il confronto, col caso in esame, è reso ancora più complesso dal fatto che l'approccio, diffuso in letteratura nello studio del soil flushing, è quello di un'applicazione in continuo e non quello di un soil flushing con un apporto impulsivo del chelante ed un successivo stazionamento di questo nel terreno, per un tempo definito, come è avvenuto nel presente studio. Il confronto delle percentuali di estrazione, ottenute per l'EDDS nel caso in esame con quelle ottenute in altri studi in letteratura, è reso ancora più complesso dal clogging del terreno indotto dal chelante, che ha influito sull'efficienza di estrazione arrestando il fenomeno di cessione.

Occorre fare un'osservazione riguardo alla forma della curva di cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna trattata con 5 mmol/kg di EDTA. La curva, come si evince da Figura 87, presenta due picchi: la concentrazione del metallo nell'eluato raggiunge un valore massimo (2860 mg/l), poi si abbassa (sino a 2330 mg/l) e torna nuovamente a salire (sino a 2990 mg/l) per poi diminuire, definitivamente, sino a portarsi a zero. Tale comportamento potrebbe essere spiegato con un considerevole rallentamento del flusso, avvenuto immediatamente prima che la concentrazione del Pb nell'eluato cominciasse a risalire. Infatti, in corrispondenza del punto di minimo relativo di 2330 mg/l di Pb, dai dati raccolti, è stato osservato un forte rallentamento del flusso, (il campionamento precedente aveva consentito di raccogliere circa 50 ml di campione in 24 ore, mentre il campionamento successivo, corrispondente all'inizio della fase di risalita della concentrazione di Pb nell'eluato, ha consentito di raccogliere circa lo stesso quantitativo di campione in ben 212 ore). Il rallentamento del flusso o la sua interruzione possono comportare l'aumento dell'efficienza estrattiva come dimostrato da altri studi sul soil flushing in colonna. Nello studio condotto da Tsang et al. (2007b), i ricercatori hanno interrotto il flusso per 16 ore, dopo che la concentrazione del Cu, in uscita dalla colonna, si era stabilizzata, in modo da testare eventuali limitazioni cinetiche dell'estrazione con EDTA. Una volta ripristinato il flusso, gli studiosi hanno riscontrato un ulteriore aumento della concentrazione.

Poiché un maggiore tempo di contatto della soluzione estraente col terreno consente una maggiore estrazione, si può affermare che il fenomeno di cessione dei metalli è limitato dalla velocità del flusso, la cui scelta costituisce, dunque, un elemento fondamentale nella corretta progettazione del trattamento.

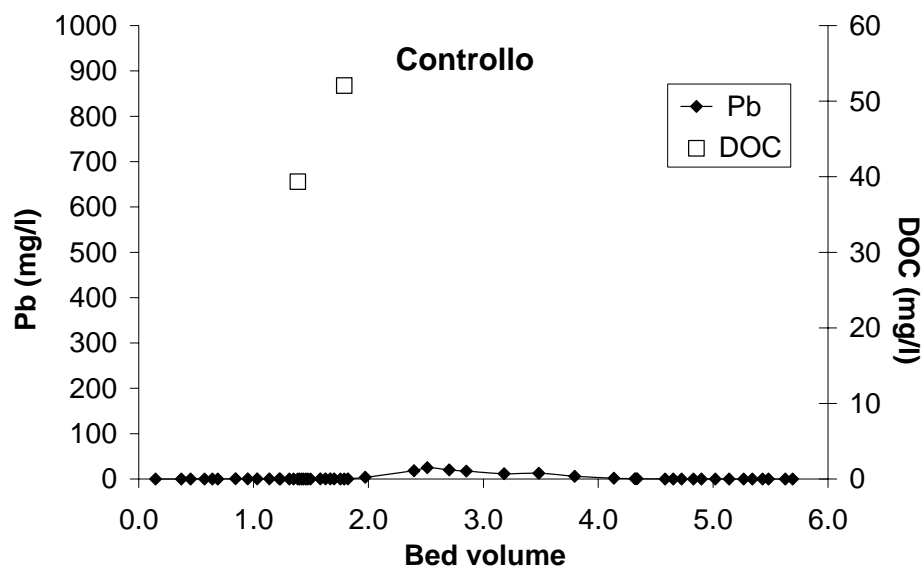
Nell'ambito della progettazione di un trattamento di soil flushing, si potrebbe, alla luce delle considerazioni fatte, anche prevedere di sospendere, al momento opportuno e temporaneamente, il flusso, in modo da fare aumentare l'efficienza estrattiva. Da questo punto di vista, il presente lavoro di ricerca, che, diversamente dagli altri, si è posto l'obiettivo di analizzare un trattamento di soil flushing in batch, con uno stazionamento del chelante nel terreno per 48 ore, anziché un trattamento in continuo, può essere una base per future ricerche, che si pongano, come obiettivo, quello di massimizzare l'efficienza del soil flushing per il trattamento di terreni contaminati da metalli.

In Figura 85, Figura 86, Figura 87, Figura 88 e Figura 89, assieme alle curve di cessione del Pb, sono riportati, sempre in funzione del bed volume, anche i valori della concentrazione del DOC (Dissolved Organic Carbon) nell'eluato. Negli eluati della colonna di controllo ed in quelli di tutte le altre colonne, prima dell'applicazione del chelante, la concentrazione del DOC non supera i 50 mg/l. A seguito dell'applicazione

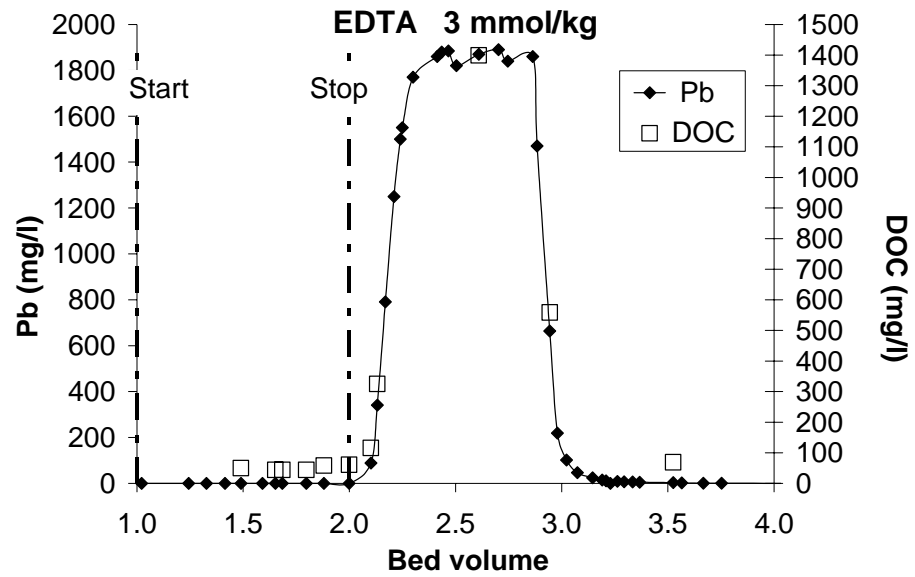


dei chelanti, il DOC degli eluati aumenta sino a raggiungere un valore di picco. I valori massimi, raggiunti dalla concentrazione di DOC, per le varie colonne, sono i seguenti: 1400 e 2220 mg/l, rispettivamente per le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDTA; 1300 e 2480 mg/l, rispettivamente per le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDDS. Per le colonne trattate con EDTA, in cui non si è arrestato il flusso, il DOC, raggiunto il valore massimo, torna a diminuire, raggiungendo nuovamente valori intorno ai 50-70 mg/l, dopo approssimativamente 2 bed volumes dall'applicazione del chelante. Dunque, l'andamento del DOC, nell'eluato delle colonne di terreno trattato, segue quello dei metalli. Un risultato analogo è stato trovato da Sun et al. (2001), Chen et al. (2004b) e da Wu et al. (2003a; 2004). I picchi della concentrazione del DOC nell'eluato, raggiunti in questo studio a seguito dell'applicazione di 3 e 5 mmol/kg di EDTA, sono paragonabili con quelli raggiunti negli ultimi due studi per la stessa concentrazione del chelante.

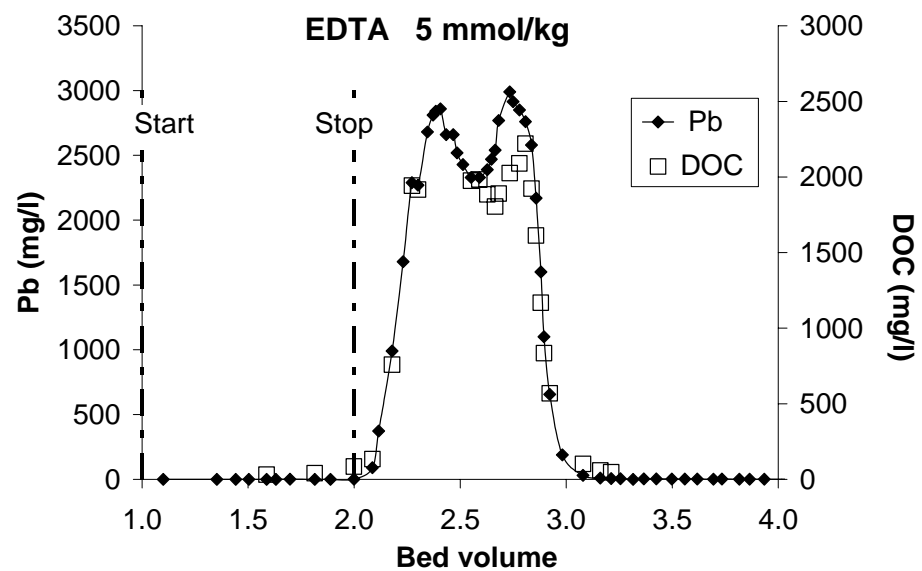
Essendo stata verificata (paragrafo 7.5) la forte correlazione esistente tra DOC e concentrazione del chelante (EDTA o EDDS), è possibile affermare che il DOC dell'eluato è fortemente rappresentativo del chelante e che, per questa ragione, esso segue l'andamento del Pb, nonostante esso sia rappresentativo anche dell'eventuale sostanza organica, dissolta dal terreno a seguito dell'applicazione del chelante. Kedziorek et al. (1998) e Kedziorek e Bourg (2000) hanno assunto che il DOC dell'eluato fosse una misura diretta del chelante, essi infatti fanno stimato l'EDTA, eluito attraverso la colonna di terreno trattato, come l'eccesso di carbonio organico rispetto al valore di background. Anche Wang et al. (2007) hanno assunto, nel loro studio, che il DOC fosse una misura della concentrazione di EDTA o EDDS.



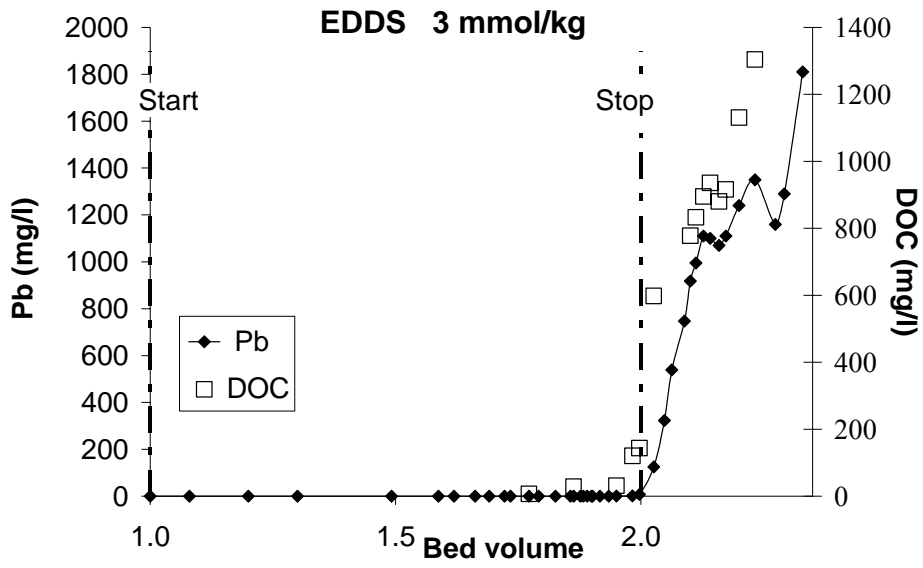
**Figura 85.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna A di controllo.



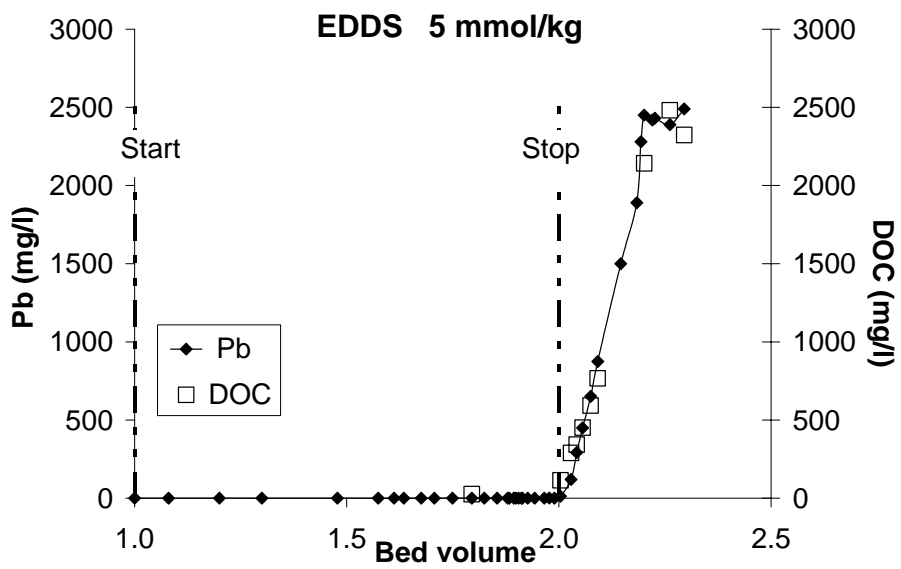
**Figura 86.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna A trattata con 3 mmol/kg di EDTA.



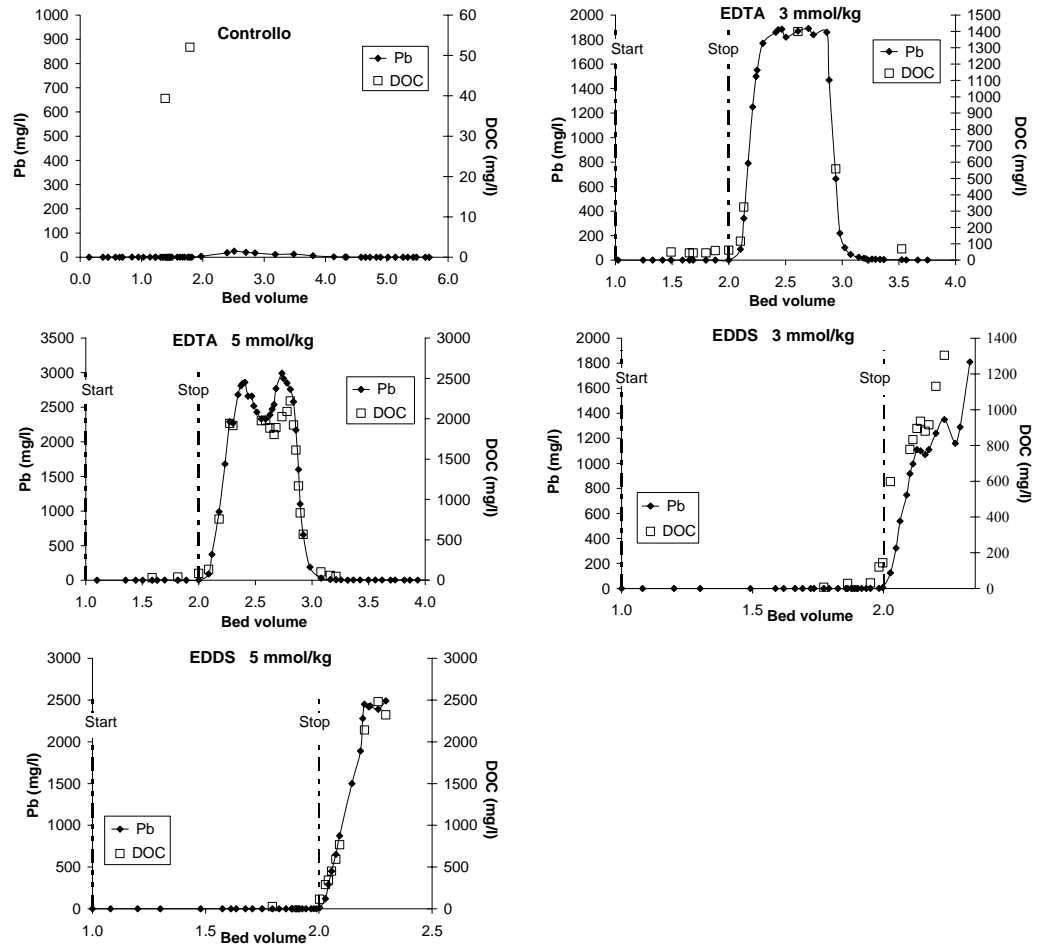
**Figura 87.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna A trattata con 5 mmol/kg di EDTA.



**Figura 88.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna A trattata con 3 mmol/kg di EDDS.



**Figura 89.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna A trattata con 5 mmol/kg di EDDS.



**Figura 90.** Cessione del Pb ed andamento del DOC, in funzione del bed volume, per le colonne A.

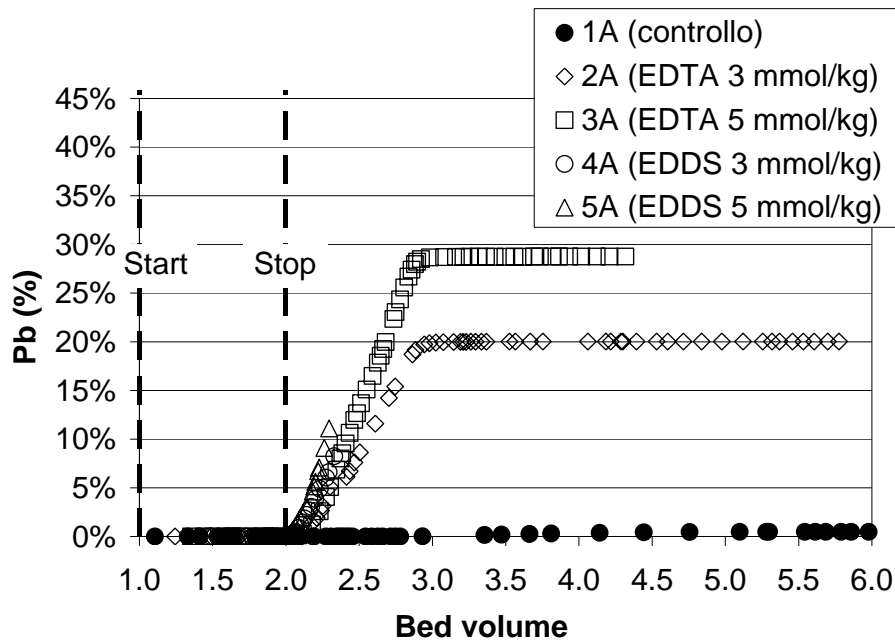


Figura 91. Cessione cumulata del Pb per tutte le colonne A.

#### 7.1.4 Cessione degli altri metalli

Come già anticipato, il terreno, sottoposto al trattamento di soil flushing nella sperimentazione in oggetto, presenta una contaminazione prevalente da Pb (circa 3000 ppm) e Fe (circa 9000 ppm). Gli altri metalli, Cd, Cu, Ni e Zn, sono presenti in quantitativi molto meno significativi (rispettivamente 1, 21, 9 e 28 mg/kg).

Figura 97 riporta la cessione di Fe, Cd, Cu, Ni e Zn, in funzione del bed volume, a seguito dell'applicazione dei due chelanti, EDTA ed EDDS, alle concentrazioni di 3 e 5 mmol/kg. Figura 98 riporta, invece, la percentuale dei vari metalli, rispetto al quantitativo inizialmente presente, complessivamente ceduta dal terreno durante il trattamento di flushing.

Dall'analisi delle suddette figure, si evince come la cessione di tutti i metalli, compreso il Fe la cui contaminazione era di entità superiore a quella del Pb, sia stata poco significativa rispetto a quella del Pb. I picchi di concentrazione dei metalli nell'eluato, per le colonne trattate con EDTA, sono paragonabili a quelli della colonna di controllo (al massimo 12 mg/l per la colonna di controllo ed al massimo 5 mg/l nel trattamento con EDTA); nel caso delle colonne trattate con EDDS, sono stati registrati picchi della concentrazione dei metalli nell'eluato più alti (110 mg/l per il Fe), ma comunque notevolmente più bassi rispetto a quelli registrati per il Pb.

Le percentuali più alte ottenute, di estrazione dei vari metalli, sono le seguenti:

- 54% per il Cd, nel caso del trattamento con EDTA, a fronte del 7% ottenuto con l'applicazione dell'EDDS (corrispondenti, rispettivamente a 1.5 mg e a 0.2 mg di Cd estratto);
- 21% per il Cu, nel caso del trattamento con EDDS, a fronte dell'1.6% ottenuto con l'applicazione dell'EDTA (corrispondenti, rispettivamente a 13 mg e a 1 mg di Cu estratto);
- 23% per il Ni, nel caso del trattamento con EDDS, a fronte dell'8.5% ottenuto con l'applicazione dell'EDTA (corrispondenti, rispettivamente a 6.1 mg e a 2.2 mg di Ni estratto);
- 8% per lo Zn, nel caso del trattamento con EDDS, a fronte dell'1.7% ottenuto con l'applicazione dell'EDTA (corrispondenti, rispettivamente a 6.1 mg e a 1.4 mg di Zn estratto).

Dall'analisi di tali percentuali, è possibile affermare che l'uso dell'EDTA ha consentito di ottenere maggiori efficienze di estrazione del Cd, mentre l'uso dell'EDDS ha consentito di ottenere maggiori efficienze di estrazione, rispetto all'EDTA, del Cu, del Ni e dello Zn.

I risultati ottenuti sono confermati anche da altri studi di letteratura.

Nello studio condotto da Koopmans et al. (2008), dopo l'applicazione dell'EDDS ad un terreno contaminato, la concentrazione di Cd, negli eluati, non è variata in maniera significativa.

Nello studio condotto da Luo et al. (2005), è stata riscontrata la maggiore efficienza dell'EDTA, rispetto all'EDDS, nell'estrarre il Pb e il Cd da terreni contaminati, mentre l'EDDS è risultato più efficiente nell'estrarre il Cu e lo Zn.

Analoghi risultati sono stati trovati da Meers et al. (2005), in uno studio sul leaching dei metalli da un terreno contaminato, a seguito dell'applicazione di EDTA ed EDDS a varie concentrazioni. Gli studiosi hanno riscontrato come: il Pb, il Cd ed il Ni siano mobilizzati maggiormente dall'EDTA rispetto all'EDDS (sebbene, nel caso del Ni, si sia avuta una maggiore mobilizzazione da parte dell'EDDS, nella fase iniziale del trattamento); il Cu sia mobilizzato maggiormente dall'EDDS; la mobilizzazione dello Zn sia paragonabile per i due chelanti.

Nello studio condotto da Greman al. (2003), così come in quello condotto da Meers et al. (2005), la mobilizzazione del Cd e del Pb è stata molto più alta per l'EDTA, mentre la mobilizzazione dello Zn è stata paragonabile per i due chelanti alla concentrazione di 10 mmol/kg.

L'EDDS si è dimostrato più efficace dell'EDTA, nell'estrazione del Cu, anche negli studi condotti da Tandy et al. (2004) e Wang et al. (2007), sebbene, nel primo studio, la maggiore efficienza di estrazione del Cu, da parte dell'EDDS rispetto all'EDTA, sia risultata funzione anche del rapporto molare chelante-metallo.

La migliore efficienza estrattiva sui vari metalli presenti nel suolo, da parte di un chelante rispetto all'altro, dipende fortemente dal valore delle costanti di stabilità dei complessi metallo-EDDS e metallo-EDTA.

La costante di stabilità del complesso Cd-EDTA (16.5, da Allen e Chen (1993)) è considerevolmente più alta di quella del complesso Cd-EDDS (10.8, da Bucheli-

Witschel e Egli (2001)). Ciò ha di certo favorito un'estrazione del metallo, da parte dell'EDTA, molto superiore (circa 8 volte maggiore), rispetto a quella ottenuta con l'applicazione dell'EDDS.

Ai fini dell'efficienza estrattiva, è fondamentale, non solo il valore assunto dalla costante di stabilità del complesso del metallo con l'uno e l'altro chelante, ma è determinante anche la competizione del metallo con gli altri metalli per la complessazione con i due chelanti, ossia il rapporto tra le costanti di stabilità del metallo con i due chelanti e le costanti di stabilità degli altri metalli. I complessi Cu-EDTA e Cu-EDDS posseggono una costante di stabilità praticamente identica (rispettivamente 18.8 e 18.4, da Allen e Chen (1993) e da Bucheli-Witschel e Egli (2001)). Tuttavia, la rimozione del Cu è stata, in questo studio come in altri già citati, molto superiore nel caso dell'EDDS (10 volte superiore) rispetto al caso dell'EDTA. Tale risultato potrebbe essere giustificato dal fatto che la costante di stabilità del complesso Cu-EDDS è molto più alta della costante di stabilità dell'EDDS con gli altri metalli presenti nel suolo (16.8 per il Ni, 13.5 per lo Zn; 12.7 per il Pb; 10.8 per il Cd, da Bucheli-Witschel e Egli (2001)), mentre la differenza tra la costante di stabilità del complesso Cu-EDTA e degli altri complessi metallo-EDTA è molto più limitata (19.5 per il Ni, 18.0 per il Pb, 16.5 per il Cd e lo Zn, da Norvell (1991) e da Allen e Chen (1993)). Ciò implica che la competizione tra il Cu e gli altri metalli, nel legarsi con l'EDTA, è molto più alta che nel legarsi con l'EDDS, con una conseguente maggiore efficienza dell'EDDS, nell'estrarre il Cu, rispetto all'EDTA.

La costante di stabilità del complesso metallo-chelante non è, tuttavia, il solo fattore importante, nel determinare la migliore efficienza estrattiva di un chelante rispetto all'altro. Svariati sono i fattori in gioco (pH, cinetiche di estrazione ecc.) che rivestono un ruolo fondamentale e che concorrono, tra loro, nel determinare l'efficienza estrattiva.

Tra l'altro, nel caso dell'estrazione con EDDS, la degradabilità del complesso metallo-chelante, riveste anche essa una notevole importanza nel determinare l'efficienza estrattiva. E' noto, infatti, che non tutti i complessi dell'EDDS presentano la stessa degradabilità e che, mentre i complessi Pb-EDDS e Cd-EDDS sono rapidamente degradabili, non lo sono i complessi dell'EDDS con Cu, Ni e Zn (Vandevivere et al., 2001a). Ciò potrebbe, in parte, giustificare perché, in questo studio, lo Zn (come anche nello studio di Luo et al. (2005)) ed il Ni siano stati estratti maggiormente dall'EDDS, pur essendo le costanti di stabilità dei complessi Zn-EDDS e Ni-EDDS leggermente più basse (rispettivamente 13.5 e 16.8, da Bucheli-Witschel e Egli (2001)) rispetto a quelle dei complessi Zn-EDTA e Ni-EDTA (rispettivamente 16.5 e 19.5, da Allen e Chen (1993) e da Norvell (1991)).

In quanto al Fe, la sua percentuale di estrazione è risultata praticamente trascurabile, per entrambe i chelanti, dati i quantitativi molto modesti estratti e dato il grande quantitativo inizialmente presente nel terreno. Ciò, nonostante le costanti di stabilità dei complessi Fe-EDTA e Fe-EDDS (25.1 e 22, da Bucheli-Witschel e Egli (2001)) siano molto più alte di quelle dei complessi degli altri metalli con i due chelanti, compreso il Pb. Oltre alla costante di stabilità, un fattore determinante l'efficienza di estrazione, si detto essere rappresentato dalle cinetiche di estrazione del metallo. Tali

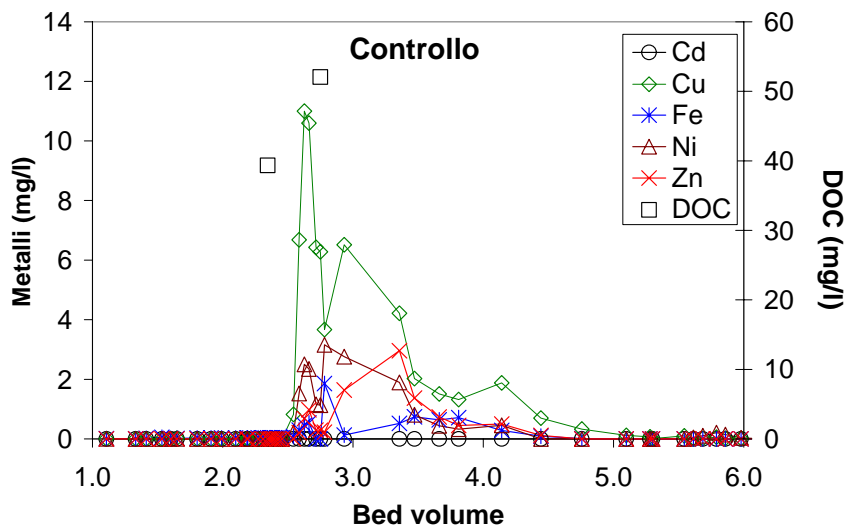
cinetiche sono notoriamente lente nel caso del Fe (Nowack et al., 1997) rispetto a quelle degli altri metalli.

Altro elemento da non trascurare è la competizione del Fe con gli altri metalli presenti nel suolo trattato ed, in particolar modo, col Pb, che è il metallo che, assieme al Fe, determina effettivamente la contaminazione nel caso in esame. Tale competizione dipende, non solo dalla costante di stabilità, ma anche e, soprattutto, dal pH. Le condizioni di pH, instauratesi nel caso in esame, hanno probabilmente limitato molto la competizione del Fe col Pb per la chelazione con EDTA o EDDS (Nowack, 2002). Gli studi condotti da Kim e Ong (1998 e 2000) e da Kim et al. (2003) hanno, infatti, dimostrato che il Fe compete considerevolmente con il Pb, per i siti di chelazione, per pH inferiori a 6, cioè per pH considerevolmente inferiori a quelli instauratesi durante la sperimentazione in esame (superiori ad 8). Anche lo studio condotto da Elliott et al. (1989) ha dimostrato come la competizione del Fe con il Pb, per la complessazione con l'EDTA, sia molto limitata a pH 6 (una concentrazione  $4 \times 10^{-2}$  M di EDTA ha solubilizzato il 12% del Fe presente nel suolo contaminato trattato contro l'86% del Pb) e come essa cresca al diminuire del pH. Che la complessazione del Fe sia molto influenzata dal pH è stato dimostrato anche da Poletti et al. (2007), infatti gli autori hanno riscontrato, in un trattamento di soil washing mediante chelanti, una riduzione del Fe solubile di più di 100 volte al variare del pH tra 5 e 8.

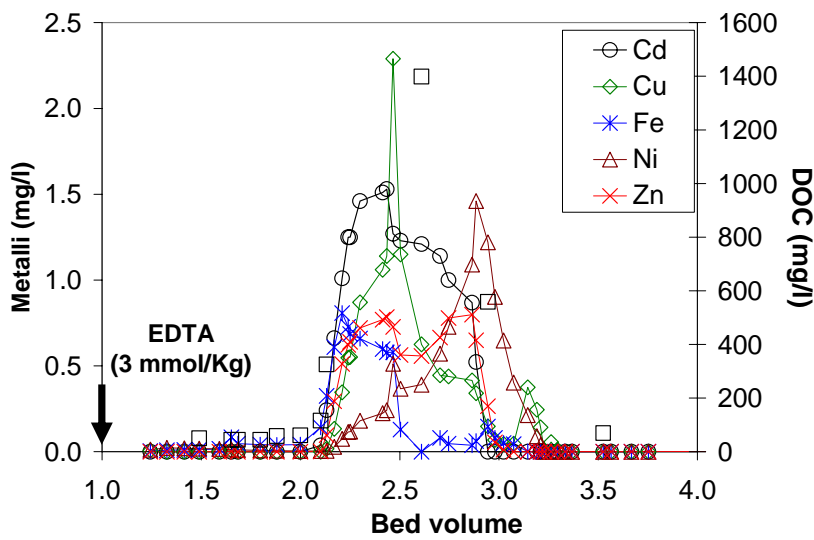
Altro fattore, non meno importante, che ha nettamente sfavorito l'estrazione, da parte dei due chelanti, del Fe, rispetto a quella del Pb, è rappresentato dalla distribuzione del metallo tra le varie frazioni di suolo. L'applicazione della procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989) ha, infatti, dimostrato come il Fe sia prevalentemente distribuito, nel suolo, tra le frazioni più difficili da rimuovere, mentre il contrario avviene per il Pb (paragrafo 7.1.5). Gli stessi Sun et al. (2001), hanno attribuito la differente estrazione dei vari metalli, presenti nei suoli da essi trattati, mediante l'applicazione di chelanti, non tanto al valore delle costanti di stabilità, quanto alla differente distribuzione di questi tra le varie frazioni di suolo.

Osservando Figura 97, è possibile notare come l'EDDS abbia estratto un quantitativo Fe, molto basso, ma comunque più alto rispetto all'EDTA. Infatti, in Figura 97, il picco della concentrazione del metallo, nell'eluato delle colonne di terreno trattato con EDTA, è risultato pari ad 1 mg/l, ossia due ordini di grandezza inferiore a quello registrato per l'eluato delle colonne di terreno trattato con EDDS (110 mg/l). Considerato che le cinetiche di estrazione del Fe sono molto lente, l'EDDS ha estratto un maggior quantitativo di Fe, rispetto all'EDTA, nonostante il valore più basso della costante di stabilità, per via dei maggiori tempi di contatto del chelante col terreno, che si sono avuti, nel caso dell'EDDS, a causa dell'eccessivo rallentamento del flusso. Anche il pH alcalino ha avuto, probabilmente, un ruolo determinante nella maggiore estrazione del Fe da parte dell'EDDS; infatti, condizioni alcaline, favoriscono maggiormente l'estrazione del Fe da parte dell'EDDS rispetto all'EDTA (Ritschel, 2003).

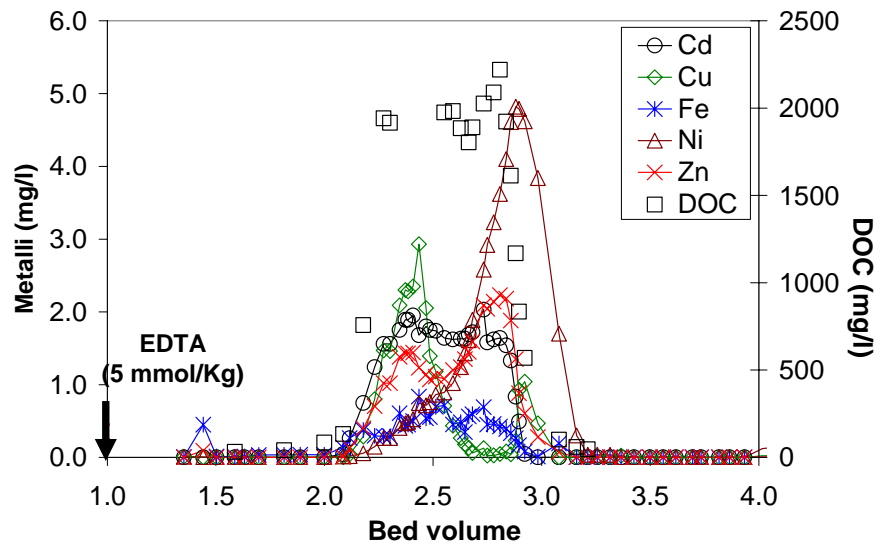




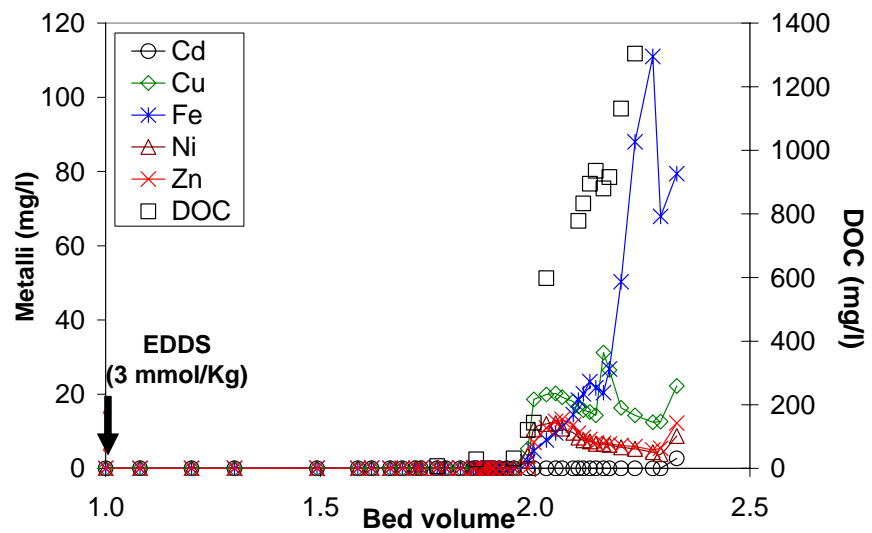
**Figura 92.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna A di controllo.



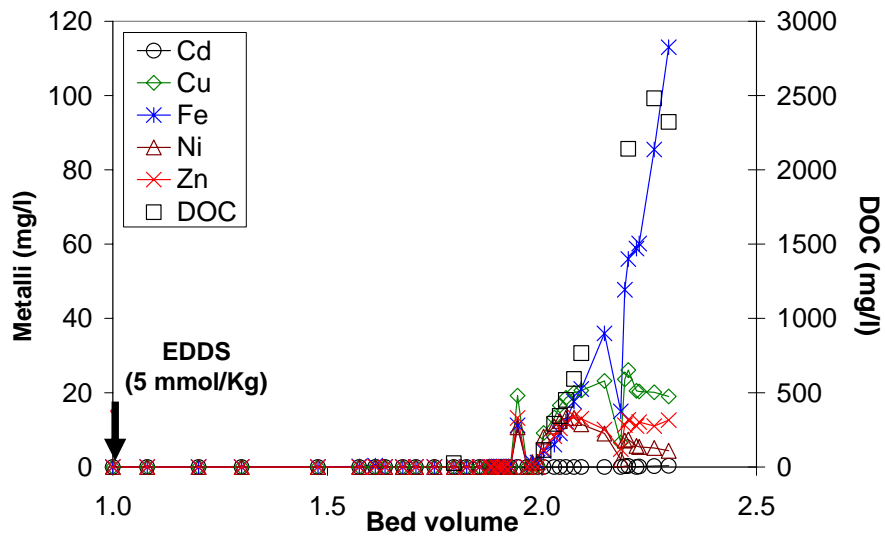
**Figura 93.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna A trattata con 3 mmol/kg di EDTA.



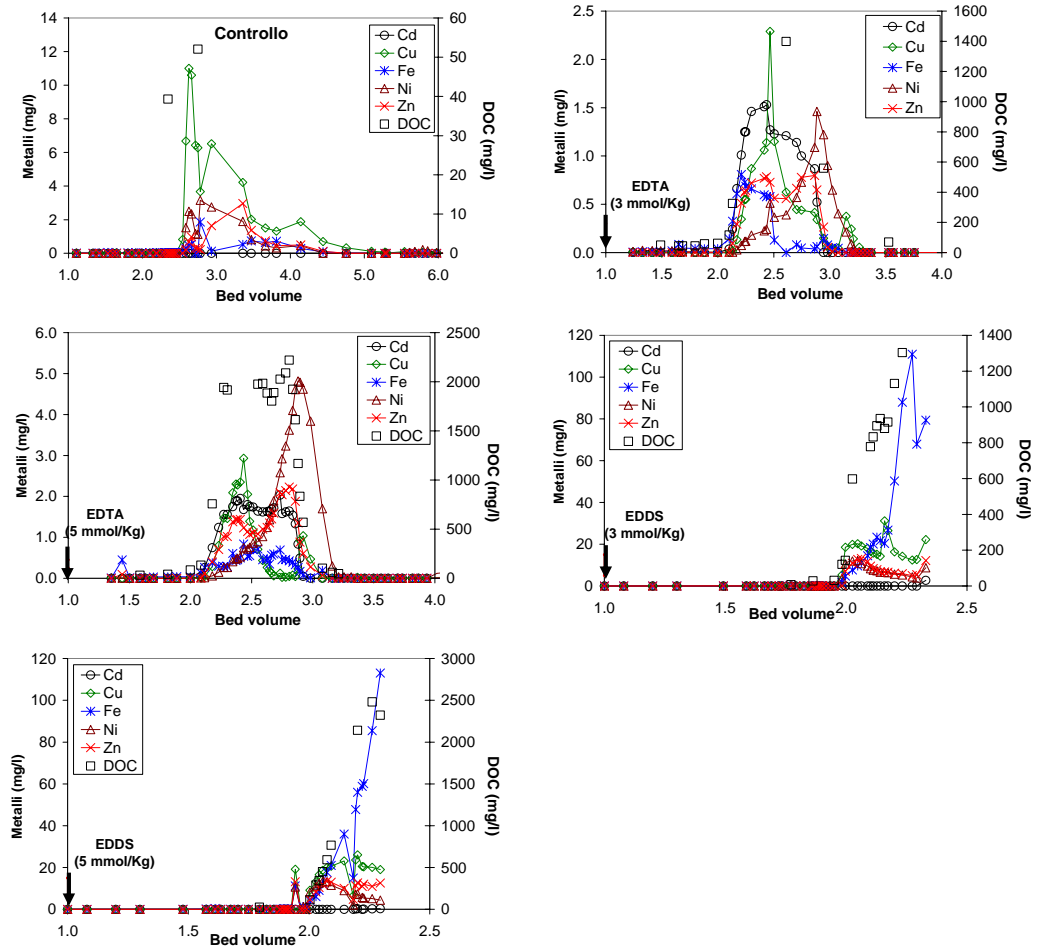
**Figura 94.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna A trattata con 5 mmol/kg di EDTA.



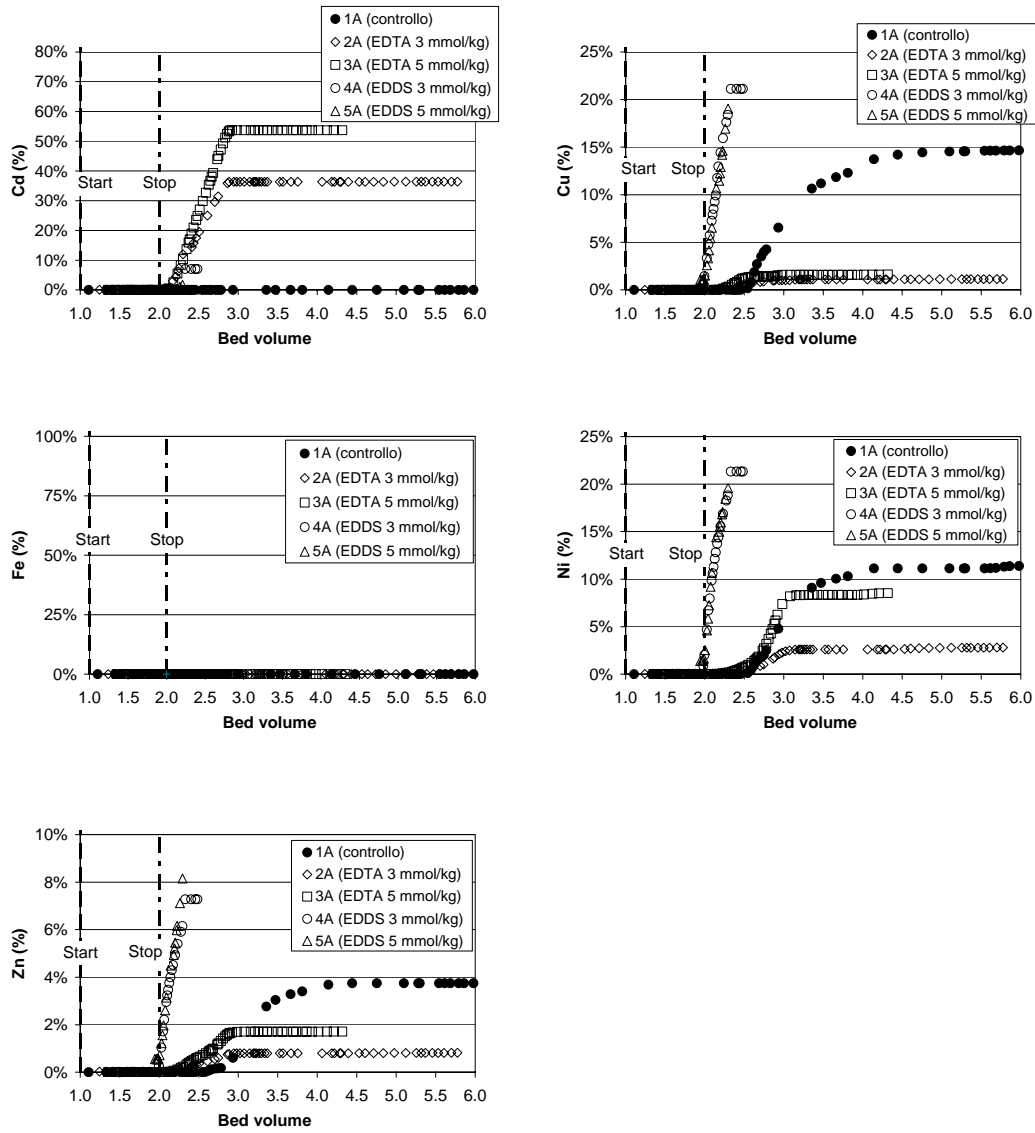
**Figura 95.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna A trattata con 3 mmol/kg di EDDS.



**Figura 96.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna A trattata con 5 mmol/kg di EDDS.



**Figura 97.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn, ed andamento del DOC, in funzione del bed volume, per le colonne A.



**Figura 98.** Percentuali di rimozione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per le colonne A.

## 7.1.5 Risultati dell'estrazione sequenziale

In Figura 99, Figura 100, Figura 101, Figura 102, e Figura 103 sono riportati i risultati dell'estrazione sequenziale del Pb per le colonne A.

Dalla Figura 99, osservando il quantitativo totale di Pb, si evince come l'efficienza estrattiva del chelante sia stata più alta in corrispondenza del top del terreno trattato, per entrambe i chelanti ad entrambe le concentrazioni (3 e 5 mmol/kg). La riduzione dell'efficienza estrattiva, con la profondità del terreno trattato, è spiegabile col fatto che il chelante, essendo immerso nel terreno dal top della colonna, possiede, nella parte più superficiale del terreno trattato, un maggior numero di siti disponibili alla chelazione con il Pb, con gli altri metalli target e con i minerali del suolo. Man mano che il chelante attraversa il terreno da trattare, la quantità di chelante libero diminuisce, comportando, dunque, la riduzione dell'efficienza estrattiva del Pb.

La riduzione dell'efficienza estrattiva del Pb, da parte del chelante, con la profondità del terreno trattato, è stata riscontrata anche in altri studi di letteratura, sia per l'EDDS (Houser et al., 2005) che per l'EDTA (Xia et al., 2009). Lo studio di Finzgar et al. (2006a) ha registrato, invece, un'uniforme rimozione del Pb, con la profondità del terreno trattato, a seguito dell'applicazione di EDTA; tuttavia tale rimozione è stata analizzata su di una profondità di soli 20 cm.

Osservando la Figura 99, si evince, inoltre, come la differenza nell'efficienza estrattiva del chelante, tra top e bottom del terreno trattato, sia, per lo stesso chelante, più pronunciata alla concentrazione più alta. La differenza estrattiva del Pb, tra top e bottom del terreno trattato, cresce all'aumentare della concentrazione del chelante, in quanto, in corrispondenza del top, si verifica un aumento della estrazione del Pb, ma anche dell'estrazione degli altri metalli target e dei minerali che con esso competono, riducendo ancor di più i siti, disponibili alla chelazione, nella zona più profonda del terreno trattato. Inoltre, per la concentrazione più alta del chelante, si verifica una maggiore riduzione della velocità del flusso (paragrafo 7.1.2), comportando un aumento del tempo di contatto del chelante col terreno; ciò incrementa, ulteriormente, l'estrazione del Pb, dei metalli target e dei minerali del suolo nel top del terreno trattato, riducendo ancor più la quantità di chelante libero.

E' possibile, inoltre, osservare come la rimozione del Pb, sia stata paragonabile nel top del terreno trattato, per entrambe i chelanti alla stessa concentrazione, nonostante la costante di stabilità del complesso Pb-EDDS (12.7, da Bucheli-Witschel e Egli (2001)) sia più bassa di quella del complesso Pb-EDTA (18, da Allen e Chen (1993)).

Ciò potrebbe trovare spiegazione nelle condizioni di pH, verificatesi durante il trattamento, si ricorda, infatti, che il pH si è mantenuto alcalino e sufficientemente costante, variando in un range compreso tra 7.8 e 9 (paragrafo 7.1.1). E' noto che bassi valori del pH consentono, in genere, di ottenere maggiori efficienze di estrazione dei metalli, tuttavia vari studi, in letteratura, hanno dimostrato come l'estrazione con EDTA sia favorita da pH acidi, mentre quella con EDDS da pH lievemente alcalini.

Vandevivere et al. (2001) hanno riscontrato che pH leggermente alcalini consentono un'ottimale rimozione del Pb, dello Zn e del Cd da parte dell'EDDS. Lo studio condotto da Ritschel (2003) ha riscontrato come l'efficienza estrattiva del Pb, da

parte dell'EDTA, sia molto superiore a quella dell'EDDS per pH 4 (60% contro circa lo 0%) e come, invece, le due efficienze estrattive siano molto simili per pH 7 (circa il 30%). Tandy et al. (2004) riportano che, per valori del pH superiori a 7, l'EDDS e l'EDTA presentano la stessa efficienza estrattiva nei confronti del Pb. Poletti et al. (2007) riportano che l'EDTA ha una maggiore efficacia estrattiva, nei confronti del Pb, a pH 5, mentre EDTA ed EDDS presentano un'efficacia estrattiva pressoché uguale, per l'estrazione del Pb, a pH 8. Yip et al. (2010) riportano come l'estrazione del Pb con EDTA ed EDDS sia dipendente dal pH e come condizioni di pH leggermente alcaline siano favorevoli nel caso dell'estrazione con EDDS, mentre condizioni leggermente acide siano favorevoli nel caso dell'EDTA.

A differenza del top, in corrispondenza del bottom delle colonne di terreno trattato, l'efficienza estrattiva dell'EDDS è stata considerevolmente più bassa di quella dell'EDTA, ad entrambe le concentrazioni. Ciò è dovuto al clogging, che si è verificato nel terreno trattato con EDDS, che ha arrestato la cessione del Pb, prima ancora che il fenomeno si fosse concluso.

Dall'analisi della distribuzione del Pb nella colonna di controllo, si evince come la maggior parte del metallo, presente nel terreno, sia legata alla frazione facilmente mobilizzabile (43%, corrispondente a 1300 mg/kg), agli ossidi di Mn (24%, corrispondente a 725 mg/kg) ed alla sostanza organica (25%, corrispondente a 755 mg/kg). Alle rimanenti quattro frazioni di suolo considerate, è legato il restante 8% del Pb: 3% alla frazione mobile, 2% agli ossidi di Fe poco cristallini, 2% agli ossidi di Fe ben cristallini, circa 1% alla frazione residua (Figura 102).

In effetti, nei terreni contaminati, il Pb è, in genere, prevalentemente legato alla frazione facilmente mobilizzabile, agli ossidi di Mn ed alla sostanza organica, mentre, nei terreni naturali, non contaminati, il Pb presente è legato, in ordine di importanza, alle seguenti frazioni: residua, sostanza organica, ossidi di manganese, ossidi di ferro, frazione mobilizzabile (Jalali e Khanlari, 2007); ciò perché i metalli di origine antropica tendono ad essere più mobili rispetto a quelli di origine pedogenica o fitogenica (Chlopecka et al., 1996).

Lo studio di Yarlagađa et al. (1995) ha riscontrato come il Pb, in suoli realmente contaminati, sia prevalentemente legato alla frazione facilmente mobilizzabile ed agli ossidi di Mn, oltre che agli ossidi di Fe. Lo studio di Covalo et al. (2007) ha dimostrato come il Pb sia trattenuto, nel suolo, principalmente dalla sostanza organica e dagli ossidi di Fe e Mn.

Il fatto che, nel terreno analizzato, il quantitativo di Pb adsorbito sugli ossidi di Mn sia molto più alto di quello adsorbito sugli ossidi di Fe è in accordo anche con lo studio condotto da McKenzie (1980). In tale studio, infatti, è stato riscontrato che l'adsorbimento del Pb sugli ossidi di Mn è 40 volte più grande di quello sugli ossidi di Fe e che tale adsorbimento è molto più forte di quello di altri metalli (Co, Cu, Ni e Zn). I possibili meccanismi, che legano il Pb al Mn sono appunto l'adsorbimento e la formazione di alcuni minerali, contenenti Pb e Mn, come la coronadite.

Analizzando Figura 99, si evince come la maggior parte della rimozione del Pb, per entrambe i chelanti, sia avvenuta, in generale, dalla frazione facilmente mobilizzabile, dalla frazione legata agli ossidi di Mn e dalla sostanza organica. Le rimanenti frazioni di suolo hanno ceduto piccoli quantitativi di Pb.

Per l'EDTA e l'EDDS alla maggiore concentrazione, le percentuali di estrazione del Pb, nel top della colonna, sono risultate rispettivamente pari: all'80% ed al 72% (corrispondenti a 1045 mg/kg e a 945 mg/kg), per la frazione facilmente mobilizzabile; al 63% ed al 72% (corrispondenti a 460 mg/kg e a 520 mg/kg), per la frazione legata agli ossidi di Mn; al 55% ed al 57% (corrispondenti a 410 mg/kg e a 430 mg/kg), per la frazione legata alla sostanza organica. Inoltre, per l'EDDS, nel top della colonna, la rimozione del Pb, dalla frazione mobile, è stata totale ad entrambe le concentrazioni; per l'EDTA, tale rimozione è stata quasi completa (81% e 89%, rispettivamente per la concentrazione più bassa e per quella più alta, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 90 mg/kg). Le percentuali di estrazione del Pb legato agli ossidi di Fe, nel top della colonna, sono risultate significative; rispettivamente per la concentrazione più alta di EDTA e di EDDS sono risultate: 21% e 36%, per il Pb legato agli ossidi di Fe amorfi (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 62 mg/kg); 15% e 39% per il Pb legato agli ossidi di Fe ben cristallini (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 65 mg/kg) (Figura 100).

Volendo fare un confronto dei risultati ottenuti per i due differenti chelanti utilizzati, è possibile affermare che, alla concentrazione più alta: la rimozione del Pb dalla frazione facilmente mobilizzabile è risultata migliore per l'EDTA (8% in più); la rimozione del Pb dalla frazione mobile è risultata migliore per l'EDDS, rispetto all'EDTA; la rimozione del Pb dagli ossidi di Fe amorfi e cristallini e dagli ossidi di Mn è stata più consistente per l'EDDS (circa il 15%, il 23% ed il 9% in più rispettivamente per le tre tipologie di ossidi) (Figura 100). Quest'ultimo risultato è in accordo con i risultati della dissoluzione degli ossidi di Mn e di Fe, da parte dei due chelanti, per le colonne A (paragrafo 7.1.6). Tali risultati, infatti, mostrano come la dissoluzione degli ossidi di Fe e degli ossidi di Mn sia stata più pronunciata per il trattamento del terreno con EDDS. La rimozione delle altre frazioni di suolo (sostanza organica e frazione residua) è stata paragonabile per entrambe i chelanti (Figura 100).

I risultati, ottenuti in questo studio, sono confermati anche da altri studi in letteratura.

Le frazioni legate alla sostanza organica ed agli ossidi di Fe e Mn possono essere considerate relativamente mobili, in funzione alle proprietà chimiche e fisiche del suolo (Lu et al., 2005). Vari studi, in letteratura, hanno evidenziato la rimozione del Pb dagli ossidi di Fe e Mn, per effetto dell'applicazione di agenti chelanti (Barona et al., 2001; Sun et al., 2001; Tandy et al., 2004; Polettini et al., 2007; Massop et al., 2009). Una forte rimozione del Pb legato agli ossidi di Mn, da parte dell'EDTA alle concentrazioni di 2.5 e 5 mmol/kg, è stata riscontrata anche nello studio condotto da Jalali e Khanlari (2007). Ritschel (2003), che ha utilizzato lo stesso protocollo di estrazione sequenziale usato in questo studio, ha ottenuto con l'applicazione dell'EDDS, pur partendo da un terreno con distribuzione dei metalli differente da quella del caso in questione, una rimozione completa della frazione mobile del Pb ed una forte riduzione della frazione facilmente mobilizzabile e della frazione occlusa negli ossidi di Mn, analogamente al caso in esame. Nello studio condotto da Udovic e Lestan (2009), a seguito di un trattamento di leaching con EDTA a differenti concentrazioni, è stato evidenziato come la maggior parte del Pb sia rimosso dalle frazioni facilmente mobilizzabile, dagli ossidi di Mn, dalla sostanza organica e dagli ossidi di Fe.



Poichè che l'estrazione del Pb, da parte dei due chelanti, è avvenuta in misura maggiore dalle frazioni più mobili ed in misura più contenuta dalle altre (Figura 100), a seguito del trattamento, si è verificata una considerevole variazione della distribuzione percentuale del Pb nel suolo, con un incremento della percentuale di Pb legato alle frazioni residue ed una riduzione della percentuale di Pb legato alle frazioni più mobili (Figura 102). Tale variazione è stata più pronunciata in testa alle colonne di terreno trattato, dove il chelante ha esibito una migliore efficienza estrattiva. Nel caso dell'EDTA, la variazione della distribuzione percentuale del Pb, nel top del suolo trattato, è stata abbastanza paragonabile per entrambe le concentrazioni, mentre, nel caso dell'EDDS, è stata più pronunciata per la concentrazione più alta di chelante. Ad ogni modo, alla concentrazione più alta, la variazione della distribuzione dei metalli verificatasi è stata molto simile per i due chelanti (Figura 103). Nel bottom del terreno trattato con EDDS, è stato riscontrato, ad entrambe le concentrazioni, un incremento, non solo percentuale (Figura 99 e Figura 102), della frazione facilmente mobilizzabile; ciò è probabilmente dovuto alla presenza di Pb complessato residuo, intrappolato in soluzione nei pori del terreno o riadsorbito su di esso, che viene parzialmente rimosso nei primi step della procedura di estrazione (Sun et al., 2001; Poletini et al., 2007). Ipotesi ancor più plausibile, dal momento che il clogging, nelle colonne di terreno trattate con EDDS, ha interrotto il flusso, prima ancora che tutto il chelante fosse uscito dal terreno.

La variazione nella distribuzione percentuale del Pb dalle frazioni più mobili verso quelle residue, a seguito del trattamento con EDTA o EDDS, è stata registrata anche negli studi condotti da Ritschel (2003) e da Tandy et al. (2004). Anche Poletini et al. (2007) hanno riscontrato una forte variazione nella distribuzione dei metalli nel suolo prima e dopo il trattamento con chelanti.

La traslazione, a seguito del trattamento con i due chelanti, della distribuzione del Pb nel suolo, dalle frazioni più mobili verso quelle residue, suggerisce una più difficoltosa estrazione del metallo, qualora si preveda il proseguimento del trattamento mediante ulteriori applicazioni del chelante.

L'applicazione della procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989) ha dimostrato come, specialmente nel caso del terreno trattato con EDDS, si siano avute elevate percentuali di estrazione del Pb legato agli ossidi di Fe. Ciò, nonostante la mobilizzazione complessiva del Fe sia stata praticamente trascurabile. Un analogo risultato è stato trovato anche da altri studiosi. Nello studio condotto da Sun et al. (2001), si è avuta, a seguito dell'applicazione dell'EDTA, la considerevole rimozione dei metalli target, anche dalle frazioni legate agli ossidi di Fe e Mn, per tre di quattro suoli trattati; dei tre suoli, solo due, tuttavia, avevano mostrato anche una considerevole mobilizzazione del Fe. Anche Poletini et al. (2007) hanno riscontrato un'incongruenza tra la riduzione del Pb legato agli ossidi di Fe e l'efficienza complessiva di estrazione del Fe; gli autori hanno attribuito tale incongruenza al riadsorbimento, da parte della sostanza organica, di parte del Fe dissolto.

Per chiarire su questo aspetto, è stata anche determinata la distribuzione del Fe tra le varie frazioni di suolo, prima e dopo il trattamento, sempre secondo la procedura di Zeien e Brummer (1989), per gli stessi campioni per cui era stata valutata quella del Pb. Dall'analisi di Figura 105, si evince come il Fe, nel terreno prima del trattamento, sia

distribuito tra le frazioni meno mobili: la frazione residua (40%, corrispondente a 3570 mg/kg); frazione legata agli ossidi di Fe ben cristallini (34%, corrispondente a 2980 mg/kg); frazione legata agli ossidi di Fe amorfi (18%, corrispondente a 1575 mg/kg); frazione legata alla sostanza organica (6%, corrispondente a 550 mg/kg). Inoltre, a seguito del trattamento, per tutte le colonne, non si è avuta una significativa variazione della distribuzione del Fe tra le varie frazioni di suolo. Dall'analisi di Figura 104, si evince come il quantitativo di Fe complessivamente rimosso sia sufficientemente paragonabile per i vari trattamenti. La rimozione del Fe, registrata tramite l'applicazione della procedura di estrazione sequenziale, è più alta rispetto alla cessione cumulata percentuale del Fe, ottenuta durante il flushing delle colonne di terreno. Quest'ultima, infatti, è risultata trascurabile in ogni caso. Tale incongruenza potrebbe essere spiegata mediante il riadsorbimento, al di fuori dei punti di campionamento, del Fe estratto, per via dell'instabilità del complesso Fe-EDTA e Fe-EDDS in condizioni di pH alcalino.

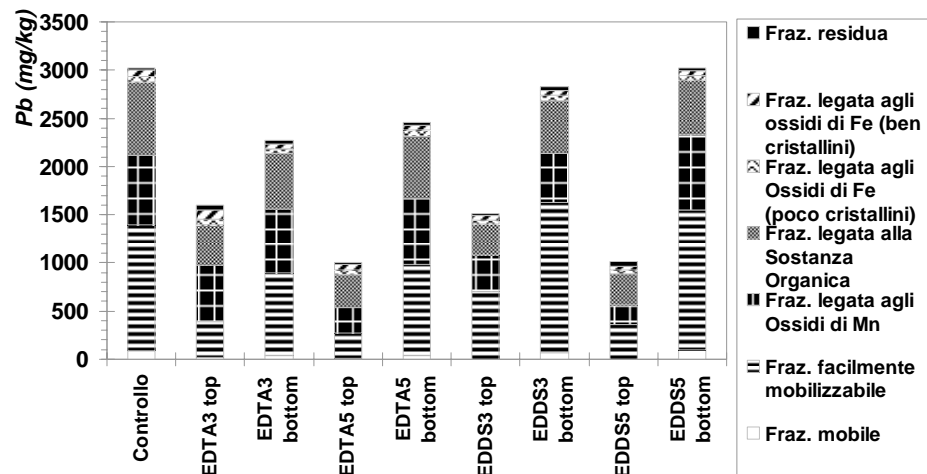
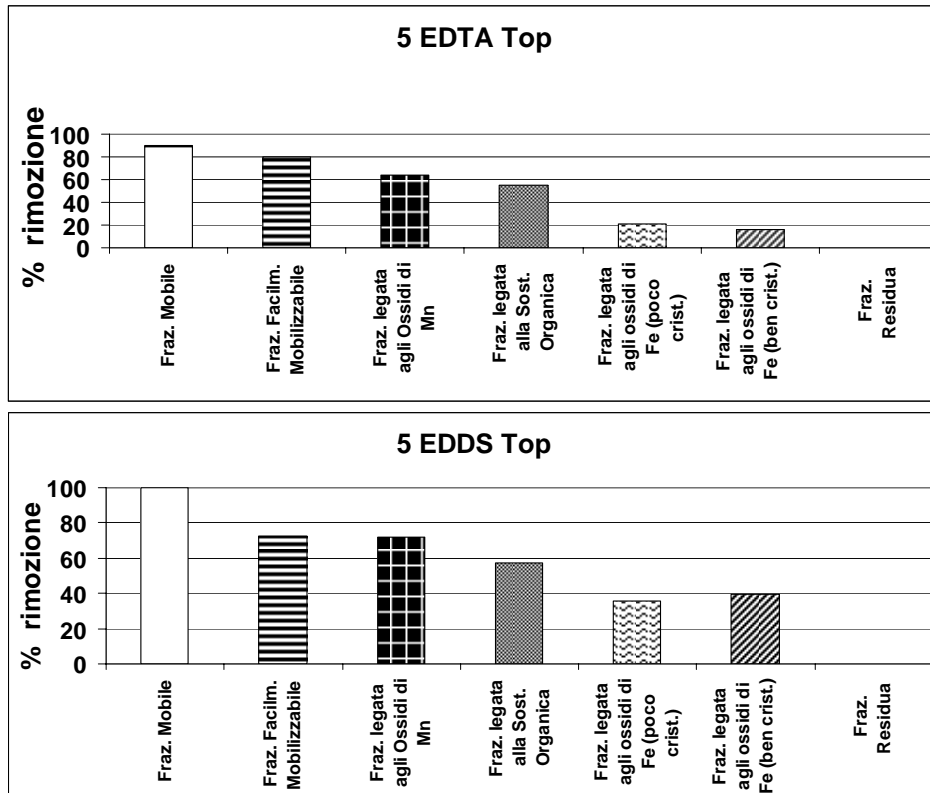


Figura 99. Risultati dell'estrazione sequenziale per il Pb, colonne A.



**Figura 100.** Rimozione percentuale del Pb dalle varie frazioni di suolo, per le colonne A trattate con 5 mmol/kg di EDTA e di EDDS.

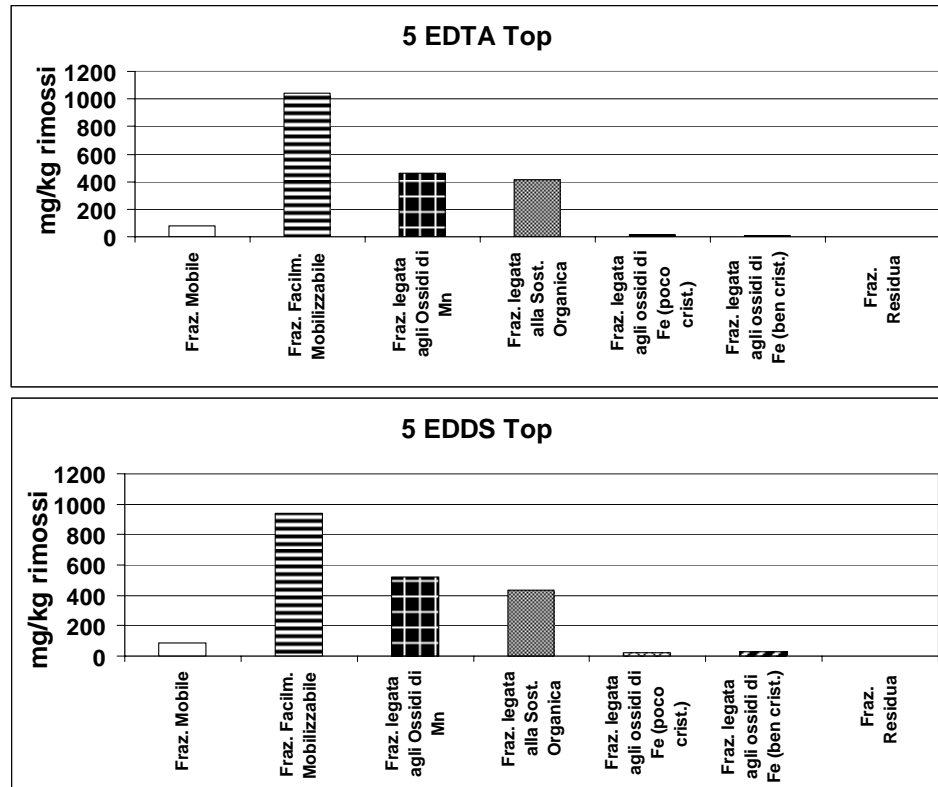


Figura 101. Quantitativi di Pb rimosso dalle varie frazioni di suolo, colonne A.

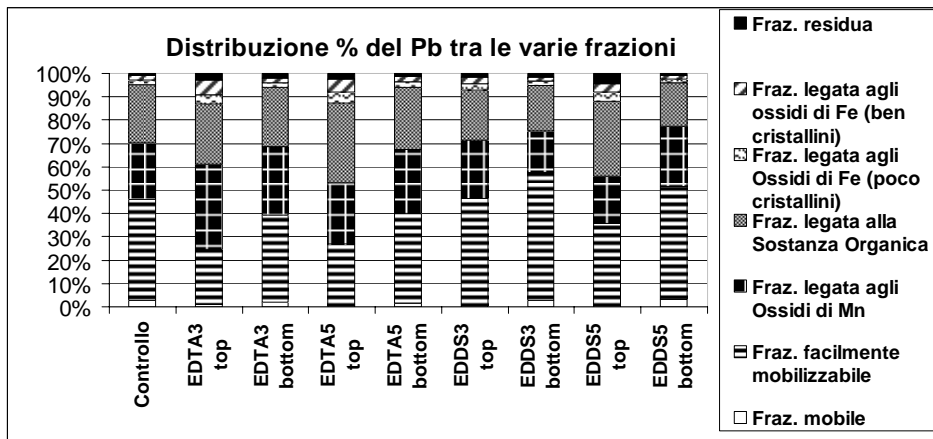


Figura 102. Distribuzione percentuale del Pb tra le varie frazioni di suolo, colonne A.

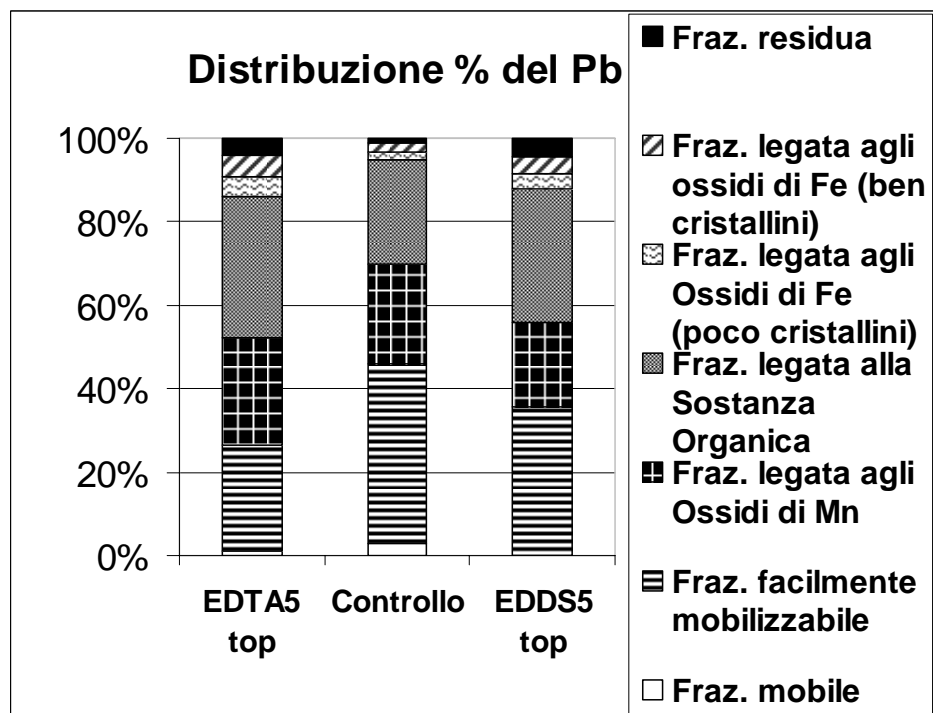


Figura 103. Particolare della variazione della distribuzione percentuale del Pb per il trattamento con la maggiore concentrazione di chelante (top del terreno trattato).

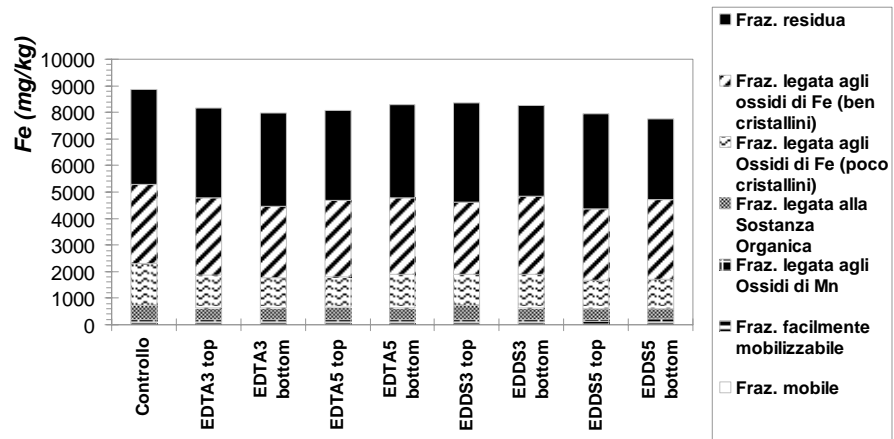


Figura 104. Risultati dell'estrazione sequenziale per il Fe, colonne A.

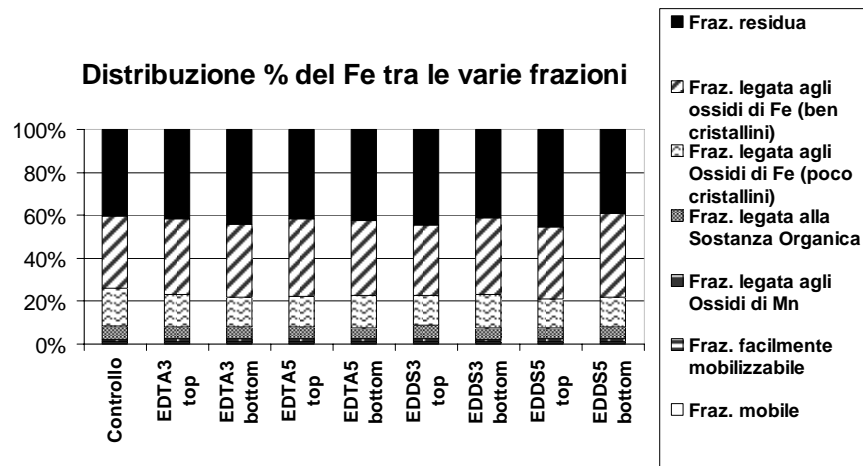


Figura 105. Distribuzione percentuale del Fe, colonne A.

### 7.1.6 Verifica della potenziale dissoluzione del suolo

L'applicazione di chelanti, in trattamenti di soil flushing, per la rimozione di metalli da suoli contaminati, comporta la dissoluzione dei minerali del suolo. La dissoluzione del suolo si compone di due step, un rapido adsorbimento del chelante libero o complessato sul suolo, seguito dal distacco del metallo dagli ossidi del suolo.

La valutazione dell'entità della dissoluzione del suolo, a seguito dell'applicazione di chelanti, è importante ai fini della comprensione della riduzione di permeabilità, che segue a tale dissoluzione, e della valutazione dell'efficienza del trattamento; i minerali dissolti, infatti, competono con i metalli target per i siti di chelazione.

Nel caso in esame, è stata valutata l'entità della dissoluzione del Ca, dell'Al, degli ossidi di Fe e degli ossidi di Mn, per effetto dell'applicazione dell'EDTA e dell'EDDS alle concentrazioni 3 e 5 mmol/kg, effettuando una misura della concentrazione di tali minerali nel suolo, prima e dopo il trattamento. Per tutti i minerali esaminati, la maggiore dissoluzione si è verificata alla concentrazione più alta di chelante.

Dalle analisi effettuate, sono state riscontrate delle percentuali di dissoluzione dell'Al piuttosto basse e praticamente analoghe da parte dei due chelanti. Infatti, le percentuali di dissoluzione del Al, da parte dei due chelanti, variano tra il 2% ed il 4.5%, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 8780 mg/kg.

La dissoluzione del Ca è risultata molto limitata alla concentrazione più bassa di chelante (al massimo 4.6%) e significativa alla concentrazione maggiore, intorno al 14% per entrambe i chelanti, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 21740 mg/kg. Una dissoluzione del Ca, paragonabile per EDTA ed EDDS allo stesso pH, è stata trovata anche da Ritschel (2003).

Molto più alte sono, invece, risultate le percentuali di dissoluzione degli ossidi di Fe e di Mn, per effetto dell'applicazione dei due chelanti ed, in particolar modo, per effetto dell'applicazione dell'EDDS.

Le percentuali più alte di dissoluzione degli ossidi di Mn, da parte dell'EDTA e dell'EDDS, sono risultate rispettivamente pari al 29% ed al 71%, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 115 mg/kg.

La dissoluzione degli ossidi di Fe poco cristallini, da parte dell'EDTA e dell'EDDS, alla concentrazione più alta, è risultata pari al 26% e al 32%, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 1580 mg/kg; mentre la dissoluzione degli ossidi di Fe ben cristallini ha raggiunto percentuali massime pari al 11% ed al 17%, rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 2980 mg/kg (Figura 106). Le percentuali di dissoluzione degli ossidi di Fe riscontrate non sono coerenti con l'estrazione complessiva del Fe, ma ciò, come già anticipato, potrebbe essere dovuto al riadsorbimento del Fe al di fuori dei punti di campionamento.

Il fatto che la dissoluzione del Ca e dell'Al sia stata paragonabile per entrambe i chelanti, mentre quella degli ossidi di Fe e di Mn è stata più pronunciata per l'EDDS, potrebbe aver contribuito alla maggiore riduzione di permeabilità riscontrata per il chelante (paragrafo 7.1.2).

Altri studi, presenti in letteratura, hanno riscontrato una significativa dissoluzione degli ossidi di Fe da parte dell'EDTA (Wasay et al., 2001; Wu et al., 2004; Tsang et al.,

2007b) e dell'EDDS (Seuntjens et al. 2004; Tandy et al., 2004; Houser et al., 2005; Koopmans et al., 2008).

Nello studio condotto da Ritschel (2003), la dissoluzione, da parte dell'EDTA e dell'EDDS a pH 7, ha riguardato in misura maggiore gli ossidi Fe, poi quelli di Mn ed, infine, il Ca. Kedziorek e Bourg (2000), in un trattamento con EDTA, hanno riscontrato una scarsa solubilizzazione del Ca a fronte di una notevole solubilizzazione del Mn, per pH 7.

Le percentuali di dissoluzione più alte riscontrate, in questo studio, per gli ossidi di Mn e di Fe, rispetto a quelle riscontrate per l'Al ed il Ca, trovano giustificazione considerando, contemporaneamente, i due fattori che giocano un ruolo cruciale nel fenomeno della dissoluzione del suolo da parte di chelanti, ossia i valori delle costanti di stabilità metallo-chelante ed i valori assunti dal pH durante il trattamento.

Le costanti di stabilità dei complessi Fe-EDDS (22) e Fe-EDTA (25.1) sono molto più alte delle costanti di stabilità dei complessi Ca-EDDS (4.58) e Ca-EDTA (10.8). Ciò rende l'estrazione degli ossidi di Fe, da parte dei due chelanti, molto più probabile rispetto a quella del Ca. Stesso discorso vale per i complessi Al-EDDS ed Al-EDTA.

La dissoluzione del Ca, oltre che essere regolata da una costante di stabilità del complesso metallo-chelante bassa, è anche sfavorita dal pH registrato in questo studio, durante il trattamento di flushing. Infatti, il pH, per tutta la durata del trattamento, si è mantenuto tra 8 ed 9 (paragrafo 7.1.1), mentre la dissoluzione del Ca, da parte dell'EDTA e dell'EDDS, è notoriamente favorita da pH acidi (Ritschel 2003; Di Palma e Mecozzi, 2007), tanto che Heil et al. (1999), per ridurre la dissoluzione del  $\text{CaCO}_3$  responsabile della diminuzione della permeabilità, in un trattamento con EDTA, hanno aggiunto, alla soluzione estraente, KOH, in modo da alzarne il pH.

Viceversa, la dissoluzione degli ossidi di Fe è anche favorita, nel caso in esame, dal pH. I chelanti sono, infatti, in grado di dissolvere gli ossidi di Fe a pH neutro o lievemente alcalino (McBride, 1994; Nowack e Sigg, 1997; Sposito, 2004; Houser et al., 2005; Tsang et al., 2009).

La dissoluzione degli ossidi Fe è stata più consistente a seguito del trattamento con EDDS, nonostante la costante di stabilità Fe-EDDS (22) sia più bassa di quella Fe-EDTA (25.1). Tale risultato può essere giustificato considerando le cinetiche di dissoluzione degli ossidi di Fe ed, ancora una volta, il pH. Come già anticipato, le cinetiche di dissoluzione degli ossidi di Fe sono piuttosto lente (Nowack et al., 1997), dunque i maggiori tempi di contatto del chelante col terreno, che si sono avuti nel caso dell'EDDS, hanno sicuramente favorito una maggiore dissoluzione degli ossidi di Fe, rispetto a quella seguita all'applicazione dell'EDTA. Anche il pH alcalino ha favorito maggiormente l'estrazione del Fe da parte dell'EDDS (Ritschel, 2003). Nello studio condotto da Tandy et al. (2004), sia l'EDTA che l'EDDS hanno estratto significativi quantitativi di Fe per bassi valori del pH, mentre, per pH maggiori od uguali a 7, l'estrazione del Fe, da parte dell'EDTA, è stata molto bassa, a differenza di quella seguita all'applicazione dell'EDDS, il quale ha ancora estratto quantitativi di Fe relativamente alti.

Le costanti di stabilità del complesso Mn-EDDS e del complesso Mn-EDTA sono più alte di quelle del complesso Ca-EDDS (4.58) e Ca-EDTA (10.8), sebbene siano più basse di quelle del Fe. Ciò spiega, assieme alle condizioni di pH, la forte dissoluzione



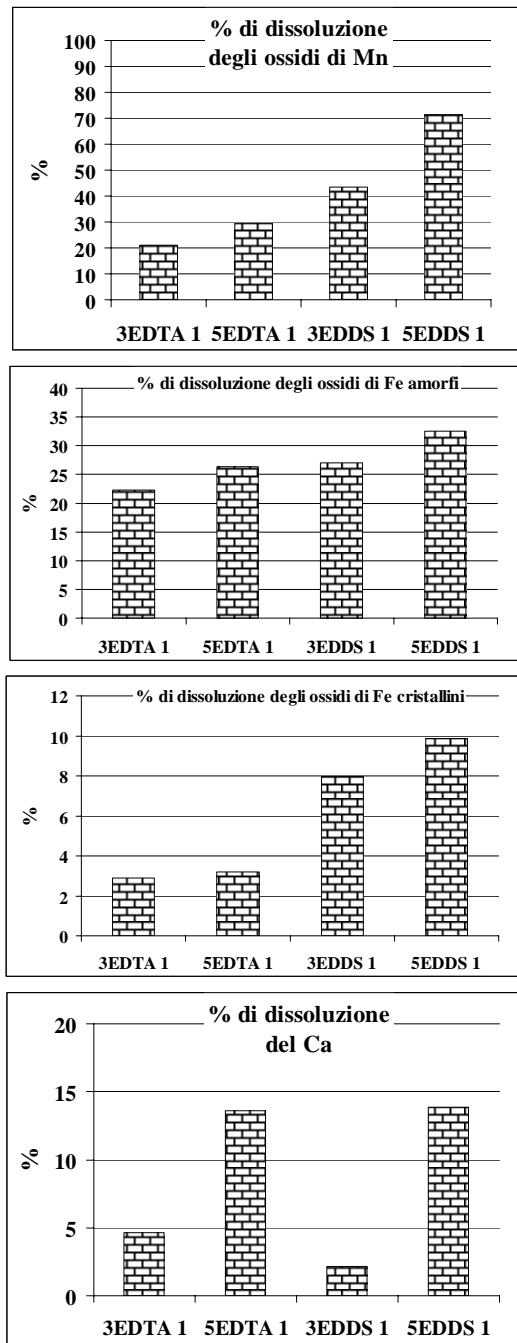
che ha riguardato gli ossidi di Mn e non gli ossidi di Ca. La dissoluzione del Mn, a seguito dell'applicazione di chelanti, può essere molto significativa come dimostrato da altri studi (Kedziorek e Bourg, 2000; Sun et al., 2001; Hauser et al., 2005). Nello studio condotto da Moutsatsou et al. (2006) la mobilitazione del Mn, per pH compresi tra 7 e 9, ed una agitazione con EDTA (0.1 M) durata 24 ore, è stata molto più alta di quella di tutti gli altri metalli, compresa quella del Fe, come nel caso in esame.

L'applicazione di agenti chelanti, in trattamenti di soil flushing, può comportare la dissoluzione della sostanza organica.

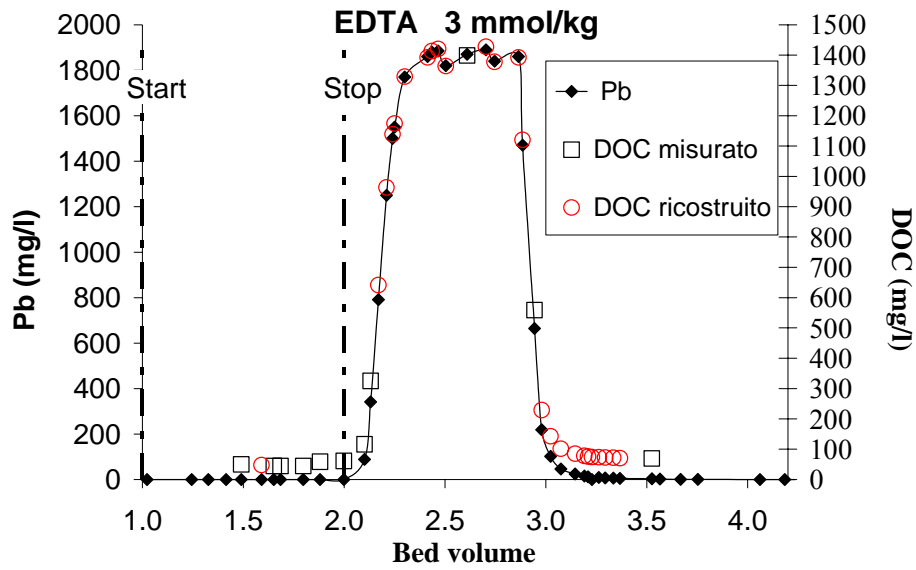
Nel caso in esame, si è verificata, oltre alla dissoluzione dei minerali del suolo, anche una modesta dissoluzione della sostanza organica, infatti, l'estrazione sequenziale ha dimostrato come si sia avuta cessione del Pb anche dalla frazione organica del suolo. La dissoluzione della sostanza organica avvenuta è confermata anche dal fatto che l'integrale in massa del DOC, eluito dalle colonne A trattate con EDTA, differisce dalla massa di DOC, corrispondente alla concentrazione dell'agente chelante applicato, di una percentuale non superiore al 9%. Una così modesta differenza percentuale tra i due valori della massa del DOC, essendosi verificato l'adsorbimento, del chelante sul suolo, di percentuali più alte (paragrafo 7.6), può essere giustificata solo dalla dissoluzione di parte della sostanza organica del suolo, che assieme al chelante, contribuisce a determinare il DOC dell'eluato del terreno trattato, sebbene in misura molto minore rispetto al chelante.

Essendo stata, precedentemente, verificata l'esistenza di una forte correlazione lineare tra DOC dell'eluato e metallo presente nell'eluato (paragrafo 7.5), il DOC cumulato in massa, per le colonne A trattate con EDTA, è stato calcolato dopo averne ricostruito i valori mancanti, tramite correlazione lineare. In Figura 107 e Figura 108, è riportato l'andamento del DOC ricostruito per le colonne A trattate con EDTA.

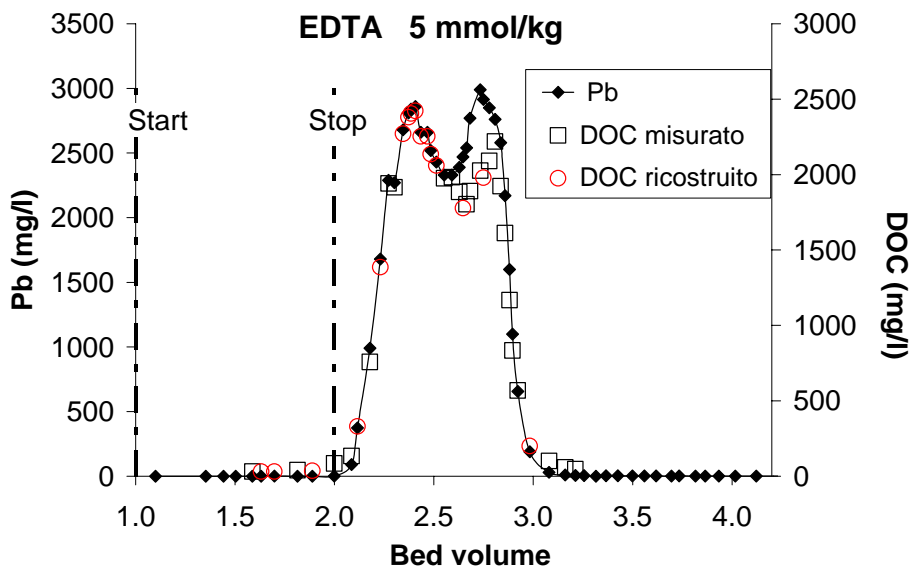
La dissoluzione del suolo, verificatasi a seguito dell'applicazione dei due chelanti, ha di certo influito sull'efficienza estrattiva dei due chelanti, in termini di competizione tra i metalli target ed i minerali del suolo per i siti di chelazione. Nel caso dell'EDDS, inoltre, la dissoluzione del suolo ha influenzato negativamente l'efficienza estrattiva, portando al clogging del terreno trattato.



**Figura 106.** Dissoluzione degli ossidi di Mn e di Fe e del Ca per effetto del trattamento di flushing, colonne A.



**Figura 107.** Andamento del DOC misurato e di quello ricostruito, in funzione del bed volume, per la colonna A trattata con 3 mmol/kg di EDTA.



**Figura 108.** Andamento del DOC misurato e di quello ricostruito, in funzione del bed volume, per la colonna A trattata con 5 mmol/kg di EDTA.

## 7.2 Colonne di tipo B

Vengono di seguito riportati i risultati della sperimentazione di soil flushing su colonna per le colonne B. Si ricorda che tale tipologia di colonne è costituita da 40 cm di terreno contaminato trattato, mediante EDTA o EDDS, e da uno strato sottostante di terreno contaminato non trattato di spessore 40 cm.

### 7.2.1 Riduzione della permeabilità

A seguito dell'applicazione dei due chelanti, è stata riscontrata, in generale, una forte riduzione della permeabilità delle colonne di terreno trattato. La riduzione della permeabilità si è rilevata più consistente alla concentrazione maggiore del chelante ed è stata molto più pronunciata, a parità di concentrazione, per il terreno trattato con EDDS (Figura 109).

Tuttavia, a differenza delle colonne A, nel caso del terreno trattato con EDDS, si è pervenuti, di fatto, all'annullamento della permeabilità ed al clogging del terreno trattato, prima ancora che il fenomeno di cessione del Pb si fosse concluso, solo alla concentrazione più alta del chelante. Il mancato clogging, per la colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDDS, potrebbe essere dovuto all'effettiva applicazione del chelante ad una concentrazione inferiore, per via di un errore nella preparazione della soluzione estraente. Infatti, la riduzione di permeabilità, che segue all'applicazione di un chelante in un trattamento di soil flushing, cresce al crescere della concentrazione del chelante, poiché l'aumento di tale concentrazione incrementa il fenomeno della dissoluzione del suolo. Il sospetto che possa essersi verificato un errore, nella preparazione della soluzione estraente, con l'applicazione di una concentrazione di chelante effettivamente inferiore a 3 mmol/kg di EDDS, è confermato dai picchi di concentrazione del Pb e del DOC nell'eluato della corrispondente colonna, che risultano molto più bassi rispetto a quelli registrati per la colonna A trattata con EDDS alla concentrazione di 3 mmol/kg.

La riduzione di permeabilità a seguito dell'applicazione dei due agenti chelanti, può essere attribuita, come per le colonne A, a due cause, la peptizzazione del suolo (Kedziorek e Bourg, 2000) e la dissoluzione dei minerali del suolo. La dissoluzione dei minerali del suolo, Ca, Al, ossidi di Fe e di Mn è stata più pronunciata nel caso dell'EDDS, soprattutto alla concentrazione più alta (paragrafo 7.2.5), il che potrebbe spiegare la maggiore riduzione della permeabilità, che ha portato, in tale caso, al clogging del terreno trattato.

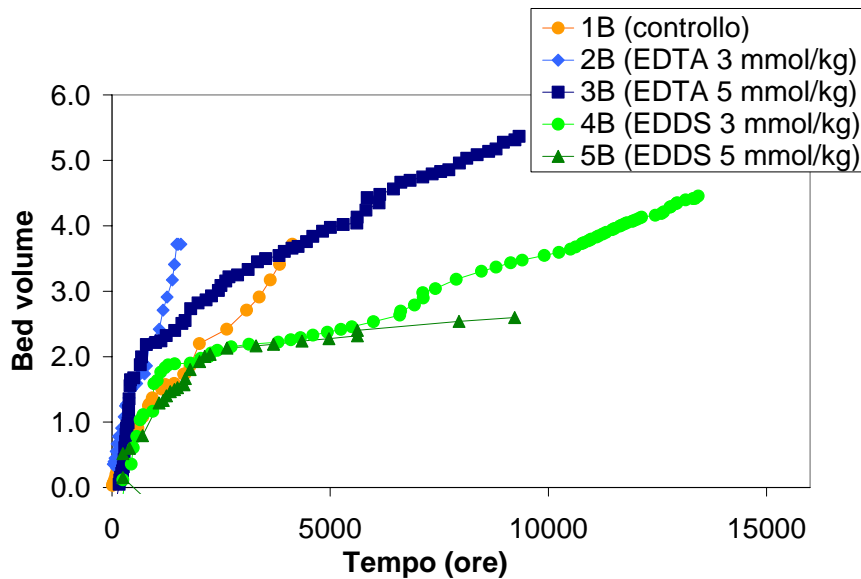


Figura 109. Andamento della conducibilità idraulica per le cinque colonne B.

## 7.2.2 Cessione del Pb

L'applicazione dei due chelanti, per il trattamento del terreno contaminato, ha prodotto il rilascio di notevoli quantitativi di Pb, specie alla concentrazione più alta, mentre non è stata registrata una significativa cessione del Pb per la colonna di controllo, trattata solamente con acqua deionizzata.

In Figura 110, Figura 111, Figura 112, Figura 113, Figura 114 è riportato, in funzione del bed volume, l'andamento della cessione del Pb, rispettivamente per la colonna di controllo, le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDTA e le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDDS. Figura 116 riporta, invece, la percentuale di Pb, rispetto al quantitativo inizialmente presente, complessivamente ceduta dal terreno, in assenza di trattamento (controllo) e durante il trattamento di flushing con EDTA o EDDS. Nelle succitate figure, lo "start" e lo "stop" individuano, rispettivamente il bed volume corrispondente all'immissione del chelante in colonna ed il bed volume corrispondente all'interruzione del flusso (che non coincide con quello dell'inizio dell'uscita del chelante dalla base della colonna).

Osservando Figura 111, Figura 112, Figura 113 e Figura 114, si evince come le curve di cessione del Pb, per le colonne B trattate con EDTA ed EDDS, non presentino un andamento simmetrico, a differenza di quello riscontrato per le colonne A. Ciò è dovuto alla presenza, al di sotto del terreno trattato, di un ulteriore strato di terreno contaminato da Pb che, sotto l'azione del flusso prodotto, è in grado di cedere ulteriori quantitativi di Pb.

Dall'analisi di Figura 112 e di Figura 114 si evince come, alla concentrazione più elevata, EDTA ed EDDS producano rilasci paragonabili del Pb, analogamente al caso delle colonne A; infatti, la concentrazione massima del Pb nell'eluato è risultata 2450 mg/l e 3140 mg/l, rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS alla concentrazione di 5 mmol/kg.

Alla concentrazione più bassa del chelante, invece, diversamente da quanto è stato registrato per le colonne A, la cessione del Pb è risultata molto più consistente per il trattamento con EDTA (Figura 111 e Figura 113). La concentrazione massima del Pb nell'eluato è risultata, infatti, 1470 mg/l e 450 mg/l, rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS alla concentrazione di 3 mmol/kg. La concentrazione di picco del Pb molto più bassa, registrata per la colonna B trattata con la minore concentrazione di EDDS rispetto a quella della colonna B trattata con la stessa concentrazione di EDTA, suggerisce la possibilità che sia stato commesso un errore nella preparazione della soluzione estraente dell'EDDS a 3 mmol/kg, con la conseguente applicazione, nel trattamento di flushing, di una soluzione a concentrazione effettivamente più bassa.

La cessione percentuale cumulata del Pb è risultata, come nel caso delle colonne A, notevolmente più alta nel caso del trattamento con EDTA, rispetto al caso del trattamento con EDDS alla stessa concentrazione (Figura 116). La percentuale di rimozione del Pb è, infatti, risultata rispettivamente pari al 10% ed al 16% per il trattamento con EDTA, alla concentrazione di 3 e 5 mmol/kg, mentre è risultata rispettivamente pari al 2.6% ed al 5.5%, per il trattamento con EDDS alla concentrazione di 3 e 5 mmol/kg. I quantitativi cumulati di Pb rimosso, corrispondenti alle suddette percentuali di estrazione, sono i seguenti: 1616 mg e 2652 mg, rispettivamente per la concentrazione di 3 e 5 mmol/kg di EDTA; 442 mg e 907 mg, rispettivamente per la concentrazione di 3 e 5 mmol/kg di EDDS.

La causa della maggiore efficienza estrattiva del Pb, ottenuta con l'applicazione dell'EDTA rispetto all'EDDS, alla concentrazione più alta, è rappresentata, analogamente al caso delle colonne A, dall'eccessiva riduzione di permeabilità, seguita all'applicazione dell'EDDS, che ha condotto al clogging del terreno trattato, prima ancora che tutto il chelante fosse uscito dalla base della colonna e, dunque, prima ancora che il fenomeno di cessione del Pb si fosse concluso.

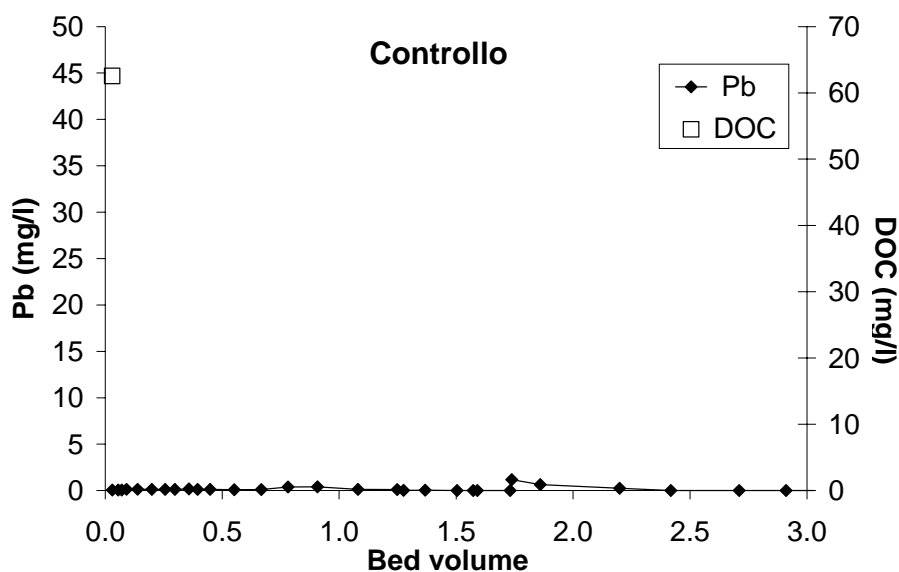
La ragione dell'efficienza estrattiva nettamente inferiore dell'EDDS, rispetto all'EDTA, alla concentrazione più bassa, potrebbe essere, invece, rappresentata dalla minore concentrazione del chelante effettivamente applicata, non essendosi verificato in questo caso, nel trattamento con EDDS, il clogging. Infatti, si può notare come i quantitativi di Pb estratto, da parte dell'EDTA e dell'EDDS per le colonne A, siano molto simili a quelli delle rispettive colonne B, eccetto che per il caso dell'applicazione dell'EDDS a 3 mmol/kg, per il quale è stato registrato un quantitativo di Pb estratto, dalla colonna B, pari a circa la metà rispetto a quello estratto dalla colonna A.

In Figura 110, Figura 111, Figura 112, Figura 113 e Figura 114, assieme alle curve di cessione del Pb, sono riportati, sempre in funzione del bed volume, anche i valori della concentrazione del DOC (Dissolved Organic Carbon) nell'eluato. Negli eluati della colonna di controllo ed in quelli di tutte le altre colonne, prima dell'applicazione del chelante, la concentrazione del DOC non supera i 60 mg/l. A seguito dell'applicazione dei chelanti, il DOC degli eluati aumenta sino a raggiungere un valore

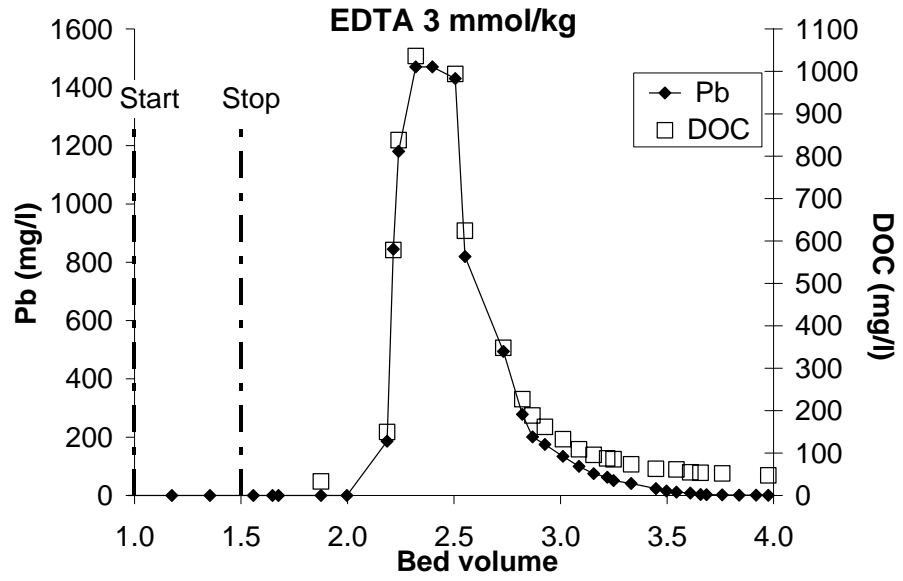
di picco. I valori massimi raggiunti dalla concentrazione di DOC, per le varie colonne, sono i seguenti: 1036 e 2061 mg/l, rispettivamente per le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDTA; 560 mg/l per la colonna trattata con 3 mmol/kg di EDDS. Non è stato possibile effettuare la misura del DOC massimo per la colonna trattata con 5 mmol/kg di EDDS, ad ogni modo il valore più alto misurato è 1570 mg/l.

Il valore massimo assunto dal DOC, per la colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDDS, è molto più basso rispetto a quello registrato per la colonna A, trattata con EDDS alla stessa concentrazione, analogamente a quanto riscontrato per il valore di picco della concentrazione di Pb.

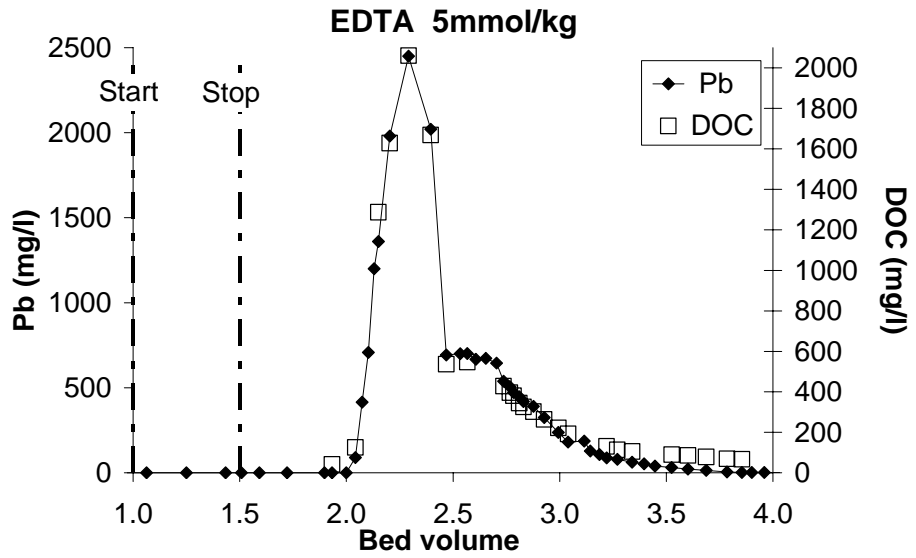
Per le colonne in cui non si è arrestato il flusso, il DOC, raggiunto il valore massimo, torna a diminuire, raggiungendo nuovamente valori intorno ai 50-80 mg/l, dopo approssimativamente 2 bed volumes dall'applicazione del chelante. Dunque, anche i risultati ottenuti per le colonne B, confermano come l'andamento del DOC, nell'eluato delle colonne di terreno trattato, segua quello dei metalli e sia, quindi, rappresentativo del chelante.



**Figura 110.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna B di controllo.

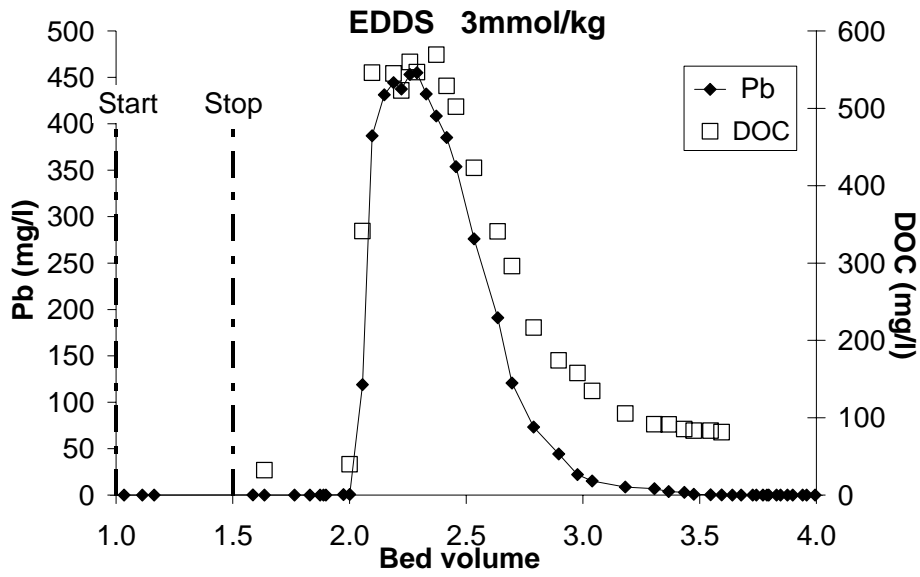


**Figura 111.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDTA.

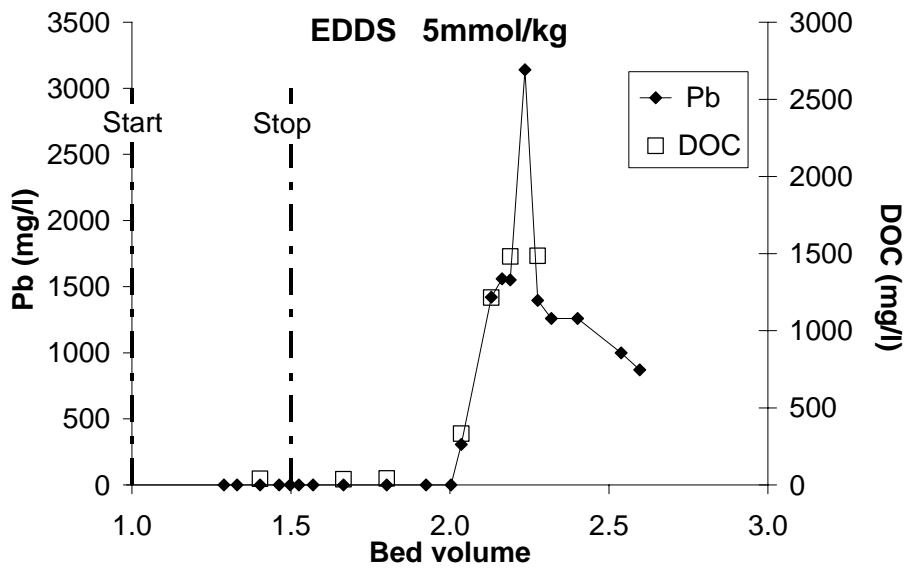


**Figura 112.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna B trattata con 5 mmol/kg di EDTA.

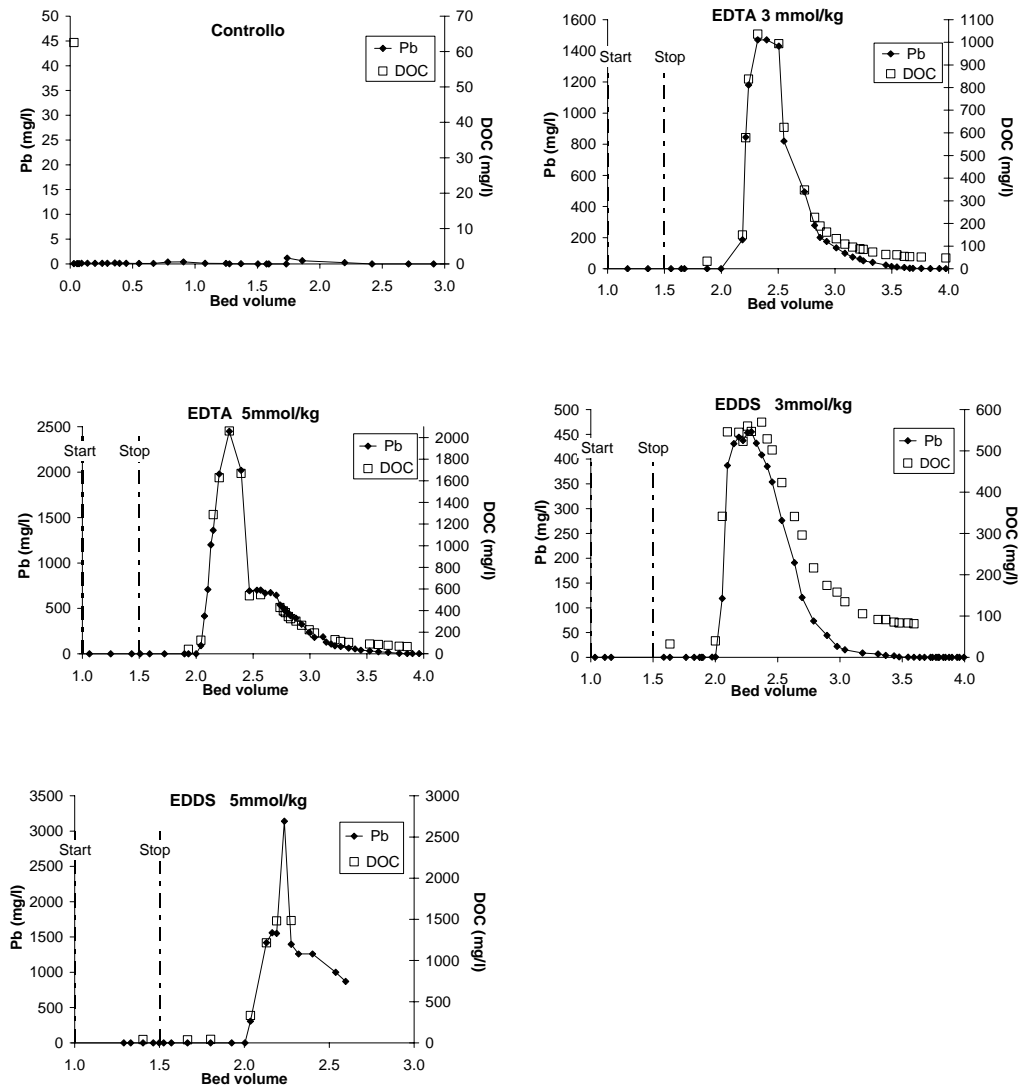




**Figura 113.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDDS.



**Figura 114.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna B trattata con 5 mmol/kg di EDDS.



**Figura 115.** Cessione del Pb ed andamento del DOC, in funzione del bed volume, per le colonne B.

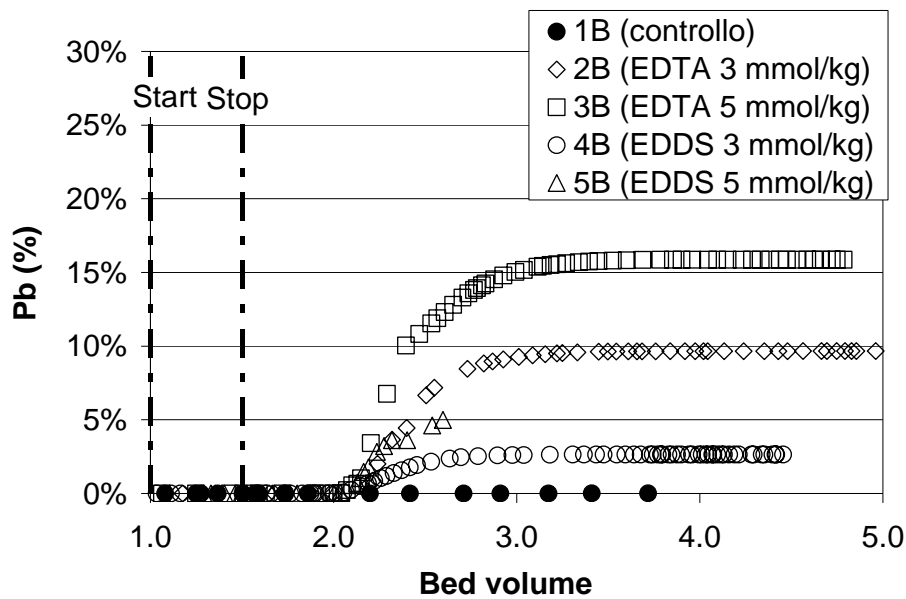


Figura 116. Cessione cumulata percentuale del Pb per tutte le colonne B.

### 7.2.3 Cessione degli altri metalli

Figura 122 riporta la cessione di Fe, Cd, Cu, Ni e Zn, in funzione del bed volume, a seguito dell'applicazione dei due chelanti, EDTA ed EDDS, alle concentrazioni di 3 e 5 mmol/kg. Figura 123 riporta, invece, la percentuale dei vari metalli, rispetto al quantitativo inizialmente presente, complessivamente ceduta dal terreno durante il trattamento di flushing.

Dall'analisi delle suddette figure, si evince come la cessione di tutti i metalli, sia stata poco significativa rispetto a quella del Pb. I picchi di concentrazione dei metalli nell'eluato, per le colonne trattate con EDTA, sono paragonabili a quelli della colonna di controllo (al massimo 0.5 mg/l per la colonna di controllo ed al massimo 2.5 mg/l nel caso di trattamento con EDTA); nel caso delle colonne trattate con EDDS, sono stati registrati picchi della concentrazione dei metalli nell'eluato più alti (160 e 250 mg/l per il Fe, rispettivamente per la concentrazione più bassa e più alta di EDDS), ma comunque notevolmente più bassi rispetto a quelli registrati per il Pb.

Le percentuali più alte ottenute, di estrazione dei vari metalli, sono le seguenti:

- 70% per il Cd, nel caso del trattamento con EDTA, a fronte del 10% ottenuto con l'applicazione dell'EDDS (corrispondenti rispettivamente 2 a mg e a 0.3 mg di Cd rimosso);

- 22% per il Cu, nel caso del trattamento con EDDS, a fronte dell'1% ottenuto con l'applicazione dell'EDTA (corrispondenti rispettivamente a 13 mg e a 0.6 mg di Cu rimosso);
- 34% per il Ni nel caso del trattamento con EDDS, a fronte del 10% ottenuto con l'applicazione dell'EDTA (corrispondenti rispettivamente a 9 mg e a 2.6 mg di Ni rimosso);
- 13.5% per lo Zn, nel caso del trattamento con EDDS, a fronte del 2% ottenuto con l'applicazione dell'EDTA (corrispondenti rispettivamente a 11 mg e a 1.6 mg di Zn rimosso).

Dall'analisi di tali percentuali, è possibile affermare, come nel caso delle colonne A, che l'uso dell'EDTA ha consentito di ottenere maggiori efficienze di estrazione del Cd, mentre l'uso dell'EDDS ha consentito di ottenere maggiori efficienze di estrazione, rispetto all'EDTA, del Cu, del Ni e dello Zn.

Si è già detto come i risultati ottenuti siano confermati anche da altri studi di letteratura. Inoltre, i risultati della cessione di Cd, Cu, Ni e Zn, ottenuti per le colonne B, sono pienamente in accordo con quelli ottenuti per le colonne A. Infatti, dall'analisi delle percentuali massime di estrazione, si evince che, per entrambe le tipologie di colonne: l'EDTA ha estratto quantitativi di Cd circa 7-8 volte superiori a quelli estratti dall'EDDS; l'EDDS ha estratto quantitativi di Cu circa 10-20 volte superiori a quelli estratti dall'EDTA; l'EDDS ha estratto quantitativi di Ni circa 3 volte superiori a quelli estratti dall'EDTA; l'EDDS ha estratto quantitativi di Zn circa 4-7 volte superiori a quelli estratti dall'EDTA.

In quanto al Fe, la sua percentuale di estrazione, come nel caso delle colonne A, è risultata praticamente trascurabile, per entrambe i chelanti. Ad ogni modo, osservando Figura 122, è possibile notare come il quantitativo di Fe estratto sia stato maggiore per l'EDDS rispetto all'EDTA, infatti il picco della concentrazione del metallo, nell'eluato delle colonne di terreno trattato con EDTA, è risultato pari a 2 mg/l, ossia due ordini di grandezza inferiore a quello registrato per l'eluato delle colonne di terreno trattato con EDDS (250 mg/l). La maggiore efficienza estrattiva del Fe da parte dell'EDDS rispetto all'EDTA è stata attribuita alle lente cinetiche di estrazione del metallo.

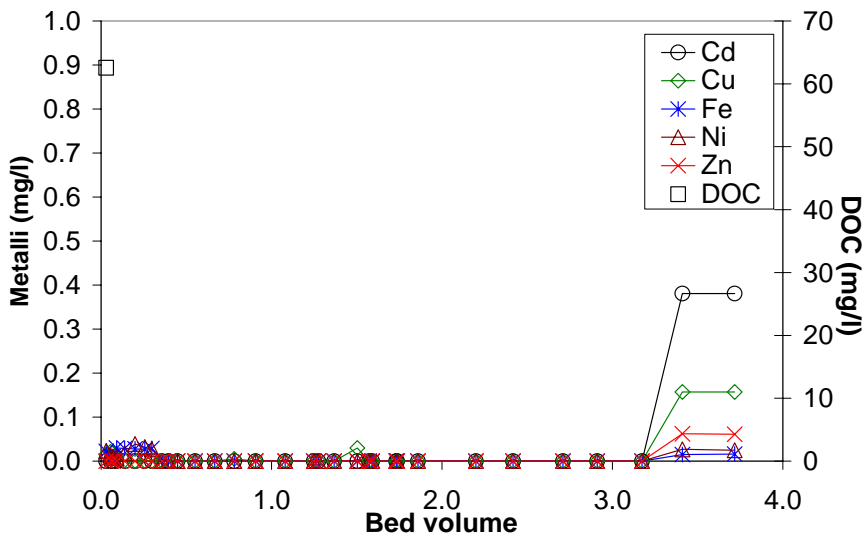


Figura 117. Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna B di controllo.

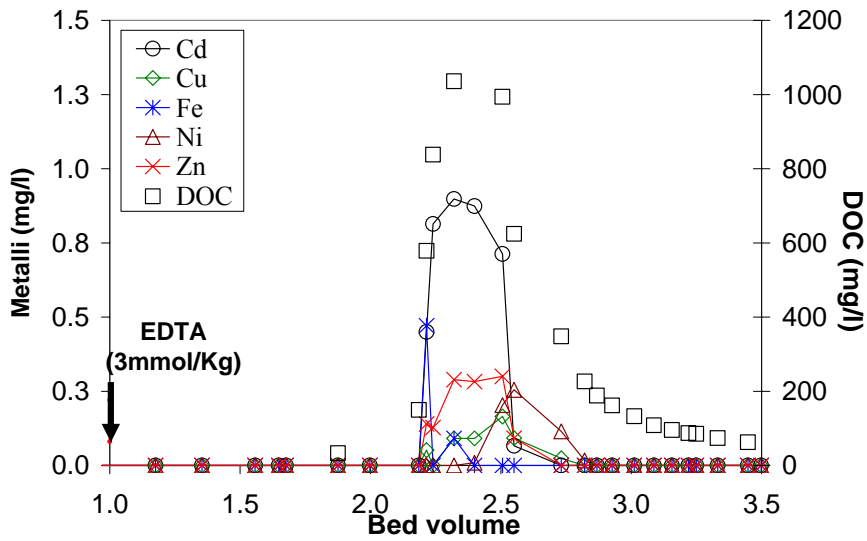
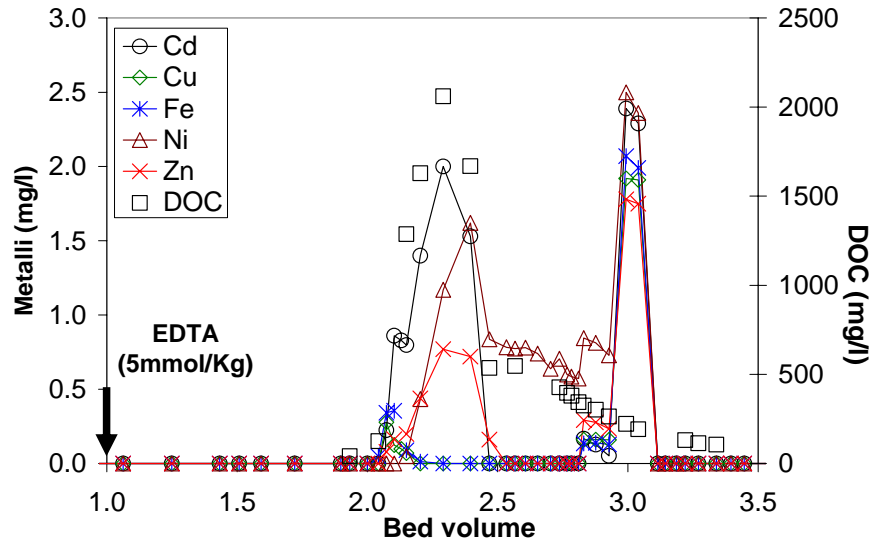
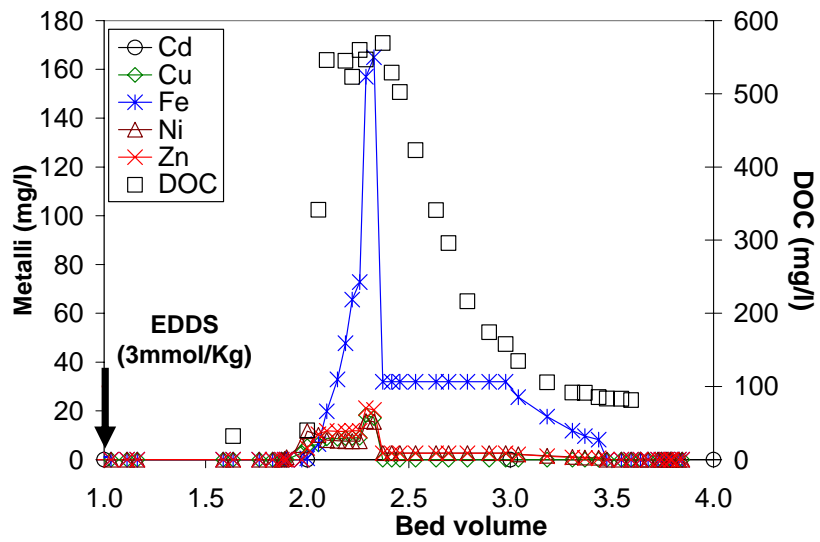


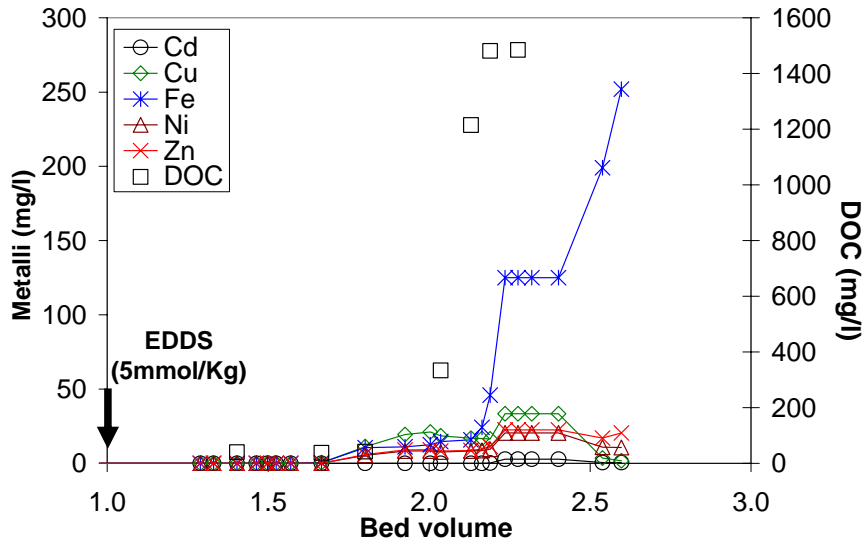
Figura 118. Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDTA.



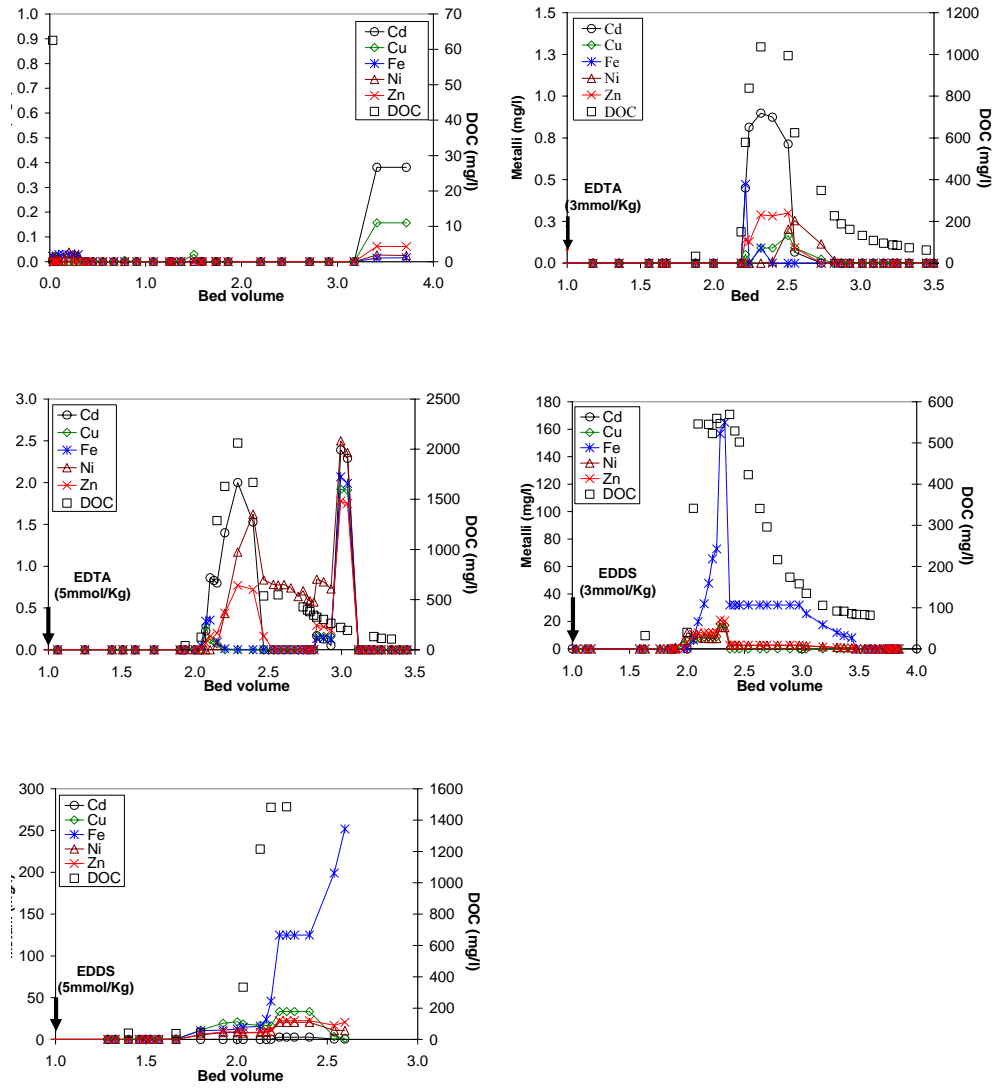
**Figura 119.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna B trattata con 5 mmol/kg di EDTA.



**Figura 120.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDDS.

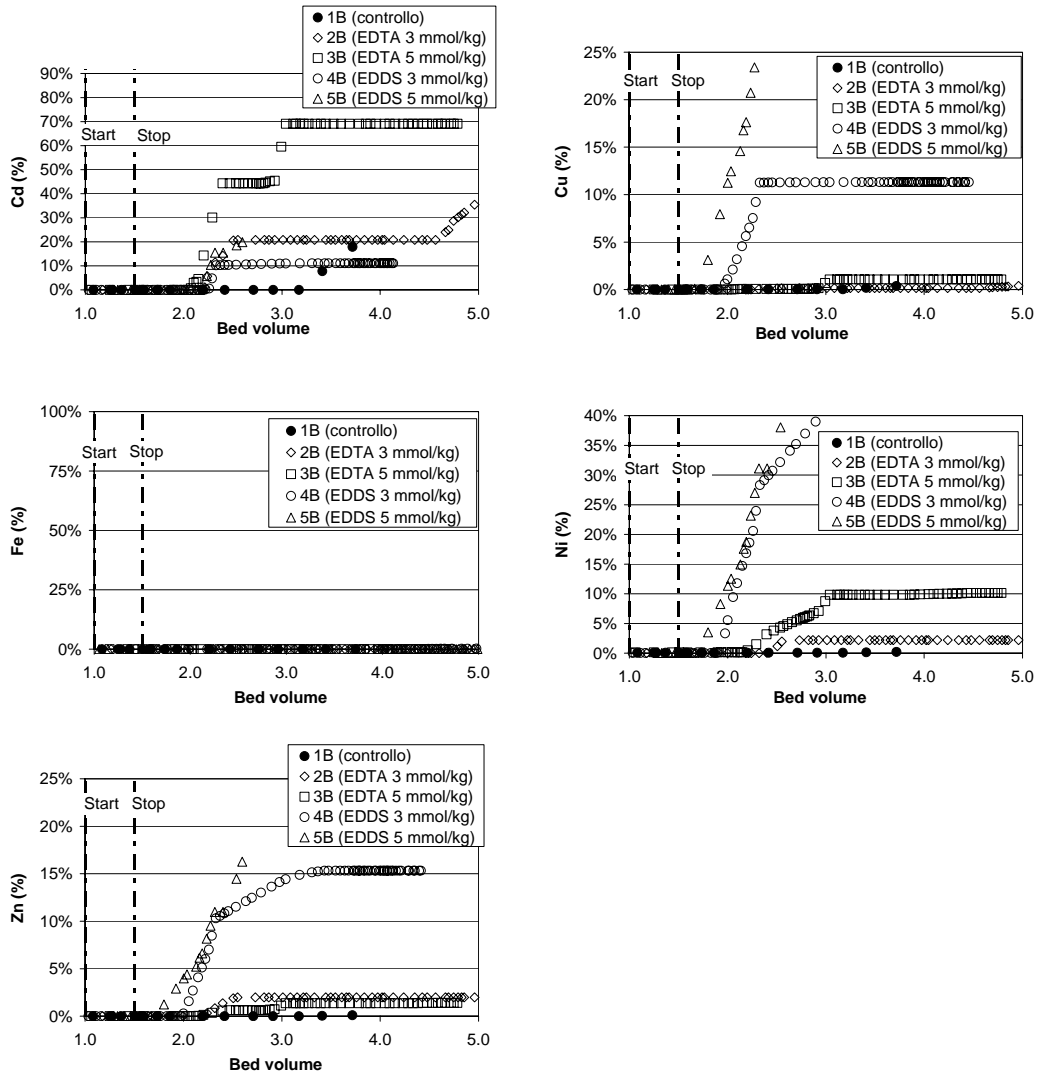


**Figura 121.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per la colonna B trattata con 5 mmol/kg di EDDS.



**Figura 122.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn, ed andamento del DOC, in funzione del bed volume, per le colonne B.





**Figura 123.** Percentuali di rimozione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per le colonne B.

## 7.2.4 Risultati dell'estrazione sequenziale

In Figura 124, Figura 125, Figura 126, Figura 127 e Figura 128 sono riportati i risultati dell'estrazione sequenziale del Pb per le colonne B.

Da Figura 124, osservando il quantitativo totale di Pb, si evince come, analogamente al caso delle colonne A, l'efficienza estrattiva del chelante sia stata più alta in corrispondenza del top del terreno trattato (campione 1), per entrambe i chelanti ad entrambe le concentrazioni (3 e 5 mmol/kg). La riduzione dell'efficienza estrattiva del chelante, con la profondità del terreno trattato, è stata attribuita alla maggior quantità di chelante libero disponibile in testa alla colonna di terreno trattato.

Osservando la Figura 124, si evince, inoltre, come, analogamente al caso delle colonne A, la differenza nell'efficienza estrattiva del chelante, tra top (campione 1) e bottom del terreno trattato (campione 2), sia, per lo stesso chelante, più pronunciata alla concentrazione più alta.

E' possibile, inoltre, osservare come la rimozione del Pb, sia stata paragonabile nel top del terreno trattato (campione 1), per entrambe i chelanti, alla maggiore concentrazione, come è stato riscontrato anche per le colonne A. Nel caso, invece, della concentrazione più bassa di chelante, l'efficienza estrattiva dell'EDTA, nel top del terreno trattato, è stata molto superiore a quella dell'EDDS, a differenza di quanto riscontrato per le colonne A. Ciò conferma, ancora una volta, la possibilità di avere applicato alla colonna B, trattata con EDDS alla concentrazione più bassa, una concentrazione inferiore a 3 mmol/kg.

Come per le colonne A, in corrispondenza del bottom delle colonne di terreno trattato (campione 2), l'efficienza estrattiva dell'EDDS è stata molto più bassa di quella dell'EDTA, ad entrambe le concentrazioni. Nel caso del terreno trattato con EDDS alla concentrazione di 5 mmol/kg, ciò è dovuto al clogging che si è verificato e che ha arrestato la cessione del Pb.

In quanto all'estrazione del Pb dal terreno sottostante contaminato, ma non trattato (campioni 3 e 4), nel caso dell'EDDS, essa è stata piuttosto limitata ad entrambe le concentrazioni del chelante. Nel caso dell'EDTA, l'estrazione del Pb, dal terreno sottostante contaminato, è stata piuttosto limitata alla concentrazione più bassa del chelante, mentre è stata più consistente per la concentrazione più alta.

Dall'analisi della distribuzione del Pb nella colonna di controllo, si evince come la maggior parte del metallo, presente nel terreno, sia legata alla frazione facilmente mobilizzabile (34%, corrispondente a 1040 mg/kg), agli ossidi di Mn (23%, corrispondente a 700 mg/kg) ed alla sostanza organica (36%, corrispondente a 1092 mg/kg). Alle rimanenti quattro frazioni di suolo considerate è legato il restante 7% del Pb: circa 1% alla frazione mobile, circa 2% agli ossidi di Fe poco cristallini, circa 2% agli ossidi di Fe ben cristallini, 2% alla frazione residua.

Analizzando Figura 124, si evince come, nel terreno trattato, la maggior parte della rimozione del Pb, per entrambe i chelanti alle due concentrazioni applicate, sia avvenuta dalla frazione facilmente mobilizzabile, dalla frazione legata agli ossidi di Mn e dalla sostanza organica. Le rimanenti frazioni di suolo hanno ceduto piccoli quantitativi di Pb.

Per l'EDTA e l'EDDS alla maggiore concentrazione, le percentuali di estrazione del Pb, nel top della colonna, sono risultate rispettivamente pari: al 79% ed all'80% (corrispondenti a circa 820 mg/kg) per la frazione facilmente mobilizzabile; al 72% ed al 82% per la frazione legata agli ossidi di Mn (corrispondenti a 500 mg/kg e a 570 mg/kg); al 72% ed al 69% (corrispondenti a circa 500 mg/kg) per la frazione legata alla sostanza organica. Inoltre, sia per l'EDDS che per l'EDTA alla maggiore concentrazione, nel top della colonna, la rimozione del Pb dalla frazione mobile è stata totale, mentre la rimozione del Pb dalla frazione residua è stata trascurabile.

Le percentuali di estrazione del Pb legato agli ossidi di Fe, nel top della colonna, sono risultate significative; esse sono risultate, rispettivamente per la concentrazione più alta di EDTA e di EDDS: 27% e 46% (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 50 mg/kg), per il Pb legato agli ossidi di Fe amorfi, e 10% e 37% (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 52 mg/kg), per il Pb legato agli ossidi di Fe ben cristallini (Figura 125 e Figura 126).

Volendo fare un confronto dei risultati ottenuti per i due differenti chelanti utilizzati, è possibile affermare, che la rimozione del Pb dalla frazione mobile, facilmente mobilizzabile, dalla sostanza organica e dalla frazione residua è risultata analoga per entrambe i chelanti, mentre la rimozione del Pb dagli ossidi di Fe amorfi e dagli ossidi di Mn è stata più consistente per l'EDDS (il 20% ed il 10% in più, rispettivamente per gli ossidi di Fe e gli ossidi di Mn). Tale risultato è in accordo con i risultati della dissoluzione degli ossidi di Fe e di Mn, da parte dei due chelanti, per le colonne B (paragrafo 7.2.5). Tali risultati, infatti, mostrano come la dissoluzione degli ossidi di Fe e degli ossidi di Mn sia stata più pronunciata per il trattamento del terreno con EDDS.

I risultati, ottenuti dall'applicazione dell'estrazione sequenziale per le colonne B, sono analoghi a quelli ottenuti per le colonne A.

Poiché che l'estrazione del Pb, da parte dei due chelanti, è avvenuta in misura maggiore dalle frazioni più mobili ed in misura più contenuta dalle altre (Figura 125), a seguito del trattamento si è verificata, come per le colonne A, una considerevole variazione della distribuzione percentuale del Pb nel suolo, con un incremento della percentuale di Pb legato alle frazioni residue ed una riduzione della percentuale di Pb legato alle frazioni più mobili (Figura 127, Figura 128). Tale variazione si è verificata, in misura maggiore, alla concentrazione più elevata di chelante ed in testa alle colonne di terreno trattato. Alla base del terreno trattato (campione 2) e nel terreno sottostante contaminato non trattato (campioni 3 e 4), è stato registrato, in ogni caso, un incremento della frazione facilmente mobilizzabile a seguito del trattamento; ciò è dovuto alla presenza nel suolo di metallo chelato residuo, che viene rimosso nei primi step della procedura di estrazione (Poletti et al., 2007).

Anche per le colonne B, come per le colonne A, è stata determinata la distribuzione percentuale del Fe tra le varie frazioni di suolo, prima e dopo il trattamento, mediante l'applicazione della procedura di Zeien e Brummer (1989), per gli stessi campioni per cui era stata valutata quella del Pb. Dall'analisi di Figura 129 e di Figura 130, si evince come il Fe, nel terreno prima del trattamento, sia distribuito tra le frazioni meno mobili: la frazione residua (35%, corrispondente a 3190 mg/kg); frazione legata agli ossidi di Fe ben cristallini (40%, corrispondente a 3640 mg/kg); frazione legata agli ossidi di Fe

amorfì (15%, corrispondente a 1340 mg/kg); frazione legata alla sostanza organica (9%, corrispondente a 860 mg/kg). Inoltre, a seguito del trattamento, in ogni caso, non si è avuta una consistente variazione della distribuzione del Fe tra le varie frazioni di suolo, se non per la riduzione, in generale, della frazione legata alla sostanza organica ed un incremento della frazione residua. Dall'analisi di Figura 129, si evince come il quantitativo più alto di Fe complessivamente rimosso si sia avuto nel top della colonna trattata con 5 mmol/kg di EDDS. La rimozione del Fe, registrata tramite l'applicazione della procedura di estrazione sequenziale, non è tuttavia in accordo con la cessione cumulata percentuale del Fe, ottenuta durante il flushing delle colonne di terreno. Quest'ultima, infatti, è risultata trascurabile in ogni caso. Tale incongruenza potrebbe essere spiegata mediante il riadsorbimento, del Fe estratto al di fuori dei punti di campionamento, per via dell'instabilità del complesso Fe-EDTA e Fe-EDDS in condizioni di pH alcalino.

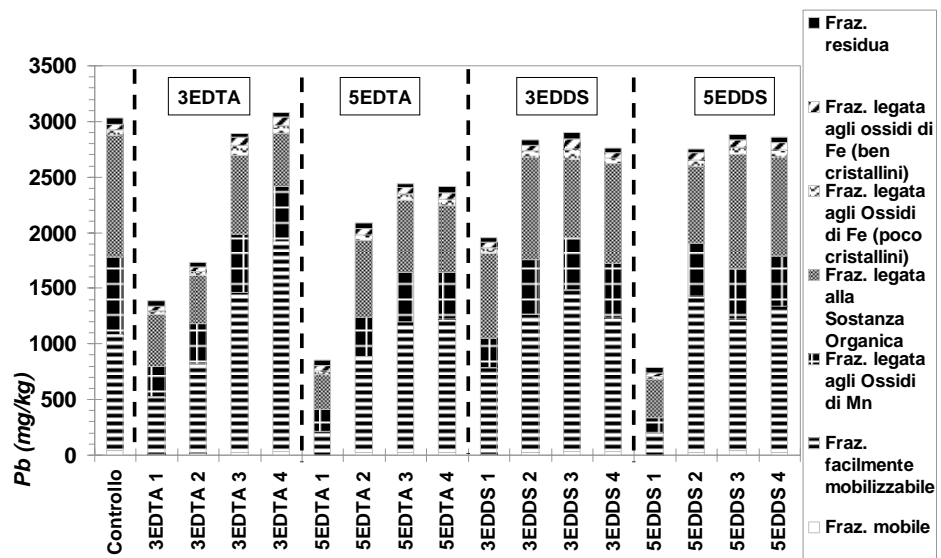
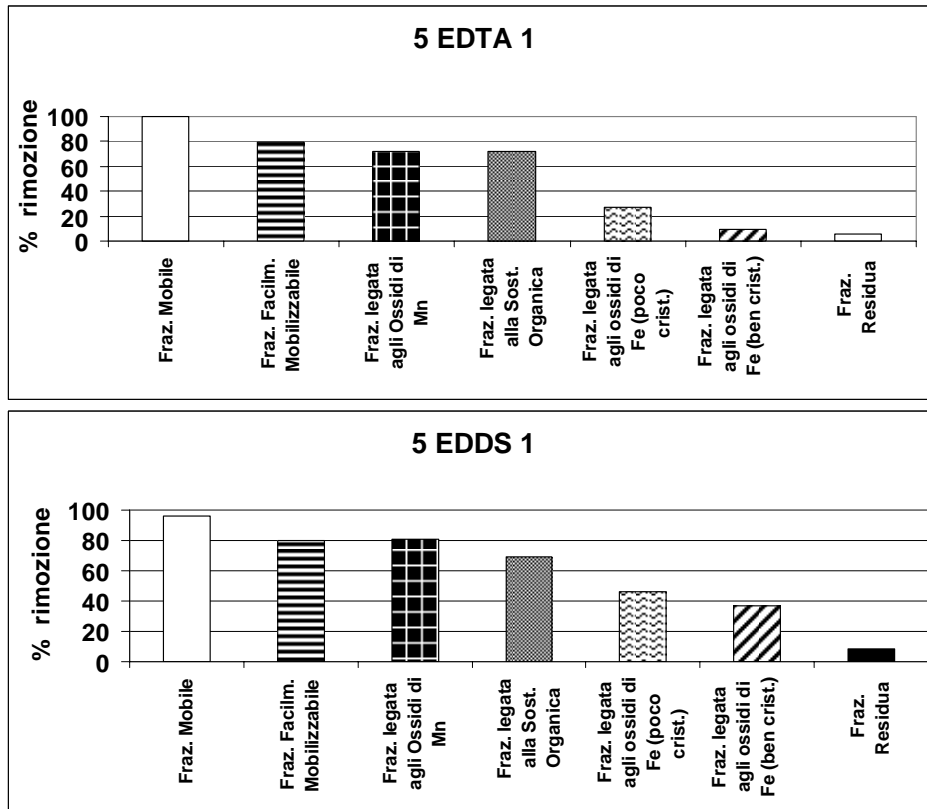
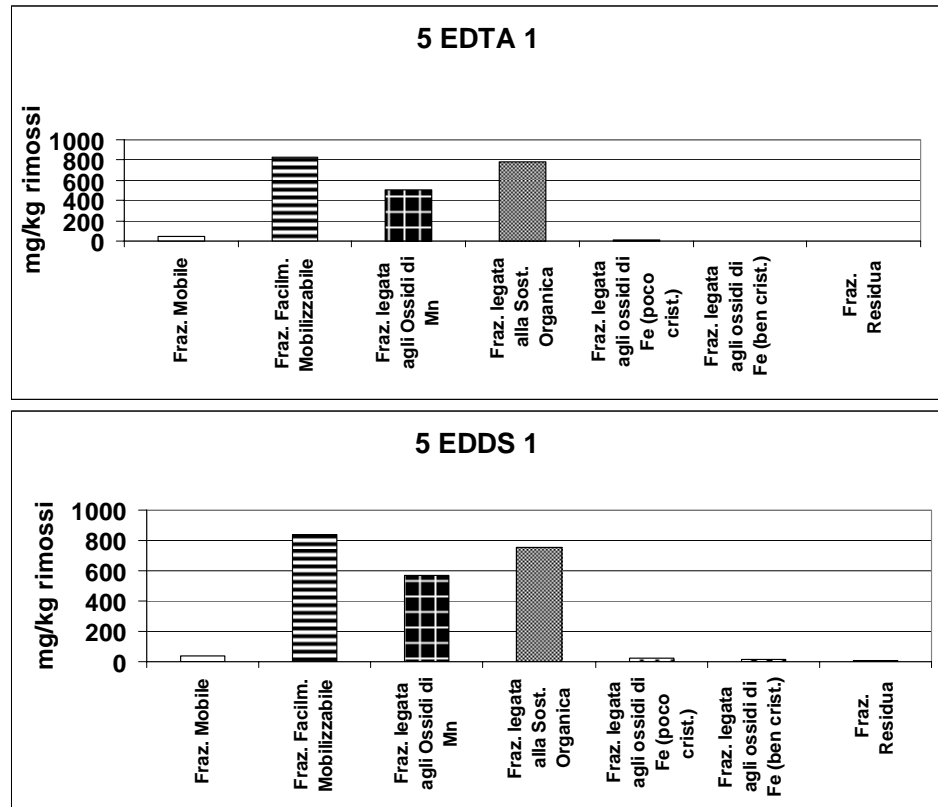


Figura 124. Risultati dell'estrazione sequenziale per le colonne B.



**Figura 125.** Rimozione percentuale del Pb dalle varie frazioni di suolo, per le colonne B trattate con 5 mmol/kg di EDTA e di EDDS.



**Figura 126.** Quantitativi di Pb rimosso, dalle varie frazioni di suolo, per le colonne B trattate con 5 mmol/kg di EDTA e di EDDS.

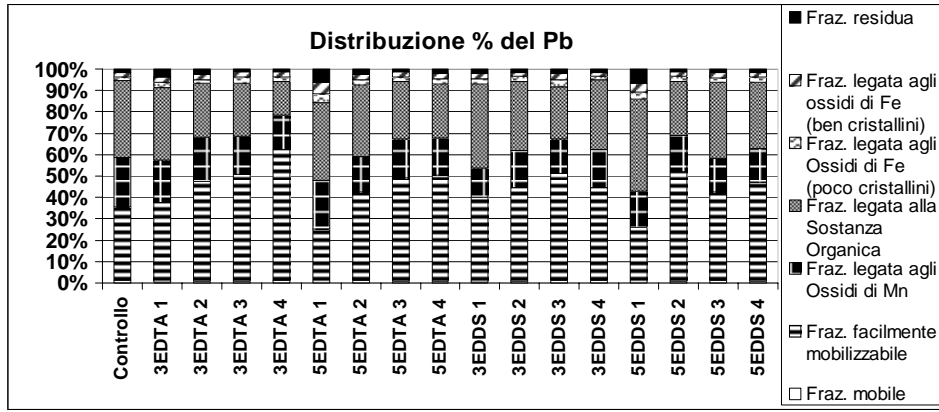


Figura 127. Variazione della distribuzione percentuale del Pb, colonne B.

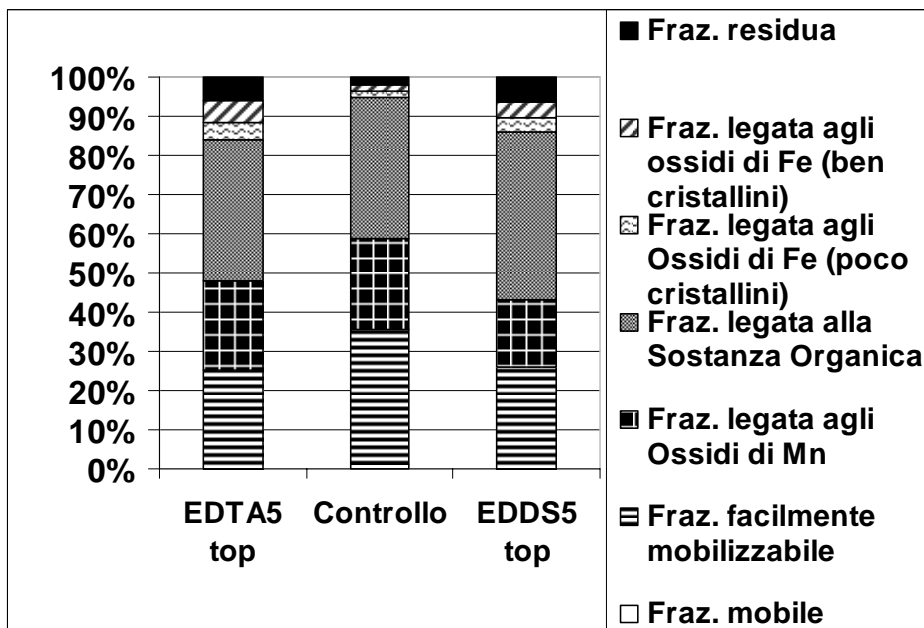


Figura 128. Particolare della distribuzione percentuale del Pb per il top del terreno trattato con 5 mmol/kg di chelante.

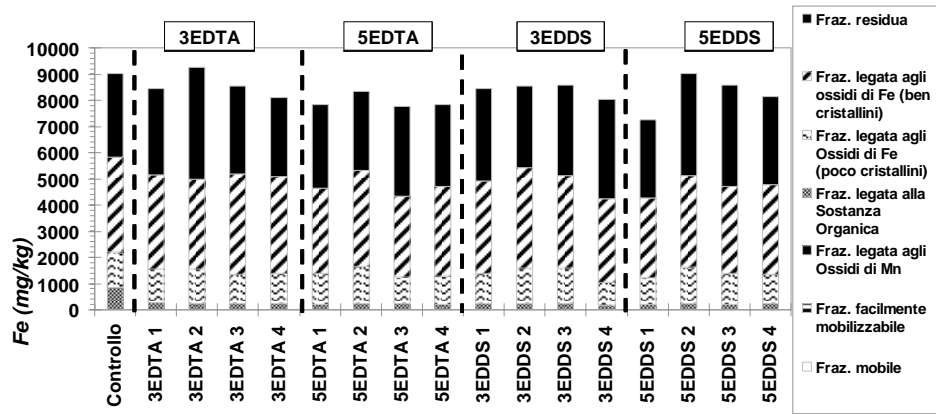


Figura 129. Risultati dell'estrazione sequenziale per il Fe, colonne B.

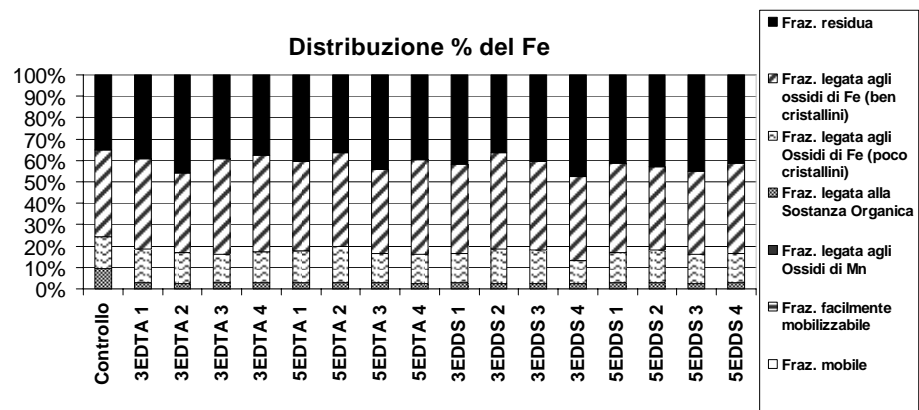


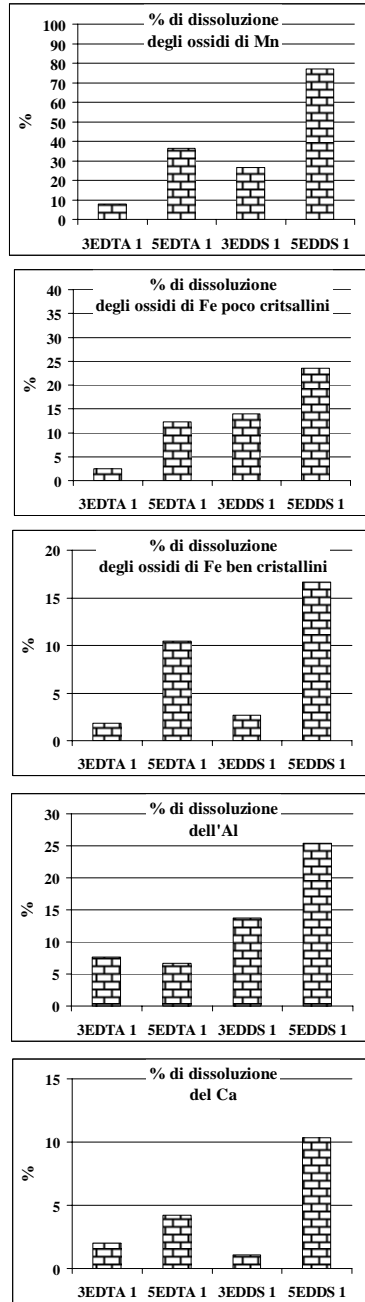
Figura 130. Distribuzione percentuale del Fe, colonne B.



## 7.2.5 Verifica della potenziale dissoluzione del suolo

Parimenti al caso delle colonne A, anche per le colonne B è stata valutata l'entità della dissoluzione del Ca, dell'Al, degli ossidi di Fe e degli ossidi di Mn, per effetto dell'applicazione dell'EDTA e dell'EDDS alle concentrazioni 3 e 5 mmol/kg, effettuando una misura della concentrazione di tali minerali nel suolo, prima e dopo il trattamento. Per tutti i minerali esaminati, la maggiore dissoluzione si è verificata alla concentrazione più alta di chelante. Dalle analisi effettuate, sono state riscontrate delle percentuali di dissoluzione dell'Al, del Ca e degli ossidi di Mn e degli ossidi di Fe più alte per l'EDDS, specie alla concentrazione maggiore del chelante, il che potrebbe aver contribuito alla maggiore riduzione di permeabilità riscontrata in questo caso (paragrafo 7.2.1). Le percentuali di dissoluzione del Al, da parte dell'EDTA, sono risultate pari a circa il 7% (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 9340 mg/kg) per entrambe le concentrazioni del chelante, mentre nel caso dell'EDDS, alla maggiore concentrazione, è stata riscontrata una percentuale di dissoluzione dell'Al pari al 25%. La percentuale più alta di dissoluzione del Ca, da parte dell'EDTA, è risultata pari al 4%, mentre, nel caso dell'EDDS, essa è risultata pari al 10% (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 17700 mg/kg). Molto alte sono risultate le percentuali di dissoluzione degli ossidi di Fe e di Mn, per effetto dell'applicazione dei due chelanti ed, in particolar modo, per effetto dell'applicazione dell'EDDS alla maggiore concentrazione. Le percentuali più alte di dissoluzione degli ossidi di Mn, da parte dell'EDTA e dell'EDDS, sono risultate, rispettivamente, pari al 36% ed al 77% (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 104 mg/kg). La dissoluzione degli ossidi di Fe poco cristallini, da parte dell'EDTA e dell'EDDS, alla concentrazione più alta, è risultata pari al 12% e al 23% (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 1340 mg/kg); mentre la dissoluzione degli ossidi di Fe ben cristallini ha raggiunto percentuali massime pari al 10% ed al 16% (rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 3640 mg/kg), rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS (Figura 131).

La dissoluzione del suolo, verificatasi a seguito dell'applicazione dei due chelanti, ha di certo influito sull'efficienza estrattiva dei due chelanti, in termini di competizione tra i metalli target ed i minerali del suolo per i siti di chelazione. Nel caso dell'EDDS, inoltre, la dissoluzione del suolo ha influenzato negativamente l'efficienza estrattiva, portando al clogging del terreno trattato.



**Figura 131.** Dissoluzione degli ossidi di Fe e di Mn, dell'Al e del Ca per effetto del trattamento di flushing, colonne B.

## 7.3 Colonne di tipo C

Vengono di seguito riportati i risultati della sperimentazione di soil flushing su colonna per le colonne C. Si ricorda che tale tipologia di colonne è costituita da 40 cm di terreno contaminato trattato, mediante EDTA o EDDS, e da uno strato sottostante di terreno non contaminato di spessore 60 cm.

### 7.3.1 Riduzione della permeabilità

Figura 132 riporta l'andamento della permeabilità per le colonne C.

Dall'analisi di tale figura, si evince come, a seguito dell'applicazione dei due chelanti, si verifichi la riduzione della conducibilità idraulica delle colonne di terreno trattato, analogamente a quanto era già stato riscontrato per le colonne A e le colonne B.

Tuttavia, per le colonne C trattate con EDDS, è stato osservato un singolare andamento della permeabilità, a seguito dell'applicazione del chelante, rispetto al caso delle altre due tipologie di colonne. La permeabilità del terreno, infatti, inizialmente diminuisce in maniera drastica, annullando il flusso, poi comincia ad aumentare, consentendo al flusso di riprendere. Tale comportamento è, probabilmente, dovuto alla degradazione del chelante, che è stata confermata anche dalla cessione, praticamente nulla del Pb, dai valori del DOC nell'eluato e dai risultati dell'estrazione sequenziale.

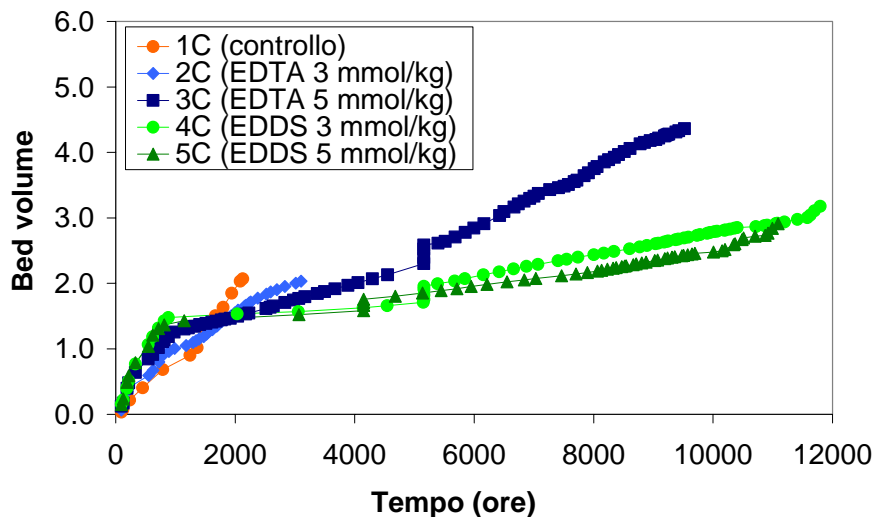


Figura 132. Andamento della conducibilità idraulica per le cinque colonne C.

### 7.3.2 Cessione del Pb

L'applicazione dell'EDTA, per il trattamento del terreno contaminato, ha prodotto il rilascio di notevoli quantitativi di Pb, specie alla concentrazione più alta, mentre non è stata registrata una significativa cessione del Pb per la colonna di controllo, trattata solamente con acqua deionizzata, così come per le colonne di terreno trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDDS, a differenza di quanto riscontrato per le colonne A e le colonne B.

In Figura 133, Figura 134, Figura 135, Figura 136, Figura 137 è riportato, in funzione del bed volume, l'andamento della cessione del Pb, rispettivamente per la colonna di controllo, le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDTA e le colonne trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDDS. Figura 139 riporta, invece, la percentuale di Pb, rispetto al quantitativo inizialmente presente, complessivamente ceduta dal terreno, in assenza di trattamento (controllo) e durante il trattamento di flushing con EDTA o EDDS.

Dall'analisi di Figura 134 e di Figura 135, si evince come la concentrazione massima del Pb nell'eluato sia risultata 1440 mg/l e 2280 mg/l, rispettivamente per l'EDTA alla concentrazione più bassa ed alla concentrazione più alta. La percentuale di rimozione del Pb è risultata rispettivamente pari al 16% ed al 28%, per il trattamento con EDTA alla concentrazione di 3 e 5 mmol/kg (Figura 139). Tali percentuali corrispondono, rispettivamente, a 1347 mg e a 2312 mg di Pb estratto.

La cessione del Pb, a seguito dell'applicazione dell'EDDS ad entrambe le concentrazioni, è risultata nulla, a causa dell'avvenuta degradazione del chelante. Infatti, la presenza del metallo in soluzione è strettamente correlata alla presenza del chelante, dunque, in un suolo trattato con EDDS, la concentrazione del metallo in soluzione o nell'eluato può essere usata come un indicatore indiretto della presenza di chelante o della sua degradazione (Kos e Lestan, 2003a). L'avvenuta degradazione del chelante, con il riadsorbimento del Pb precedentemente estratto, è stata, successivamente, confermata anche dai risultati dell'estrazione sequenziale per le colonne C (paragrafo 7.3.4).

Si è detto che l'EDDS libero, come pure i complessi dell'EDDS coi metalli sono biodegradabili, sebbene la degradabilità dei complessi metallo-EDDS sia funzione dello specifico metallo. In particolar modo, il complesso Pb-EDDS è facilmente biodegradabile (Vandevivere et al., 2001a).

Nello studio condotto da Greman et al. (2003), in cui gli autori hanno previsto l'applicazione di 10 mmol/kg di EDTA o di EDDS per il trattamento di un terreno contaminato da Pb, Zn e Cd, il test in colonna ha evidenziato: una percolazione dei tre metalli rispettivamente del 23%, 7% e 40%, per l'EDTA, durante le quattro settimane di durata dell'esperimento; una percolazione del Pb e del Cd trascurabile (0.8% e 1.5% rispettivamente) nel caso dell'applicazione dell'EDDS; una percolazione dello Zn paragonabile per i due chelanti. Ciò è stato attribuito, dagli autori, proprio alla degradazione dell'EDDS, infatti i complessi Pb-EDDS e Cd-EDDS sono molto degradabili, mentre il complesso Zn-EDDS viene degradato molto più lentamente.

Essendo l'EDDS biodegradabile, nei trattamenti di estrazione che fanno uso di tale chelante, la degradazione biologica costituisce un fattore determinante, ai fini dell'efficienza di estrazione.

Nello studio condotto da Houser et al. (2005), per portate di infiltrazione dell'EDDS più elevate, dato il minor tempo di contatto del chelante col suolo, la degradazione dell'EDDS è stata più limitata, a differenza dei casi in cui la portata di infiltrazione è stata mantenuta più bassa; ciò ha consentito di ottenere una maggiore efficienza estrattiva, nel caso della portata di infiltrazione più bassa. A seconda della portata di infiltrazione, gli autori hanno riscontrato una degradazione del chelante variabile tra il 18% ed il 42%, dopo sette settimane dall'applicazione del chelante.

Nello studio condotto da Meers et al. (2005), è stata osservata una rapida diminuzione del Cu in soluzione dopo 30 giorni dall'applicazione di 4 mmol/kg di EDDS. Nello studio condotto da Tandy et al. (2006), l'EDDS, in un suolo contaminato, a causa della degradazione, è diminuito, da diverse centinaia di micromoli, al di sotto di una micromole, entro 50 giorni.

Il problema della degradazione del chelante, manifestatosi per le colonne C, non si è presentato né per le colonne A, né per le colonne B.

Nel caso delle colonne A, essendo la lunghezza delle colonne di terreno trattato molto inferiore rispetto a quella delle colonne C, il fenomeno di cessione ha avuto una durata considerevolmente più breve, perciò probabilmente l'EDDS non si è degradato.

Nel caso delle colonne B, la lunghezza della colonne e la durata del trattamento sono maggiormente paragonabili al caso delle colonne C, tuttavia, molto probabilmente, la degradazione del chelante non è avvenuta perché, a differenza delle colonne C, al di sotto dello strato di terreno contaminato trattato, vi è un ulteriore strato di terreno contaminato, che comporta tempi di degradazione più lunghi, per il chelante, rispetto ad un terreno non contaminato. Nello studio condotto da Meers et al. (2008), la degradazione dell'EDDS è risultata funzione sia delle caratteristiche del terreno che del grado della contaminazione; da tali fattori, infatti, dipende lunghezza della fase di acclimatazione, nel suolo, della comunità microbiologica, responsabile della degradazione del chelante (*lag phase*). Ad ogni modo, in ogni suolo analizzato, Meers et al. (2008) hanno registrato la completa degradazione dell'EDDS, entro 54 giorni esclusa la "lag phase". Si tratta di un periodo di tempo molto più breve rispetto a quello che ha portato alla degradazione del chelante nella sperimentazione in esame, tuttavia, tutti i terreni esaminati, nello studio condotto da Meers et al. (2008), avevano un contenuto di sostanza organica superiore ed un grado di contaminazione inferiore al caso in esame, fattori che favoriscono la degradazione del chelante.

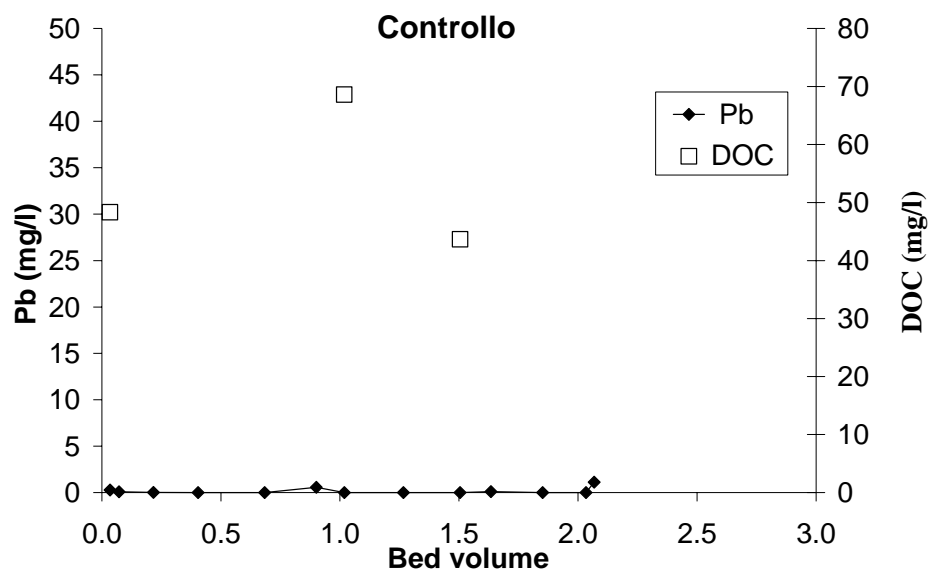
Per poter minimizzare il problema della degradazione dell'EDDS, che riduce l'efficienza di estrazione dei metalli, è importante scegliere, accuratamente, la dose di EDDS da applicare, anche in relazione alle caratteristiche di degradabilità del chelante specifiche del sito (Meers et al., 2008). Lo studio condotto da Cao et al. (2007) mostra come le concentrazioni del Pb e dello Zn mobilizzati si riducano ai valori del controllo, entro 50 giorni, nel caso in cui, nel suolo trattato, sia stata applicata una concentrazione di EDDS pari a 4 mmol/kg, mentre ciò non si verifica, nel caso in cui venga applicata una concentrazione di EDDS superiore a 8 mmol/kg. Anche la scelta della velocità del flusso può essere determinante per ridurre la degradazione del chelante. Si è detto,

infatti, che, nello studio condotto da Houser et al. (2005), l'aumento della velocità del flusso ha consentito di ottenere maggiori efficienze di estrazione, prevenendo la degradazione dell'EDDS.

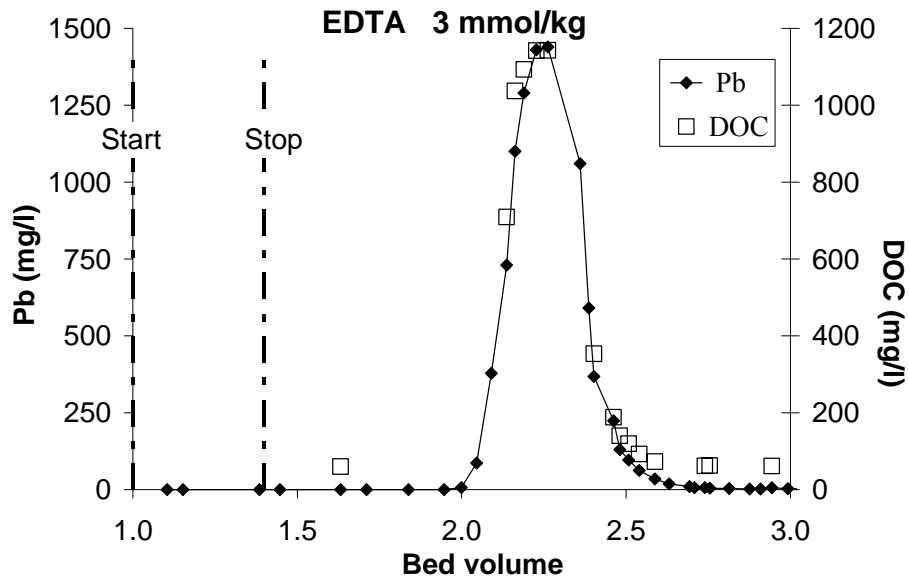
In Figura 133, Figura 134, Figura 135, Figura 136 e Figura 137 assieme alle curve di cessione del Pb sono riportati, sempre in funzione del bed volume, anche i valori della concentrazione del DOC (Dissolved Organic Carbon) nell'eluato. Negli eluati della colonna di controllo, in quelli delle colonne trattate con EDTA, prima dell'applicazione del chelante, e in tutti quelli delle colonne trattate con EDDS, la concentrazione del DOC non supera i 60 mg/l.

A seguito dell'applicazione dell'EDTA, il DOC degli eluati aumenta sino a raggiungere un valore di picco. I valori massimi raggiunti dalla concentrazione di DOC, per le colonne trattate con EDTA, sono 1143 e 1798 mg/l, rispettivamente per la concentrazione di 3 e 5 mmol/kg del chelante. Dopo aver raggiunto il valore di picco, il DOC, torna a diminuire raggiungendo nuovamente valori intorno ai 50-80 mg/l, dopo approssimativamente 2 bed volumes dall'applicazione del chelante. L'andamento del DOC per le colonne di terreno trattate con EDTA dimostra, ancora una volta, come il DOC dell'eluato segua l'andamento dei metalli e sia, quindi, rappresentativo del chelante.

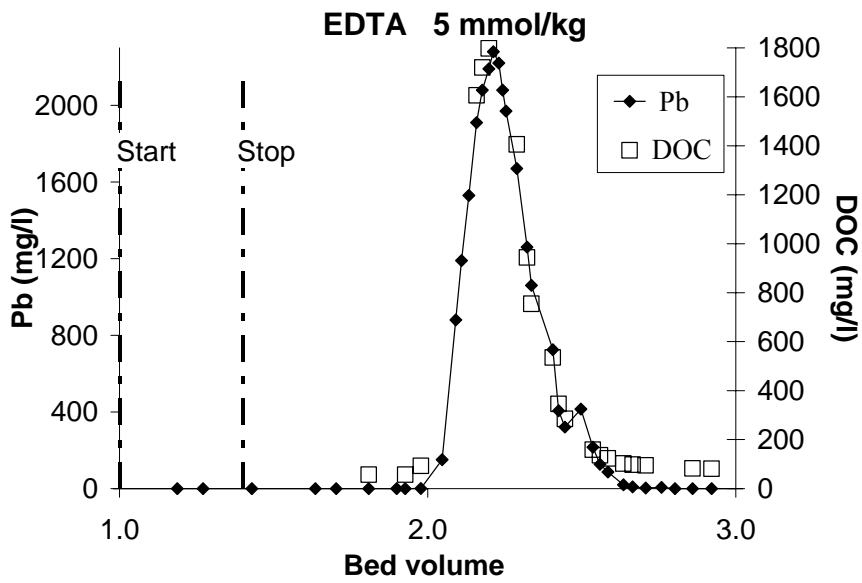
Il fatto che il DOC, in tutti gli eluati delle colonne trattate con EDDS, non superi i 60 mg/l conferma come sia avvenuta la degradazione del chelante prima che questo sia uscito dalla base delle colonne. Anche in Meers et al. (2008) la misura della degradazione dell'EDDS è stata effettuata attraverso il DOC.



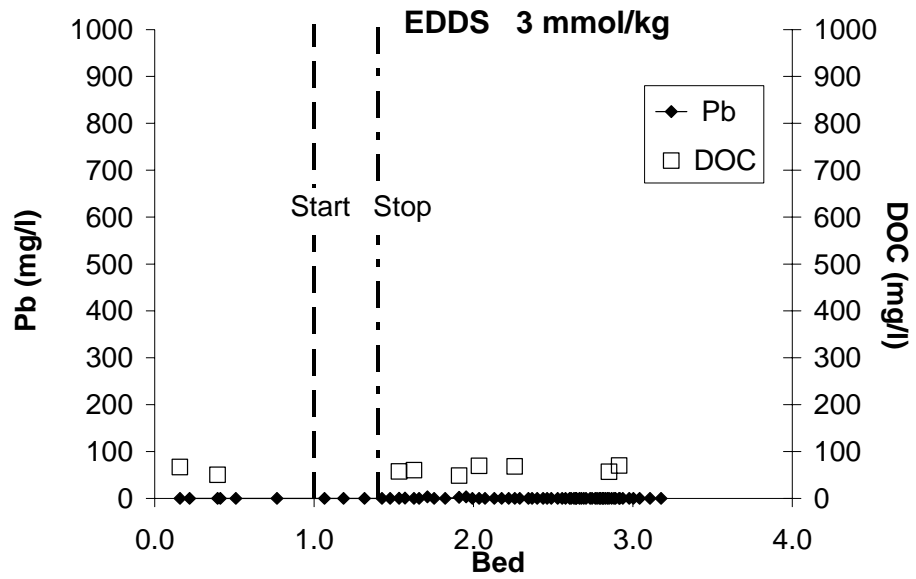
**Figura 133.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C di controllo.



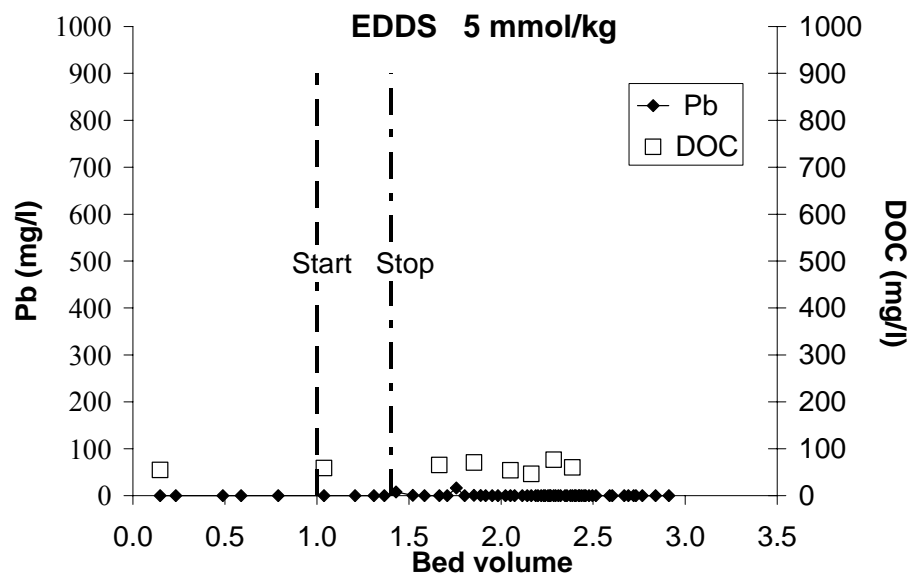
**Figura 134.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 3 mmol/kg di EDTA.



**Figura 135.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 5 mmol/kg di EDTA.



**Figura 136.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 3 mmol/kg di EDDS.



**Figura 137.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per la colonna C trattata con 5 mmol/kg di EDDS.



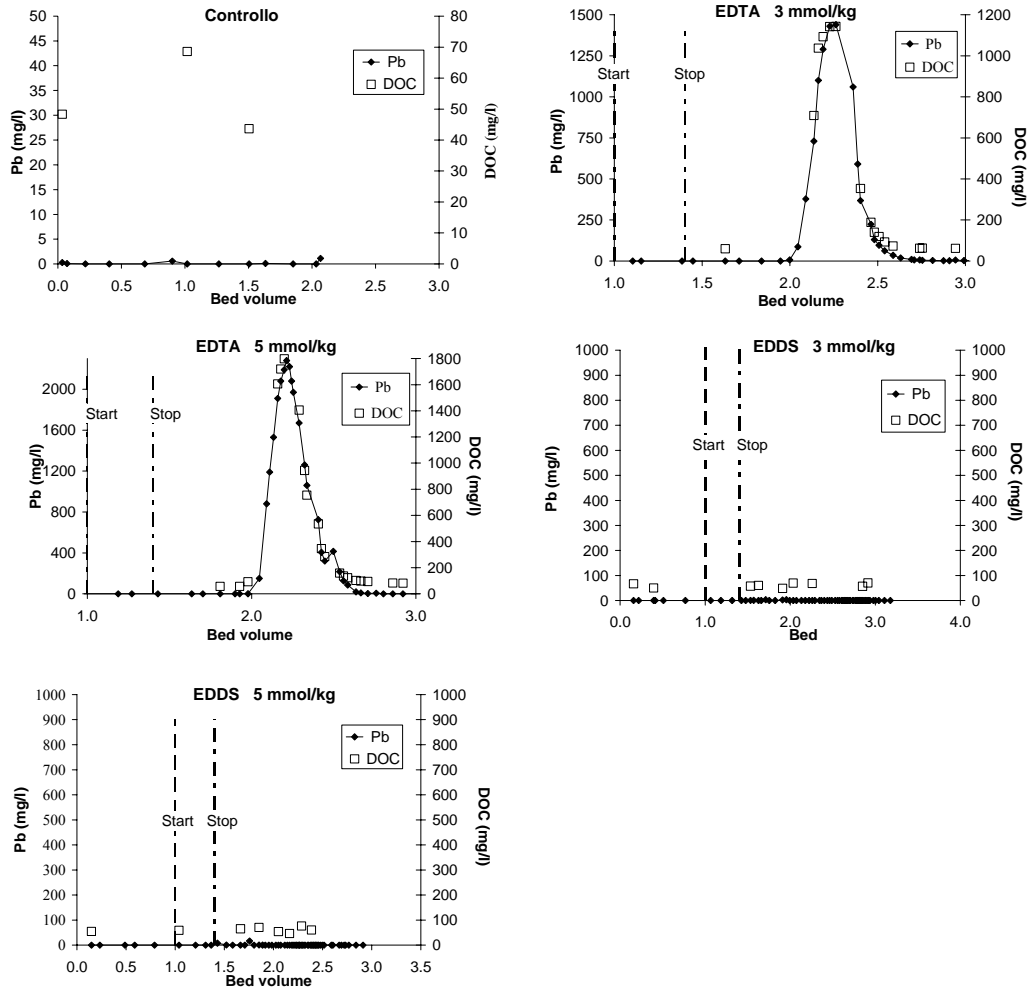


Figura 138. Cessione del Pb ed andamento del DOC, per le colonne C.

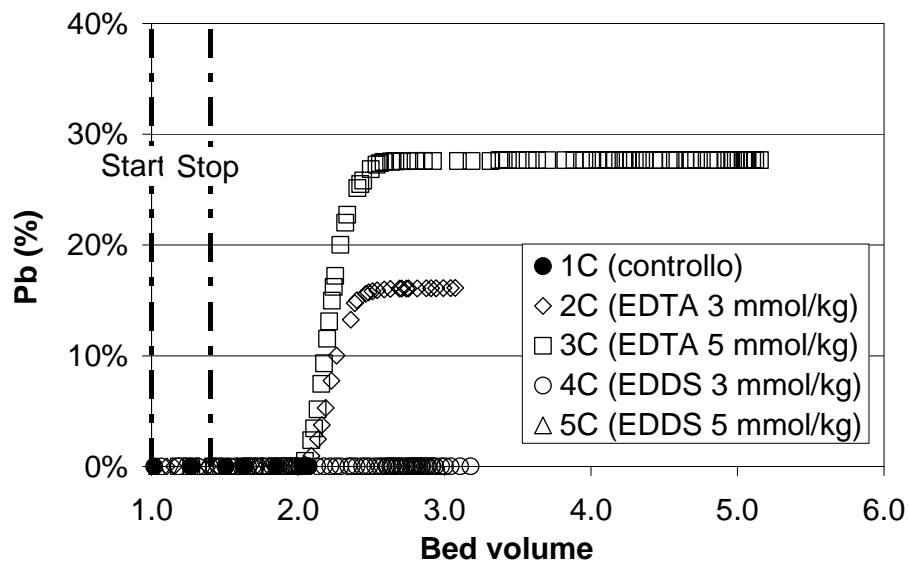


Figura 139. Cessione cumulata percentuale del Pb per tutte le colonne C.

### 7.3.3 Cessione degli altri metalli

Figura 145 riporta la cessione di Fe, Cd, Cu, Ni e Zn, in funzione del bed volume, a seguito dell'applicazione dei due chelanti, EDTA ed EDDS, alle concentrazioni di 3 e 5 mmol/kg. Figura 146 riporta, invece, la percentuale dei vari metalli, rispetto al quantitativo inizialmente presente, complessivamente ceduta dal terreno, durante il trattamento di flushing.

Dall'analisi delle suddette figure, si evince come la cessione di tutti i metalli, compreso il Fe, sia stata poco significativa rispetto a quella del Pb. I picchi di concentrazione dei metalli nell'eluato, per le colonne trattate con EDTA, sono paragonabili a quelli della colonna di controllo (al massimo 2 mg/l per la colonna di controllo ed al massimo 8.5 mg/l per il trattamento con EDTA); nel caso delle colonne trattate con EDDS, sono stati registrati picchi della concentrazione dei metalli nell'eluato più alti (125 e 350 mg/l per il Fe, rispettivamente per la concentrazione più bassa e più alta di EDDS), ma comunque notevolmente più bassi rispetto a quelli registrati per il Pb.

Le percentuali più alte ottenute, di estrazione dei vari metalli, sono le seguenti:

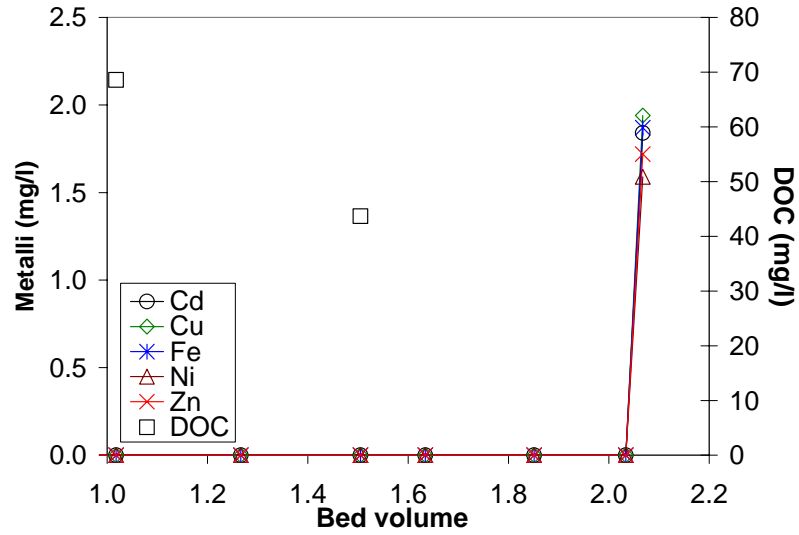
- 53% per il Cd, nel caso del trattamento con EDTA, a fronte del 16.5% ottenuto con l'applicazione dell'EDDS (corrispondenti rispettivamente a 1.5 mg ed a 0.5 mg di Cd rimosso);

- 4% per il Cu, nel caso del trattamento con EDTA, a fronte dell'1% ottenuto con l'applicazione dell'EDDS (corrispondenti rispettivamente a 2.4 mg ed a 0.5 mg di Cu rimosso);
- 52% per lo Zn, nel caso del trattamento con EDDS, a fronte del 5% ottenuto con l'applicazione dell'EDTA (corrispondenti rispettivamente a 43 mg ed a 4 mg di Zn rimosso).

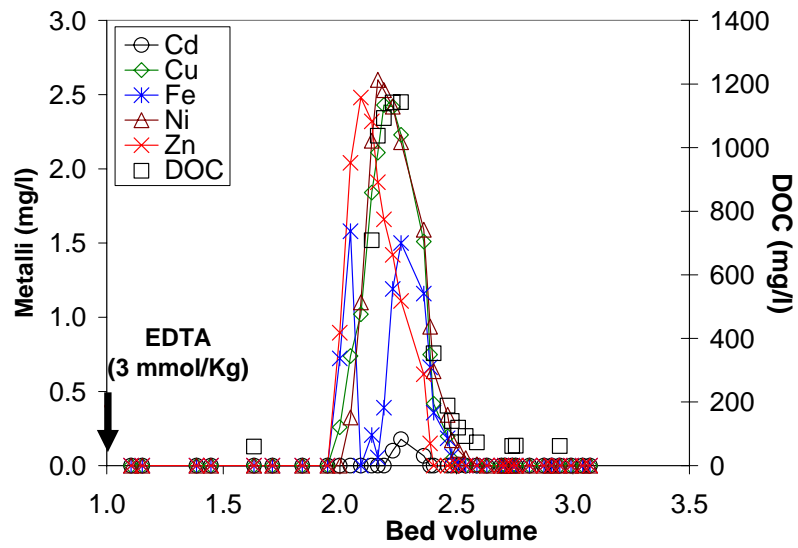
La rimozione del Ni è stata praticamente analoga sia per il trattamento con EDTA che per il trattamento con EDDS ed è stata pari al 25% (corrispondenti a 6.5 mg di Ni rimosso).

Dall'analisi di tali percentuali, si evince come, nel caso delle colonne C, l'EDTA abbia consentito di ottenere, rispetto all'EDDS, una maggiore estrazione per il Cd ed il Cu ed un'efficienza estrattiva paragonabile a quella dell'EDDS per il Ni, a differenza del caso delle colonne A e delle colonne B, in cui l'EDDS aveva consentito di ottenere una maggiore estrazione di tutti i metalli (Cu, Ni, Zn), eccetto che per il Cd. La ragione del risultato ottenuto per le colonne C è la degradazione subita, in questo caso, dall'EDDS. Infatti, l'unico metallo che, nel caso delle colonne C, è stato estratto in misura maggiore dall'EDDS, come accade per le colonne A e B, è lo Zn, la degradabilità del cui complesso è notoriamente molto bassa (Vandevivere et al., 2001a; Greman et al., 2003).

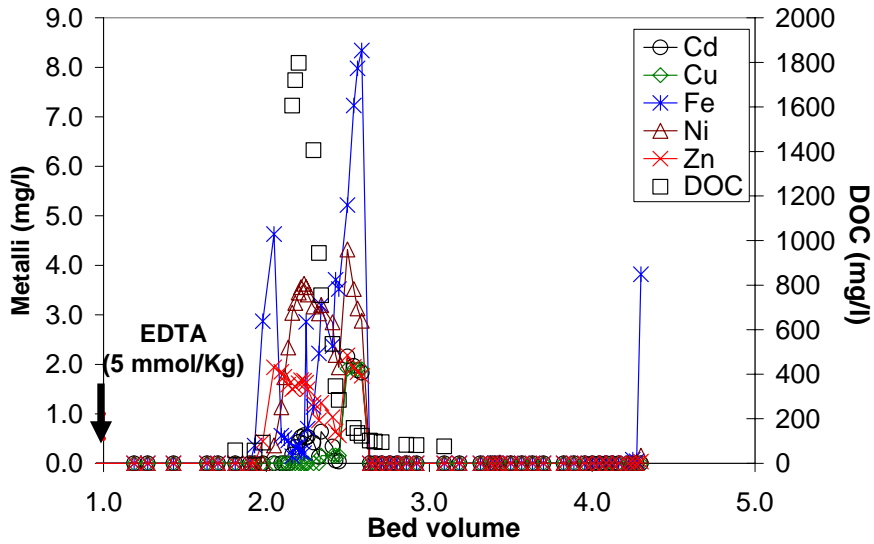
In quanto al Fe, la sua percentuale di estrazione, come nel caso delle colonne A e delle colonne B, è risultata praticamente trascurabile, per entrambe i chelanti. Ad ogni modo, osservando Figura 145, è possibile notare come il quantitativo di Fe estratto sia stato maggiore per l'EDDS rispetto all'EDTA, infatti, il picco della concentrazione del metallo, nell'eluato delle colonne di terreno trattato con EDTA, è risultato pari a 9 mg/l, ossia due ordini di grandezza inferiore a quello registrato per l'eluato delle colonne di terreno trattato con EDDS (375 mg/l).



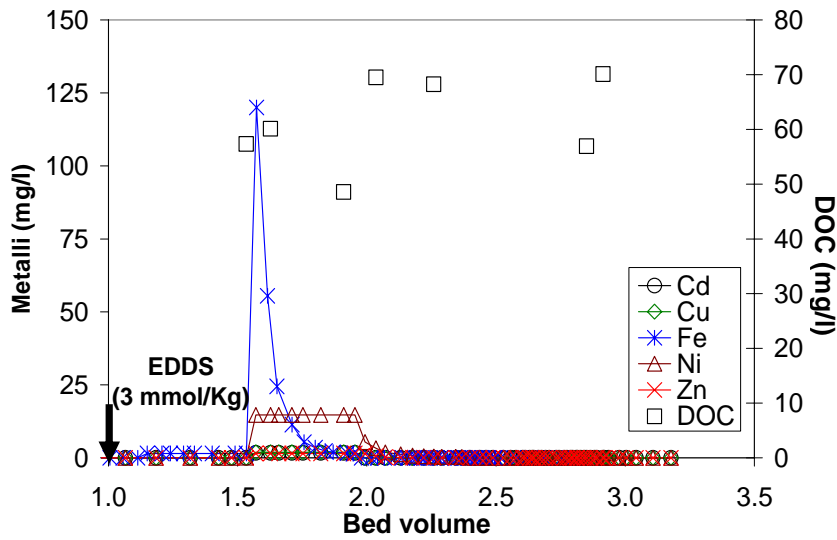
**Figura 140.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, per la colonna C di controllo.



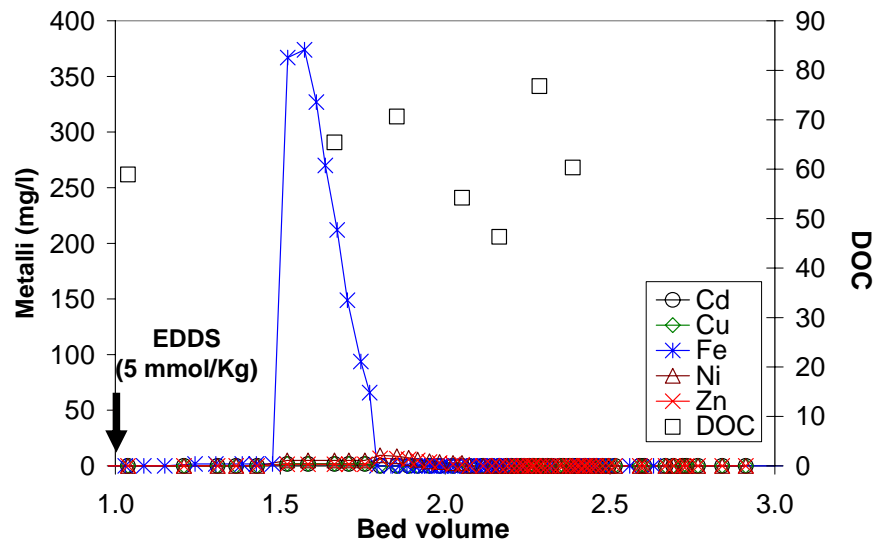
**Figura 141.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, per la colonna C trattata con 3 mmol/kg di EDTA.



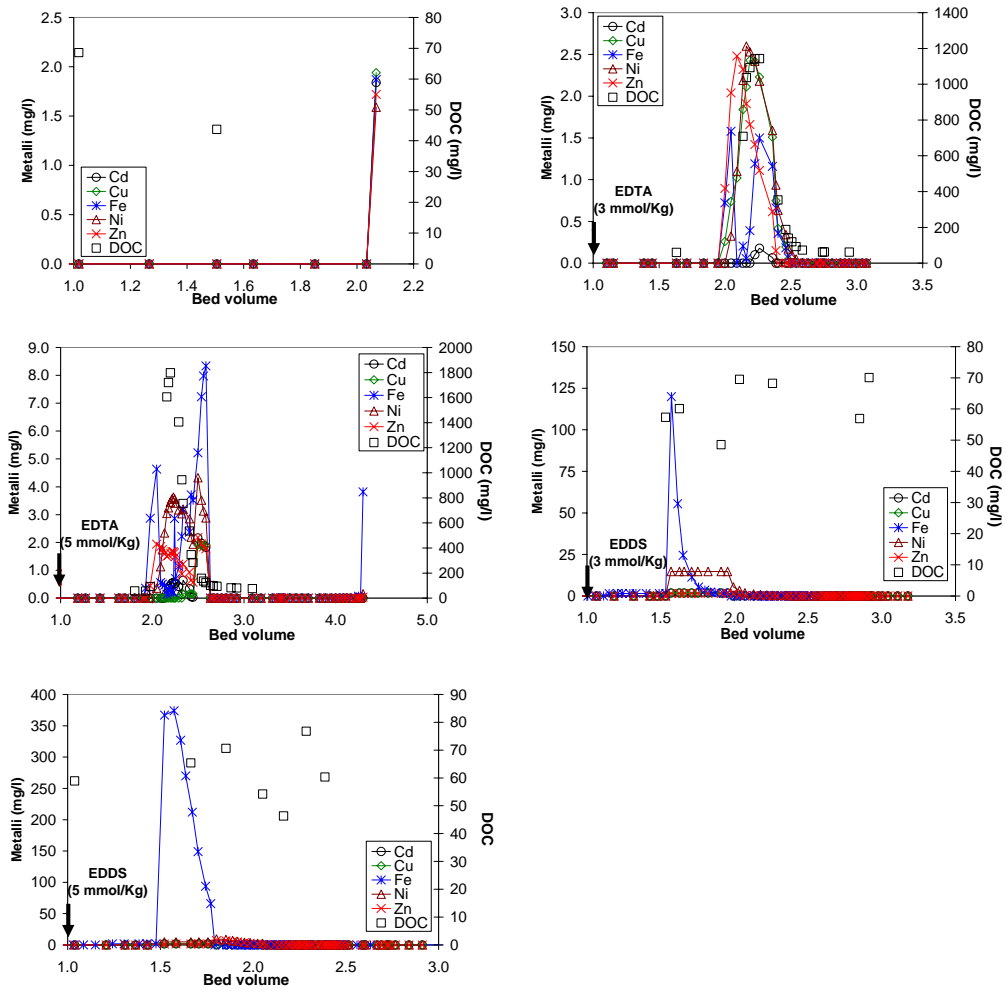
**Figura 142.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, per la colonna C trattata con 5 mmol/kg di EDTA.



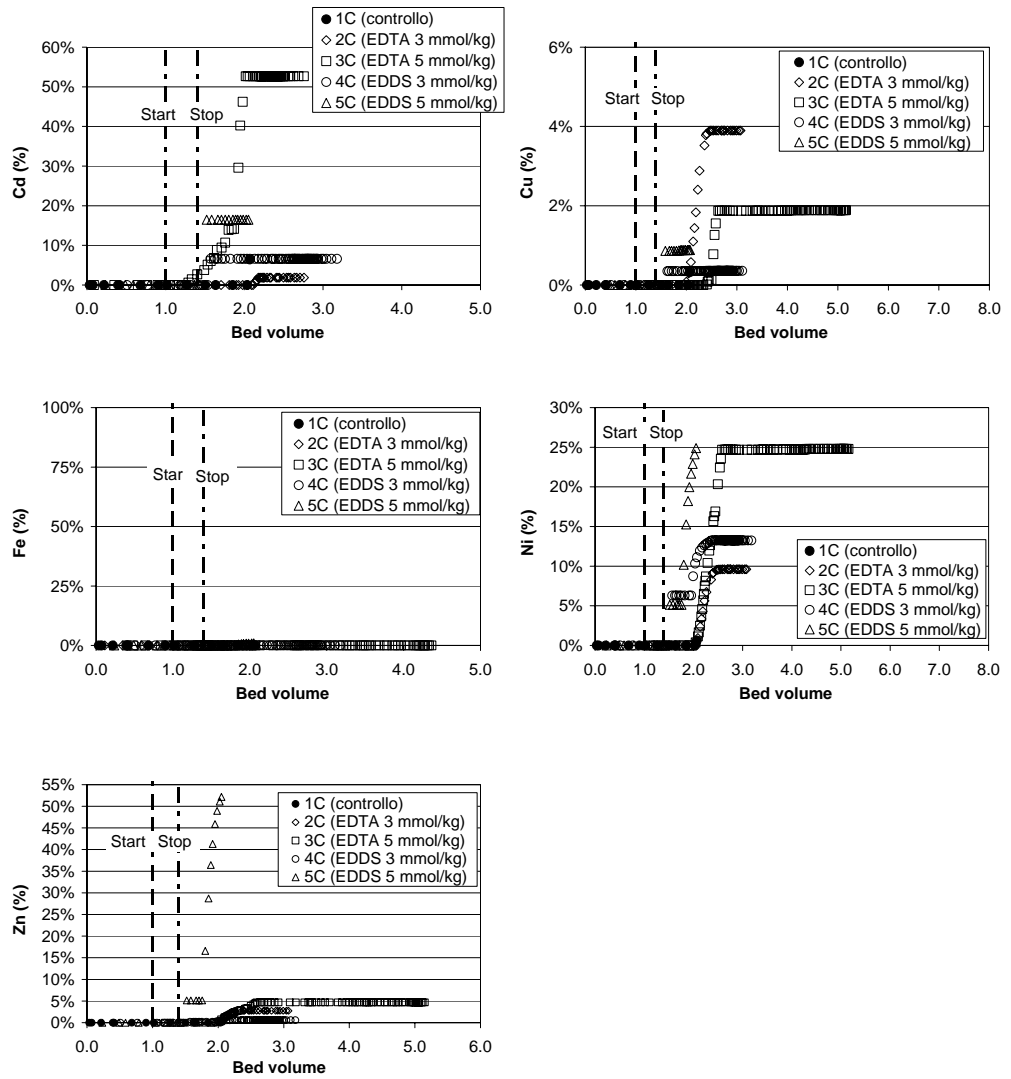
**Figura 143.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, per la colonna C trattata con 3 mmol/kg di EDDS.



**Figura 144.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Ni, Fe e Zn, per la colonna C trattata con 5 mmol/kg di EDDS.



**Figura 145.** Cessione dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, ed andamento del DOC, per le colonne C.



**Figura 146.** Cessione cumulata percentuale dei metalli, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, per le colonne C.



### 7.3.4 Risultati dell'estrazione sequenziale

In Figura 147, Figura 148, Figura 149 e Figura 150 e Figura 151 sono riportati i risultati dell'estrazione sequenziale del Pb per le colonne C.

Da Figura 147, osservando il quantitativo totale di Pb, si evince come, analogamente al caso delle colonne A e delle colonne B, l'efficienza estrattiva del chelante sia stata più alta in corrispondenza del top del terreno trattato (campione 1), per entrambe i chelanti ad entrambe le concentrazioni (3 e 5 mmol/kg).

Osservando la Figura 147, si evince, inoltre, come la differenza nell'efficienza estrattiva del chelante, tra top (campione 1) e bottom del terreno trattato (campione 2), sia, per lo stesso chelante, più pronunciata alla concentrazione più alta. E' possibile, inoltre, osservare come la rimozione del Pb, sia stata paragonabile nel top del terreno trattato (campione 1), per entrambe i chelanti, ad entrambe le concentrazioni, analogamente a quanto è stato riscontrato anche per le colonne A e le colonne B.

Come per le colonne A e B, in corrispondenza del bottom delle colonne di terreno trattato (campione 2), l'efficienza estrattiva dell'EDDS è stata molto più bassa di quella dell'EDTA, ad entrambe le concentrazioni.

Dall'analisi della distribuzione del Pb nella colonna di controllo, si evince come la maggior parte del metallo, presente nel terreno, sia legata alla frazione facilmente mobilizzabile (47%, corrispondente a 1440 mg/kg), agli ossidi di Mn (21%, corrispondente a 640 mg/kg) ed alla sostanza organica (24%, corrispondente a 740 mg/kg). Alle rimanenti quattro frazioni di suolo considerate è legato il restante 8% del Pb: 3% alla frazione mobile, 1.5% agli ossidi di Fe poco cristallini, 1.5% agli ossidi di Fe ben cristallini, 2% alla frazione residua.

Analizzando Figura 147, si evince come, nel terreno trattato, la maggior parte della rimozione del Pb, per entrambe i chelanti, in generale, sia avvenuta dalla frazione facilmente mobilizzabile, dalla frazione legata agli ossidi di Mn e dalla sostanza organica. Le rimanenti frazioni di suolo hanno ceduto piccoli quantitativi di Pb. Risultati analoghi sono stati ottenuti per le colonne A e le colonne B.

Per l'EDTA e l'EDDS alla maggiore concentrazione, le percentuali di estrazione del Pb, nel top della colonna, sono risultate rispettivamente pari: all'85% ed all'81% per la frazione facilmente mobilizzabile (corrispondenti a circa 1200 mg/kg); al 51% ed all'63% per la frazione legata agli ossidi di Mn (corrispondenti a 330 mg/kg e a 400 mg/kg); al 60% per la frazione legata alla sostanza organica (corrispondente a 440 mg/kg); al 23% ed al 50% per la frazione legata agli ossidi di Fe amorfi; al 23% e al 39% per la frazione legata agli ossidi di Fe cristallini. Inoltre, sia l'EDDS che l'EDTA alla maggiore concentrazione, nel top della colonna, hanno consentito la totale rimozione del Pb dalla frazione mobile. La rimozione del Pb dalla frazione residua è stata trascurabile (Figura 148 e Figura 149).

La rimozione del Pb dagli ossidi di Fe amorfi e cristallini e dagli ossidi di Mn è stata più consistente per l'EDDS. Tale risultato è in accordo con i risultati della dissoluzione degli ossidi di Mn e di Fe, da parte dei due chelanti, per le colonne C (paragrafo 7.3.5). Tali risultati, infatti, mostrano come la dissoluzione degli ossidi di Fe e degli ossidi di Mn sia stata più pronunciata per il trattamento del terreno con EDDS.

Come per le colonne A e le colonne B, a seguito del trattamento di flushing, è stata riscontrata una considerevole variazione della distribuzione percentuale del Pb nel suolo, con un incremento della percentuale di Pb legato alle frazioni residue ed una riduzione della percentuale di Pb legato alle frazioni più mobili, più pronunciata in testa al terreno trattato e per la maggiore concentrazione del chelante (Figura 150 e Figura 151).

In quanto al terreno, sottostante il terreno trattato, non contaminato (campioni 3 e 4), nel caso trattamento con EDTA, si è verificato l'adsorbimento, su di esso, di modeste quantità del Pb complessivamente estratto nello strato di terreno superiore trattato. Tale adsorbimento è stato leggermente più pronunciato alla concentrazione più bassa del chelante e, tra i due campioni di suolo analizzati, per il campione 3.

Nel caso del trattamento con EDDS, invece, l'adsorbimento del Pb, estratto nello strato di terreno superiore trattato, è stato molto consistente. Ciò conferma i risultati ottenuti, per la cessione del Pb, nel caso delle colonne C trattate con EDDS. Infatti, la cessione del Pb, per le colonne C trattate con EDDS, è stata praticamente nulla, per via della degradazione subita dal chelante, prima ancora che questo fosse uscito dalla base delle colonne di terreno (paragrafo 7.3.2). Dai risultati dell'estrazione sequenziale, si evince come l'EDDS sia stato in grado di estrarre notevoli quantitativi di Pb nel top delle colonne di terreno (campione 1), analogamente a quanto riscontrato per le colonne A e per le colonne B, tuttavia, a causa della degradazione del chelante, il Pb, ceduto dallo strato superiore trattato, si è ridepositato nello strato inferiore, causandone la contaminazione e comportando l'annullamento dell'efficienza estrattiva del trattamento di flushing.

La degradazione del complesso Pb-EDDS è più rapida rispetto a quella di altri complessi metallo-EDDS (Vandevivere et al., 2001a) e lascia libero lo ione Pb, che, essendo insolubile, precipita venendo, quindi, riadsorbito dal suolo (Houser et al., 2005). L'adsorbimento del Pb nel terreno sottostante non contaminato (campioni 3 e 4) ha riguardato, nel caso del terreno trattato con EDDS come anche in quello del terreno trattato con EDTA, principalmente la frazione facilmente mobilizzabile, la frazione legata agli ossidi di Mn e, soprattutto, la sostanza organica (Figura 147 e Figura 150). In effetti il Pb forma forti legami con la sostanza organica, possedendo una grande affinità per essa (McBride, 1989). Zimdahl e Skogerboe (1977) hanno dimostrato che il suolo ha una forte capacità di immobilizzare il Pb e che la sostanza organica è la principale responsabile dell'immobilizzazione del Pb. La sostanza organica si lega con i metalli attraverso reazioni di scambio ionico e di complessazione superficiale (Dzomback et al., 1986; Neal e Sposito, 1986; Crawford e Harding, 1993; Kalbitz e Wennrich, 1998). Inoltre, si possono verificare reazioni di precipitazione dei metalli sulla sostanza organica, specie per elevate concentrazioni dei metalli e ad elevati pH (Dzomback et al., 1990; Tipping et al., 1992).

I risultati ottenuti in questa sperimentazione, circa il riadsorbimento del Pb sulle succitate frazioni di suolo, è confermato anche da un recente studio. Nello studio in batch condotto da Yip et al. (2009a), per valutare le cinetiche di estrazione da parte dell'EDDS di vari metalli, il riadsorbimento del Pb, dovuto alla mancanza di EDDS, dopo l'iniziale mobilizzazione, ha riguardato, principalmente, le frazioni facilmente mobilizzabile e legata alla sostanza organica.

Attraverso l'applicazione della procedura di estrazione sequenziale di Zeien e Brummer (1989), è stata determinata anche la distribuzione percentuale del Fe nel suolo prima e dopo il trattamento, per gli stessi campioni per cui era stata valutata quella del Pb.

Dall'analisi di Figura 152 e di Figura 153, si evince come il Fe, nel terreno prima del trattamento, sia distribuito tra le frazioni meno mobili: la frazione residua (43%, corrispondente a 5200 mg/kg); frazione legata agli ossidi di Fe ben cristallini (33%, corrispondente a 2990 mg/kg); frazione legata agli ossidi di Fe amorfi (18%, corrispondente a 1600 mg/kg); frazione legata alla sostanza organica (6%, corrispondente a 560 mg/kg). Inoltre, a seguito del trattamento, in generale, non si è avuta, una consistente variazione della distribuzione del Fe tra le varie frazioni di suolo. Dall'analisi di Figura 129, si evince come il Fe, estratto dai campioni di terreno trattato (campioni 1 e 2), venga riadsorbito nello strato sottostante non contaminato (campioni 3 e 4), sia nel caso dell'EDDS, che si è degradato, che nel caso dell'EDTA. Ciò spiega perché, nonostante le considerevoli percentuali di dissoluzione degli ossidi di Fe, riscontrate per il terreno trattato a seguito dell'applicazione dei due chelanti (paragrafo 7.3.5), la rimozione cumulata del Fe, nell'eluato delle colonne, sia risultata nulla, non solo per l'EDDS, ma anche per l'EDTA.

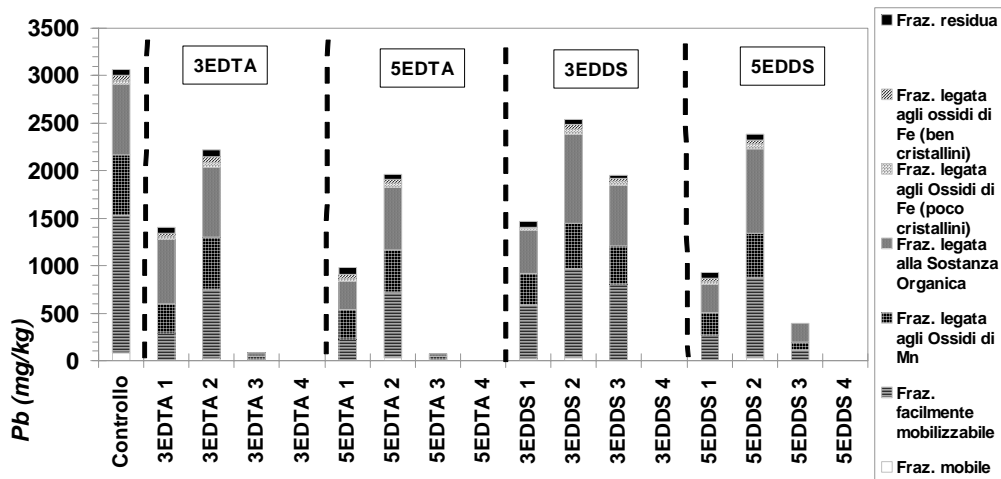
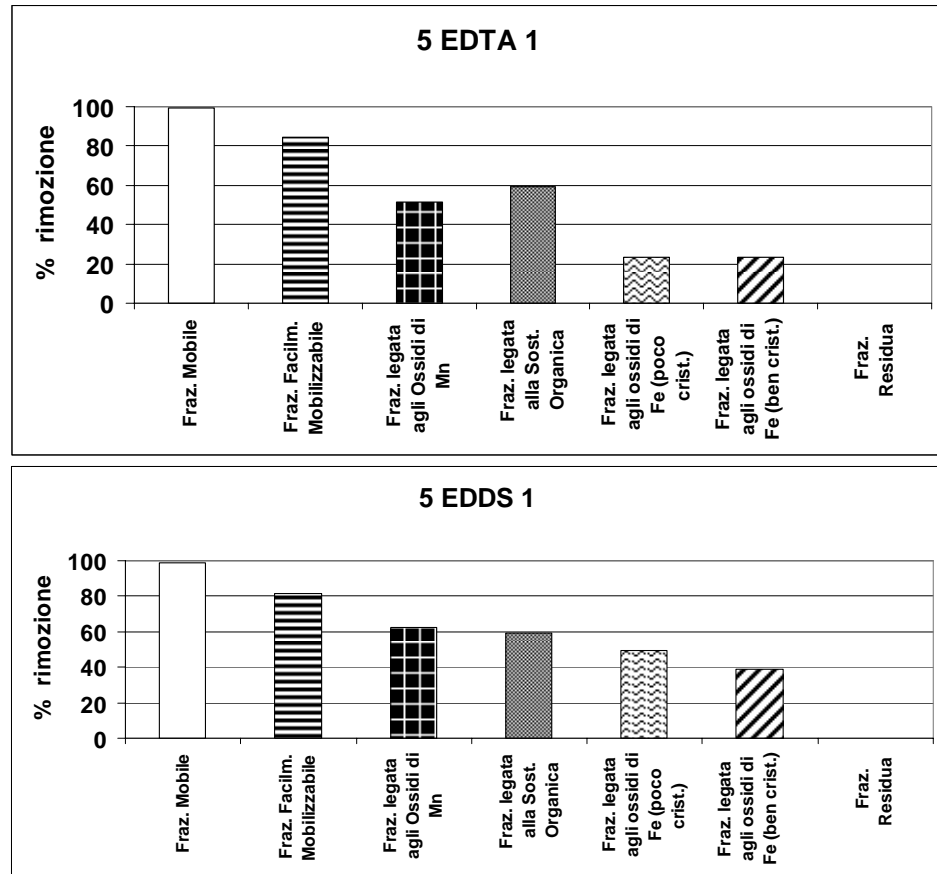
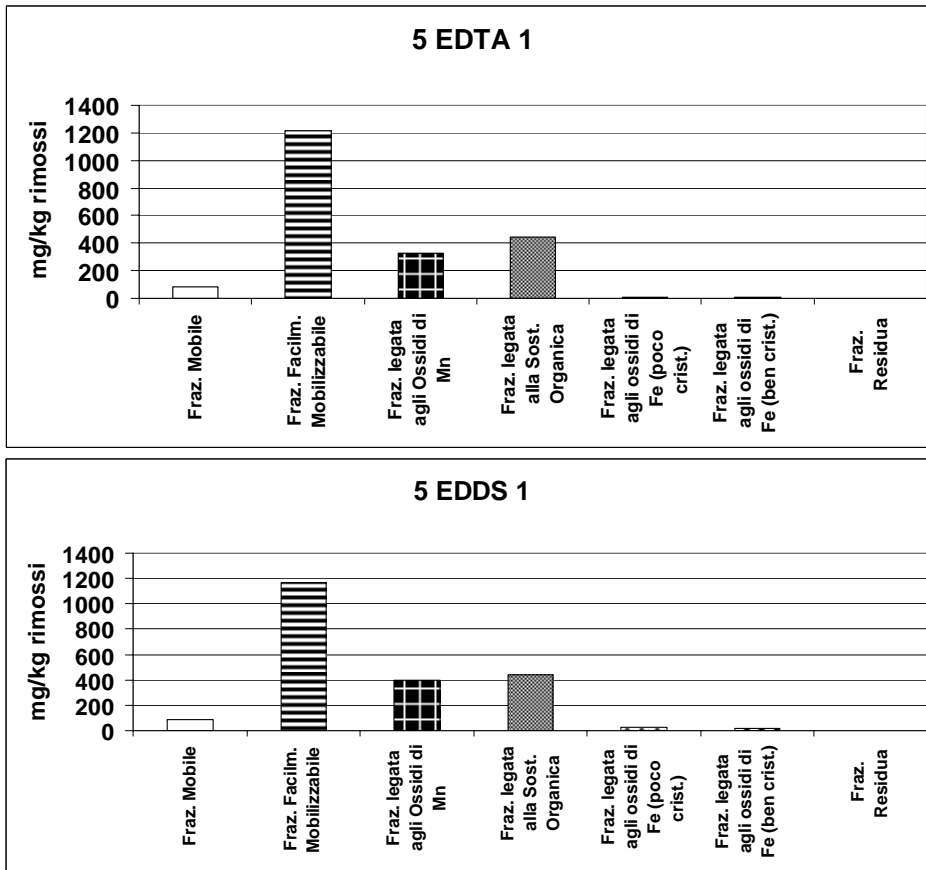


Figura 147. Risultati dell'estrazione sequenziale per le colonne C.



**Figura 148.** Percentuali di rimozione del Pb dalle varie frazioni di suolo, per le colonne C trattate con 5 mmol/kg di EDTA e di EDDS.



**Figura 149.** Quantitativi di Pb rimosso, dalle varie frazioni di suolo, per le colonne C trattate con 5 mmol/kg di chelante.

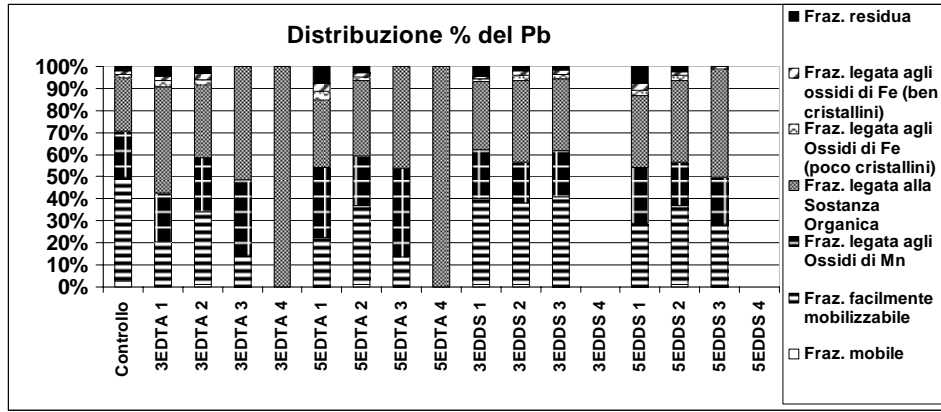


Figura 150. Variazione della distribuzione percentuale del Pb, colonne C.

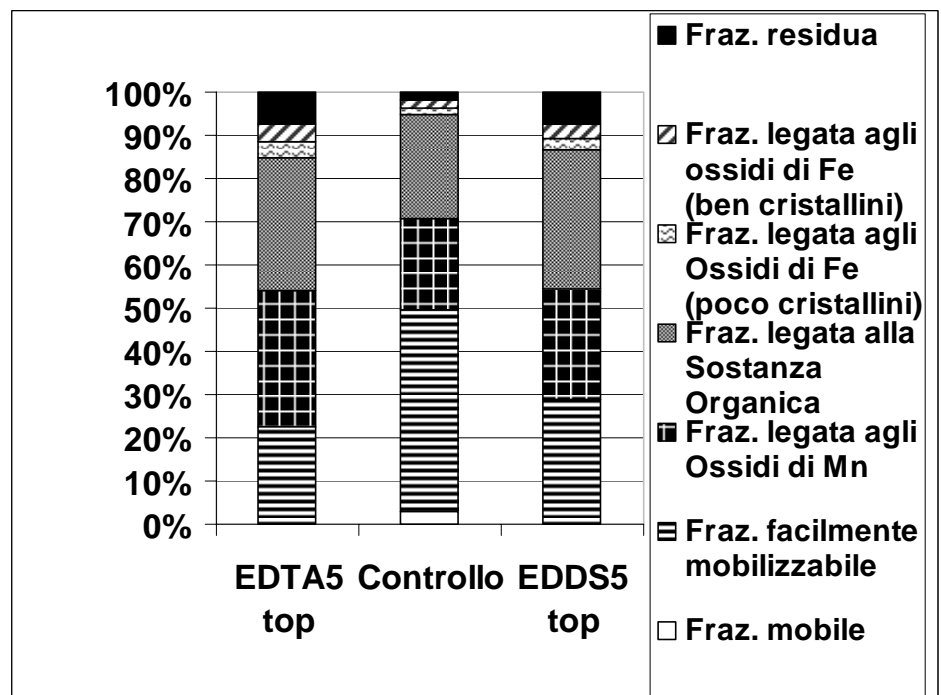


Figura 151. Particolare della distribuzione percentuale del Pb nelle colonne C trattate con la maggiore concentrazione di chelante.

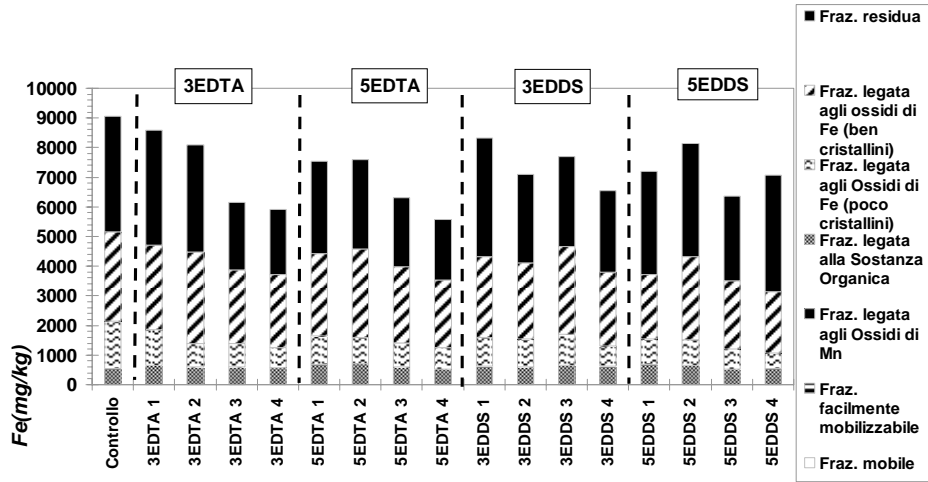


Figura 152. Risultati dell'estrazione sequenziale per il Fe, colonne C.

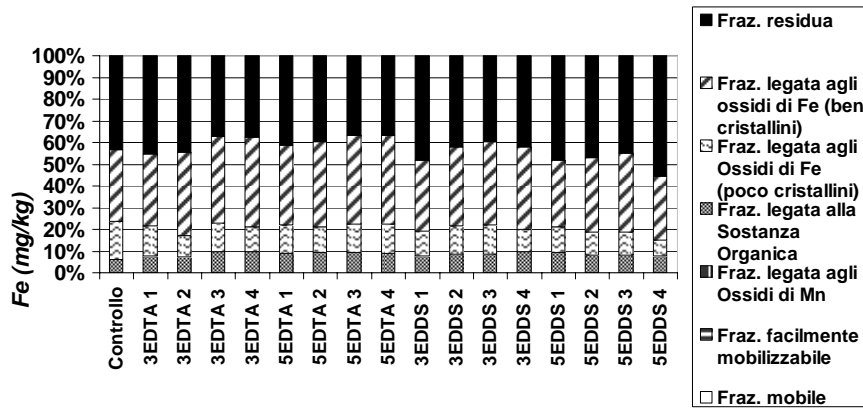


Figura 153. Distribuzione percentuale del Fe, colonne C.

### 7.3.5 Verifica della potenziale dissoluzione del suolo

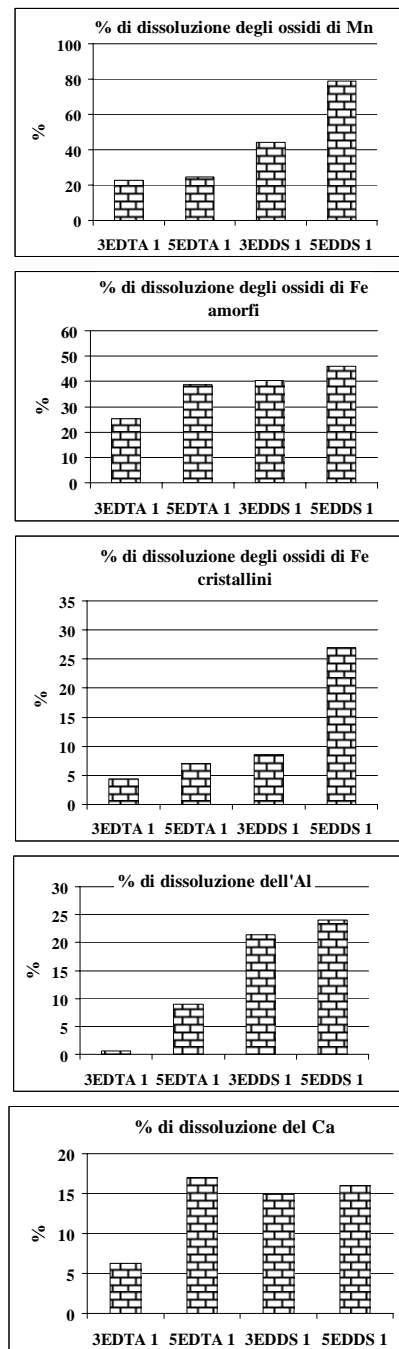
Parimenti al caso delle colonne A e B, anche per le colonne C è stata valutata l'entità della dissoluzione del Ca, dell'Al, degli ossidi di Fe e degli ossidi di Mn, per effetto dell'applicazione dell'EDTA e dell'EDDS alle concentrazioni 3 e 5 mmol/kg, effettuando una misura della concentrazione di tali minerali nel suolo, prima e dopo il trattamento. Per tutti i minerali esaminati, la maggiore dissoluzione si è verificata alla concentrazione più alta di chelante.

Le percentuali più alte di dissoluzione dell'Al, rispettivamente per il trattamento con EDTA e con EDDS, sono risultate 9% e 24%, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 8800 mg/kg. La più alta percentuale di dissoluzione del Ca è risultata circa il 17% per entrambe i chelanti, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 21655 mg/kg.

Molto alte sono risultate le percentuali di dissoluzione degli ossidi di Fe e di Mn, per effetto dell'applicazione dei due chelanti ed, in particolar modo, per effetto dell'applicazione dell'EDDS. Le percentuali più alte di dissoluzione degli ossidi di Mn, da parte dell'EDTA e dell'EDDS, sono risultate rispettivamente pari al 25% ed al 79%, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 124 mg/kg. La dissoluzione degli ossidi di Fe poco cristallini, da parte dell'EDTA e dell'EDDS, alla concentrazione più alta, è risultata pari al 39% e al 46%, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 1600 mg/kg; mentre la dissoluzione degli ossidi di Fe ben cristallini ha raggiunto percentuali massime pari al 7% ed al 27%, rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS, rispetto ad un quantitativo inizialmente presente di 2990 mg/kg (Figura 154).

La dissoluzione del suolo è risultata più pronunciata per l'EDDS rispetto all'EDTA. Ciò potrebbe aver contribuito alla maggiore riduzione di permeabilità riscontrata per l'EDDS (paragrafo 7.3.1). Inoltre, la dissoluzione degli ossidi di Fe è risultata più consistente che nel caso delle colonne A e B. Gli ossidi di Fe hanno delle cinetiche di dissoluzione molto lente, dunque, è naturale che si sia avuta una maggiore dissoluzione di tali ossidi per le colonne C trattate con EDDS, essendo che, in esse, il rallentamento del flusso è stato tale da comportare perfino la degradazione del chelante. Contemporaneamente, la maggiore dissoluzione di tali ossidi e degli altri minerali del suolo ha contribuito a rallentare ancor di più il flusso, consentendo la degradazione dell'EDDS.





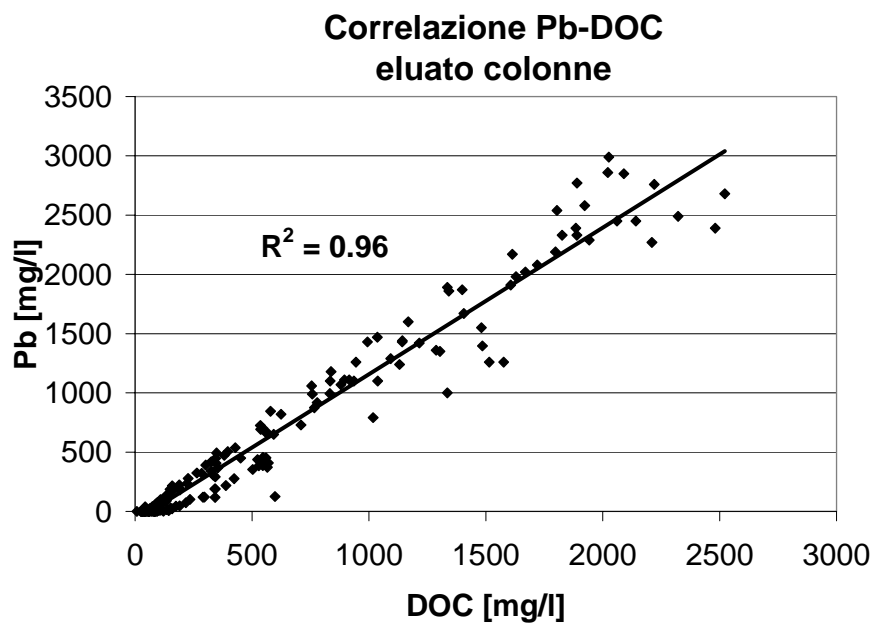
**Figura 154.** Dissoluzione degli ossidi di Fe e di Mn, dell'Al e del Ca per effetto del trattamento di flushing, colonne C.

## 7.4 Correlazione Pb-DOC per gli eluati di tutte le colonne

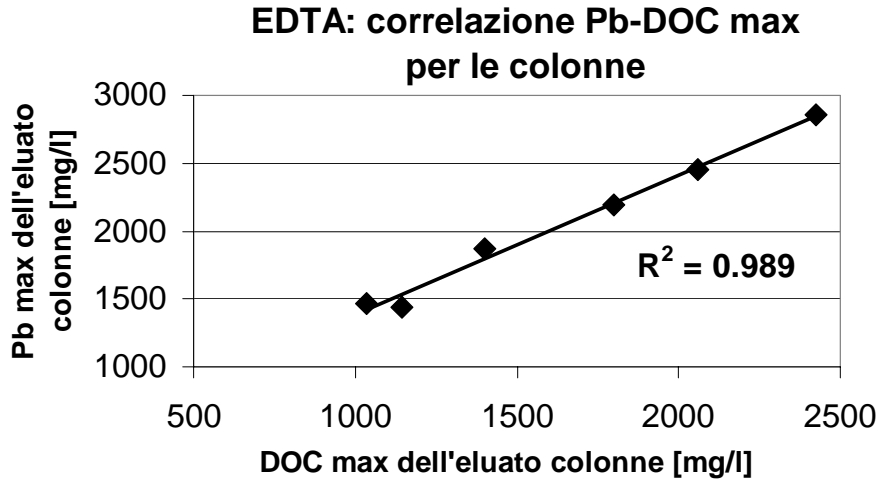
Avendo dimostrato, per tutte le colonne di terreno trattato, il legame tra DOC degli eluati e chelante presente, è stata valutata la correlazione esistente tra concentrazione di Pb e DOC per gli eluati di tutte le colonne. E' stata riscontrata una forte correlazione tra le due grandezze (Figura 155), con un coefficiente di correlazione pari a 0.96, determinato considerando gli eluati di tutte le colonne trattate con EDTA ed EDDS. Coefficienti di correlazione altrettanto alti sono stati riscontrati considerando gli eluati per singola colonna.

Tale correlazione è stata riscontrata anche da altri studi. Wu et al. (2004) hanno riscontrato una forte correlazione ( $R^2$  pari 0.93) tra concentrazione di Cu e di DOC nell'eluato del terreno trattato con EDTA. Wu et al. (2003b) hanno riscontrato una forte correlazione, in un terreno trattato con EDTA, tra DOC dell'eluato e concentrazione di Pb ( $R^2$  0.97), Cu ( $R^2$  0.91) Zn ( $R^2$  0.98) e Cd ( $R^2$  0.93). La correlazione esistente tra Pb e DOC dell'eluato indica chiaramente l'effetto, esercitato sul suolo trattato, dagli agenti chelanti utilizzati, in termini di estrazione del Pb; è l'agente chelante a solubilizzare, tramite chelazione, il metallo e a consentirne l'estrazione dalla base della colonna.

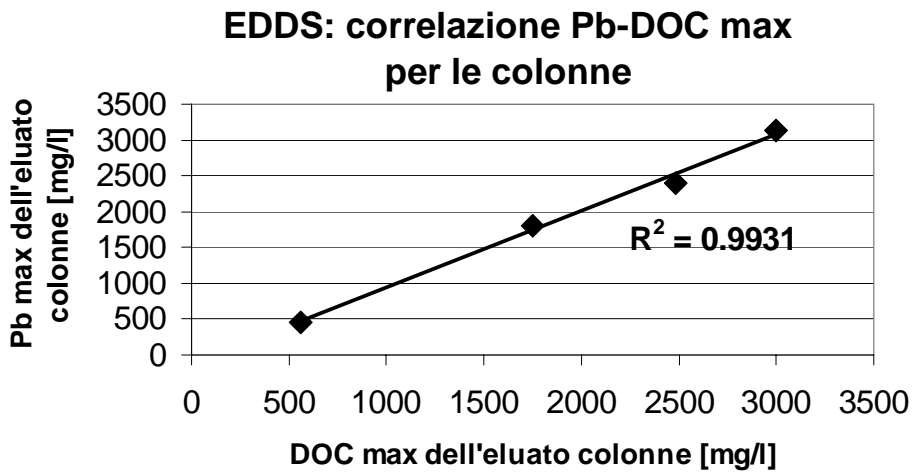
Figura 156 e Figura 157 riportano la correlazione tra i valori di picco della concentrazione del Pb ed i corrispondenti valori di picco del DOC, rispettivamente per tutte le colonne trattate con EDTA e con EDDS.



**Figura 155.** Correlazione Pb-DOC nell'eluato del terreno trattato mediante soil flushing.



**Figura 156.** Correlazione tra i valori massimi del Pb e del DOC nell'eluato delle colonne trattate con EDTA.



**Figura 157.** Correlazione tra i valori massimi del Pb e del DOC nell'eluato delle colonne trattate con EDDS.

## 7.5 Analisi della correlazione DOC - chelante e della correlazione concentrazione di chelante - metallo estratto

L'attività sperimentale, condotta sulle siringhe di terreno contaminato, ha consentito di valutare la correlazione esistente tra DOC (Dissolved Organic Carbon) della soluzione estraente (EDTA o EDDS) e concentrazione del chelante, nonché la correlazione esistente tra concentrazione della soluzione di chelante applicata e quantitativo di metallo estratto dal terreno trattato.

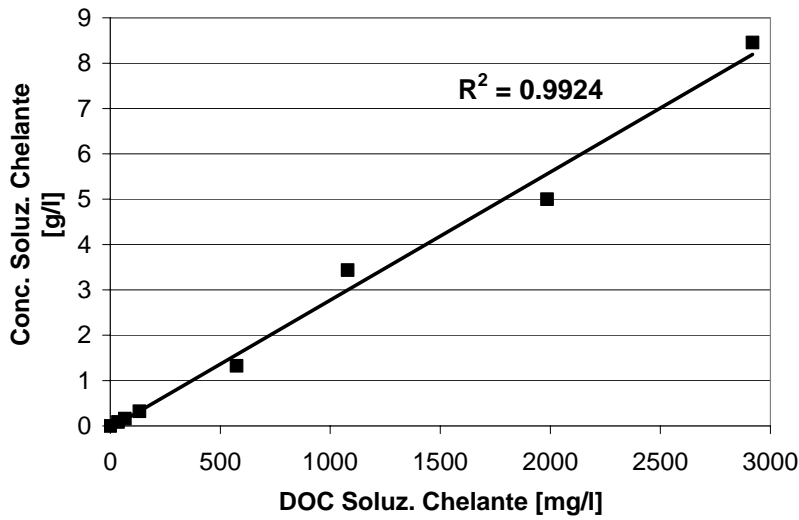
In Figura 158 ed in Figura 159 è riportata la correlazione esistente tra concentrazione della soluzione di chelante e DOC della soluzione stessa, rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS. Dall'analisi delle suddette figure, si evince come esista una forte correlazione, di tipo lineare, tra concentrazione della soluzione di chelante e DOC. Il coefficiente di correlazione lineare è risultato pari a 0.9924 e a 0.9999, rispettivamente nel caso dell'EDTA e dell'EDDS. Il DOC è, dunque, un parametro rappresentativo della concentrazione di chelante.

In Figura 160 ed in Figura 161 è riportata la cessione del Pb da parte del terreno trattato, al variare della concentrazione di chelante applicata da 0 a 5 mmol/kg, rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS. Dall'analisi delle due figure, si evince come la cessione del Pb aumenti linearmente all'aumentare della concentrazione di chelante applicata. Il coefficiente di correlazione lineare è risultato pari a 0.9956 e a 0.9938 rispettivamente per l'EDTA e l'EDDS. Anche nello studio condotto da Wu et al. (2004) la concentrazione dei metalli negli eluati del terreno trattato è risultata aumentare linearmente al crescere della concentrazione di EDTA.

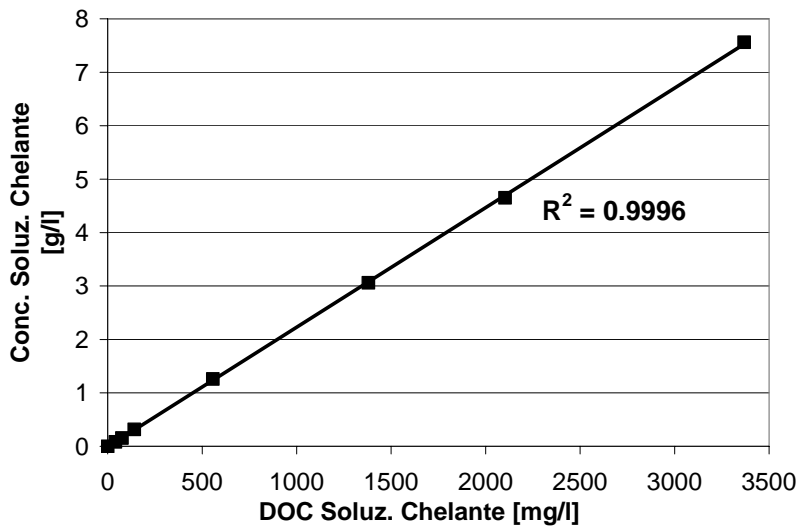
Nel trattamento, è stata riscontrata, a seguito dell'applicazione del chelante, una considerevole riduzione della permeabilità del terreno. Tale riduzione è stata più pronunciata alla concentrazione più alta di chelante e, a parità di concentrazione, per l'EDDS. Per le due concentrazioni più alte di chelante (3 e 5 mmol/kg), in particolare, il flusso ha subito un notevole rallentamento.

In Figura 160 e Figura 161, è, inoltre, rappresentato il quantitativo di Pb ceduto dalle colonne A, trattate rispettivamente con EDTA ed EDDS. È possibile notare come, nel caso del trattamento con EDTA alla concentrazione di 3 mmol/kg, il quantitativo di Pb ceduto dalle siringhe (640 mg/kg) sia praticamente analogo a quello ceduto dalle colonne A; leggermente più alto risulta, invece, il quantitativo di Pb ceduto dalle siringhe alla concentrazione più alta di EDTA (980 mg/kg). Nel caso del trattamento con EDDS, invece, il quantitativo di Pb estratto dalle siringhe (600 mg/kg e 800 mg/kg, rispettivamente per le concentrazioni di 3 e 5 mmol/kg) è risultato molto più alto rispetto a quello estratto dalle colonne A, ad entrambe le concentrazioni. Ciò è dovuto al fatto che, nel caso delle siringhe, a differenza che nelle colonne A, nonostante il considerevole rallentamento del flusso, l'applicazione dell'EDDS non ha condotto al clogging del terreno trattato, consentendo al fenomeno di cessione del Pb di completarsi. Viene, quindi, confermato che l'EDDS avrebbe una considerevole efficienza estrattiva nei confronti del Pb, qualora non provocasse il clogging del terreno trattato. Tuttavia, alle concentrazioni di chelante applicate, nella sperimentazione su

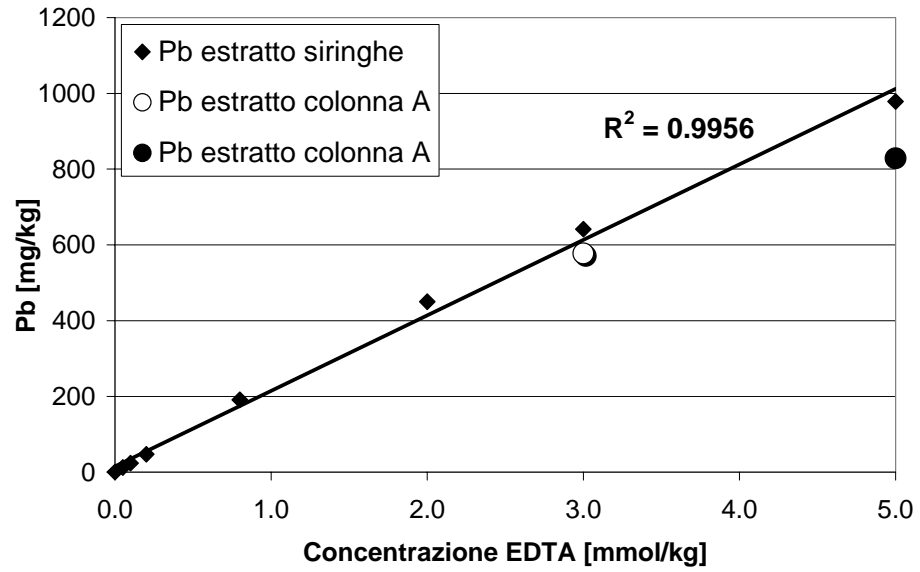
siringhe, l'EDTA si è mostrato sempre più efficiente dell'EDDS nell'estrarre il Pb (Figura 162).



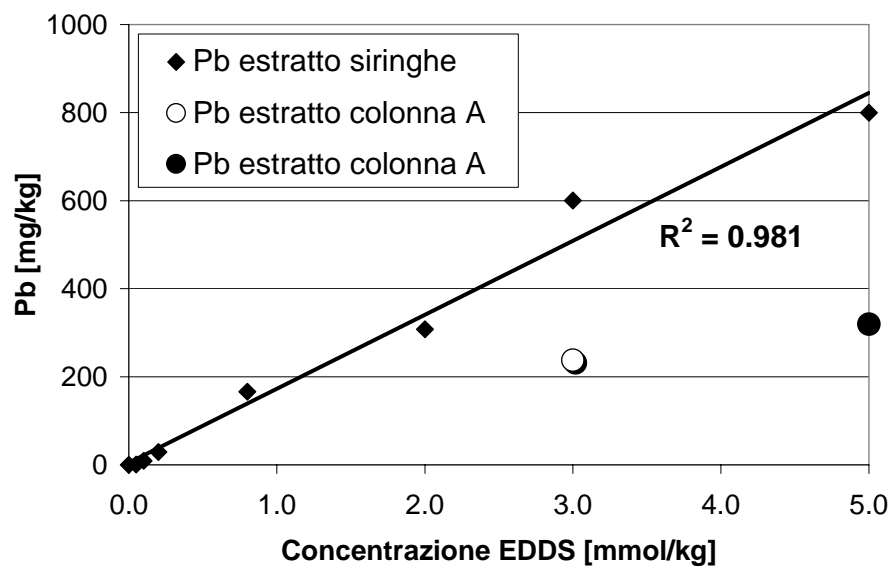
**Figura 158.** Correlazione esistente tra la concentrazione della soluzione di chelante ed il DOC della soluzione per l'EDTA.



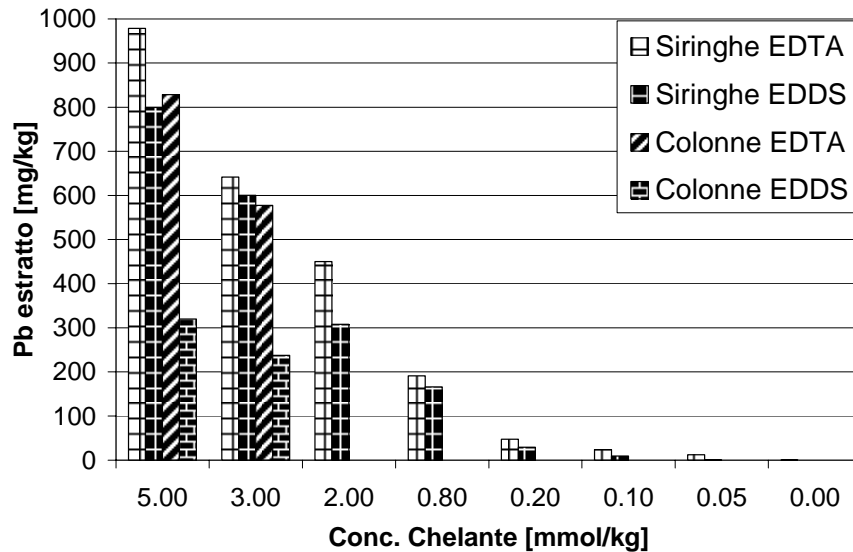
**Figura 159.** Correlazione esistente tra la concentrazione della soluzione di chelante ed il DOC della soluzione per l'EDDS.



**Figura 160.** Quantitativo di Pb estratto dalle siringhe, al variare della concentrazione di EDTA applicata.



**Figura 161.** Quantitativo di Pb estratto dalle siringhe, al variare della concentrazione di EDDS applicata.



**Figura 162.** Pb estratto dalle siringhe e dalle colonne A, nel trattamento con EDTA ed EDDS.

## 7.6 Analisi comparativa dei risultati ottenuti per le tre tipologie di colonne

In Figura 163, Figura 164, Figura 165 e Figura 166 è riportata la cessione del Pb, in funzione del bed volume, per le colonne A, B e C, rispettivamente trattate con 3 mmol/kg di EDTA, con 5 mmol/kg di EDTA, con 3 e 5 mmol/kg di EDTA e con 3 e 5 mmol/kg di EDDS.

In Figura 167 ed in Figura 168 sono riportate le cumulate delle cessione del Pb, per le colonne A, B e C, rispettivamente trattate con EDTA e con EDDS.

Figura 169 e Figura 170 riportano, invece, rispettivamente, le percentuali di estrazione del Pb ed il quantitativo complessivo di Pb estratto, in mg, per tutte e tre le tipologie di colonne trattate con EDTA e con EDDS.

Dall'analisi di Figura 163, Figura 164 e Figura 165, si evince il fenomeno di cessione del Pb, a seguito dell'applicazione impulsiva di un quantitativo della soluzione estraente pari al bed volume del terreno trattato, sia essenzialmente un plug-flow. Il fenomeno di cessione del Pb si protrae, infatti, per un bed volume. Si evince, inoltre, come le curve di cessione del Pb non siano simmetriche per le colonne B. L'asimmetria delle curve di cessione del Pb, per le colonne B, è dovuta alla presenza, al di sotto dello strato contaminato trattato, di un ulteriore strato di terreno contaminato non trattato, che,

per effetto del flusso del chelante che lo attraversa, è in grado di cedere ulteriori quantitativi di Pb, come è stato confermato anche dai risultati dell'estrazione sequenziale.

Dall'analisi delle cumulate di cessione del Pb delle colonne A e B, trattate con EDTA, riportate in Figura 167, si evince come le due tipologie di colonne abbiano estratto praticamente lo stesso quantitativo di Pb alla concentrazione più bassa di chelante, corrispondente, rispettivamente, al 20% ed al 10% del Pb inizialmente presente (Figura 169). A tal proposito, occorre osservare che il quantitativo di Pb, inizialmente presente nelle colonne B, era il doppio di quello inizialmente presente nelle colonne A; dunque, volendo paragonare l'efficienza estrattiva del Pb, ottenuta per le colonne B con quella ottenuta per le colonne A, si possono confrontare direttamente i quantitativi di Pb rimosso, in mg, oppure si possono confrontare le percentuali di estrazione, ottenute per le due tipologie di colonne, tendendo presente che, ad una data percentuale di estrazione delle colonne B, che risulta essere la metà rispetto alla relativa percentuale di estrazione delle colonne A, corrisponde, tuttavia, lo stesso quantitativo di Pb rimosso in mg.

Per la concentrazione più alta di EDTA, invece, il quantitativo di Pb rimosso dalle colonne B è stato leggermente più alto che per le colonne A; rispettivamente, sono state rimosse delle percentuali di Pb pari al 16% ed 29% del Pb inizialmente presente (Figura 167 e Figura 169). Ciò è dovuto, ancora una volta, all'ulteriore estrazione di Pb avvenuta, nel caso delle colonne B, dallo strato di terreno sottostante contaminato, la quale è stata più pronunciata alla concentrazione più alta di chelante.

Dall'analisi delle cumulate di cessione del Pb delle colonne A e C trattate con EDTA, riportate in Figura 167, si evince come le due tipologie di colonne abbiano estratto praticamente lo stesso quantitativo di Pb alla concentrazione più alta di chelante, corrispondente, rispettivamente, al 29% ed al 28% del Pb inizialmente presente (Figura 169).

Per la concentrazione più bassa di EDTA, invece, il quantitativo di Pb rimosso dalle colonne C è stato più basso che per le colonne A; rispettivamente, sono state rimosse delle percentuali di Pb pari al 16% ed 20% del Pb inizialmente presente (Figura 167 e Figura 169). Ciò è dovuto all'adsorbimento, verificatosi nello strato inferiore non contaminato delle colonne C, di parte del Pb estratto nello strato di terreno superiore, il quale è stato più pronunciato alla concentrazione più bassa di chelante.

Inoltre, osservando le percentuali di estrazione del Pb (Figura 169), si evince, come, in ogni caso, a parità di concentrazione e per la stessa tipologia di colonna, la rimozione del metallo sia stata molto più bassa per l'EDDS rispetto all'EDTA. Ciò, a causa del clogging verificatosi per la colonna B, trattata con 5 mmol/kg di EDDS, ed a causa della degradazione del chelante, avvenuta per entrambe le colonne C trattate con EDDS, la quale ha praticamente annullato l'estrazione del Pb. Nel caso della colonna B, trattata con 3 mmol/kg di EDDS, l'estrazione del Pb è stata molto bassa, probabilmente, a causa di un errore nella preparazione della soluzione estraente. Infatti, mentre l'EDDS, alla concentrazione più alta, ha rimosso, dalle colonne A, praticamente lo stesso quantitativo di Pb, corrispondente rispettivamente ad una percentuale di estrazione dell'11% e del 5%, lo stesso chelante, alla concentrazione più bassa, ha estratto, nel caso della colonna B, un quantitativo di Pb molto inferiore, meno della



metà, corrispondente ad una percentuale di estrazione del 3%, contro l'8% estratto nel caso della colonna A. Tra l'altro, la possibilità di un dosaggio di EDDS, inferiore a 3 mmol/kg per la colonna B, è confermata anche dalla pendenza della cumulata di estrazione. La pendenza della cumulata di estrazione di un metallo è rappresentativa della cinetica di estrazione, la quale cresce al crescere della concentrazione del chelante (Tsang et al., 2007b). In Figura 168, è possibile notare come le pendenze delle cumulate di cessione dell'EDDS, per l'applicazione di 3 e 5 mmol/kg, siano molto analoghe nel caso delle colonne A; nel caso delle colonne B, invece, la pendenza della curva, per la colonna trattata con la concentrazione inferiore di chelante, è molto più bassa rispetto a quella della colonna trattata con la concentrazione maggiore di chelante.

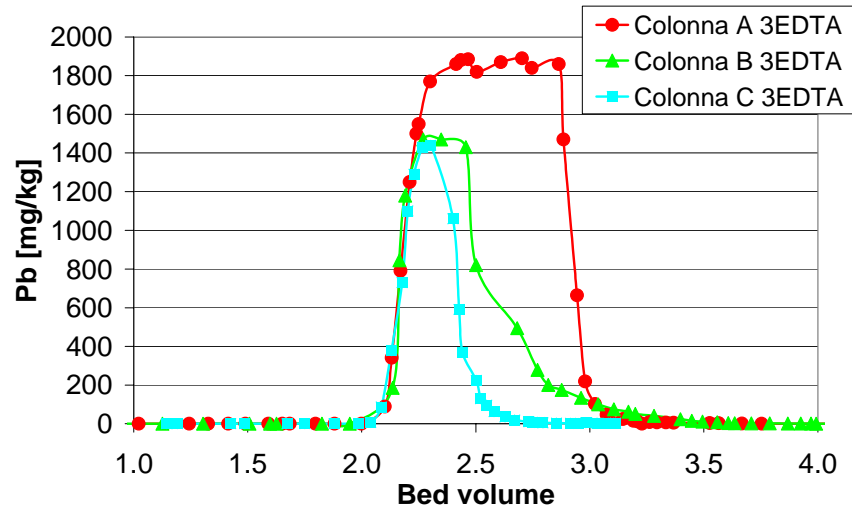
In Figura 171 e Figura 172 sono riportate le concentrazioni del DOC di picco, per le colonne A, B e C, trattate rispettivamente con EDTA e con EDDS (paragrafi 7.1.2, 7.2.2, 7.3.2). Nelle due figure, sono, inoltre, riportate le concentrazioni di DOC delle soluzioni di chelante, applicate al terreno, ricavate dalla sperimentazione su siringhe (paragrafo 7.5).

Dall'analisi di Figura 171, si evince come i valori di picco del DOC, nel eluato delle colonne A, B e C, trattate con EDTA, sia più basso del valore del DOC, corrispondente alla concentrazione di chelante applicata in colonna. Essendo il passaggio del chelante, attraverso il terreno contaminato, un fenomeno di tipo plug-flow (come mostrato dalla cessione del Pb per le varie colonne), il raggiungimento di valori di picco del DOC, nell'eluato del terreno trattato, più bassi di quelli della concentrazione di chelante applicata dimostra l'adsorbimento, di parte del chelante applicato, sul terreno. L'adsorbimento del chelante sul terreno, per ciascuna tipologia di colonna, è stato percentualmente più alto alla concentrazione minore (13%, 18% e 4% in più per la concentrazione più bassa, rispettivamente per le colonne A, B e C) inoltre, l'adsorbimento è stato, a parità di concentrazione, considerevolmente più basso per le colonne A e paragonabilmente più alto per le colonne B e C, come è logico aspettarsi data l'estensione maggiore, del terreno attraversato dal chelante, per tali tipologie di colonne (Figura 173). Ciò spiega perché il picco di concentrazione del Pb, nell'eluato, sia stato più alto nelle colonne A e, paragonabilmente più basso, nelle colonne B e C ad entrambe le concentrazioni di EDTA (Figura 163 e Figura 164). L'adsorbimento dei chelanti sul suolo è stato riportato anche in altri studi. L'adsorbimento dell'EDDS sul suolo è stato riportato da Vandevivere et al. (2001b), Houser et al. (2005), Yip et al. (2009a). La presenza di ossidi di Fe ben cristallini fornisce, in particolar modo, siti per l'adsorbimento dell'EDDS sul suolo (Yip et al., 2009a). È stato riportato anche l'adsorbimento sugli ossidi di Fe e di Al cristallini da parte dell'EDTA (Nowack e Sigg, 1996; Nowack et al., 1996). Inoltre, i complessi dell'EDDS e dell'EDTA vengono adsorbiti sul suolo meno fortemente rispetto all'EDDS e all'EDTA liberi (Nowack e Sigg, 1996; Nowack et al., 1996; Yip 2009a).

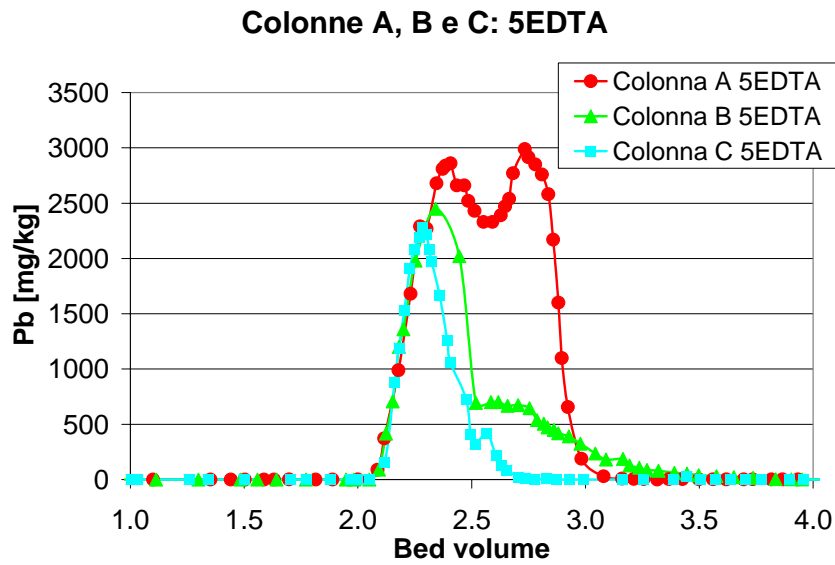
Anche dall'analisi di Figura 172, si evince come i valori massimi del DOC, nel eluato delle colonne A e B, trattate con EDDS, sia più basso del valore del DOC, corrispondente alla concentrazione di chelante applicata in colonna; dunque, anche l'EDDS, applicato nel trattamento di soil flushing, deve essere stato adsorbito, in parte, sul terreno trattato. In quanto alle percentuali di adsorbimento del chelante, non è possibile fare delle considerazioni riguardo alle colonne A, in quanto il valore massimo del DOC, riportato in Figura, non è detto che sia quello di picco, per via del clogging

verificatosi, che ha portato all'interruzione del fenomeno di cessione dei metalli. Per le colonne B, il picco di DOC è stato raggiunto; infatti, nella colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDDS, il fenomeno di cessione si è concluso; nella colonna B, trattata con 5 mmol/kg di EDDS, il fenomeno si è stato interrotto, ma il clogging del terreno è sopravvenuto dopo il passaggio del picco (Figura 166). Dall'analisi di Figura 172, si evince come il valore di picco del DOC, per la colonna B trattata con 3 mmol/kg di EDDS, sia molto più basso di quello corrispondente alla concentrazione del chelante applicata; per giustificare un tale valore, si dovrebbe considerare un adsorbimento del chelante sul terreno pari al 75%, contro appena l'11% verificatosi alla concentrazione più alta. Ciò suggerisce un errore nella preparazione della soluzione estraente, che ha portato all'applicazione, nel terreno, di una concentrazione inferiore a 3 mmol/kg.

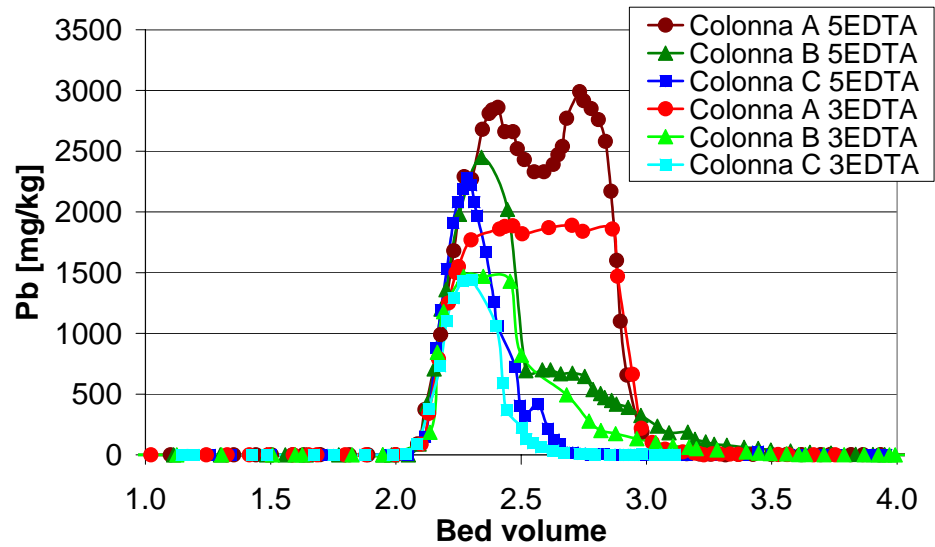
### Colonne A, B e C: 3EDTA



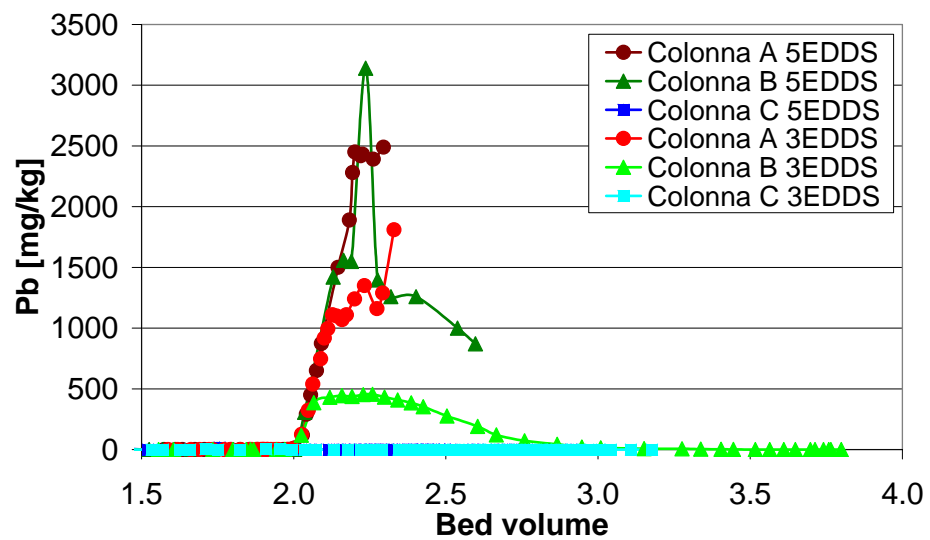
**Figura 163.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per le colonne A, B e C trattate con 3 mmol/kg di EDTA



**Figura 164.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per le colonne A, B e C trattate con 5 mmol/kg di EDTA.

**Colonne A, B e C: EDTA**

**Figura 165.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per le colonne A, B e C trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDTA.

**Colonne A, B e C: EDDS**

**Figura 166.** Cessione del Pb, in funzione del bed volume, per le colonne A, B e C trattate con 3 e 5 mmol/kg di EDDS.

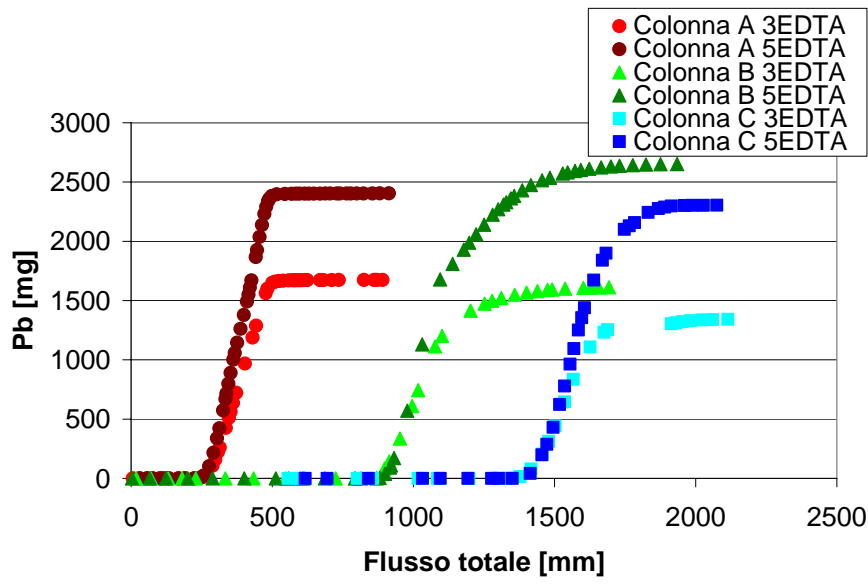


Figura 167. Cessione cumulata del Pb per le colonne A, B e C trattate con EDTA.

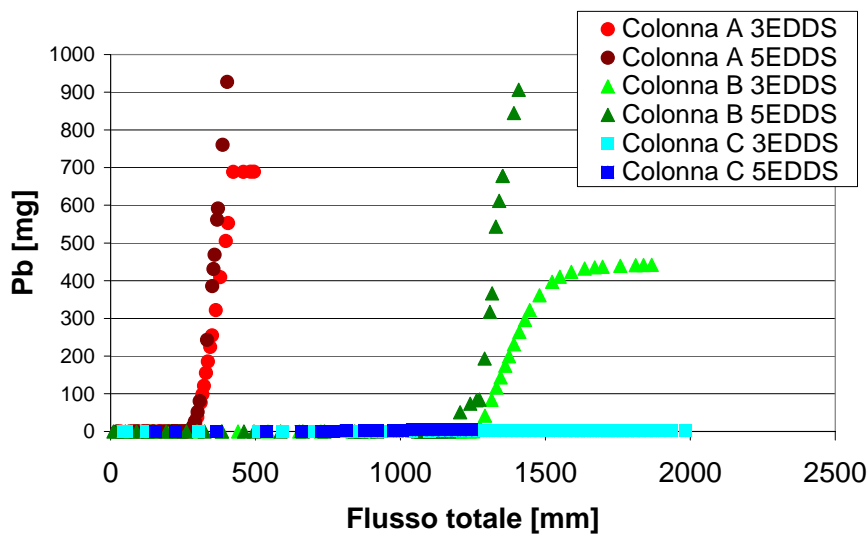
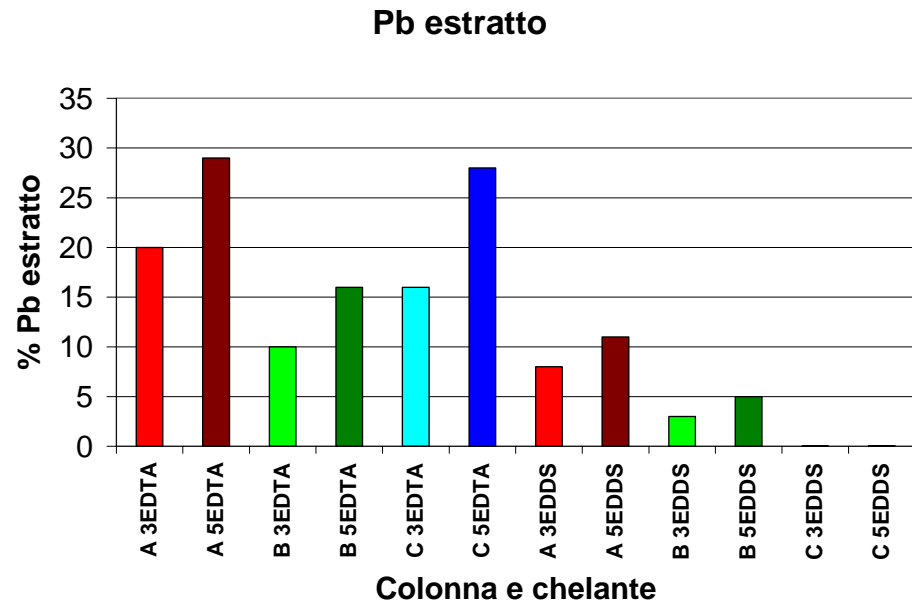
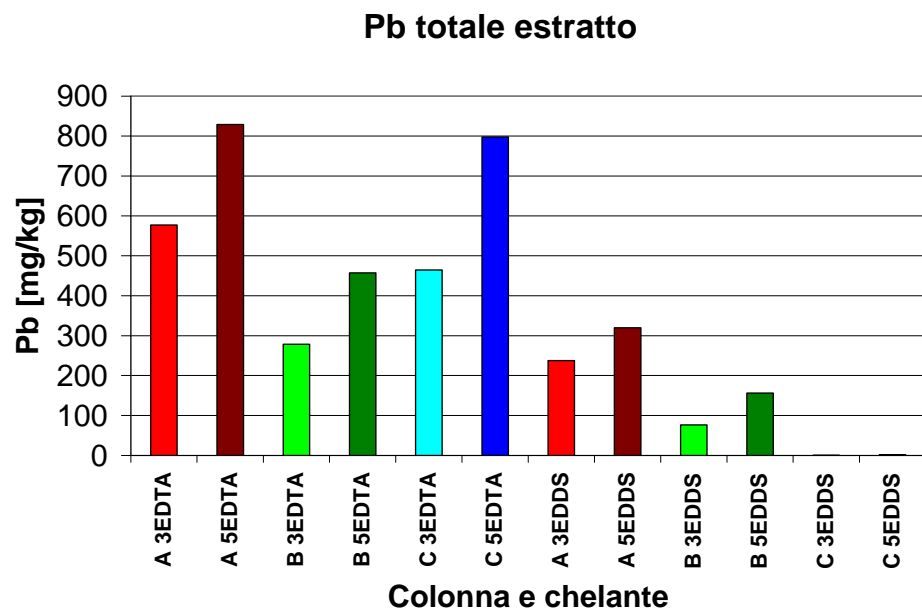


Figura 168. Cessione cumulata del Pb per le colonne A, B e C trattate con EDSS.



**Figura 169.** Percentuale del Pb estratto per le colonne A, B e C trattate con EDTA ed EDDS.



**Figura 170.** Pb complessivamente estratto per le colonne A, B e C trattate con EDTA ed EDDS.

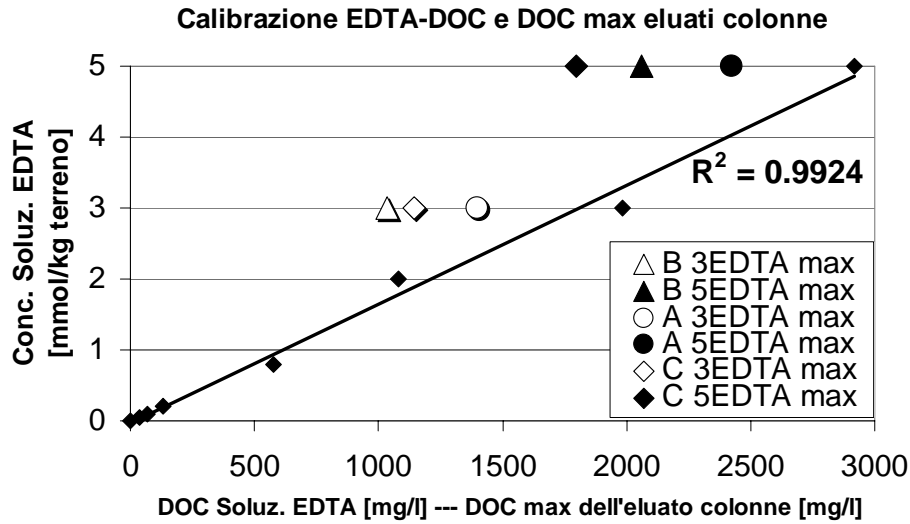


Figura 171. Confronto tra il DOC della soluzione di chelante applicata ed il DOC di picco dell'eluato del terreno trattato (EDTA).

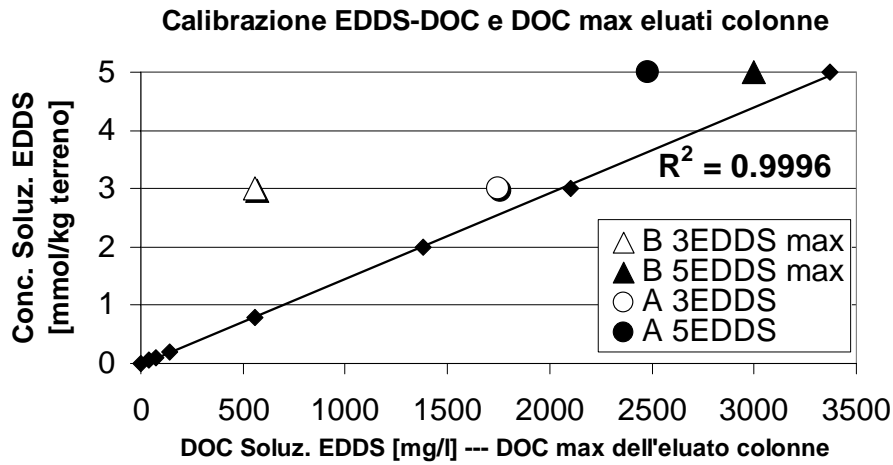
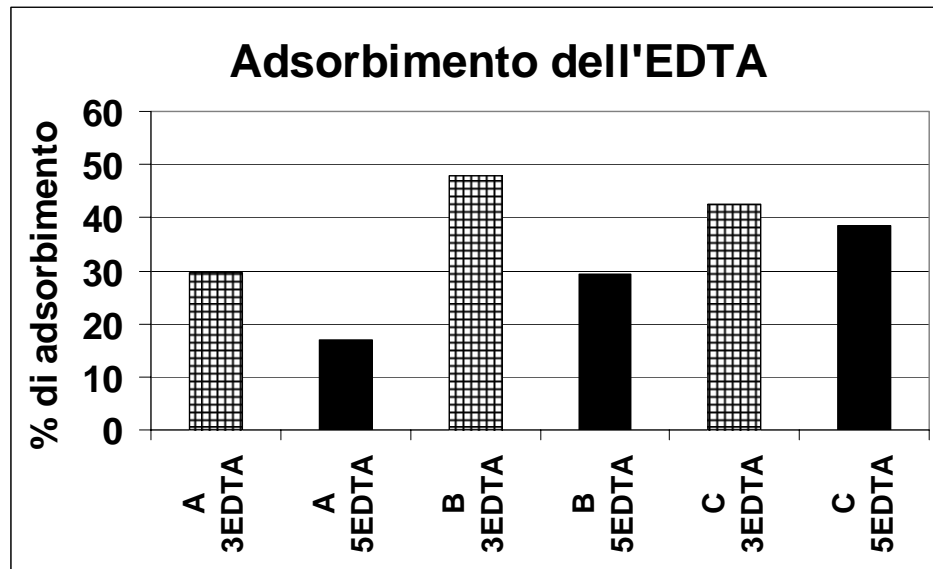


Figura 172. Confronto tra il DOC della soluzione di chelante applicata ed il DOC di picco dell'eluato del terreno trattato (EDDS).



**Figura 173.** Percentuali di adsorbimento dell'EDTA sul terreno trattato per le colonne A, B e C.

## 7.7 Determinazione dei parametri fluidodinamici della colonna di terreno sperimentale A di controllo

In Figura 175, è riportata la sovrapposizione tra la curva sperimentale di breakthrough, realizzata dal tracciante, la curva ottenuta mediante l'applicazione della rete neurale, che ha consentito la costruzione della funzione  $C_{Si}(t)$  a partire dal numero discreto di dati sperimentali, e la curva fornita dall'algoritmo del simplesso, nella fase finale della simulazione, ossia una volta raggiunto il minimo della funzione obiettivo FO. Dall'analisi di tale figura, si evince come la rete neurale sia stata in grado di ricostruire, con sufficiente accuratezza, la funzione  $C_{Si}(t)$ , a partire dai dati sperimentali, e come l'algoritmo del simplesso sia stato in grado, variando i valori dei parametri fluidodinamici  $u$  e  $D$ , di generare una curva  $C_{Mi}(t)$  che si sovrappone con un'elevata accuratezza alla curva  $C_{Si}(t)$ .

L'algoritmo del simplesso ha consentito, dunque, la determinazione dei parametri fluidodinamici del terreno:  $D$ , coefficiente di dispersione idrodinamica;  $u$  velocità media effettiva;  $\alpha$  coefficiente di dispersione intrinseco;  $n_{eff}$ , porosità efficace.



I valori ottenuti sono i seguenti:

$$\alpha = 1.08 \text{ cm}$$

$$n_{eff} = 0.20$$

$$D = 0.00003 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$u = 0.000029 \text{ cm/s}$$

In effetti, l'algoritmo restituisce i valori del coefficiente  $\alpha$  e della porosità efficace  $n_{eff}$ . A partire da tali valori, è possibile, tuttavia, calcolare quelli di  $D$  ed  $u$ .

Il valore del coefficiente di dispersione idrodinamica  $D$  può essere calcolato mediante la relazione

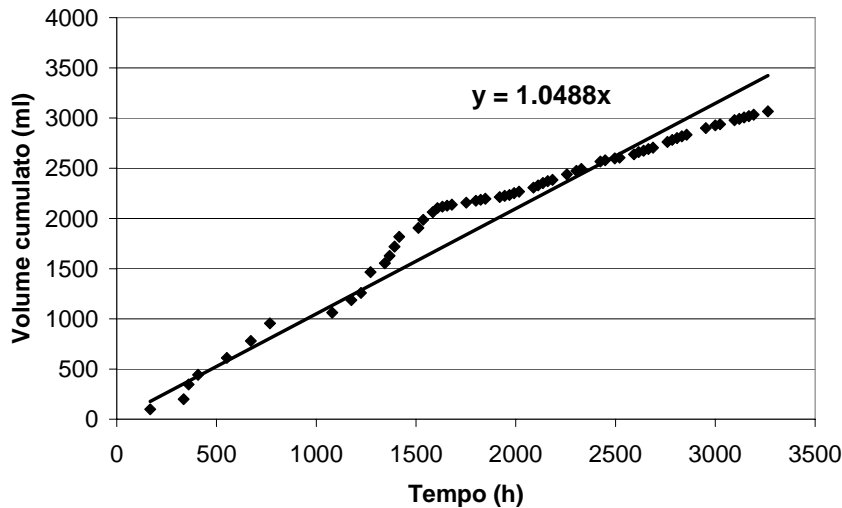
$$D = \alpha \cdot u$$

essendo noti  $\alpha$  e la velocità media effettiva  $u$ .

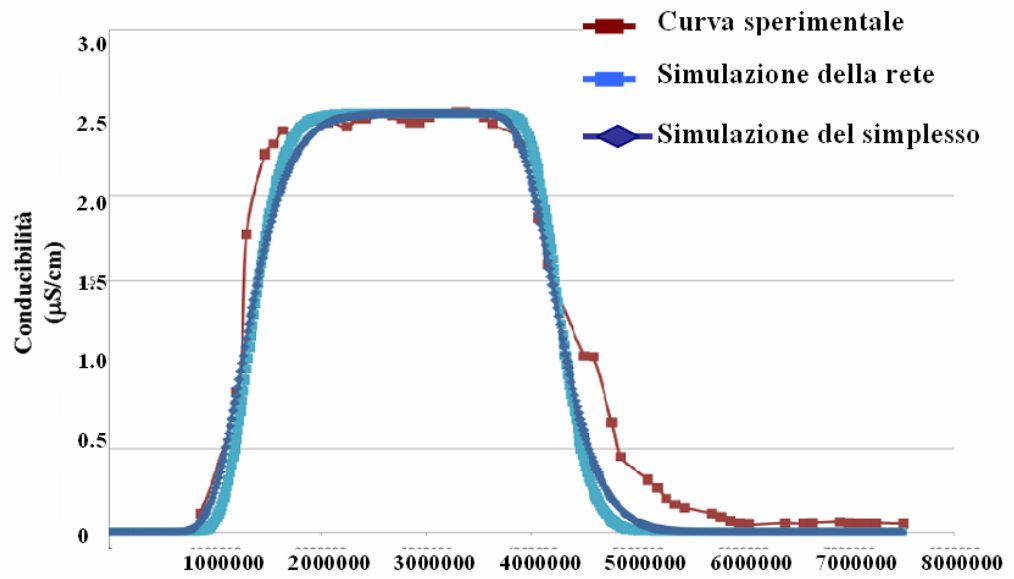
In quanto alla determinazione della velocità  $u$ , essa può essere calcolata mediante la seguente formula:

$$u = \frac{Q}{A \cdot n_{eff}}$$

essendo nota la sezione trasversale  $A$  della colonna, la porosità efficace e la portata  $Q$  di alimentazione del tracciante. Per la determinazione della portata  $Q$ , è stato costruito il grafico in Figura 174, che riporta l'andamento dell'eluato cumulato, in uscita dalla colonna, in funzione del tempo (dati raccolti durante la fase sperimentale di applicazione del tracciante). Dall'analisi di tale grafico, si evince come i dati sperimentali siano bene interpolati da una retta di equazione  $y = mx$ , il cui coefficiente angolare  $m$ , rappresenta proprio la portata  $Q$ .



**Figura 174.** Andamento del volume cumulato dell'eluato raccolto, in fase di trattamento del terreno con il tracciante conservativo, in funzione del tempo ed interpolazione lineare del andamento.



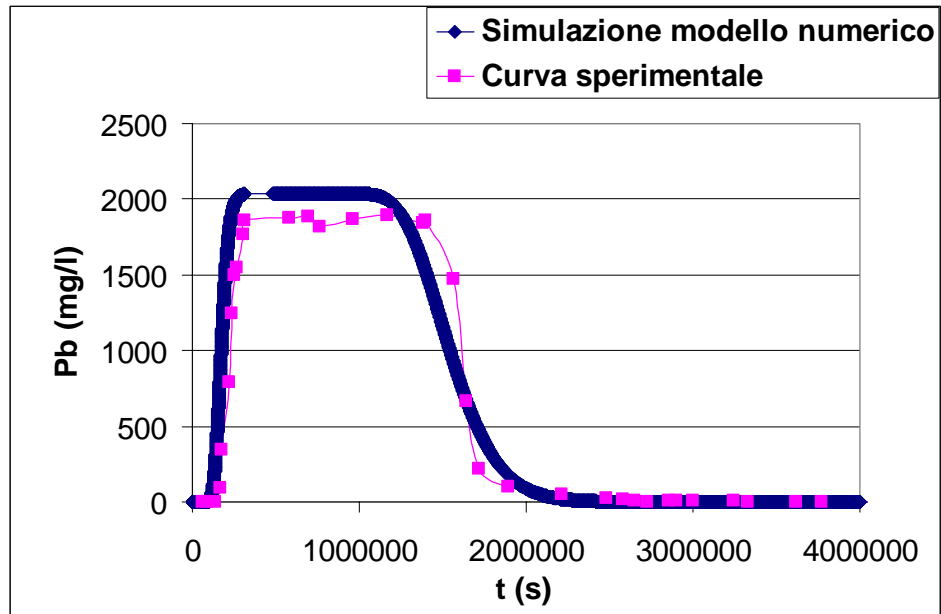
**Figura 175.** Confronto tra la curva sperimentale di breakthrough, realizzata dal tracciante conservativo, e la simulazione della rete e dell'algoritmo del semplice.

## 7.8 Modellazione del fenomeno di mobilizzazione del Pb per effetto dell'applicazione dell'EDTA per le colonne A

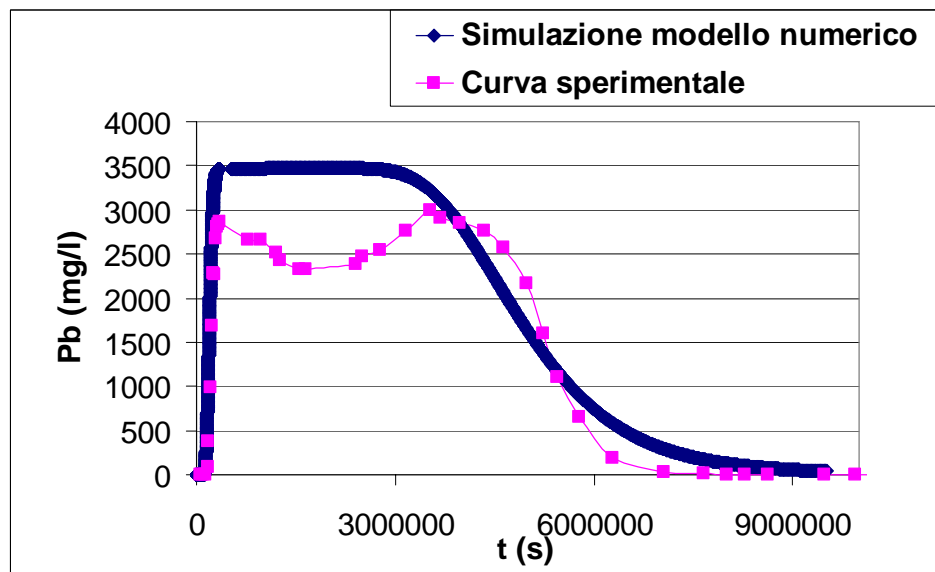
In Figura 176 e Figura 177 è riportata la sovrapposizione della curva di cessione del Pb sperimentale e di quella simulata, mediante l'algoritmo del semplice, rispettivamente per la colonna A trattata con 3 mmol/kg di EDTA e per la colonna A trattata con 5 mmol/kg di EDTA.

Analizzando il grafico in Figura 176, si può osservare che l'andamento della curva, ottenuta con il modello numerico, riproduce in maniera accettabile quello della curva sperimentale. La sovrapposizione quasi completa del tratto ascendente della curva, nonché quella del tratto discendente, con una lunghezza simile del tratto orizzontale tipico del flusso di tipo plug-flow, indica che i valori delle velocità medie effettive calcolati secondo le ipotesi precedentemente descritte, per ciascuna fase distinta della simulazione, risultano essere rappresentativi. Con riferimento all'aggiunta del termine di reazione chimica  $R$  all'interno dell'equazione del trasporto, è possibile affermare che la scelta di un'equazione caratterizzata da una cinetica del primo ordine possa essere considerata apprezzabile per la simulazione della reazione di complessazione; è possibile affermare che anche la valutazione della costante cinetica di reazione  $K_{eq}$ , sembra essere stata piuttosto corretta.

Dall'analisi di Figura 177, si evince come il modello numerico si presti bene anche alla simulazione del rilascio del Pb per la colonna A trattata con 5 mmol/kg di EDTA. L'evidente discostamento, tra la curva ottenuta dalla simulazione del modello numerico e quella sperimentale, nella parte che riguarda il picco, non è dovuto ad una mancata corretta simulazione da parte del modello, bensì alla forma, piuttosto anomala, assunta dalla curva sperimentale.



**Figura 176.** Confronto tra la curva di cessione del Pb ottenuta sperimentalmente e quella ottenuta mediante simulazione numerica (colonna A, 3 mmol/kg di EDTA).



**Figura 177.** Confronto tra la curva di cessione del Pb ottenuta sperimentalmente e quella ottenuta mediante simulazione numerica (colonna A, 5 mmol/kg di EDTA).

## 8. Conclusioni

La ricerca svolta nell'ambito del dottorato ha investigato l'efficacia di un trattamento di soil flushing in batch, mediante EDTA ed EDDS a differenti concentrazioni, attraverso esperimenti condotti in colonne di terreno contaminato piombo.

L'attività di ricerca ha investigato l'applicazione del trattamento in differenti circostanze, che possono presentarsi nelle pratiche applicazioni, come la presenza, al di sotto dello strato di terreno contaminato trattato, di un ulteriore strato di terreno contaminato non trattato o di uno strato di terreno non contaminato, evidenziando le problematiche che possono presentarsi, in relazione all'applicazione considerata.

L'attività di ricerca ha anche permesso di valutare la variazione della distribuzione nel suolo del metallo, a seguito del trattamento, attraverso una procedura di estrazione sequenziale. Ciò ha consentito di approfondire la comprensione delle le dinamiche di rilascio del metallo a seguito dell'applicazione dei due chelanti, EDTA ed EDDS.

E' stata anche condotta la valutazione della potenziale dissoluzione del suolo provocata dall'applicazione dei due chelanti.

E' stata, inoltre, valutata la correlazione tra concentrazione di chelante e quantitativo di piombo estratto, mediante esperimenti condotti su mini campioni dello stesso terreno contaminato da piombo, dai quali è stata anche dedotta la correlazione esistente tra chelante, EDTA o EDDS, e DOC (Dissolved Organic Carbon).

Infine, attraverso l'applicazione di un modello numerico, sono stati valutati, in un primo momento, i parametri idrodinamici del terreno trattato ed è stata, successivamente, effettuata la simulazione del fenomeno di cessione del Pb a seguito dell'applicazione dell'EDTA.

I principali risultati della ricerca possono essere così sintetizzati:

- sia l'EDTA che l'EDDS hanno prodotto rilasci significativi del piombo, il contaminante maggiormente presente nel terreno trattato;
- l'EDTA, in generale, è risultato più efficiente nell'estrazione del Pb e del Cd, mentre l'EDDS nell'estrazione degli altri metalli presenti nel suolo trattato (Cu, Fe, Ni, Zn);
- la maggiore efficienza estrattiva del metallo è stata ottenuta per la concentrazione più alta di EDTA applicata (5 mmol/kg) ed è risultata pari al 30% del Pb inizialmente presente nel terreno. Tale percentuale di estrazione può ritenersi più che soddisfacente, relativamente ad una singola applicazione del chelante;
- la maggior parte del Pb mobilizzato dai due chelanti è associato, nel terreno analizzato, alla frazione facilmente mobilizzabile, agli ossidi di Mn ed alla sostanza organica;
- a seguito dell'applicazione del trattamento di soil flushing, è stata riscontrata la variazione della distribuzione percentuale del Pb nel terreno;

in particolare, si è avuta una riduzione percentuale delle frazioni più mobili a fronte di un aumento percentuale di quelle meno mobili, specie alle concentrazioni più elevate di chelante e nella parte più superficiale del terreno trattato;

- è stato riscontrato come l'efficacia estrattiva del chelante si riduca con la profondità del terreno trattato; il chelante ha, infatti, in tutte le circostanze esaminate, estratto un maggiore quantitativo di metalli in testa alle colonne di terreno trattato. Ciò indica che la prosecuzione dell'applicazione del chelante, nel caso in esame applicato in maniera impulsiva, prospetta efficienze di rimozione ulteriormente migliorabili rispetto a quelle apprezzate, anche attraverso la possibilità di controllo dello strato trattato che fornisce la modalità di applicazione in batch;
- a seguito del trattamento di flushing, è stata riscontrata una riduzione della permeabilità, che ha condotto, per il trattamento con EDDS, al clogging del terreno trattato, pregiudicando la possibilità di utilizzo del chelante che pure è indicato per tali applicazioni in letteratura. Di conseguenza, l'efficienza complessiva di estrazione del piombo, da parte dell'EDDS è risultata, sempre più bassa di quella dell'EDTA, sebbene i picchi di concentrazione dei metalli estratti, negli eluati, siano stati paragonabili per i due chelanti alla stessa concentrazione;
- la riduzione di permeabilità riscontrata può essere, in parte attribuita, alla dissoluzione dei minerali del suolo provocata dall'applicazione dei due chelanti. In particolare, a seguito del trattamento di flushing, è stata riscontrata la dissoluzione del Ca, dell'Al e degli ossidi di Fe e di Mn. Tale dissoluzione ha riguardato, generalmente, in misura maggiore, il terreno trattato con EDDS, il che potrebbe spiegare, in parte, la maggiore riduzione di permeabilità registrata a seguito dell'applicazione di tale chelante;
- l'utilizzo dell'EDDS, se pur presenta dei vantaggi in termini di maggiore biodegradabilità, avendo evidenziato una più consistente dissoluzione del suolo e l'occlusione dei pori del terreno, è, quindi, da sconsigliare in applicazioni di pieno campo, per via della drammatica riduzione di permeabilità del terreno e, conseguentemente, dell'efficienza estrattiva complessivamente minore, più bassa, sul lungo periodo, rispetto a quella di un altro agente estraente che non comporti l'occlusione dei pori del terreno;
- l'utilizzo dell'EDDS è, inoltre, da valutare con cautela, poiché l'eventuale degradazione del chelante, prima che possa avvenire l'estrazione dei metalli solubilizzati, resa probabile dal considerevole rallentamento del flusso prodotto, può pregiudicarne ulteriormente l'efficienza estrattiva;
- se, al di sotto del terreno trattato, è presente terreno incontaminato, questo può essere in grado, sotto l'azione del flusso prodotto, di riadsorbire parte del contaminante, estratto nel terreno contaminato trattato sovrastante, dando origine ad un nuovo strato contaminato. Tale problema può essere particolarmente rilevante nel caso in cui si utilizzi un chelante, come

l'EDDS, che, degradandosi, comporta il riadsorbimento, sul terreno, del metallo precedentemente solubilizzato. Anche in questo caso, l'applicazione in batch può consentire un migliore controllo del processo e una riduzione del potenziale impatto negativo;

- il rischio di contaminazione di un eventuale strato di terreno non contaminato, sottostante quello trattato, pone ancor di più il problema del corretto posizionamento dello strato di captazione della soluzione esausta;
- nel caso di presenza, al di sotto al terreno interessato dal trattamento, di un terreno contaminato, quest'ultimo può dare origine ad un'ulteriore cessione, se il chelante (specie alle dosi più elevate) mantiene una capacità estrattiva residua; ciò suggerisce, ancora una volta, di porre particolare attenzione nel posizionamento del sistema di captazione della soluzione esausta;
- il modello numerico, utilizzato per la simulazione del fenomeno di cessione del Pb, mediante EDTA, ha fornito risultati più che soddisfacenti; esso può quindi essere di notevole aiuto per la previsione dell'efficacia di un trattamento in condizioni analoghe. Il modello è in fase di ulteriore affinamento per garantire una validità di applicazione più generale.

Alla luce dei risultati ottenuti, la ricerca, condotta in tema di soil flushing, ha fornito numerose indicazioni che si possono ritenere utili per la gestione del trattamento in applicazioni di campo.





## BIBLIOGRAFIA

- Adamo P., Dudka S., Wilson M.J. e McHardy W.J. (1996). *Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from Sudbury meaning and smelting region, Canada*, Environmental Pollution, 91, pp. 11-19.
- Allen H.E. e Chen P. (1993). *Remediation of metal contaminated soil by EDTA incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA*, Environmental Progress, Vol. 12, Issue 4, pp. 284-293.
- Amrate S. e Akretche D.E. (2005). Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils, Chemosphere, 60, pp. 1376-1383.
- Andrade M.D., Prasher S.O. e Hendershot W.H. (2007). *Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils*, Environmental Pollution, 147, pp. 781-790.
- Appel C. e Ma L. (2002). *Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils*, J. Environ. Qual., 31, pp. 581-589.
- Barona A. e Romero E. (1996). *Fractionation of lead in soils and its influence on the extractive cleaning with EDTA*, Environmental Technology, 17, pp. 63-70.
- Barona A., Aranguiz I. e Elias A. (1999). *Zinc and copper distribution in soil and their removal by chelating extraction*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, pp. 700-708.
- Barona A., Aranguiz I. e Elias A. (2001). *Metal associations in soil before and after EDTA extractive decontamination: implication for effectiveness of further clean-up procedures*, Environmental Pollution, 113, pp. 79-85.
- Bassi R., Prasher S. O. e Simpson B.K. (2000). *Extraction of metals from contaminated sandy soil using citric acid*. Environ. Prog., 19(4), pp. 275-282.
- Bear J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Elsevier.
- Bermond A. e Ghestem J.P. (1998). *EDTA extractability of trace metals in polluted soils: a chemical physical study*, Environ. Technol., 19, p. 409-416.
- Blaylock M.J., Salt D.E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B.D. e Raskin I. (1997). *Enhanced Accumulation of Pb in Indian Mustard by Soil-Applied Chelating Agents*, Environ. Sci. Technol, 31, pp. 860-865.
- Bohn H.L., McNeal B.L. e O'Connor G.A. (1979). *Soil Chemistry*, Wiley, New York.
- Brown G.A. e Elliot H.A. (1992). *Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soils*, Water Air Soil Pollut., 62, pp. 157-165.
- Bradl H.B. (2004). *Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents*, Journal of Colloid and Interface Science, 277, pp. 1-18.
- Bucheli-Witschel M. e Egli T. (2001). *Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids*, FEMS Microbiology Reviews, 25, pp. 69-106.
- Burckhard S.R., Schwab A.P. e Banks M.K. (1995). *The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings*, J. Hazard. Mater., 41, pp. 135-145.

- Cappuyns V. e Swennen R. (2008). *The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials*, Journal of Hazardous Materials, 158, pp. 185-195.
- Cao A., Carucci A., Lai T., La Colla P. e Tamburini E. (2007). *Effect of biodegradable chelating agents on heavy metals phytoextraction with *Mirabilis jalapa* and on its associated bacteria*, Eur. J. Soil Biol., 43, pp. 200-206.
- Chen Y., Li X. e Shen Z. (2004a). *Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process*, Chemosphere, 57, pp. 187-196.
- Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J. e Kay J. (1996). *Heavy metals in the environment*, J. Environ. Qual., 25, pp. 69-79.
- Cline S.R., Reed B.E., Moore R.E. e Matsumoto M.R. (1993). *Soil washing of various forms of lead and organically contaminated soil*. In: Proceeding of the Water Environmental Federation, 66th Annual Conference and Exposition: Hazardous Wastes and Groundwater, 3-7 October.
- Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L. (2007). *Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components*, Journal of Hazardous Materials, 140, pp. 308-315.
- Crawford R.J., Harding I.H. e Mainwaring D.E. (1993). *Adsorption and Coprecipitation of Single Heavy Metal Ions onto the Hydrated Oxides of Iron and Chromium*, Langmuir, 9, pp. 3050-3056.
- Davis A.P. e Singh I. (1995). *Washing of Zn(II) from contaminated soil column*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 102, N. 2.
- Davis A.P. e Hotha B.V. (1998). *Washing of various lead compounds from a contaminated soil column*, Journal of Environmental Engineering, novembre 1998, pp. 1066-1075.
- Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C. e Biancifiori F. (2003a). *Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions*, J. Hazard. Mater., B103, pp. 153-168.
- Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Petrucci E. (2003b). *Treatment of the solution extracted from metal contaminated soils by reverse osmosis and chemical precipitation*, Annali Chim., 93, pp. 1005-1011.
- Di Palma L. e Ferrantelli P. (2005). *Copper leaching from a sandy soil: Mechanism and parameters affecting EDTA extraction*, Journal of Hazardous Materials, B122, pp. 85-90.
- Di Palma L., Ferrantelli P. e Medici F. (2005). *Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution*, Journal of Environmental Management, 77, pp. 205-211.
- Di Palma L. e Mecozzi R. (2007). *Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents*, Journal of Hazardous Materials, 147, pp. 768-775.

- Dirilgen N. (1998). *Effects of pH and chelator EDTA on Cr toxicity and accumulation in Lemna minor*, Chemosphere, 37, pp. 771-783.
- Dzomback D.A. e Morel F.M. (1986). *Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics, and modeling*, J. Colloid Interface Sci., 112, pp. 588-598.
- Dzomback D.A. e F.M. Morel (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley and Sons, New York.
- Egli T. (2001). *Biodegradation of Metal-Complexing Aminopolycarboxylic Acids*, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 92, N. 2, pp. 89-97.
- Elliott H.A., Liberati M.R. e Huang C.P. (1986). *Competitive adsorption of heavy metals by soils*, J. Environ. Qual., 15, pp. 214-219.
- Elliott H.A. e Brown G.A. (1989). *Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils*, Water, Air and Soil Pollution, 45, pp. 361-369.W
- Elliott H.A., Linn J.H. e Shields G.A. (1989). *Role of Fe in Extractive Decontamination of Pb-Polluted Soils*, Hazardous Waste and Hazardous Materials, Summer, 6(3), pp. 223-229.
- Elzahabi M. e Yong R.N. (2001). *pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone*, Eng. Geol., 60, pp. 61-68.
- Emerson W.W. (1983). *Inter-Particle Bonding*, in Soils: An Australian viewpoint. CSIRO Melbourne. Academic Press, London, pp. 477-498.
- Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuca H. e Duarte A. (2002). *Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions*, Anal. Chim. Acta, 459, pp. 245-256.
- Feike J.L. e J.H. Dane (1991). *The effect of transverse dispersion on solute transport in soils*, Journal of Hydrology, 122.
- Finzgar N., Kos B. e Lestan D. (2004). *Washing of Pb contaminated soil using [S,S] ethylenediamine disuccinate and horizontal permeable barriers*, Chemosphere, 57, pp. 655-661.
- Finzgar N. e Lestan D. (2006). *Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants*, Chemosphere, 63, pp. 1736-1743.
- Finzgar N. e Lestan D. (2007). *Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA*, Chemosphere, 66, pp. 824-832.
- Fiorletta D. (1998). *Sviluppo di un modello per lo studio del trasporto, la diffusione e l'interazione chimica di metalli pesanti in un mezzo poroso saturo*, Tesi di Laurea, Facoltà di Ingegneria, Università di Roma "La Sapienza".
- Gao Y., Kan A.T. e Tomson M.B. (2003). *Critical evaluation of desorption phenomena of heavy metals from natural sediments*, Environ. Sci. Technol., 37, pp. 5566-5573.
- Garcia-Deldrado R.A., Garcia-Herruzo F., Rodriguez-Maroto J.M., Gomez-Lahoz C. E Castellon C. (1996). *Lead mobilization from a clayey soil in relation to carbonate content*, Journal of Environmental Science Health, A31, pp. 2087-2097.

- Ghestem J.P. e Bermond A (1998). *EDTA extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study*, Environmental Technology, 19, pp. 409-416.
- Goodfellow M., Brown A.M., Cai J., Chu J., Collins M.D. (1997). *Amycolatopsis japonicum sp. nov., an actinomycete producing (S,S)-N,N0-ethylenedisuccinic acid*, Syst. Appl. Microbiol., 20, pp. 78-84.
- Greman H., Velikonja-Bolta S., Vodnik D., Kos B. e Lestan D. (2001). *EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity*, Plant and Soil, 235, pp. 105-114.
- Greman H, Vodnik D., Velikonja-Bolta S. e Lestan D. (2003). *Ethylenediaminedisuccinate as a New Chelate for Environmentally Safe Enhanced Lead Phytoextraction*, J. Environ. Qual., 32, pp. 500-506.
- Gustaffson J.P. e Pechova P. (2003). *Modeling Metal Binding to Soils: The Role of Natural Organic Matter*, Environ. Sci. Technol., 37, pp. 2767-2774.
- Hanna K., Lassabatere L. e Bechet B. (2009). *Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: Experimental study and modeling*, Journal of Hazardous Materials, 161, pp. 1499-1505.
- Hassett J.J. (1974). *Capacity of selected Illinois soils to remove lead from aqueous solution*, Comm. Soil Sci. Plant Anal., 5, pp. 499-505.
- Heil D., Hanson A. e Samani Z. (1994). *Competitive binding of lead by EDTA in soils and implications for heap leaching remediation*, Radioactive Waste Management and Environmental Restoration, Vol. 20, N. 2-3, pp. 111-127.
- Heil D., Hanson A.T. e Samani Z. (1996). *The competitive binding of lead by EDTA in soils and implications for heap leaching remediation*, Radioactive Waste Management and Environmental Restoration Journal, 20, pp. 111-127.
- Heil D.M., Samani Z., Hanson A.T. e Rudd B. (1999). *Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. batch and column studies*, Water, Air, and Soil Pollution, 113, pp. 77-95.
- Hong P.K.A., Li C., Banerji S.K. e Regmi T. (1999). *Extraction, Recovery, and Biostability of EDTA for Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soil*, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, Vol. 8, Issue 1, pp. 81-103.
- Houser L., Tandy S., Schulin R. e Nowack B. (2005). *Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS*, Environ. Sci. Technol., 39, pp. 6819-6824.
- Hui Z. (2008). *A comparison between heavy metals released from soil and its efficient speciation extracted by sequential extraction procedure*, Chin. J. Geochem., 27, pp. 36-40.
- Huang J.W., Chen J., Berti W.R. e Cunningham S.D. (1997). *Phytoremediation of Lead-Contaminated Soils: Role of Synthetic Chelates in Lead Phytoextraction*, Environ. Sci. Technol., 31, pp. 800-805.
- Larnera B. L., Palmer A.S, Seen A.J. e Townsend A.T. (2008). *A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in*

- anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning*, Analytica Chimica Acta, 608, pp. 147-157.
- Jalali M. e Khanlari Z.V. (2007). *Redistribution of Fractions of Zinc, Cadmium, Nickel, Copper, and Lead in Contaminated Calcareous Soils Treated with EDTA*, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 53, pp. 519-532.
- Juang R. e Wang S. (2000). *Metal recovery and EDTA recycling from simulated washing effluents of metal-contaminated soils*, Wat. Res., Vol. 34, N. 15, pp. 3795-3803.
- Kalbitz K. e Wennrich R. (1998), *Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter*, Sci. Total Environ., 209(1), pp. 27-39.
- Kay B.D. e Angers D.A. (2002). *Soil structure*. In: Warwick, A.W. (Ed.), Soil Physics Companion. CRC Press, Boca Raton, pp. 249-295.
- Kedziorek M.A.M., Dupuy A., Bourg A.C.M. e Compere F. (1998). *Leaching of Cd and Pb from a Polluted Soil during the Percolation of EDTA: Laboratory Column Experiments Modeled with a Non-Equilibrium Solubilization Step*, Environ. Sci. Technol., 32, pp. 1609-1614.
- Kedziorek M.A.M. e Bourg A.C.M (2000). *Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities*, Journal of Contaminant Hydrology, 40, pp. 381-392.
- Kim C.S. e Ong S.K. (1998). *The selective reaction of lead and amorphous iron with EDTA in lead-sulphate contaminated soil system*, Env. Eng. Res., Vol. 3, N. 3, pp. 167-174.
- Kim C. e Ong S. (1999). *Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater*, Journal of Hazardous Materials, B69, pp. 273-286.
- Kim C.S. e Ong S.K. (2000). *Effects of amorphous iron on extraction of lead-contaminated soil with EDTA*, ASCE Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management Practice Periodical, 4(1), pp. 16-23.
- Kim C., Lee Y. e Ong S.K. (2003). *Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils*, Chemosphere, 51, pp. 845-853.
- Kluner T., Hempel D.C. e Nortemann B. (1998). *Metabolism of EDTA and its metal chelates by whole cells and cell-free extracts of strain BNCl*, Applied Microbiology and Biotechnology, 49, pp. 194-201.
- Komárek M., Tlustoš P., Száková J., Chrástný V. e Balík J. (2007). *The role of Fe- and Mn-oxides during EDTA-enhanced phytoextraction of heavy metals*, Plant Soil Environ., 53(5), pp. 216-224.
- Komarek M., Vanek A., Szakova J., Balík J. e Chrástný V. (2009). *Interactions of EDDS with Fe- and Al-(hydr)oxides*, Chemosphere, 77, pp. 87-93.
- Koopmans G.F., Schenkeveld W.D.C., Song J., Luo Y., Japenga J. e Themmingoff E.J.M. (2008). *Influence of EDDS on Metal Speciation in Soil Extracts: Measurement and Mechanistic Multicomponent Modeling*, Environ. Sci. Technol., 42, pp. 1123-1130.

- Kos B. e Lestan D. (2003a). *Influence of a biodegradable ([S,S]-EDDS) and non-degradable (EDTA) chelate and hydrogel modified soil water sorption capacity on Pb phytoextraction and leaching*, Plant and Soil, 253, pp. 403-411.
- Kos B. e Lestan D. (2003b). *Induced Phytoextraction/Soil Washing of Lead Using Biodegradable Chelate and Permeable Barriers*, Environ. Sci. Technol., 37, pp. 624-629.
- Kos B. e Leštan D. (2004a). *Chelator induced phytoextraction and in situ soil washing of Cu*, Environmental Pollution, 132, pp. 333-339.
- Lee S., Chang L., Yang H., Chen C. e Liu M. (1998). *Adsorption characteristics of lead onto soils*, Journal of Hazardous Materials, A63, pp. 37-49.
- Lee S., Kim j., Lee J., Ko I. Kim K. (2004). *Removal of arsenic in tailings by soil flushing and the remediation process monitoring*, Environmental Geochemistry and Health, 26, pp. 403-409.
- Lestan D., Luo C. e Li X. (2008). *The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review*. Environmental Pollution, 153, pp. 3-13.
- Li Z. e Shuman L.M. (1996). *Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA*, The Science of the Total Environment, 191, pp. 95-107.
- Lim T., Tay J. e Wang J. (2004). *Chelating-Agent-Enhanced Heavy Metal Extraction from a Contaminated Acidic Soil*, Journal of Environmental Engineering, 59.
- Lim T., Chui P. e Goh K. (2005). *Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil*, Chemosphere, 58, pp. 1031-1040.
- Liu C., Chang T., Wang M., Huang C. (2006). *Transport of cadmium, nickel, and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective-dispersive model*, Geoderma, 131, pp. 181-189.
- Lo S., Yang W. e Lin Y. (1992). *Effects of organic complexing ligands and soil organic matter on the metal adsorption/migration in soil*, Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol. 15, N. 6, pp. 635-644.
- Lo I.M.C. e Zhang W. (2005). *Study on the optimal conditions for the recovery of EDTA from soil washing effluents*, J. Environ. Eng. 131, pp. 1507-1513.
- Luo C., Shen Z. e Li X. (2005). *Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS*, Chemosphere, 59, pp. 1-11.
- Luo C., Shen Z., Li X. e Lou L. (2006b). *EDDS and EDTA-enhanced phytoextraction of metals from artificially contaminated soil and residual effects of chelant compounds*, Environmental Pollution, 144, pp. 862-871.
- Luo C., Shen Z., Li X. e Baker A.J.M. (2006c). *Enhanced phytoextraction of Pb and other metals from artificially contaminated soils through the combined application of EDTA and EDDS*, Chemosphere, 63, pp. 1773-1784.
- Luo C., Shen Z., Li X. e Baker A.J.M. (2006d). *A novel strategy using biodegradable EDDS for the chemically enhanced phytoextraction of soils contaminated with heavy metals*, Plant Soil, 285, pp. 67-80.

- Lu A., Zhang S. e Shan X. (2005). *Time effect on the fractionation of heavy metals in soils*, Geoderma, 125, pp. 225-234.
- Ma L.Q. e Rao G.N. (1997). *Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel e zinc in contaminated soils*, Journal of Environmental Quality, 26, pp. 259-264.
- Manouchehri N., Besancon S. e Bermond A. (2006). *Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies*, Analytica Chimica Acta, 559, pp. 105-112.
- Marconi F. (2010). Tesi di Laurea, Facoltà di Ingegneria, Università di Roma "La Sapienza".
- Massop K.F., Davidson C.M., Ure A.M, Shand C.A. e Hillier S.J. (2009). *Effect of EDTA on the fractionation and uptake by Taraxacum Officinale of potentially toxic elements in soil from former chemical manufacturing sites*, Plant Soil, 320, pp. 117-129.
- Moutsatsou A., Gregou M., Matsas D. e Protonotarios V. (2006). *Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities*, Chemosphere, 63, pp. 1632-1640.
- Mayes M.A., Jardine P.M., Larsen I.L., Brooks S.C. e Fendorf S.E. (2000). *Multispecies transport of metal–EDTA complexes and chromate through undisturbed columns of weathered fractured saprolite*, Journal of Contaminant Hydrology, 45, pp. 243-265.
- McBride M.B. (1989), *Reactions controlling heavy metal solubility in soils*, Advances in Soil Science, Vol.10, pp.1-56.
- McBride M.B. (1994). In: Environmental Chemistry in Soils. Oxford Univ. Press, Oxford.
- McBride M.B., Richards B.K., Steenhuis T., Russo J.J. e Sauve S. (1997). *Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application*, Soil Sci., 162, pp. 487-500.
- McBride M.B., Martinez C.E. e Sauve S. (1998). *Copper(II) activity in aged suspensions of goethite and organic matter*, Soil Sci. Soc. Am. J., 62, pp. 1542-1548.
- McKenzie R.M. (1980). *The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron*, Australian Journal of Soil Research, 18(1), pp. 61-73.
- Meers E., Hopgood M., Lesage E., Vervaeke P., Tack F. e Verloo M. (2004). *Enhanced Phytoextraction: In Search of EDTA Alternatives*, International Journal of Phytoremediation, Vol. 6, N. 2, pp. 95-109.
- Meers E., Ruttens A., Hopgood M.J., Samson D. e Tack F.M.G. (2005). *Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals*, Chemosphere, 58, pp. 1011-1022.
- Meers E., Tack F.M.G. e Verloo M.G. (2008). *Degradability of ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in metal contaminated soils: Implications for its use soil remediation*, Chemosphere, 70, pp. 358-363.

- Mench M.J., Didier V.L., Loffler M., Gomez A. e Masson P. (1994). *A mimicked in situ remediation study of metal contaminated soils with emphasis on cadmium and lead*, J. Environ. Qual., 23, pp. 58-63.
- Mench M., Baize D. e Mocquot B. (1997). *Cadmium availability to wheat in five soil series from the Yonne district, Burgundy, France*, Environ. Pollut., Vol. 15, N. 1, pp. 93-103.
- Neal R.H. e Sposito G. (1986). *Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendements on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations*, Soil Sci., 142, pp. 164-172.
- Neugschwandtner R.W., Tlustoš P., Komárek M. e Száková J. (2008). *Phytoextraction of Pb and Cd from a contaminated agricultural soil using different EDTA application regimes: Laboratory versus field scale measures of efficiency*, Geoderma, 144, pp. 446-454.
- Nishikiori T., Okuyama A., Naganawa, Takita T., Hamada M., Takeuchi T., Aoyagi T. e Umezawa H. (1984). *Production by actinomycetes of (S,S)-N,N'-ethylenediamine-disuccinic acid, an inhibitor of phospholipidase*, C. J. Antibiot., 37, pp. 426-427.
- Nortemann B. (1999). *Biodegradation of EDTA*, Applied Microbiology and Biotechnology, 51, pp. 751-759.
- Norvell W. A. (1991). *Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions*, Mortverdt, J. J., Cox, F. R., Shuman, L. M., Welch, R. M. (Eds.), Micronutrients in Agriculture (2nd. Ed.), Soil Science Society of America, Wisconsin.
- Nowack B. e Sigg L. (1996). *Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes to goethite*, J. Colloid. Interface Sci., 177, pp. 106-121.
- Nowack B., Lutzenkirchen J., Behra P. e Sigg L. (1996). *Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides*, Environ. Sci. Technol., 30, pp. 2397-2405.
- Nowack B. e Sigg L. (1997). *Dissolution of Fe (III) (hydr)oxides by metal-EDTA complexes*, Geochim. Cosmochim. Acta, 61, pp. 951-963.
- Nowack B. (2002). *Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents*, Environmental Science & Technology, Vol. 36, N. 19, pp. 4009-4016.
- Nowack B., Schulin R. e Robinson B.H. (2006). *Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction*, Environmental Science & Technology, Vol. 40, N. 17, pp. 5225-5232.
- Oades J.M. (1984). *Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management*, Plant and Soil, 76, pp. 319-337.
- Pagnanelli F., Esposito A., Toro L., Veglio F. (2003). *Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto Sphaerotilus natans: Langmuir-type empirical model*, Water Res., 37, pp. 627-633.
- Papassiopi N., Tambouris S. e Kontopoulos A. (1999). *Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching*, Water, Air, and Soil Pollution, 109, pp. 1-15.



- Peters R.W. e Shem L. (1992). *Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soil*, Environmental Progress, Vol.11, Issue 3, pp. 234-240.
- Peters R.W. e Shem L. (1992). *Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil*. In: Vandegrift, F., Reed, D.T., Tasker, I.R. (Eds.), Environmental Remediation: Removing Organic and Metal Ion Pollutants. ACS Symposium Series, No. 509. American Chemical Society, Washington DC, USA, pp. 70-84.
- Pichtel J. e Pichtel T.M. (1997). *Comparison of solvent for ex situ removal of chromium and lead from contaminated soil*, Environ. Engineer. Sci., 14, pp. 97-104.
- Pichtel J., Vine B. Kuula-Väisänen P. e Niskanen P. (2001). *Lead extraction from soils as affected by lead chemical and mineral forms*, Environmental engineering science, Vol. 18, N. 2, pp. 91-98.
- Pociecha M. e Lestan D. (2009). *EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution*, Journal of Hazardous Materials, 165, pp. 533-539.
- Pociecha M. e Lestan D. (2010). *Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil*, Journal of Hazardous Materials, 174, pp. 670-678.
- Polettini A., Pomi R., Rolle E., Ceremigna D., De Propris L., Gabellini M. e Tornato A. (2006). *A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment*, Journal of Hazardous Materials, B137, pp. 1458-1465
- Polettini A., Pomi R. e Rolle E. (2007). *The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment*, Chemosphere, 66, pp. 866-877.
- Polettini A., Pomi R. e Calcagnoli G. (2009). *Assisted Washing for Heavy Metal and Metalloid Removal from Contaminated Dredged Materials*, Water Air Soil Pollut., 196, pp. 183-198.
- Qiu R., Zou Z., Zhao Z., Zhang W., Zhang T., Dong H. e Wei X. (2010). *Removal of trace and major metals by soil washing with Na<sub>2</sub>EDTA and oxalate*, J. Soils Sediments, 10, pp. 45-53.
- Quirk J.P., Pereira C. e Tanton T.W. (1986). *Soil Permeability in Relation to Sodidity and Salinity*, Phil. Trans. R. Soc. Lond., A316, pp. 297-317.
- Reddy C.N. e Patrick W.H.J. (1977). *Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants*, J. Environ. Qual., 6, pp. 259-262.
- Reed B.E. e Cline S.R. (1994). *Retention and Release of lead by a very fine sandy loam: I. Isotherm modeling*, Separation and Sci. Technol., 29 (12), pp. 1529-1551.
- Reed B.E., Carriere P.C. e Moore R. (1996). *Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl<sub>2</sub>*, Journal of Environmental Engineering, gennaio 1996.
- Ritschel J. (2003). *Extraction of heavy metals from soil with selected biodegradable complexing agents*, Diploma thesis, Study course Environmental Engineering, University of Applied Sciences, FH Jena.

- Salt D.E., Blaylock M., Kumar P., Dushenkov V., Ensley B.D., Chet I., e Raskin I. (1995). *Phytoremediation e a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants*, Biotechnology, 13, pp. 468-478.
- Samani Z., Hu S., Hanson A.T. e Heil D.M. (1998). *Remediation of lead contaminated soil by column extraction with EDTA: II. Modeling*, Water, Air, and Soil Pollution, 102, pp. 221-238.
- Santos F.S., Hernandez-Allica J., Becerril J.M., Amaral-Sobrinho N., Mazur N. e Garbisu C. (2006). *Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soils with Brachiaria decumbens*, Chemosphere, 65, pp. 43-50.
- Sarkar D., Andra S.S., Saminathan S.K.M. e Datta R. (2008). *Chelant-aided enhancement of lead mobilization in residential soils*, Environmental Pollution, 156, pp. 1139-1148.
- Satroutdinov A.D., Dedyukhina E.G., Chistyakova T.I., Witschel M., Eroshin V.K. e Egli T. (2000). *Degradation of metal-EDTA complexes by resting cells of the bacterial strain DSM 9103*, Environmental Science and Technology, 34, pp. 1715-1720.
- Sauve S., McBride M.B. e Hendershot W.H. (1997). *Speciation of lead in contaminated soils*, Environ. Pollut., pp. 149-155.
- Sauve S., McBride M. e Hendershot W. (1998). *Soil solution speciation of lead (II): effects of organic matter and pH*, Soil Sci. Soc. Am. J., 62, pp. 618-621.
- Schowaneck D., Feijtel T.C.J., Perkins C.M., Hartman F.A., Federle T.W. e Larson R.J. (1997). *Biodegradation of [S,S], [R,R] and mixed stereoisomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator*, Chemosphere, Vol. 34, N. 11, pp. 2375-2391.
- Seuntjens P., Nowack B. e Schulin R. (2004). *Root-zone modeling of heavy metal uptake and leaching in the presence of organic ligands*, Plant and Soil, 265, pp. 61-73.
- Shen Z.G., Li X.D., Wang C.C., Chen H.M. e Chua H. (2002). *Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species*, Journal of Environmental Quality, 31, pp. 1893-1900.
- Shin M. e Barrington S. (2005). *Effectiveness of the iodine ligand along with two surfactants on desorbing heavy metals from soils*, Water, Air, Soil Pollut., 161, pp. 193-208.
- Sillanpaa M. e Oikari A. (1996). *Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using Microtox bioassay*, Chemosphere, 32, pp. 1485-1497.
- Sillanpaa M. (1997). *Environmental fate of EDTA and DTPA*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 152, pp. 85-111.
- Sposito G. (2004). *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press, Oxford.
- Steele M.C. e Pichtel J. (1998). *Ex situ remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants*, J. Environ. Eng., 124, pp. 639-645.

- Strawn D.G. e Sparks D.L. (2000). *Effects of Soil Organic Matter on the Kinetics and Mechanisms of Pb(II) Sorption and Desorption in Soil*, Soil Science Society of America Journal, 64, pp. 144-156.
- Sun B., Zhao F.J., Lombi E. e McGrath S.P. (2001). *Leaching of heavy metal from contaminated soil using EDTA*, Environmental pollution, 113, pp. 111-120.
- Šváb M., Žilka M., Müllerová M., Kočí V. e Müller V. (2008). *Semi-empirical approach to modeling of soil flushing: Model development, application to soil polluted by zinc and copper*, Science of the total environment, 392, pp. 187-197.
- Tandy S., Bossart K., Mueller R., Ritschel J., Houser L., Schulin R. e Nowack B. (2004). *Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents*, Environ. Sci. Technol., 38, pp. 937-944.
- Tandy S., Ammann A., Schulin R. e Nowack B. (2006c). *Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing*, Environmental Pollution, 142, pp. 191-199.
- Tejowulan R.S. e Hendershot W.H. (1998). *Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques*, Environ. Pollut., Vol. 103, N. 1, pp. 135-142.
- Tessier A., Campbell P.G.C. e Bisson M. (1979). *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, Analytical Chemistry, Vol. 51, N. 7, pp. 844-851.
- Theodoratos P., Papassiopi N., Georgoudis T. e Kontopoulos A. (2000). *Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt*, Water, Air, and Soil Pollution, 122, pp. 351-368.
- Tipping E. e Hurley M.A. (1992). *A unifying model of cation binding by humic substances*, Geochim. Cosmochim. Acta, 56, pp. 3627-3641.
- Tsang D.C.W., Lo I.M.C. e Chan K.L. (2007a). *Modeling the Transport of Metals with Rate-Limited EDTA-Promoted Extraction and Dissolution during EDTA-Flushing of Copper-Contaminated Soils*, Environ. Sci. Technol., 41, pp. 3660-3666.
- Tsang D. C.W., Zhang W. e Lo I.M.C. (2007b). *Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils*, Chemosphere, 68, 234-243.
- Tsang D.C.W., Yip T.C.M. e Lo I.M.C. (2009). *Kinetic Interactions of EDDS with Soils. 2. Metal-EDDS Complexes in Uncontaminated and Metal-Contaminated Soils*, Environ. Sci. Technol., 43, pp. 837-842.
- Tuin B.J.W. e Tels M. (1990). *Removing heavy metals from contaminated clay soils by extraction with hydrochloric acid, EDTA and hypochlorite solutions*, Environmental Technology, 11, pp. 1039-1052.
- Udovic M. e Lestan D. (2007). *EDTA Leaching of Cu Contaminated Soils Using Ozone/UV for Treatment and Reuse of Washing Solution in a Closed Loop*, Water Air Soil Pollut., 181, pp. 319-327.
- Udovic M. e Lestan D. (2009). *Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching*, Chemosphere, 74, pp. 1367-1373.

- Vandevivere P.C., Saveyn H., Verstraete W., Feijtel T.C.J. e Schowanek D.R. (2001a). *Biodegradation of Metal-[S,S]-EDDS Complexes*, Environ. Sci. Technol., 35, pp. 1765-1770.
- Vandevivere P., Hammes F., Verstraete W., Feijtel T. e Schowanek D. (2001b). *Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS*, Journal of Environmental Engineering, settembre 2001.
- Varadachari C., Mondal, A.H. e Ghosh K. (1991). *Some aspects of clay-humus complexation: effect of exchangeable cation and lattice charge*, Soil Sci., 151, pp. 220-227.
- Viotti P., Papini M.P. e Behra P. (2000). *A method for the solution of convection-dispersion equation without numerical diffusion: application to tracer and reactive transport laboratory experiments*.
- Vulava V.M. e Seaman J.C. (2000). *Mobilization of lead from highly weathered porous material by extracting agents*, Environ. Sci. Technol., 34, pp. 4828-4834.
- Wang G., Koopmans G.F., Song J., Temminghoff E.J.M., Luo Y., Zhao Q. e Japenga J. (2007). *Mobilization of heavy metals from contaminated paddy soil by EDDS, EDTA, and elemental sulfur*. Environ Geochem Health, 29, pp. 221-235.
- Wasay S.A., Barrington S.F. e Tokunaga S. (1998). *Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents*, Environmental Technology, 19, pp. 369-380.
- Wasay S.A., Barrington S. e Tokunaga S. (2001). *Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns*, Water, Air, and Soil Pollution, 127, pp. 301-314.
- Weng L., Themmingoff E.J.M., Lofts S., Tipping E. e Van Riemsdijk W.H. (2002). *Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil*, Environ. Sci. Technol., 36, pp. 4804-4810.
- Witschel M. (1999). *Biochemical and physiological characterisation of a bacterial isolate able to grow with EDTA and other aminopolycarboxylic acids*, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.
- Wu L.H., Luo Y.M., Christie P. e Wong M.H. (2003a). *Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil*, Chemosphere, 50, pp. 819-822.
- Wu L.H., Luo Y.M., Song J., Christie P. e Wong H. (2003b). *Changes in soil solution heavy metal concentrations over time following EDTA addition to a Chinese paddy soil*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 71, pp. 706-713.
- Wu L.H., Luo Y.M., Xing X.R. e Christie P. (2004). *EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk*, Agriculture, Ecosystems and Environment, 102, pp. 307-318.
- Xia W., Gao H., Wang W., Zhou C., Liu Y., Fan T., Wang X. (2009). *Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants*, Journal of Hazardous Materials, 164, pp. 936-940.

- Yang Y., Ratte D., Smets B.F., Pignatello J.J. e Grasso D. (2001). *Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption*, Chemosphere, 43, pp. 1013-1021.
- Yang J.Y., Yang X.E., He Z.L., Li T.Q., Shentu J.L. e Stoffella P.J. (2006). *Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils*, Environmental Pollution, 143, pp. 9-15.
- Yarlagadda P.S., Matsumoto M.R., VanBenschoten J.E. e Kathurai A. (1995). *Characteristics of heavy metals in contaminated soils*, J. of Env. Eng., 121, pp. 276-286.
- Yip T.C.M., Tsang D.C.W., NG K.T.W. e Lo I.M.C. (2009a). *Kinetic Interactions of EDDS with Soils. I. Metal Resorption and Competition under EDDS Deficiency*, Environ. Sci. Technol., 43, pp. 831-836.
- Yip T.C.M., Tsang D.C.W. e Lo I.M.C. (2010). *Interactions of chelating agents with Pb-goethite at the solid-liquid interface: Pb extraction and re-adsorption*, Chemosphere, 81, pp. 415-421.
- Yu J. e Clarup D. (1994). *Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylene-diaminetetraacetate*, Water Air and Soil Pollution 75, pp. 205-225.
- Zhang W. e Lo I.M.C. (2006). *EDTA-Enhanced Washing for Remediation of Pb- and/or Zn-Contaminated Soils*, Journal of Environmental Engineering, ottobre 2006, pp. 1282-1288.
- Zhang W., Huang H., Tan F., Wang H. e Qiu R. (2010). *Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils*, Journal of Hazardous Materials, 173, pp. 369-376.
- Zeien H. e G.W. Bruemmer (1989). *Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Boeden*, Mitt Dtsch Bodenkundl Gesellsch, 59, pp. 505-510.
- Zeng Q.R., Sauve S., Allen H.E. e Hendershot W.H. (2005). *Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils*, Environmental Pollution, 133, pp. 225-231.
- Zimdahl R.L. e Skogerboe R.K. (1977). *Behaviour of lead in soil*, Environ. Sci. Technol., 11(13), pp. 1202-1207.
- Zou Z., Qiu R., Zhang W., Dong H., Zhao Z., Zhang T., Wei X. e Cai X. (2009). *The study of operating variables in soil washing with EDTA*, Environmental Pollution, 157, pp. 229-236.