



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI

DOTTORATO DI RICERCA

Scienze e Tecnologie della Terra e dell'Ambiente

CICLO XXIX

TITOLO TESI

Sperimentazione di materiali organici come possibili ammendanti per scarti minerari e sviluppo di una procedura di rimozione di metalli da drenaggi circa-neutri tramite la precipitazione indotta di LDH (Layered Double Hydroxides)

Settore/i scientifico disciplinari di afferenza

GEO/09, GEO/06, GEO/08

PRESENTATA DA

DOTT.SSA ROBERTA ATZORI

COORDINATORE DOTTORATO

PROF. ALDO MUNTONI

TUTOR

PROF. FRANCO FRAU

CO-TUTOR

DOTT.SSA FRANCESCA PODDA

ESAME FINALE ANNO ACCADEMICO 2016 – 2017

Tesi discussa nella sessione d'esame marzo – aprile 2017

Borsa finanziata da AUSI (Consorzio per la Promozione delle Attività Universitarie del Sulcis-Iglesiente)

Per chi viaggia in direzione ostinata e contraria...

Abstract

Mining activity has characterized the history of the Sulcis-Iglesiente area in Sardinia, Italy. One of the main problems of environmental sustainability is related to the treatment of mine wastes (both liquid and solids), in order to attenuate the release of heavy metals to the environment.

The addition of organic matter as an amendment, a method widely used for remediation of contaminated soils, was applied to a neutral-reactive mine wastes, suitably chosen and characterized, in order to modify the solid speciation of polluting metals (Zn, Mn, Cd and Pb) from a "mobile" to an "immobile" form. Four different types of organic wastes, easily available in Sardinia, were chosen as potential amendments: grape marc, grape stalk, olive pomace and coffee grounds. After chemical characterization and various leaching tests and batch sorption experiments with single metal and binary/quaternary metal mixtures, different amounts of each amendment (0, 1, 2.5, 5, 10 g) were mixed with the mine waste (50 g) in filtering funnels and leached for 7 weeks with distilled water. Grape marc and grape stalk, causing a slight pH decrease, produced a release of Zn and Mn greater than the mine waste without amendment, but good results were obtained for Cd and Pb after only three weeks of leaching (release of Pb decreased by 75% with grape stalk, and Cd and Pb decreased respectively by 78% and 64% with grape marc). Olive pomace and coffee grounds produced good results for Zn, Cd and Pb (the release decreased by 30% for Zn, 71% for Cd and 96.5% for Pb with olive pomace, and 53% for Zn, 33% for Cd and 41% for Pb with coffee grounds). The efficiency and selectivity of the used organic amendments in inhibiting the release of metals from the mine waste seem to depend on: type, amount and properties of biomaterial (e.g. acid-generating or acid-neutralizing capacity), competition among metals in sorption processes, and physico-chemical characteristics of bulk and microenvironment establishing in biomaterial-mining waste interaction. A natural evolution of the research should regard a deeper understanding of the mechanisms that modify the solid speciation of metals, the use of mixtures of biomaterials to concurrently cover a range of metals, the determination of possible undesirable organic molecules released to solution, and the assessment of medium- and long-term effect of amendments on the release of metals to solution.

The removal of toxic metals from waste waters is an important issue in mining environments and several technologies have been developed to reduce the release of toxic metals to the environment. Layered double hydroxides (LDH) are a series of lamellar compounds with general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, where M^{2+} are divalent metals (e.g. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}), M^{3+} are trivalent metals (e.g. Al^{3+} , Fe^{3+}) and A^{n-} are anions such as CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- . These

compounds are widely studied for the removal of anionic pollutants from water, but they can also be effective removers of cationic contaminants by (co)precipitation. Since LDH precipitation generally presupposes neutral-alkaline conditions and the presence of dissolved divalent and trivalent metals in adequate ratios, the M^{3+} -poor drainage from the impoundment of “Red Muds” (metallurgical wastes from an electrolytic plant used in processing oxidized Zn-ores) in the Monteponi mine area (Iglesias, Sardinia, Italy) was treated by inducing the precipitation of LDH and the consequent removal of metals. In fact, the “Red Muds” drainage is characterized by neutral pH and high levels of sulphate (4000 mg/L), Mg (600 mg/L), Zn (200 mg/L) and other divalent metals (Mn, Pb, Cd, Ni), but very low concentrations of trivalent metals such as Fe^{3+} and Al^{3+} . The precipitation of a sulphate Zn-Mg/Al LDH was tested through different laboratory batch experiments by adding to the drainage an adequate amount of a salt of Al [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$], in order to induce the LDH precipitation, and NaOH to maintain or bring again the pH at neutral values. The main parameter controlling the removal of metals and the type of precipitate appeared to be the pH. As a function of pH variations during the batch experiments, XRD analysis of precipitates and chemical analysis of solutions (before and after each experiment) and precipitates showed either the formation of poor crystalline LDH combined with almost complete removal (96-99%) of Zn, Mn, Ni and Pb, and less Cd (43%), or the formation of more crystalline LDH combined with lower removal of Zn (62%), Mn (43%), Ni (88%), Pb (64%) and Cd (1%). Aluminium added to the drainage was not detected in solution after the experiments, indicating a complete precipitation. The precipitates were also analyzed by HRTEM-EDS-SAED; it was possible to characterize the amorphous Al-hydroxysulphate precipitating at acidic pH as a fundamental precursor of the poor crystalline LDH forming as pH is increased and removal of metals is more efficient. These results encourage further investigations on the removal of metals by inducing LDH precipitation at different pH conditions as a simple and effective method for waste water treatment.

INDICE

Introduzione e scopo del lavoro *pag. 7*

PARTE I

SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI ORGANICI COME POSSIBILI AMMENDANTI PER SCARTI MINERARI

Capitolo 1 - Introduzione

- 1.1** *Problematiche ambientali presenti nei siti minerari dismessi* *pag. 10*
- 1.2** *Utilizzo degli ammendanti negli interventi di bonifica ambientale* *pag. 12*
- 1.3** *Tecniche sperimentali* *pag. 14*

Capitolo 2 – Localizzazione dell’area

- 2.1** *Inquadramento generale dell’area di studio* *pag. 18*
- 2.2** *Geologia e tettonica* *pag. 20*
- 2.3** *Mineralizzazioni* *pag. 23*
- 2.4** *Idrogeologia e clima* *pag. 23*
- 2.5** *Emergenze ambientali* *pag. 25*
 - 2.5.1 Chimismo delle acque* *pag. 25*
 - 2.5.2 Diffusione della contaminazione* *pag. 26*
 - 2.5.3 Interventi realizzati e programmati per la bonifica dei siti* *pag. 28*

Capitolo 3 – Scelta degli scarti minerari

- 3.1** *Localizzazione dei Centri di Pericolo e campionamento* *pag. 29*
 - 3.1.1** *Area di Campo Pisano* *pag. 30*
 - 3.1.1.1 Centro di pericolo CP 11* *pag. 31*
 - 3.1.1.2 Centro di pericolo CP 17* *pag. 31*
 - 3.1.1.3 Centro di pericolo CP 23* *pag. 32*
 - 3.1.2** *Area di Monte Agruxau* *pag. 33*
 - 3.1.2.1 Centro di pericolo MA 10* *pag. 33*
- 3.2** *Analisi preliminari* *pag. 34*
 - 3.2.1 Analisi granulometriche* *pag. 34*
 - 3.2.2 Digestione acida* *pag. 34*
 - 3.2.3 Analisi chimiche* *pag. 35*
 - 3.2.4 Analisi mineralogiche* *pag. 37*
- 3.3** *Test di lisciviazione* *pag. 39*
- 3.4** *Scelta dello scarto minerario più adatto ad essere trattato con gli ammendanti ed individuazione dei metalli con maggior rilascio* *pag. 40*

Capitolo 4 – Scelta degli ammendanti organici

- 4.1** *Scelta degli ammendati organici, pulitura e preparazione* *pag. 44*
- 4.2** *Analisi preliminari* *pag. 47*
 - 4.2.1 Digestione acida* *pag. 47*

4.2.2	<i>Analisi chimiche</i>	<i>pag. 47</i>
4.2.3	<i>Analisi CHNS</i>	<i>pag. 49</i>
4.3	<i>Test di lisciviazione dei soli ammendanti</i>	<i>pag. 50</i>
4.4	<i>Determinazione del pH-PZC (Point Zero Charge)</i>	<i>pag. 51</i>
4.5	<i>Test di adsorbimento di Zn, Mn, Cd, Pb a diversi pH per i vari ammendanti</i>	<i>pag. 53</i>
4.6	<i>Test sulla cinetica di adsorbimento</i>	<i>pag. 55</i>
4.7	<i>Test di adsorbimento in competizione binaria e prima analisi di competizione quaternaria tra i metalli oggetto di studio</i>	<i>pag. 58</i>

Capitolo 5 – Interazione ammendanti / scarto minerario

5.1	<i>Test preliminari</i>	<i>pag. 62</i>
5.2	<i>Test di rilascio con imbuti filtranti</i>	<i>pag. 64</i>

Capitolo 6 - Conclusioni

6.1	<i>Conclusioni</i>	<i>pag. 72</i>
-----	--------------------	----------------

	<i>Appendice A: Test di Adsorbimento</i>	<i>pag. 76</i>
--	--	----------------

	<i>Appendice B: Cinetica di Adsorbimento</i>	<i>pag. 92</i>
--	--	----------------

	<i>Appendice C: Adsorbimento in competizione binaria</i>	<i>pag. 94</i>
--	--	----------------

	<i>Appendice D: Esperimenti con imbuti filtranti</i>	<i>pag.118</i>
--	--	----------------

	<i>Bibliografia</i>	<i>pag.122</i>
--	---------------------	----------------

	<i>Ringraziamenti</i>	
--	-----------------------	--

PARTE II

SVILUPPO DI UNA PROCEDURA DI RIMOZIONE DI METALLI DA DRENAGGI CIRCA-NEUTRI TRAMITE LA PRECIPITAZIONE INDOTTA DI LDH (LAYERED DOUBLE HYDROXIDES)

Capitolo 1 – Introduzione

- 1.1** *Composizione e struttura degli LDH* pag. 126
1.2 *Utilizzo degli LDH per la rimozione dei contaminanti* pag. 128

Capitolo 2 – Localizzazione dell'area

- 2.1** *Inquadramento generale dell'area di studio* pag. 130
2.2 *Geologia e tettonica* pag. 131
2.3 *Idrogeologia e clima* pag. 132
2.4 *Cenni Storici* pag. 133
2.5 *Emergenze Ambientali* pag. 134
 2.5.1 *Caratterizzazione ambientale dei "Fanghi Rossi"* pag. 134
 2.5.2 *Diffusione della contaminazione* pag. 135
 2.5.3 *Interventi realizzati ed in programma* pag. 137

Capitolo 3 – Studi preliminari

- 3.1** *Campionamento dell'acqua di drenaggio e analisi chimiche* pag. 138
3.2 *Scelta e modalità degli esperimenti effettuati* pag. 139

Capitolo 4 – Risultati ottenuti

- 4.1** *Tipologia di precipitati ottenuti e analisi* pag. 141
 4.1.1 *Analisi chimiche* pag. 142
 4.1.2 *Analisi mineralogiche* pag. 143
 4.1.3 *Analisi TEM* pag. 145
4.2 *Analisi chimiche delle soluzioni pre- e post-esperimento* pag. 148
4.3 *Analisi SEM del precipitato ottenuto nell'esperimento 4* pag. 152

Capitolo 5 - Conclusioni

- 5.1** *Conclusioni* pag. 153

Appendice A: Analisi Mineralogiche pag. 156

Appendice B: Analisi TEM pag. 160

Bibliografia pag. 165

Introduzione e scopo del lavoro

L'attività mineraria ha caratterizzato la storia del territorio del Sulcis-Iglesiente per circa cent'anni dell'era moderna. Lo sfruttamento ha prodotto notevoli quantità di scarti solidi, principalmente *waste-rocks* e *tailings*, che spesso rappresentano dei “Centri di Pericolo” in quanto sorgenti di contaminazione puntuali o diffuse. Gli scarti sono in genere soggetti a vari processi chimici e fisici che determinano l'inquinamento di suoli e corpi idrici anche su vasta scala con due principali modalità di dispersione: il trasporto solido ed il trasporto in soluzione. In Sardegna il trasporto solido è avvenuto anche su vaste aree perché frequentemente lo scarico dei materiali avveniva direttamente nei fiumi, mentre il trasporto in soluzione degli inquinanti si produce a seguito dell'interazione acqua-scarti minerari che genera drenaggi acidi o neutri con elevate concentrazioni di metalli tossici. Uno dei principali problemi di sostenibilità ambientale che oggi i territori come il Sulcis-Iglesiente si trovano ad affrontare è proprio legato al trattamento degli scarti minerari (trattamento delle acque di drenaggio e dei solidi), al fine di attenuare o prevenire il rilascio di metalli pesanti. Sono state proposte in letteratura diverse tecniche volte ad agire sulla reattività degli scarti minerari. Il progetto di tesi si divide appunto in due argomenti principali, la sperimentazione di materiali organici come possibili ammendanti per scarti minerari e lo sviluppo di una procedura di rimozione di metalli da drenaggi circa-neutri tramite la precipitazione indotta di LDH (Layered Double Hydroxides).

Alcune tecniche sperimentate sul campo prevedono l'aggiunta di sostanze organiche e/o inorganiche, i cosiddetti “*amendments*” (ammendanti), che hanno la funzione di modificare la speciazione solida dei potenziali metalli inquinanti da una forma “solubile” ad una “insolubile”. Tali pratiche non solo possono venir utilizzate con gli scarti minerari, ma anche i suoli contaminati possono essere trattati in questo modo al fine di immobilizzare i metalli ecotossici ed impedirne il rilascio in acqua e il trasferimento alle piante, migliorando in definitiva la qualità e la produttività del suolo stesso. Trattamenti di questo tipo sono facilmente utilizzabili quando la miniera è ancora in attività in quanto gli ammendanti possono essere opportunamente mischiati o intercalati agli scarti minerari durante la fase di smaltimento. Più difficile risulta l'utilizzo degli “*amendments*” quando gli scarti minerari sono già stati accumulati in depositi o scaricati e dispersi nelle valli fluviali (caso del Sulcis-Iglesiente). Tuttavia, anche in questi casi si può intervenire soprattutto se si prevede la rimozione degli scarti minerari ed il loro stoccaggio in un Sito di Raccolta (SdR) in accordo con le linee guida per la bonifica delle aree minerarie dismesse della Regione Autonoma della Sardegna (RAS). Il primo ed unico esempio di SdR è stato finora realizzato nell'ambito della bonifica dell'area mineraria di Baccu Locci (Quirra, Villaputzu) e così si prevede anche per il progetto di bonifica del bacino del Rio San Giorgio (Iglesias). Nel SdR realizzato a Baccu Locci

sono stati stoccati sia materiali di scarto di escavazione delle gallerie minerarie accumulate in discariche adiacenti (waste-rocks), sia scarti derivanti dall'impianto di flottazione (tailings) accumulati per chilometri lungo le sponde del Rio Baccu Locci. Tali scarti, a contatto con l'acqua, producono una reazione acida ma sono caratterizzati da diversa speciazione solida dell'arsenico (principale elemento di interesse ambientale nella zona). In questo caso, "amendments" come MgO e/o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sono stati utilizzati per neutralizzare l'acidità dell'acqua, portando però sia effetti positivi (inibizione dell'ossidazione dei solfuri nei waste-rocks) che negativi (desorbimento dell'As dagli idrossidi di Fe nei tailings), prontamente corretti con l'aggiunta di un ulteriore ammendante, solfato di Fe(III), che ha svolto la doppia funzione di ricondurre il pH a valori meno alcalini e di far precipitare idrossidi di Fe capaci di ricattare l'As precedentemente desorbito. Risulta perciò di fondamentale importanza non soltanto caratterizzare in dettaglio gli scarti minerali dal punto di vista analitico, ma anche identificare e comprendere i processi mineralogici e geochimici che controllano la mobilità degli inquinanti. Grazie a questi studi, sarà possibile individuare gli "amendments" potenzialmente più adatti allo specifico scopo e scegliere quelli più efficaci garantendo perciò risultati più attendibili e monitorabili, e diminuendo notevolmente le probabilità di insuccesso e gli imprevisti.

La rimozione di metalli tossici dalle acque di scarico è diventata da anni ormai una questione di notevole importanza in ambienti caratterizzati da scarti minerali. I Layered Double Hydroxides (LDH) sono una serie di composti lamellari con formula generale $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, in cui sono presenti dei metalli bivalenti (p.es. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , ecc.), metalli trivalenti (p.es. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , ecc.), anioni (p.es. CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) e molecole d'acqua. Questi composti sono stati già ampiamente studiati per la rimozione dalle acque di inquinanti anionici (As(V), Mo(VI), Sb(V)) grazie alla loro elevata capacità di scambio anionico (Ardau et al., 2011a, 2011b, 2012, 2013). Tuttavia, gli LDH possono essere utilizzati anche per la rimozione di contaminanti cationici, come i metalli pesanti, tramite (co)precipitazione. La precipitazione degli LDH presuppone, oltre all'anione, la presenza di un metallo bivalente e un metallo trivalente in rapporti adeguati, ed un pH neutro-alcalino. L'idea da noi proposta per il lavoro di tesi è stata quella di indurre la precipitazione di LDH dall'acqua di drenaggio dei "Fanghi Rossi" di Monteponi (Iglesias) per ottenere la rimozione delle elevate concentrazioni di metalli bivalenti presenti (Zn, Mn, Cd, Pb, ecc.). La precipitazione di LDH è stata indotta aggiungendo al drenaggio un'adeguata quantità di un sale di metallo trivalente, nella fattispecie Al, e NaOH per mantenere o riportare il pH a valori circa-neutri.

PARTE I

SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI ORGANICI COME POSSIBILI AMMENDANTI PER SCARTI MINERARI

Capitolo 1 - INTRODUZIONE

1.1 Problematiche ambientali presenti nei siti minerari dismessi

Una gestione efficace dei siti minerari dismessi è di fondamentale importanza per uno sviluppo sostenibile dell'ambiente che li circonda. I drenaggi provenienti dai siti minerari possono essere una delle principali fonti di contaminazione delle acque sotterranee e superficiali sia durante l'attività mineraria che dopo la chiusura degli impianti di lavorazione (Lindsay et al., 2011). Questo problema è particolarmente diffuso nelle miniere in cui lo sfruttamento ha interessato soprattutto giacimenti a solfuri misti; i solfuri, che, venendo a trovarsi in condizioni esogene, diventano termodinamicamente instabili. Infatti, la maggior parte dei solfuri si ossida nelle zone della superficie terrestre in cui vi è maggiore disponibilità d'acqua e di ossigeno libero, e la loro stabilità varia considerevolmente in funzione della composizione del solfuro stesso, dell'associazione mineralogica in cui si trova e delle condizioni in cui si svolgono i processi di alterazione. Il principale processo geochimico responsabile della dispersione dei metalli pesanti è la dissoluzione ossidativa dei solfuri che porta alla solubilizzazione degli elementi potenzialmente tossici. I bassi valori di pH favoriscono la dissoluzione di altri solfuri ed il trasporto in soluzione dei metalli pesanti. La solubilizzazione di minerali come la pirite gioca un ruolo importante nella produzione di ambienti tipicamente acidi, con formazione (in base alle condizioni di pH ed Eh) di una vasta gamma di ossi-idrossidi e/o solfati di Fe. In generale, nelle acque di miniera, si osserva una chiara correlazione tra bassi valori di pH e contenuto in metalli. Il fenomeno di acidificazione delle acque, conosciuto come Acid Mine Drainage (AMD), è probabilmente il problema di maggior rilevanza ambientale associato all'attività mineraria in depositi a solfuri. La produzione di drenaggio acido viene più o meno efficacemente contrastata da reazioni di neutralizzazione (buffering), che hanno come conseguenza la fissazione dei metalli in minerali secondari mediante fenomeni di coprecipitazione e/o adsorbimento. La dissoluzione dei carbonati (comunemente calcite) è spesso il principale processo di buffering poiché essi possono essere presenti sia nella ganga dei giacimenti a solfuri, sia nella roccia incassante, come accade nell'area mineraria dell'Iglesiente indagata in questo studio. Questo processo permette di mantenere condizioni di pH intorno alla neutralità: in particolare la dissoluzione della calcite tampona il pH a valori compresi tra 6.5 e 7.5, mentre la siderite tampona il pH a valori tra 4.8 e 6.3. Anche in situazioni tamponate, la contaminazione chimica è però raramente annullata. Concentrazioni elevate di metalli tossici e di solfati possono rimanere infatti in soluzione anche a pH circa-neutri, nonostante vengano inibiti i processi di dissoluzione dei minerali primari e secondari e vengano favoriti i processi di (co)precipitazione e/o adsorbimento (Plumlee et al., 1999). Una parte degli elementi che vengono rilasciati durante

L'alterazione dei minerali primari può precipitare in una grandissima varietà di minerali secondari tra cui i più diffusi e importanti sono in genere solfati, ossidi e idrossidi. La formazione di solfati, o di altri minerali secondari stabili in ambiente esogeno, comporta una sottrazione di metalli al sistema e perciò un'attenuazione della loro disponibilità nell'ambiente durante i periodi secchi, ma diventano loro stessi fonte di metalli e talvolta di acidità nei periodi piovosi. Questo comporta una drastica variazione stagionale della concentrazione dei metalli con varie conseguenze sull'ambiente. Oltre al processo ossidativo della pirite, anche l'ossidazione della sfalerite e della galena è estremamente importante in quanto si tratta della maggior fonte di inquinamento da Zn e Pb in ambienti minerari dismessi. Tali processi sono generalmente considerati come un rischio a lungo termine e quindi agire in maniera sostenibile sulla qualità delle acque e sulla minimizzazione dell'inquinamento da metalli pesanti è diventato un aspetto critico della gestione di questi siti.

1.2 Utilizzo degli ammendanti negli interventi di bonifica ambientale

Diverse tecnologie tra cui filtrazione, precipitazione chimica, estrazioni con solventi, elettrolisi, scambio ionico e adsorbimento sono state utilizzate per la rimozione di metalli pesanti da soluzioni acquose. Tutti questi metodi sono però generalmente costosi e gli elevati investimenti necessari per la rigenerazione dei materiali ha incoraggiato i ricercatori in questi ultimi anni a cercare “biosorbenti” a basso costo (Miralles et al., 2008). L’aggiunta di carbonio organico come tecnica per la gestione delle acque di scarico nei depositi minerari infatti è stata già ampiamente testata (Lindsay et al., 2011). Questo tipo di trattamento è stato progettato per limitare la mobilità dei metalli grazie alla capacità del carbonio organico di instaurare condizioni riducenti e favorire la formazione di solfuri promuovendo così la rimozione di metalli pesanti e riducendo la produzione di drenaggio acido alla fonte (Hulshof et al., 2006). L’attenuazione della contaminazione viene ulteriormente ottenuta tramite processi di adsorbimento e/o co-precipitazione. La modificazione chimico-fisica degli scarti minerari tramite l’aggiunta di carbonio organico durante la loro produzione e deposizione nei cosiddetti “tailings impoundments” ha la capacità di ridurre il trasporto dei metalli fin dall’inizio dell’attività mineraria ma è comunque utilizzabile anche successivamente, specialmente quando l’intervento di bonifica prevede lo stoccaggio degli scarti minerari in un Sito di Raccolta. L’aggiunta di ammendanti organici permette inoltre di superare alcune delle limitazioni per una successiva fito-stabilizzazione (p.es. ostacoli chimico-fisici comuni per la crescita delle piante sugli sterili di miniera, valori di pH estremi, alti contenuti di sali disciolti, mancanza di nutrienti necessari, tossicità dei metalli, mancanza di struttura del terreno, lenta infiltrazione dell’acqua, scarsa capacità di ritenzione idrica e bassa permeabilità) (Lee et al., 2014). Oltre a questi vantaggi, il bio-assorbimento offre la possibilità di fissare il metallo nel materiale di scarto, potendolo così eventualmente recuperare tramite degli “agenti di strippaggio” appropriati con conseguente rigenerazione del sorbente per un successivo riutilizzo. Inoltre, alcuni biomateriali possono essere più o meno selettivi per un determinato metallo pesante. La selettività dipende da diversi fattori quali: la tipologia del biomateriale e i suoi gruppi funzionali, la miscela di ioni metallici in soluzione e le caratteristiche chimico-fisiche dell’ambiente. Alcuni ricercatori hanno concluso che il meccanismo principale di rimozione dei metalli pesanti da parte di diversi biomateriali è lo scambio ionico in combinazione con altri processi (p.es. complessazione, chelazione, micro-precipitazione, ecc...). L’assorbimento dei metalli potrebbe essere attribuito alle proteine, carboidrati, e composti fenolici aventi gruppi carbossilici, ossidrilici, solfatici, fosfatici e amminici capaci di legare ioni metallici (Miralles et al., 2008). In numerosi studi reperibili in letteratura sono stati utilizzati diversi tipi di ammendanti organici, generalmente derivanti da scarti

di lavorazioni agricole e industriali, e così si è cercato di valutare quali materiali organici di facile reperibilità si prestassero meglio all'utilizzo come ammendanti per la presente ricerca. Sono stati scelti sei materiali da testare: raspo d'uva, vinaccia, fondi di caffè, sansa denocciolata, sansa con nocciolino e pellets di sansa denocciolata. Questi ammendanti contengono una grande quantità di composti organici (grassi acidi, lignina, cellulosa, diversi polisaccaridi, ecc...) tali da giustificare il loro impiego. Scarti industriali derivanti dalla lavorazione del caffè solubile sono stati già utilizzati per la rimozione del Cr(VI) da acque reflue in quanto materiali a basso costo, non pericolosi e di facile reperibilità (Fiol et al., 2008). In altri casi, i fondi di caffè sono stati utilizzati come materiali adsorbenti per ioni bivalenti quali Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , non essendo però ancora nota la chimica dettagliata che causa differenti affinità per i diversi ioni metallici analizzati (Utomo et al., 2006). Il raspo d'uva è stato oggetto di studio per la rimozione di metalli quali Pb, Ni, Cu e Cd tramite esperimenti in batch ed in colonna (Miralles et al., 2008). Altri lavori mostrano la capacità della sansa nella rimozione di Pb, Zn, Cu e Cd da soluzioni acquose (Elouear et al., 2009; Mainelli et al., 2005), mettendo in evidenza come i gruppi carbossilici e fenolici siano i maggiori responsabili del bioassorbimento.

1.3 Tecniche sperimentali

Diverse tecniche sono state proposte per verificare la capacità degli ammendanti organici di catturare metalli pesanti da scarti minerari e da suoli contaminati. Il primo passo da effettuare per la comprensione di tali meccanismi, dopo una caratterizzazione preliminare del bio-sorbente (analisi chimiche, CHNS, test di lisciviazione), è quello di testare gli ammendanti con delle prove di adsorbimento.

Quando si utilizzano materiali naturali o di scarto, è difficile conoscere i meccanismi responsabili dell'assorbimento dei metalli a causa della difficoltà nell'identificazione delle strutture chimiche e dei gruppi funzionali. In letteratura sono state proposte diverse teorie che spiegano l'adsorbimento di metalli bivalenti su scarti vegetali: reazioni di complessazione (Dupont et al., 2004), scambio ionico (Gérente et al., 2000; Villaescusa et al., 2004) e micro precipitazione (Panda et al., 2006). È ben noto che il pH ha grande importanza nell'adsorbimento ionico perché influenza sia la speciazione chimica del metallo in soluzione, sia la ionizzazione dei siti chimicamente attivi sul sorbente. Così, la carica superficiale del materiale sorbente potrebbe svolgere un ruolo cruciale nei processi di adsorbimento. Il “punto di carica zero” o PZC viene definito come il valore di pH in cui la carica elettrostatica superficiale dei materiali sorbenti assume il valore zero. A questo pH, la carica positiva dei siti superficiali è uguale a quella negativa. La conoscenza del valore del pH-PZC permette di effettuare diverse ipotesi sulla ionizzazione dei gruppi funzionali e sulla loro interazione con specie metalliche in soluzione. Con valori di pH in soluzione superiori a quelli del pH-PZC la superficie sorbente è carica negativamente e potrebbe interagire con le specie ioniche positive, mentre a pH inferiori al pH-PZC la superficie è carica positivamente e potrebbe interagire con specie ioniche negative (Fiol et al., 2009).

I test di adsorbimento veri e propri vengono effettuati generalmente mettendo in contatto una certa quantità di ammendante con una soluzione di un metallo per un tempo sufficientemente lungo affinché si raggiunga l'equilibrio. Per questo vengono effettuati inizialmente dei test sulla cinetica di adsorbimento. I tempi di contatto necessari affinché si raggiunga la capacità massima di adsorbimento possono variare notevolmente ma generalmente si tratta di processi abbastanza veloci (la rimozione maggiore avviene di solito nei primi 20 minuti) e si stabilizza in circa 2 ore (Pujol et al., 2013; Fiol et al., 2006). Diverse quantità di ciascun metallo vengono messe a contatto con ogni ammendante testato e, dopo un tempo di agitazione sufficientemente lungo, il sorbente viene separato dalla soluzione mediante filtrazione per effettuare le successive analisi

chimiche. Per descrivere la cinetica dell'adsorbimento sono stati sviluppati diversi modelli. Tra questi, uno dei più noti e utilizzati, è il modello di Langmuir.

Questo modello si basa su quattro assunti principali:

- L'attività può essere sostituita con la concentrazione, quindi si suppone una soluzione diluita.
- L'adsorbimento non può procedere oltre un certo livello giacchè l'adsorbimento è monolayer: le molecole dell'adsorbato non si depositano le une sulle altre ma vengono adsorbite solo sulla superficie libera dell'adsorbente.
- I siti si equivalgono tutti (ossia hanno tutti la stessa entalpia di adsorbimento) e la superficie è assunta come uniforme (cioè risulta perfettamente piana su scala microscopica); questo è dovuto al fatto che altrimenti non ci sarebbe equivalenza dei siti.
- L'interazione adsorbato-adsorbato è considerata trascurabile rispetto all'interazione adsorbato-superficie.

Nel modello di Langmuir vengono calcolate le isoterme di adsorbimento basate sull'equazione:

$$S = \frac{S_{max} - KC}{(1 + KC)}$$

In cui:

S = Concentrazione adsorbita (mg/kg)

S_{max} = Massima Capacità di Adsorbimento (mg/kg)

K = Coefficiente di Langmuir (l/mg)

C = Concentrazione in soluzione all'equilibrio (mg/l)

Per questo lavoro le modellizzazioni sono state ottenute tramite il programma messo a punto da Carl H. Bolster (Bolster et al., 2007). Per ogni curva può essere calcolato anche il coefficiente E che determina la "bontà" del fittaggio ottenuto.

Tale coefficiente è dato da:

$$E = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N w_i (S_i - \hat{S}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (w_i S_i - S_{wavg})^2}$$

In cui:

$$SSE = \sum_{i=1}^N w_i (S_i - \hat{S}_i)^2$$

SSE = parametro che misura la differenza tra i dati osservati e i dati modellati

N = numero di osservazioni

w_i = fattore di ponderazione i-esimo

S_i = concentrazione adsorbita misurata

\hat{S}_i = concentrazione adsorbita modellata

S_{wavg} = media ponderata dei valori di misura

Un modello con efficienza $E=1$ indica un fittaggio perfetto dei dati, mentre un valore di efficienza $E<0$ indica che la media di tutti i valori misurati darebbe una previsione migliore del modello.

In passato, la maggior parte della letteratura relativa al bio-assorbimento degli inquinanti è stata dedicata allo studio dell'adsorbimento di singoli inquinanti. Al giorno d'oggi gli studi sull'adsorbimento multi-componente sono in piena espansione. È raro infatti che, in sistemi compositi quali acque reflue o drenaggi di scarti minerari, l'ammendante si trovi in contatto con un unico inquinante. Si tratta appunto di sistemi molto complessi in cui i componenti possono interagire tra loro e la predizione del comportamento di ciascuno di essi è di difficile determinazione. Le proprietà fisiche e chimiche dell'adsorbente e del sorbato, le condizioni sperimentali in cui avviene l'adsorbimento (pH, potenziale redox, concentrazione di ogni componente) determinano il tipo e l'intensità di interazione tra i vari metalli (Pujol et al., 2013). Per questo, test di adsorbimento con più metalli in soluzione sono molto utili per comprenderne la competitività e quindi la diversa capacità di un ammendante di funzionare più o meno efficacemente quando messo a contatto con sistemi multicomponenti.

Una volta chiarita la capacità di adsorbimento dei vari ammendanti, essi vengono messi a contatto con lo scarto minerario oggetto di studio. Generalmente, a scala di laboratorio, questi esperimenti vengono effettuati in colonna per valutare l'effetto del carbonio organico degli ammendanti sulla mobilità dei metalli (Lindsay et al., 2011). Vengono così caricate le colonne contenenti lo scarto minerario con diverse quantità percentuali di ammendante ed una soluzione non contenente metalli viene messa in contatto con il mixing di scarto minerario e ammendante. La componente solida

viene così lasciata a contatto con la soluzione per un tempo sufficientemente lungo fino a raggiungere condizioni di stato stazionario. Tuttavia, deve essere attentamente valutato il rischio di un aumento dei metalli pesanti in soluzione dovuto a “modifiche organiche” che portano ad un ampliamento della mobilità dei metalli pesanti. Gli acidi organici si possono infatti combinare con i metalli per formare complessi solubili in acqua o colloidali, e possono inoltre comportare una riduzione del pH con il conseguente aumento di solubilità dei metalli. Inoltre, un grande numero di popolazioni di microrganismi nei terreni modificati con composti organici possono aumentare la mobilità dei metalli liberando acidi organici e migliorare il trasporto colloidale (Schwab et al., 2007).

Capitolo 2 – LOCALIZZAZIONE DELL'AREA

2.1 Inquadramento generale dell'area di studio

Come luogo di studio è stata scelta un'area vasta che ricade presso l'area mineraria di Campo Pisano e di Monte Agruxau. Tale area mineraria si trova nella Sardegna SW, a circa 56 Km da Cagliari, in prossimità dell'abitato di Iglesias in cui insistono numerosi insediamenti produttivi minerari e minero-metallurgici, ormai dimessi, con varie emergenze dal punto di vista ambientale, ricadenti principalmente nelle seguenti classi di appartenenza:

- discariche minerarie;
- discariche di sterili derivanti dagli impianti metallurgici;
- scavi minerari;
- bacini sterili di flottazione;
- aree caratterizzate dalla presenza di impianti minerari con resti di materiali inquinanti;
- impianti abbandonati.

Tali Centri di Pericolo (CdP) sono i principali responsabili di contaminazione da metalli pesanti nel suolo e nelle acque. Dato lo stato di quasi abbandono in cui versa la miniera di Campo Pisano ed il suo posizionamento all'estremità Est rispetto alla valle del Rio san Giorgio (fiume che si riversa direttamente nella palude di Sa Masa), la via principale di trasmissione degli inquinanti è rappresentata dall'azione delle acque di corrivazione superficiale che, attraversando i CdP, portano in sospensione e in soluzione i vari elementi inquinanti presenti. Storicamente la miniera si è sviluppata intorno ad un leggero rilievo, denominato Punta sa Guardia (individuata nella Tavoleta IV NW del Foglio 233 della Carta d'Italia edita dall'IGM) ed occupa una superficie di 18889,901 m² (Figura 1).

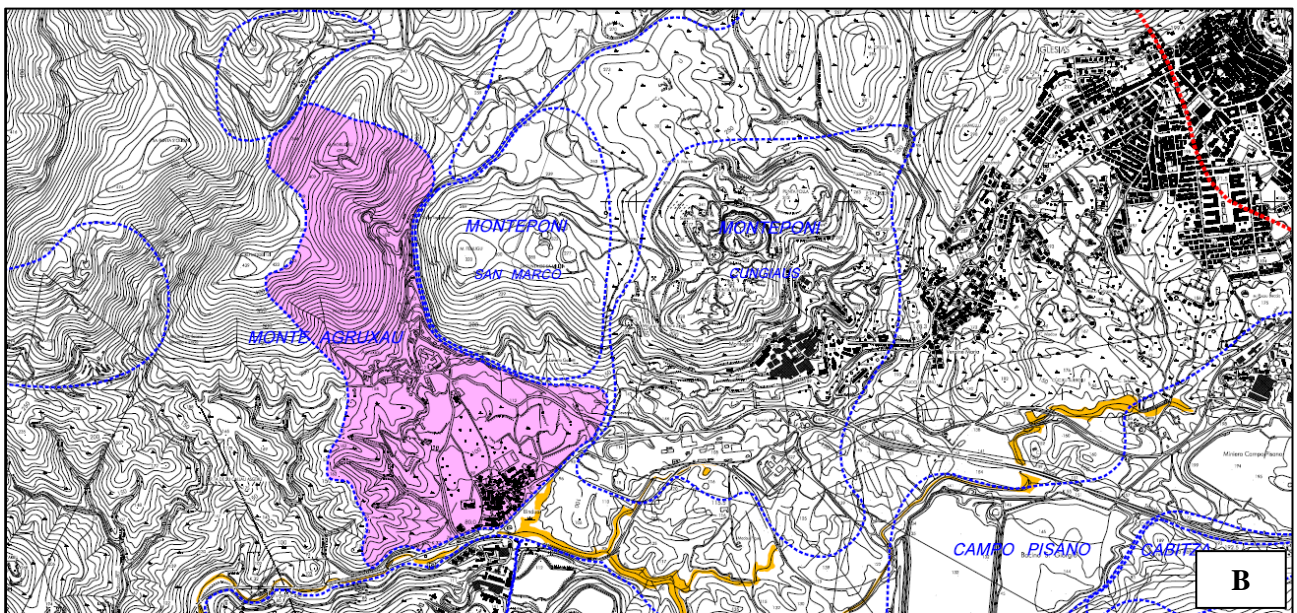
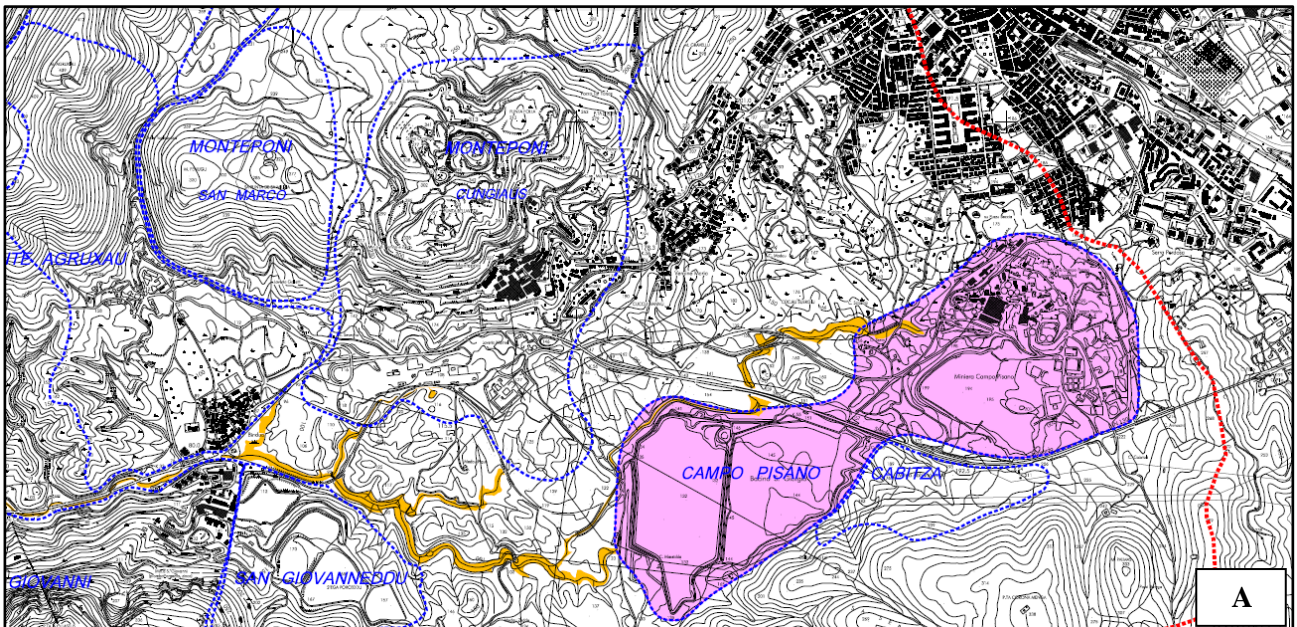


Figura 1 (A-B): Localizzazione dell'area di studio "Campo Pisano" (A) (Tavoletta IV NW del Foglio 233 della Carta d'Italia 1:25000 edita dall'IGM e modificata dall'IGEA) e dell'area di studio "Monte Agruxau" (B) (Foglio 555 sezione III Portoscuso e Foglio 555 sezione IV Cala Domestica della Carta d'Italia 1:25000 edita dall'IGM e modificata dall'IGEA).

2.2 Geologia e tettonica

L'area in esame comprende terreni riferibili alla serie stratigrafica Cambro-ordoviciano, la cui successione dal basso verso l'alto è la seguente:

- Gruppo di Nebida (spessore 800 m): Formazione di Matoppa e Formazione di Punta Manna
- Gruppo di Gonnese (spessore 500-700 m): Formazione di Santa Barbara e Formazione di San Giovanni
- Gruppo di Iglesias (spessore 450 m): Formazione di Campo Pisano e Formazione di Cabitza

La Formazione di Matoppa, del Gruppo di Nebida, è stata datata utilizzando come associazioni fossilifere guida quelle a trilobiti e ad archeociati (organismi costruttori di scogliere) che hanno permesso di definirla come la più antica (Cambriano inf.) che sia stata mai datata su basi paleontologiche in Sardegna. Tale Formazione è costituita principalmente da sedimenti marini terrigeni con intercalazioni carbonatiche subordinate. Direttamente in successione troviamo la Formazione di Punta Manna, che presenta alla base un orizzonte oolitico dai caratteri litologici e sedimentologici più o meno costanti in tutta la Sardegna sud-occidentale. Seguono poi in successione, ritmiche alternanze di arenarie e facies calcaree e/o dolomitiche, e nella parte superiore della Formazione sono evidenti strutture da disseccamento e tappeti algali. L'ambiente di deposizione è dunque di tipo lagunare, ed è caratterizzato dall'alternanza di apporto terrigeno con la sedimentazione carbonatica (Stara et al., 1996). Le arenarie, che occupano la parte orientale dell'area, sono costituite da banchi di materiale detritico arenaceo quarzoso con cemento siliceo e/o carbonatico. All'interno delle arenarie sono intercalati dei banchi carbonatici con dimensioni variabili dal metro a qualche decina di metri ed in cui hanno sede alcune mineralizzazioni a pirite e blenda: in particolare, il banco carbonatico di Genna Luas rappresenta il più importante fra questi, in quanto oggetto di intensa coltivazione mineraria sia a cielo aperto che in sotterraneo. Particolarità notevole assume la presenza di un pacco di arenarie (arenarie di Campo Pisano) posto all'interno del complesso carbonatico. Esso presenta uno spessore di circa 200 metri ed è costituito da una serie di fitte alternanze di livelletti arenaceo scistosi, con giacitura irregolare mai parallela rispetto a quella delle dolomie (Carmignani et al., 1997). L'importanza di questo pacco arenaceo è dovuta al fatto che la morfologia del giacimento a solfuri di Campo Pisano è legata all'evoluzione di questa formazione terrigena.

Le dolomie rigate (del Gruppo di Gonnese) seguono in contatto stratigrafico le arenarie, spostandosi da est verso ovest. Il Gruppo di Gonnese fu denominato in passato il “Metallifero” in quanto sede dei più importanti depositi di Pb, Zn, Ag e Ba (Ardau et al., 2001). Questa unità litologica è caratterizzata da una sedimentazione esclusivamente carbonatica. La Formazione di Santa Barbara presenta alla base le facies tipiche della Dolomia Rigata, indicativa di un ambiente di deposizione caldo e arido associato ad aree di ambiente evaporitico e periodi di emersione, testimoniati dalla presenza di livelli a ossidi e idrossidi di ferro. Alla sommità invece presenta la “Dolomia Grigia” da cui si ha il passaggio per eteropia di facies alla Formazione successiva. Tale dolomia non è altro che il risultato di una dolomitizzazione diagenetica del “Calcere Ceroide” della Formazione di San Giovanni. Le dolomie rigate presentano uno spessore medio di 10-20 centimetri in cui ogni strato presenta una marcata alternanza di lamine chiare e scure, dovute a deposizione biogenica (stromatoliti) o chimica. Le dolomie grigie non affiorano con continuità nell’area di Campo Pisano, e il contatto stratigrafico con le dolomie rigate spesso non è visibile a causa dell’assenza di stratificazione e per la diffusa ricristallizzazione che maschera la tessitura originaria. Il calcere ceroide è scarsamente presente nella zona e costituisce essenzialmente dei piccoli testimoni residui nella dolomia gialla maggiormente diffusa nell’area. La dolomia gialla è notevolmente presente nella zona di Campo Pisano e la sostituzione in dolomia gialla del calcere ceroide è riscontrabile sia in affioramento che nel sottosuolo (Carmignani et al., 1997).

I calcari nodulari rappresentano il termine di transizione tra la sedimentazione carbonatica appena descritta e quella terrigena successiva tramite un contatto netto. Il Gruppo di Iglesias è costituito dal “Calcere Nodulare” (Fm di Campo Pisano) e dagli “Argilloscisti di Cabitza” (Fm di Cabitza). La Formazione di Campo Pisano è ricca di strati fossiliferi che testimoniano un ambiente marino neritico poco profondo e scarsamente ossigenato. La Formazione successiva (Argilloscisti di Cabitza) è invece costituita da un’alternanza di straterelli di spessore variabile da 1 a 10 cm di calcare e argilloscisti siltosi. Il colore degli scisti varia dal verde al viola e si presentano altamente tettonizzati con macro e micro pieghe e concentrazioni di quarzo sin-genetico e tardo genetico. Lo spessore è di circa 300 metri (Carmignani et al., 1997).

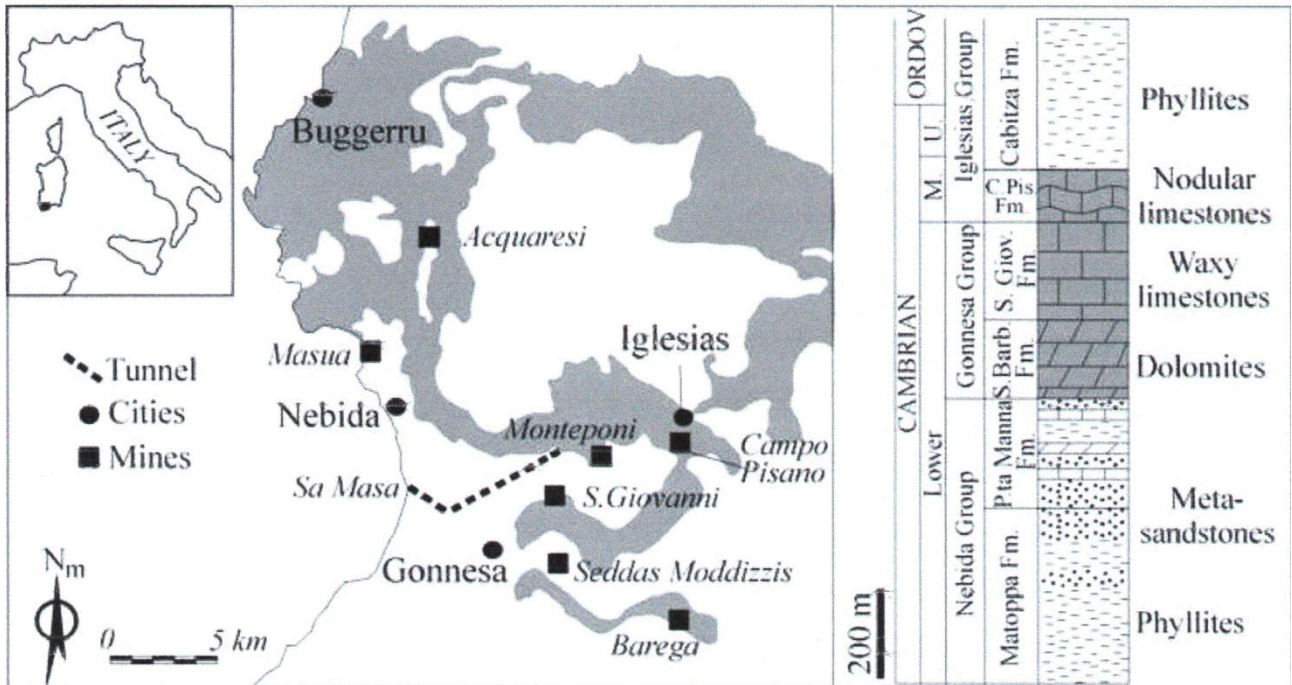


Figura 2: Posizione geografica e sequenza stratigrafica del distretto minerario dell'Iglesiente: in grigio gli affioramenti carbonatici.

Nell'area di Campo Pisano sono presenti inoltre delle intrusioni di "diabase" che hanno il loro maggior sviluppo nelle zone in cui sono ubicati i due pozzi di estrazione della miniera. Si tratta di rocce vulcaniche con tessitura porfirica che, nell'area in oggetto, si presentano estremamente alterate. Il fatto che queste rocce siano allineate lungo fratture con direzione ercinica, le fa ritenere successive alle mineralizzazioni presenti a Campo Pisano.

Le principali strutture caratterizzanti l'area di studio sono il prodotto dell'interferenza delle successive fasi orogenetiche che hanno variamente deformato le formazioni presenti. Nell'area è presente la cosiddetta "sinclinale di Iglesias" con asse E-W e l'adiacente anticlinale di Genna Luas. Le due strutture sono separate dalla linea tettonica N-S (faglia di Funtanaperda). La sinclinale di Iglesias ha asse diretto circa E-W e nucleo scistoso. Questa struttura è stata oggetto di compressioni N-S della cosiddetta "Fase sarda" e successivamente raccorciata da spinte E-W durante le fasi erciniche. In prossimità di Campo Pisano si trova l'estremità orientale della zona di culminazione assiale. L'anticlinale di Genna Luas presenta invece asse N-S immergente a Nord, e oggetto di spinte E-W durante il ciclo ercinico (Carmignani et al., 1997).

Nella zona investigata sono presenti tre principali sistemi di fratture:

- Sistema della sinclinale di Cabitza;
- Sistema di Campo Pisano;
- Faglia di Funtanaperda.

2.3 Mineralizzazioni

Nell'area si individuano due tipi di mineralizzazioni: la massa ossidati e la massa solfuri. Il corpo mineralizzato ad ossidati presenta le caratteristiche dei riempimenti carsici con contorni molto irregolari. E' caratterizzato da un alto tenore (20 -25%) in ZnOx (ossidati di Zn) e da un andamento imbutiforme con riduzione dei corpi mineralizzati con la profondità. Una campagna di sondaggi, eseguita nel 1982 dal livello -83 m s.l.m., ha verificato la chiusura di questa mineralizzazione a quota -150 m s.l.m., con cubaggio stimato di 68,000 m³ e con tenore medio in ZnOx di circa 23%. Il corpo minerario a solfuri è costituito da un corpo massivo a pirite, marcasite, blenda e subordinatamente galena. Si tratta di una mineralizzazione massiva ubicata a tetto dell'intercalare arenaceo individuato in superficie a Est dei pozzi di estrazione. E' stata coltivata da quota +55 m fino a quota -140 m, con superfici mineralizzate che in qualche livello hanno raggiunto l'ettaro. E' stata verificata la prosecuzione verso il basso della mineralizzazione sin oltre la quota -185 m, con notevole incremento delle superfici mineralizzate e con un cubaggio stimato tra le quote -99 m e -185 m di 554,500 m³ con tenori del 9% in ZnS e del 0.45% in PbS. La morfologia dell'ammasso a solfuri è di tipo secondario, cioè acquisita in seguito ad una successione complessa di deformazioni. In generale i confini del corpo mineralizzato sono contatti anormali e la dolomia grigia o gialla costituisce un incassamento geometrico. I limiti si manifestano con brecciazione intensa ed effetti di scistosità sulla dolomia e sulle parti mineralizzate. Nei frammenti si può notare anche una dolomia argillosa con sottili strati mineralizzati, riconducibili alla facies delle alternanze (IGEA S.P.A., 2010).

2.4 Idrogeologia e clima

L'assetto meteo-climatico dell'area mostra come le precipitazioni medie, riferite al quarantennio 1960 – 2001, presentano una media annua intorno a 712.8 mm di pioggia. Le precipitazioni sono distribuite con buona uniformità nei mesi da Ottobre ad Aprile, con forti riduzioni nel periodo Maggio-Settembre e piovosità pressoché nulla a Luglio. Le tipologie dei singoli eventi pluviometrici è andata evolvendosi nel tempo da condizioni di bassa-media intensità verso eventi con caratteristiche di alta intensità, che favoriscono il ruscellamento superficiale a scapito dell'infiltrazione efficace. La temperatura media mensile è di circa 17° C con massimi superiori a 30 °C nel periodo Giugno-Settembre e minimi compresi nell'intervallo 5-10° C nel periodo compreso tra Novembre e Marzo. L'escursione termica annua è di 17° C mentre i venti dominanti sono quelli provenienti da NW e da SE.

I principali complessi idro-stratigrafici dell'area in esame sono:

- il complesso carbonatico antico che assume un ruolo dominante nelle idrostrutture in qualità di acquifero principale;
- il complesso terrigeno inferiore, molto esteso e scarsamente permeabile, che costituisce la base idrostrutturale dell'acquifero carbonatico;
- il complesso scistoso intermedio e quello terrigeno superiore chiudono la serie idrostratigrafica verso l'alto.

L'acquifero principale del bacino metallifero di Monteponi è costituito dai carbonati e dalle dolomie delle Formazioni di Santa Barbara e di San Giovanni che costituiscono il Gruppo di Gonnese (ex Formazione di Gonnese). Le litologie sono permeabili per fessurazione e carsismo e sono delimitate idraulicamente al letto e al tetto da formazioni terrigene a bassa permeabilità costituite rispettivamente dalle Formazioni costituenti il Gruppo di Nebida (ex Formazione di Nebida) e dalla Formazione di Cabitza del Gruppo di Iglesias (ex Formazione di Cabitza). L'assetto geometrico delle sinclinali condiziona l'andamento della circolazione idrica sotterranea. Le faglie e gli accavallamenti, in particolare quelli appartenenti al sistema N-S, guidano i deflussi sotterranei ed ostacolano il flusso lungo la direzione E-W (IGEA S.P.A., 2010).

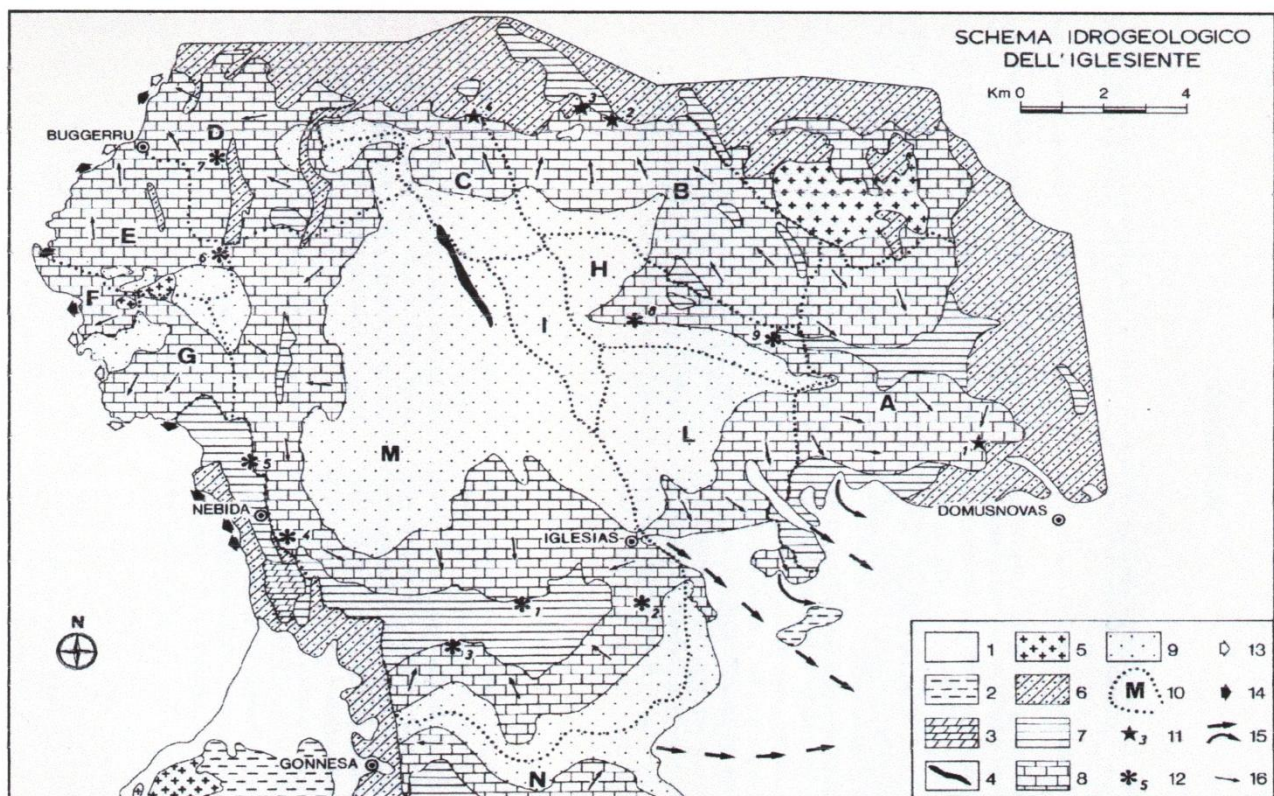


Figura 3: Schema idrogeologico dell'Iglesiente: 1)Complesso alluvionale; 2)Terrigeno post-triassico; 3)Carbonatico sup.; 4)Complesso dei filoni; 5)Complesso magmatico; 6)Terrigeno sup.; 7)Scistoso medio; 8)Carbonatico antico; 9)Terrigeno inf.; 10)Limiti delle strutture idrogeologiche; 11)Sorgenti importanti; 12)Centri minerali con impianti di eduazione; 13)Sboocchi in mare di acque fredde; 14)Sboocchi a mare di acque calde; 15)Assi di deflusso della falda libera nelle alluvioni della piana del Cixerri; 16)Direzioni del flusso delle reti acquifere nei carbonati, da Forti & Perna (1982).

2.5 Emergenze ambientali

2.5.1 Chimismo delle acque

L'abbassamento della falda freatica causata dall'eduzione delle acque sotterranee durante il periodo di sfruttamento dei depositi metalliferi ha portato ad un aumento della concentrazione dei cloruri in soluzione che è passata, gradualmente, da 0.113 g/l nelle acque defluenti dalla galleria di scolo (costruita nel 1890) a circa 12 g/l delle acque pompate dal livello -200 m. Gli incrementi più marcati si osservavano in coincidenza della messa in esercizio dei diversi impianti di eduzione. L'aumento della salinità riscontrato nelle acque del bacino è stato attribuito all'intrusione d'acqua di origine marina in stretta relazione col livello piezometrico. Le salinità più elevate sono state misurate in corrispondenza delle stazioni di pompaggio delle miniere di Monteponi e San Giovanni, in cui la superficie freatica aveva raggiunto le massime profondità. Sia nelle aree in cui si è avuta la maggior depressione della falda, sia nelle aree periferiche del bacino, non è mai stata individuata l'interfaccia tra acqua dolce e acqua marina; esiste invece una "zona di dispersione" in cui la salinità aumenta sempre più verso il basso. In seguito alla cessazione delle attività minerarie, anche il pompaggio centralizzato è stato sospeso, con conseguente rimonta della falda freatica. Il sistema innovativo di drenaggio della falda a quota -200 ha favorito una separazione delle acque all'interno del bacino riuscendo ad accumulare le acque dolci nella zona più superficiale della falda e scaricando le acque salate direttamente in mare. In queste acque, oltre a riscontrare un chimismo tipico dell'acqua marina, è stata rilevata anche la presenza di metalli pesanti. L'aumento della concentrazione di metalli può essere attribuita sia all'interazione dell'acqua con la roccia serbatoio, che messa in relazione al circuito termale profondo nel quale le acque si riscaldano e si arricchiscono in metalli (IGEA S.P.A., 2010).

2.5.2 Diffusione della contaminazione

L'attività di estrazione dei minerali metallici e il trattamento degli stessi ha prodotto ingenti quantitativi di "materiali di scarto" che possono essere in gran parte compresi in due principali categorie:

- Discariche minerarie costituite da cumuli di materiali granulari di pezzatura variabile (la maggior parte compresa nella classe 0-200 mm) generata dallo scavo di gallerie e pozzi di estrazione entro rocce "sterili". Generalmente si trovano nelle immediate vicinanze degli imbocchi di gallerie o di scavi di coltivazione a cielo aperto.
- Abbancamenti di materiali di varia natura e granulometria prodotti quali rifiuti "sterili" di attività mineralurgica e metallurgica. Fra questi emergono, per caratteristiche del deposito e dimensioni, oltre al deposito di fanghi metallurgici denominato "Fanghi Rossi" sito a Monteponi, i cosiddetti "bacini sterili" (bacini di accumulo dei fanghi di scarto degli impianti di flottazione o di trattamento idrogravimetrico in genere).

Questi ultimi accumuli di materiali, denominati "sterili" nella pratica mineralurgica, hanno in realtà contenuti in elementi inquinanti ben al di sopra dei limiti di legge (IGEA S.P.A., 2010). I "bacini sterili", progettati per accogliere notevoli quantità di materiali, furono realizzati su superfici pianeggianti o con pendenza ridotta e normalmente in prossimità dell'alveo dei corsi d'acqua. Le interferenze fra questi e le acque di corrivazione ha provocato, nel tempo, l'erosione degli accumuli ed il trasporto dei materiali più fini per tratti più o meno lunghi. La loro deposizione più a valle è avvenuta spesso in corrispondenza delle anse del Rio San Giorgio (rio che si origina a Sud-Ovest della cittadina di Iglesias e che scorre nella valle omonima per poi riversarsi nella palude di Sa Masa in territorio di Gonnesa). Il Rio San Giorgio coi relativi affluenti ha quindi "raccolto" nell'arco di oltre 150 anni gli apporti inquinanti provenienti dalle attività minerarie e mineralurgiche sorte lungo il suo corso. Tali materiali sono stati trasportati in quantità rilevante fino alla palude di Sa Masa, ed in minor misura si sono depositati lungo l'alveo fluviale. Nella porzione iniziale dell'asta fluviale, in prossimità dell'area di Campo Pisano, sono presenti banchi di sedimenti che hanno avuto origine da sversamenti diretti, dovuti a rotture delle tubazioni che portavano la torbida ai bacini di decantazione superiori. Gli sterili venivano trasportati e messi a deposito in dei bacini sottoforma di torbida per mezzo di una condotta in tubi d'acciaio di diametro opportuno per consentirne il confinamento, la consolidazione e la stabilizzazione. Quest'ultimo impianto era in funzione, per lunghi periodi, 24 ore al giorno ed era soggetto eccezionalmente a rotture o guasti di varia natura. In corrispondenza di tali eventi si verificava la fuoriuscita di fanghi dall'area di

impianto con deposizione della frazione solida più pesante lungo i compluvi che, in condizioni normali, riversano sul vicino Rio san Giorgio le acque meteoriche. Non sono stati solo questi incidenti a favorire la formazione dei banchi di sedimento lungo l'asta fluviale del Rio San Giorgio, ma anche, e soprattutto, la pratica di sversare direttamente nell'alveo grandi quantità di torbida dai bacini di decantazione. Tale attività permetteva, infatti, di ricavare spazio, all'interno dei bacini, per l'accumulo di nuova torbida in arrivo dall'impianto. In alcuni casi, durante la costruzione degli argini venivano predisposte delle paratie, per facilitare il processo di sversamento. Nelle acque campionate dai piezometri realizzati all'interno dei "bacini sterili" sono stati rinvenute alte concentrazioni di piombo, zinco, ferro e cadmio. Questo si spiega se si tiene conto che il recupero dei minerali metallici negli impianti di trattamento non era mai totale, e perciò concentrazioni variabili di tali minerali restavano nei fanghi di flottazione sversati nei "bacini sterili". Nelle acque di tutti i piezometri sono inoltre presenti alte concentrazioni di solfati, derivanti principalmente dall'ossidazione dei solfuri ed in parte dai reagenti utilizzati nei processi mineralurgici (IGEA S.P.A., 2010).

Nell'area sono inoltre presenti alcuni Centri di Pericolo per diffusione di polveri contaminate. I principali centri di diffusione della polverosità sono i numerosi abbancamenti di residui delle attività di trattamento mineralurgico e le discariche spesso caratterizzate da elevati contenuti di contaminanti. Per le loro caratteristiche granulometriche e chimiche, spesso rappresentano una sorgente di emissione di polveri in particolar modo durante la stagione estiva. I materiali depositati nei bacini sterili di flottazione, solitamente caratterizzati da classi granulometriche estremamente fini, sono facilmente trasportabili in atmosfera causando così una diffusione notevole dei contaminanti nel territorio.

Anche gli aspetti vegetazionali dell'area di studio mostrano come, alla grande eterogeneità dei materiali abbancati, corrisponda un'analoga varietà di fitocenosi. Si può osservare come all'aumentare delle concentrazioni di inquinanti si ritrovino comunità sempre più povere di specie e con minore complessità strutturale. Fra gli aspetti di maggiore interesse risultano le relazioni tra i livelli di contaminazione e la possibilità di sviluppo degli arbusti sclerofillici tipici della macchia mediterranea. Alcune osservazioni suggeriscono che, sulle discariche a minor contenuto di inquinanti, l'impianto della copertura vegetale potrebbe essere sufficiente a riportare il rilascio di sostanze nocive entro il valore di fondo geochimico naturale, anche in assenza di ulteriori pratiche di messa in sicurezza come i rivestimenti impermeabilizzanti (IGEA S.P.A., 2010).

2.5.3 Interventi realizzati e programmati per la bonifica dei siti contaminati

I fabbricati e gli impianti di più recente realizzazione attualmente fanno parte degli uffici della Soc. IGEA, mentre la gran parte dell'insediamento industriale non è stata oggetto di manutenzione. Nell'area immediatamente a valle rispetto agli impianti venivano depositati i materiali residui delle attività di trattamento mineralurgico o i semilavorati non immediatamente commerciabili. Diversi cumuli si sono così formati, soprattutto nel periodo 1920-1960, su superfici libere vicine agli impianti stessi. Alcuni di questi depositi sono oggi facilmente visibili nei pressi dei vecchi forni di calcinazione, della vecchia laveria e ai lati del corso d'acqua che raccoglie le acque di percolazione superficiale e i vari drenaggi interni all'insediamento. Altri depositi sono stati utilizzati come base per la realizzazione di piazzali e strade interne all'impianto. La realizzazione del primo grande bacino sterili, avvenuta nel 1963, ha razionalizzato la gestione degli sterili di laveria che da quel momento in poi, e fino al 1974, sono stati tutti conferiti in quell'area (IGEA S.P.A., 2010).



Figura 4: Abbanamenti di tailings nell'area circostante la miniera di Campo Pisano.

Capitolo 3 – SCELTA DEGLI SCARTI MINERARI

3.1 Localizzazione dei Centri di Pericolo e campionamento

I punti di campionamento sono stati scelti grazie alle informazioni preliminari fornite dall'IGEA ed acquisite durante il piano di investigazione iniziale per la bonifica ambientale dell'area del Rio San Giorgio. Sono state scelte quattro aree (tre in zona di Campo Pisano ed una in zona di Monte Agruxau). E' stato prelevato un campione per ogni area nell'Aprile 2014 con l'ausilio degli operai dell'IGEA. Sono stati prelevati circa 5 kg di materiale per ogni punto di campionamento, cercando di estrarre un campione quanto più possibile rappresentativo.

Considerate le caratteristiche geochimiche tipiche dell'area mineraria, l'opportunità di interventi di bonifica o di misure di sicurezza deve essere valutato in relazione al fondo geochimico naturale del sito. Particolare rilevanza acquista quindi la corretta definizione di tale valore, che sostituisce il limite tabellare della normativa. Anche in caso di fondo geochimico naturale elevato infatti, dovrebbe essere eseguita l'analisi di rischio sanitario sui Centri di Pericolo rilevanti, al fine di ottenere delle indicazioni sul rischio per l'uomo e per indirizzare correttamente le misure di sicurezza e gli interventi di bonifica. Deve quindi essere applicata l'analisi assoluta di rischio al Centro di Pericolo, secondo i principi dei Criteri metodologici di ISPRA (Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati - APAT marzo 2008) per definire numericamente il rischio sanitario per i fruitori dell'area ed eventualmente dimensionare gli interventi di bonifica. Per la valutazione del fondo geochimico naturale (Tabelle 1, 2, 3, 4) sono stati prelevati dall'IGEA 1004 campioni di suolo all'interno di alcune aree perimetrare, con maglia regolare di 250x250 metri . Le formazioni litologiche sono state raggruppate in base a considerazioni di natura litologica, giacimentologica, in relazione alla posizione geografica dei Centri di Pericolo e quindi, dell'ubicazione degli eventuali interventi di bonifica. Sinteticamente l'area vasta del rio San Giorgio che ha una superficie di 54,5 km² è caratterizzata da: formazioni litologiche paleozoiche (arenarie - metallifero – scisti cambro - ordoviciani e puddinghe), formazioni terziarie (formazioni calcareo dolomitiche, arenarie e conglomerati eocenici) ed infine da depositi quaternari (conglomerati di origine alluvionale). Le litologie individuate per le quali determinare i valori di fondo naturale sono: arenarie, metallifero, e scisti (cambro - ordoviciani). Per la valutazione del fondo è stato utilizzato il protocollo operativo redatto da APAT e ISS nel giugno del 2006. I risultati di tali analisi sono stati confrontati con i valori limite stabiliti dalla normativa, in funzione alla destinazione d'uso del suolo (Tabelle 1A e 1B, allegato 5 al Titolo V, del D.Lgs.152/2006).

Dominio Litologico	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
ARENARIE	38	12.7	1.3	1493	1887
METALLIFERO	64	42.5	5	4298	7559
SCISTI	17	35.4	1.9	1975	3745
D.Lgs.152/06 Tab 1A	20	2	1	100	150
D.Lgs.152/06 Tab 1B	50	15	5	1000	1500

Tabella 1: Analisi IGEA dei valori ottenuti per il fondo geochimico naturale in relazione al D.Lgs. 152 del 2006.

Nella Tabella 1, vengono riportati i valori limite stabiliti dalla normativa, riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare (Tab 1A, siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale e Tab 1B, siti ad uso commerciale e industriale). È possibile notare come, in tutti i domini litologici, il valore del fondo geochimico naturale, supera sia il limite imposto per la destinazione d'uso verde pubblico (a parte per l'As nel dominio litologico denominato "scisti") sia per la destinazione d'uso commerciale ed industriale, (a parte per l'As Cd e Hg nel dominio litologico denominato "Arenarie" e As e Hg nel dominio litologico denominato "scisti").

3.1.1 Area di Campo Pisano:

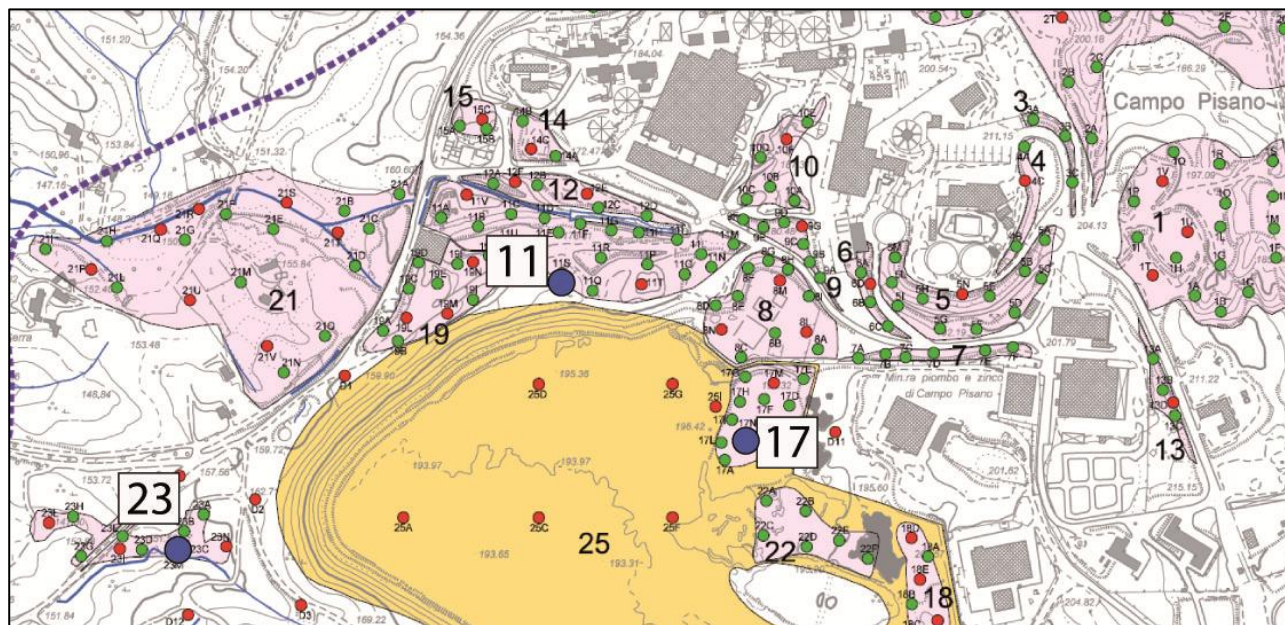


Figura 5: Localizzazione dei Centri di Pericolo nell'area di Campo Pisano e dei punti di campionamento (da IGEA, modificata).

3.1.1.1 Centro di Pericolo CP-11:

Il Centro di Pericolo 11 (Fig. 5) è un'area adiacente all'argine nord del bacino storico della miniera di Campo Pisano ed è stato classificato come centro a grado di pericolosità elevata. Complessivamente, il materiale che costituisce quest'area proviene da diverse fasi dell'attività della miniera. Si individuano quindi materiali rimaneggiati sia di attività mineraria che materiali di natura minero-mineralurgica (granulati di dolomia e/o calcare, patine di minerali ossidati, solfuri). La presenza di fustoli carboniosi denota la probabile provenienza del materiale anche da fasi non strettamente minerarie. Anche dal punto di vista granulometrico, si riconoscono materiali fini, sabbie e ghiaie. Dai sondaggi effettuati dall'IGEA si evidenzia come l'inquinamento coinvolge il solo materiale depositato mentre le litologie scistose del substrato risultano non contaminate. In Tabella 2 vengono riportate le analisi effettuate dall'IGEA sul campione 11-S prelevato all'interno del CdP in cui si evidenzia che i tenori dei vari elementi superano in diversi casi il valore del fondo geochimico.

CdP	Campione	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
CP-11	11-S	50	501	51	19934	107343
Fondo geochimico	Dominio litologico METALLIFERO	64	42.5	5	4298	7559

Tabella 2: Analisi IGEA del campione 11-S in rapporto con i valori del fondo geochimico.

Tale CdP non è stato oggetto di nessuna opera di messa in sicurezza. Le interferenze con l'ambiente, l'erosione prodotta dalle acque di corrivazione superficiale che poi si riversano nel Rio San Giorgio ed il contenuto di inquinanti (soprattutto Pb e Zn), portano a classificare quest'area come CdP primario.

3.1.1.2 Centro di Pericolo CP-17:

Il Centro di Pericolo 17 (Fig. 5) è stato classificato come centro a grado di pericolosità media. Rappresenta ciò che rimane dei primi bacini di accumulo di minerali realizzati a Campo Pisano (età antecedente al 1965). E' caratterizzato da solfuri misti di Pb, Zn e Fe evidenti lungo tutta la superficie. La granulometria è caratterizzata sostanzialmente da materiali fini. Di particolare interesse è la formazione di soluzioni a pH acido durante periodi di forte piovosità, che ristagnano sia nella zona centrale che perimetrale dell'affioramento. Durante i periodi estivi si formano delle croste a solfati (con granulometrie dell'ordine dei micron) facilmente trasportabili durante le giornate ventose. Dalle analisi del campione 17-N effettuate dall'IGEA e riportate in Tabella 3 si

evince come le concentrazioni dei metalli selezionati superino quelle del fondo geochimico naturale.

CdP	Campione	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
CP-17	17-N	126.57	287	57.60	8303	59471
Fondo geochimico	Dominio litologico METALLIFERO	64	42.5	5	4298	7559

Tabella 3: Analisi IGEA del campione 17-N in rapporto con i valori del fondo geochimico.

3.1.1.3 Centro di Pericolo CP-23:

Il Centro di Pericolo 23, ad ovest del “Bacino Sterili di Flottazione” facente parte del CdP 25, è stato considerato, in base alle analisi effettuate dall’IGEA, come centro a grado di pericolosità elevata. Si tratta di un’area caratterizzata dalla presenza di “torbide” accumulate a causa degli sversamenti avvenuti per mezzo delle tubazioni dell’impianto di trattamento. I materiali presentano granulometrie variabili da sabbie a limi. In Tabella 4 vengono riportati i tenori dei contaminanti ottenuti dalle analisi effettuate dall’IGEA nel punto di campionatura 23-C.

CdP	Campione	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
CP-23	23-C	68	345	66	21002	79041
Fondo geochimico	Dominio litologico SCISTI	20	35.4	1.9	1975	3745

Tabella 4: Analisi IGEA del campione 23-C in rapporto con i valori del fondo geochimico.

La diffusione della contaminazione si evidenzia su tutta l’area sottesa al CdP, con una diminuzione delle concentrazioni dei contaminanti dalla superficie alle parti più profonde.



Figura 6: Prelievo del campione 23-C.

3.1.2 Area di Monte Agruxau:

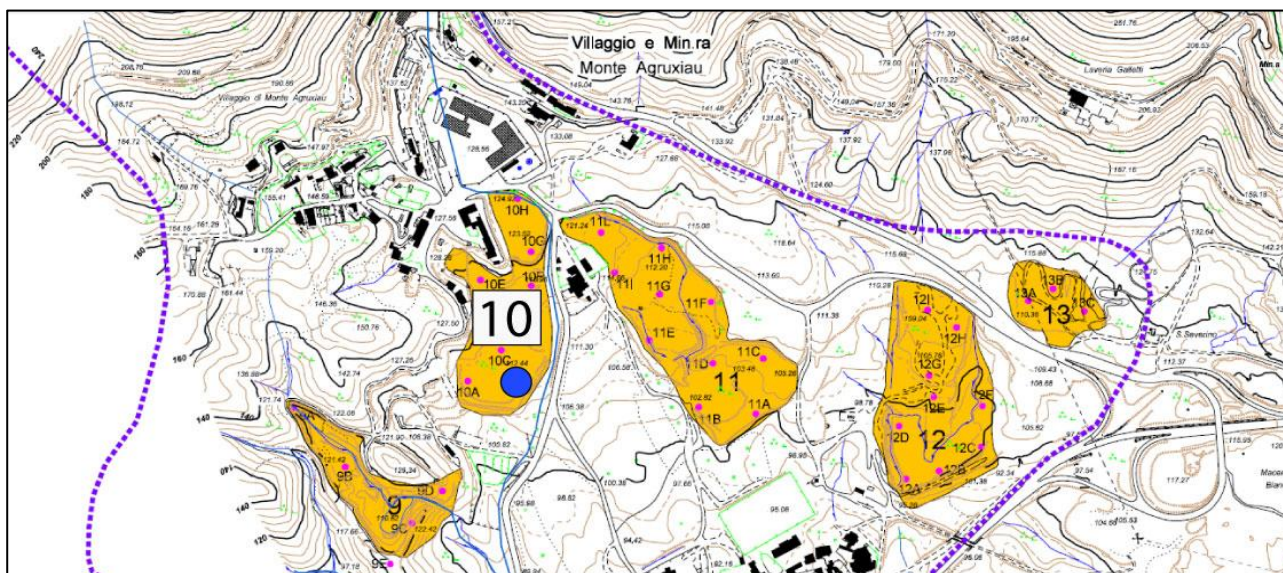


Figura 7: Localizzazione del Centro di Pericolo nell'area di Monte Agruxau e del punto di campionamento (da IGEA, modificata).

3.1.2.1 Centro di Pericolo MA-10:

Il Centro di Pericolo 10 (Fig. 7) è localizzato a ridosso del villaggio della miniera di Monte Agruxau e si tratta di un bacino di sterili mineralurgici. È realizzato su due livelli: la spianata superiore è a quota 125 m s.l.m. ed è circondata, a nord e ad est, dalla strada asfaltata, mentre la spianata inferiore è a quota 113 m s.l.m. ed è limitata dalla strada sterrata che mette in comunicazione la frazione di Monte Agruxau con il vecchio impianto di trattamento mineralurgico. I due argini sono costituiti da materiali granulari (0-200 mm) di natura scistosa in cui non si evidenziano fenomeni di erosione. Le acque meteoriche di scorrimento superficiale, che vengono raccolte immediatamente a monte del bacino, vanno ad interferire solo parzialmente con i materiali del bacino grazie a delle canalette laterali che trasportano le acque direttamente a valle verso il Rio S. Giorgio. Le acque che dal margine ovest penetrano invece all'interno del bacino, si raccolgono sulla superficie della spianata inferiore e defluiscono attraverso un'incisione presente sul fianco orientale. In Tabella 5 vengono riportate le analisi effettuate dall'IGEA sul campione prescelto 10-B.

CdP	Campione	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
MA-10	10-B	302	390.2	59.8	15102	65090
Fondo geochimico	Dominio litologico SCISTI	20	35.4	1.9	1975	3745

Tabella 5: Analisi IGEA del campione 10-B in rapporto con i valori del fondo geochimico.

3.2 *Analisi preliminari*

3.2.1 *Analisi granulometriche*

Tutti i materiali prelevati sono stati sottoposti ad una quartatura preliminare in modo che fossero i più rappresentativi possibili dell'intero campione prelevato. Il campione quartato è stato pulito dai residui organici e analizzato tramite metodologia diretta (setacciamento) per la frazione ghiaioso-sabbiosa e tramite metodo densimetrico per la frazione siltitico-argillosa. I campioni così analizzati hanno mostrato, con l'eccezione del CP-11S, una preponderanza della frazione sabbiosa rispetto alle altre due classi rispettivamente maggiore e minore. Per le successive analisi ed esperimenti si è scelto di prendere in considerazione solo la parte del campione con granulometria inferiore a 2 mm.

	CP-11S	CP- 17N	CP- 23C	MA-10B
Ghiaia (4 - 2 mm)	52%	1%	1%	-
Sabbia (2000 – 63 μm)	40%	64%	79%	84%
Silt + Argilla (63 – 0.06 μm)	8%	35%	20%	16%

Tabella 6: Granulometrie dei campioni prelevati.

3.2.2 *Digestione acida*

Gli scarti minerali sono stati sottoposti a digestione acida per solubilizzare il materiale e determinarne la composizione chimica. Si è scelto di effettuare l'analisi sia del campione nel suo insieme che delle due frazioni $<63 \mu\text{m}$ e $>63 \mu\text{m}$ in modo da poter valutare se il contenuto in metalli fosse principalmente riconducibile ad una di queste frazioni o alla totalità del campione (frazione $<2 \text{ mm}$).

L'attacco acido è stato effettuato tramite mineralizzatore a microonde. Il metodo di digestione è stato scelto tra quelli proposti dalla Environmental Protection Agency (US-EPA) applicabile per la determinazione di tutti i metalli che generalmente vengono presi in considerazione per la legge sulle bonifiche ambientali (D.M Ambiente n° 471/99 recante "Criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati ai sensi dell'art. 17 del D.Lgs n° 22/97). All'interno di vessel di teflon sono stati introdotti 0.25 g di campione e una miscela di reagenti quali: 1 ml di perossido di idrogeno (H_2O_2), 8 ml di acqua regia ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$), 3 ml di acido fluoridrico (HF) e 3 ml di acqua Milli-Q per un totale di 15 ml, in modo che si potesse ottenere una digestione totale del campione. Il programma utilizzato prevede 4 step (Tabella 7).

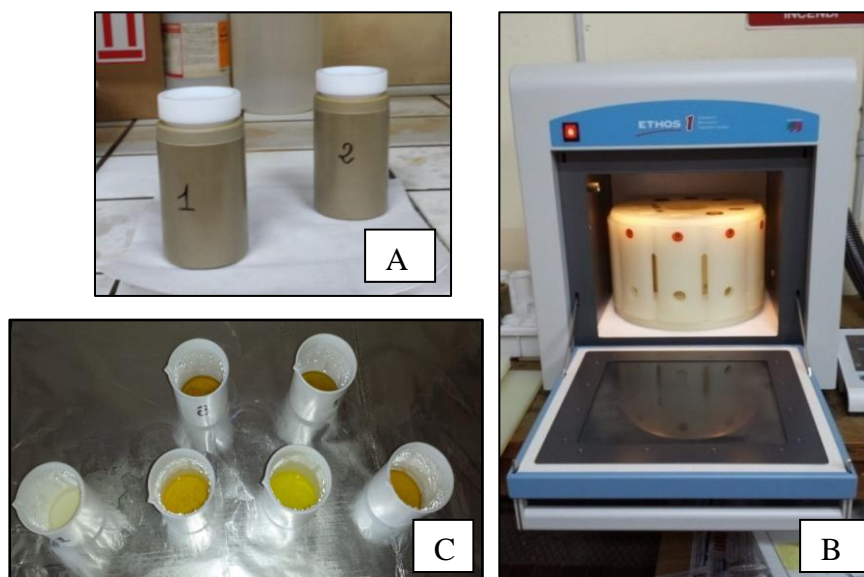


Figura 8 (A-B-C): (A) Particolare dei contenitori di teflon con camicia, (B) microonde Ethos utilizzato, (C) evaporazione su piastra delle soluzioni.

Step	1	2	3	4
Hold time (min)	5	10	10	5
Power (W)	400	800	1200	600

Tabella 7: Numero di step utilizzati durante l'attacco acido dei campioni con relativi tempi e potenze utilizzate. Per ogni step è stato possibile monitorare la temperatura raggiunta tramite apposita sonda inserita all'interno di un vessel di controllo.

Una volta effettuati i 4 step previsti dalla procedura, i campioni sono stati poi portati su piastra riscaldata (100° C) per circa 10 ore. Tramite questo procedimento, le soluzioni sono state portate quasi a secchezza, recuperate con l'aggiunta di 3 ml di HNO₃, filtrate tramite filtro per siringa in polietilene da 0.45 µm e successivamente portate a volume (50 ml) con acqua Milli-Q. Insieme ai campioni di scarti minerari, è stato solubilizzato anche un campione certificato (Standard Reference Material® 2710 Montana Soil - Highly Elevated Trace Element Concentrations), per una totalità di 13 campioni.

3.2.3 Analisi chimiche tramite ICP-OES

Le soluzioni sono state analizzate tramite spettroscopio ad emissione al plasma (ICP-OES). Si tratta di una tecnica di analisi utilizzata per determinare la composizione elementare qualitativa e quantitativa di campioni allo stato liquido. L'informazione analitica viene ottenuta attraverso l'introduzione del campione all'interno del nebulizzatore. Esso viene convertito in un aerosol di goccioline attraverso un processo chiamato nebulizzazione e viene poi trasportato al plasma dove gli atomi e gli ioni subiscono un processo di eccitazione. Tale processo produce emissione di radiazioni caratteristiche che viene rilevata e convertita in un segnale elettrico utilizzato per risalire al tipo di analita che ha emesso tale radiazione e, dopo la costruzione di un'opportuna curva di calibrazione, alla sua concentrazione. I risultati sono riportati in Tabella 8.

Campioni	Zn (mg/kg)	IGEA Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	IGEA Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	IGEA Cd (mg/kg)	Mn (mg/kg)	IGEA Mn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	IGEA Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	IGEA Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)	IGEA Cr (mg/kg)	As (mg/kg)	IGEA As (mg/kg)
CP 11-S >63 µm	24780		3482		127		1769		96	294	112380		10		148	
CP 11-S <63 µm	29684		6145		186		1863		133	294	158927		< 15		150	
CP 11-S totale	26948	107343	5973	19934	137	501	1752	1515	119	294	114842	123685	< 15	31	158	50
CP 17-N >63 µm	42584		4056		226		1497		164	456	199801		< 15		80	
CP 17-N <63 µm	42569		3953		230		1490		165	456	200759		< 15		76	
CP 17-N totale	36388	59471	3297	8303	184	287	1262	940	143	456	139567	345808	< 15	64	62	126.6
CP 23-C >63 µm	22086		7938		107		129		191	197	201969		< 15		118	
CP 23-C <63 µm	27478		14608		133		130		223	197	246203		< 15		143	
CP 23-C totale	24362	79041	10036	21002	115	345	120	739	193	197	211683	277725	31	48	124	68
MA 10-B >63 µm	29380		2710		158		1152		117	214	123200		< 15		53	
MA 10-B <63 µm	66573		9352		488		4026		96	214	92163		21		69	
MA 10-B totale	60711	71470	7721	20437	440	447	3006	6126	87	214	77055	212805	16	61	69	118
		Val. cert. Zn		Val. cert. Zn		Val. cert. Cd		Val. cert. Mn		Val. cert. Cu		Val. cert. Fe		Val. non cert. Cr		Val. cert. As
Campione certificato	6475	6952±91	5107	5532±80	23	21.8±0.2	9634	10000 ±400	2778	2950±130	30954	33800±1000	18	39	624	626±38

Tabella 8: Analisi chimiche effettuate sui campioni di scarti minerari all'ICP-OES. Appare evidente come i valori misurati siano in tutti i casi nettamente inferiori ai valori forniti preliminarmente dall'IGEA. Tale risultato era tuttavia prevedibile giacchè i materiali prelevati ex-novo si trovavano in prossimità dei siti in cui l'IGEA aveva effettuato i propri campionamenti, e le modalità di campionamento (in particolare la profondità) sono state differenti. Gli errori calcolati per il campione certificato sono tutti al di sotto del 10% (7.4 % per lo Zn, 8.3% per il Pb, -5.2 % per il Cd, 3.8 % per il Mn, 6.2% per il Cu, 9.2 % per il Fe e 0.3 % per l'As).

3.2.4 Analisi mineralogiche

La caratterizzazione mineralogica degli scarti minerari è stata effettuata tramite diffrattometro a raggi X per polveri (Panalytical X'pert Pro) con tubo ad anodo di Cu. I campioni ridotti in polvere, tramite macinatura con mortaio e pestello di agata, sono stati caricati in apposito porta-campione in vetro. Le acquisizioni sono avvenute all'interno del range angolare 5-70° 2Theta ed utilizzando come condizioni operative 40 kV e 40 mA. Il trattamento e l'interpretazione dei diffrattogrammi è stato effettuato tramite software Panalytical X'pert HighScore. Di seguito vengono riportati i diffrattogrammi ottenuti per i diversi campioni.

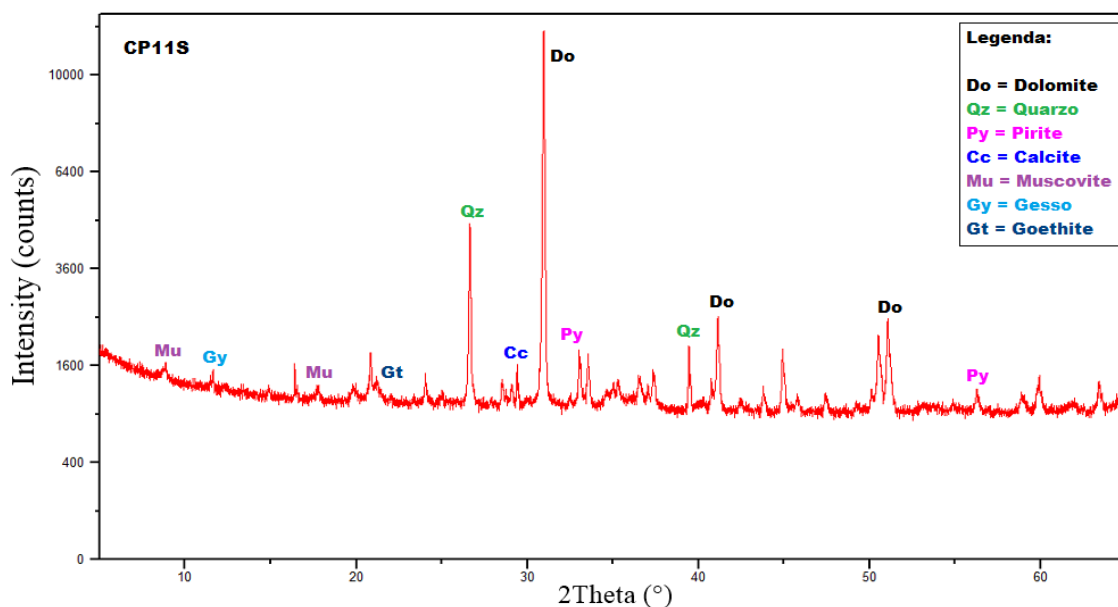


Figura 9: Diffrattogramma del campione CP 11-S.

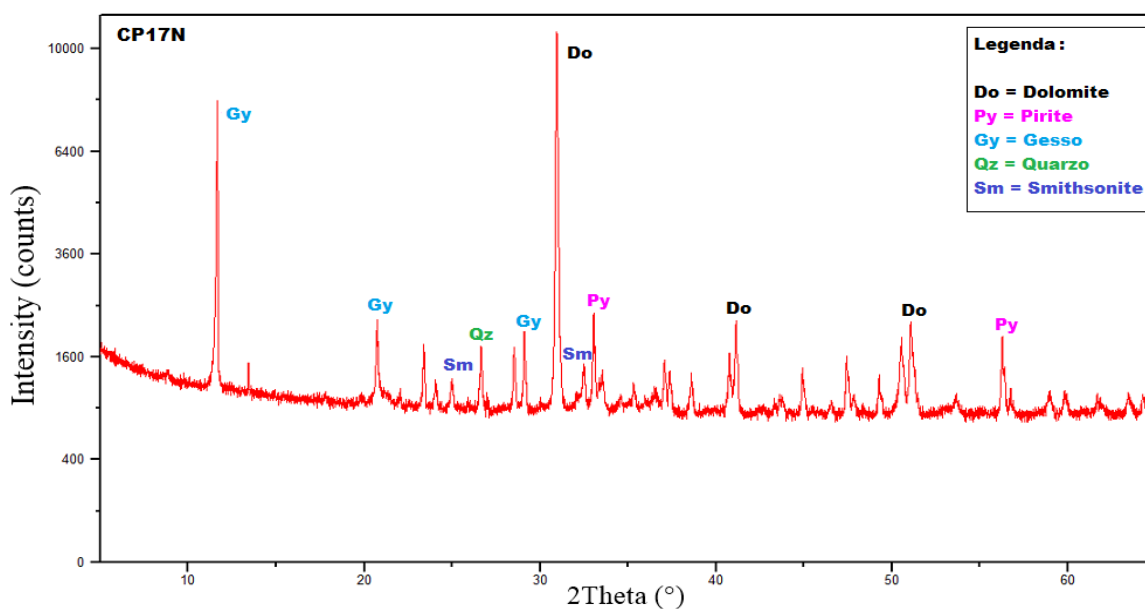


Figura 10: Diffrattogramma del campione CP 17-N.

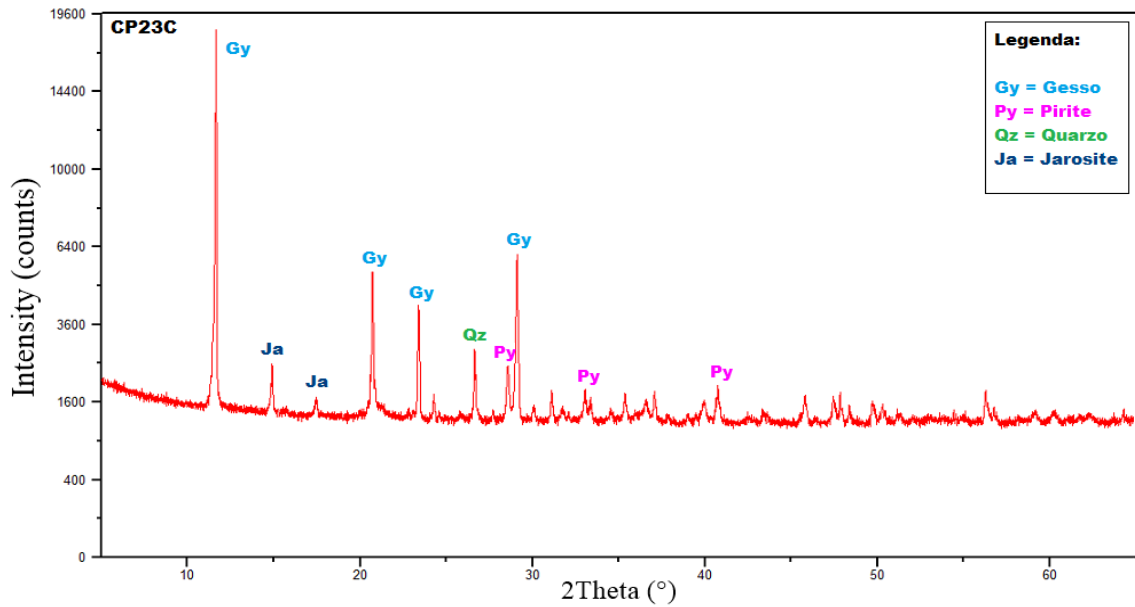


Figura 11: Diffattogramma del campione CP 23-C.

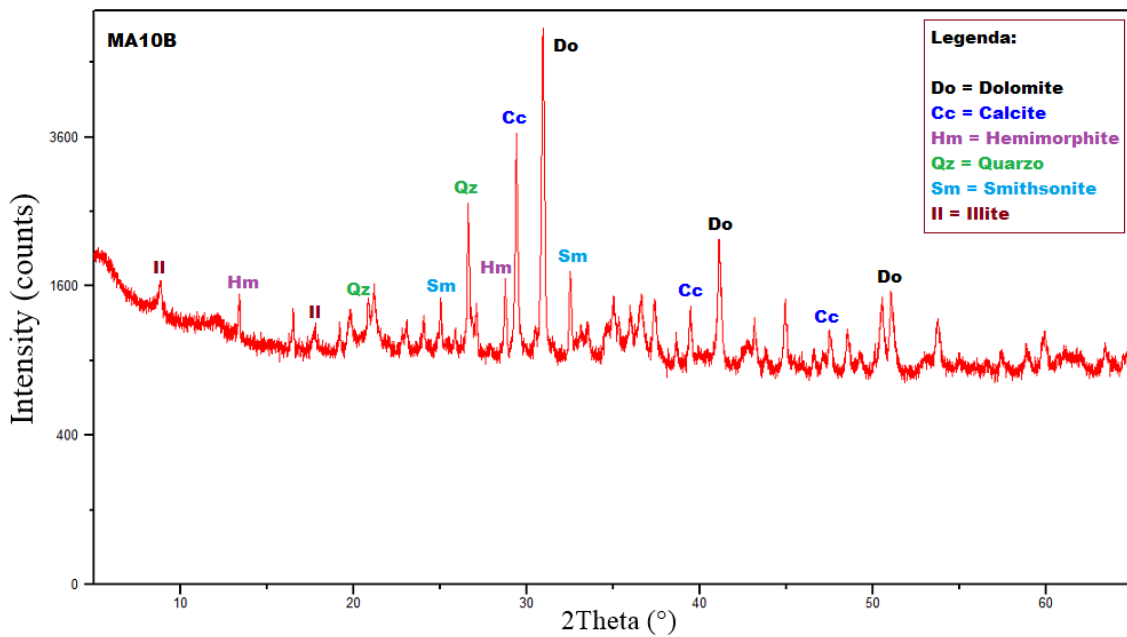


Figura 12: Diffattogramma del campione MA 10-B.

Dalle analisi mineralogiche è stato possibile evidenziare come gli scarti minerari siano caratterizzati da fasi mineralogiche concordi con l'ambiente da cui derivano. Viene mostrata quindi la presenza di minerali primari quali dolomite $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ e calcite $[\text{CaCO}_3]$, che costituiscono buona parte delle rocce carbonatiche sede di numerose mineralizzazioni metallifere, e la pirite $[\text{FeS}_2]$, presente in quasi tutti i campioni essendo minerale primario delle mineralizzazioni. L'alterazione della pirite e degli altri solfuri principali (blenda e galena) ha dato origine a minerali secondari quali solfati, carbonati, silicati, ossidi e idrossidi. Nei campioni vengono riscontrati infatti diversi minerali secondari come il gesso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, tipici delle zone di ossidazione delle mineralizzazioni a

solfuri. Il campione MA-10B mostra due minerali secondari quali emimorfite $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O]$ e smithsonite $[ZnCO_3]$, principali costituenti delle calamine. Nel complesso i campioni hanno mostrato risultati simili, ad eccezione del campione CP-23C caratterizzato dalla presenza di jarosite $[K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$, minerale tipico di ambienti acidi che si forma per ossidazione dei solfuri di ferro. Da notare come la presenza della jarosite in questo campione si lega all'assenza dei minerali carbonatici che in genere svolgono un'azione tampone verso gli acidi.

3.3 Test di lisciviazione

I test di lisciviazione sono stati eseguiti seguendo il protocollo UNI 10802/2002 in base alla normativa italiana (Dlgs 186/2006) secondo cui le soluzioni devono avere un rapporto tra solido e liquido di 1:10. In questo caso si è preferito realizzare delle soluzioni con rapporto solido:liquido di 1:20. Sono stati utilizzati allo scopo 10 grammi di campione, precedentemente setacciato e quartato (la frazione utilizzata è stata quella inferiore ai $< 2mm$), in 200 ml di acqua Milli-Q al fine di limitare la possibilità di arrivare alla saturazione di un dato minerale in acqua e quindi evitare che si instaurassero fenomeni di precipitazione. In totale sono stati effettuati otto test, due per ciascun campione. Le soluzioni sono state messe in agitazione per 24 ore, e successivamente campionate per le analisi chimiche. Sono stati misurati invece immediatamente dopo l'esperimento i parametri labili quali: pH, Eh, conducibilità e temperatura.

Campioni	T (C°)	pH	Eh (mV)	Cond. (µS/cm)
CP 11 S (a)	18	7.14	426.3	446
CP 11 S (b)	18	6.98	434.6	433
CP 17 N (a)	18	6.76	554.5	2040
CP 17 N (b)	18	6.80	545.1	2010
CP 23 C (a)	18	3.07	683.1	3200
CP 23 C (b)	18	3.01	682.5	3110
MA 10 B (a)	18	7.45	504.8	139
MA 10 B (b)	18	7.63	497.8	131

Campioni	Zn (mg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Mn (µg/l)	Cu (µg/l)	Fe (µg/l)	Cr (µg/l)	As (µg/l)
CP 11 S (a)	0.834	68	11	25	2.6	270	< 0.6	0.5
CP 11 S (b)	0.456	8	11	19	< 2	185	< 0.6	< 0.11
CP 17 N (a)	25	15	590 ± 10	590 ± 30	< 2	42.4 ± 0.9	< 0.6	0.5
CP 17 N (b)	25	10	600 ± 10	1150 ± 50	< 2	29.4	< 0.6	0.5
CP 23 C (a)	343.2	1400	1645	4155	700 ± 40	42460	18.3 ± 0.6	5.9 ± 0.4
CP 23 C (b)	330.6	1250	1580	3770	690 ± 55	45260	18.8 ± 0.4	5 ± 0.3
MA 10 B (a)	0.474	48	5	16	8	185	< 0.6	0.2
MA 10 B (b)	1.728	< 2	18	78	11	439	< 0.6	0.7

Tabella 9: Analisi chimiche delle soluzioni di lisciviazione degli scarti minerari.

3.4 Scelta dello scarto minerario più adatto ad essere trattato con gli ammendanti ed individuazione dei metalli con maggior rilascio

Dai risultati riportati in Tabella 9 si può osservare che i valori di Eh variano nel range 0.43-0.68 V, mentre soprattutto conducibilità e, per un solo campione, pH mostrano maggiori variazioni. I valori di conducibilità (capacità delle soluzioni di condurre una corrente elettrica in relazione alla quantità di ioni disciolti) risultano maggiori per i campioni CP17-N e CP23-C. Per il campione CP23-C, l'elevato valore di conducibilità è legato anche al valore di pH (circa 3) che favorisce la dissoluzione dei minerali. Tale dato è in accordo con le analisi XRD che hanno rilevato nel campione CP23-C la presenza di jarosite e pirite, e l'assenza di carbonati. I dati relativi al pH negli altri campioni mostrano valori pressoché neutri, in accordo con le analisi XRD che hanno individuato la presenza di carbonati capaci di tamponare l'eventuale acidità prodotta nell'ossidazione dei solfuri. Il grafico (Figura 13) mette in evidenza la relazione inversa tra i valori di pH e le concentrazioni di metalli liscivate dai diversi campioni. Si può osservare infatti che i valori di pH acido si associano con i valori più elevati delle concentrazioni liscivate dei metalli. Tali valori diminuiscono all'aumentare del pH.

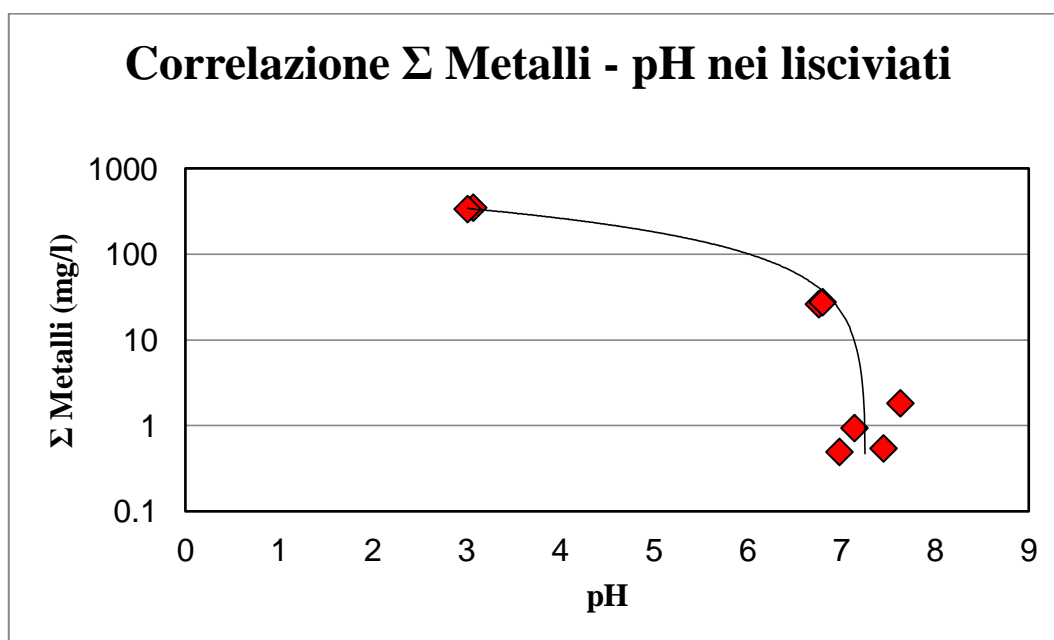


Figura 13: Grafico di correlazione tra la sommatoria dei maggiori metalli lisciviati (Zn, Pb, Cd, Mn) e i valori di pH osservati.

Dalle analisi chimiche ottenute tramite ICP-MS si evince che i campioni CP17-N e soprattutto CP23-C mostrano concentrazioni degli elementi lisciviati nettamente superiori rispetto agli altri campioni. Il campione CP-17N mostra elevate concentrazioni di Fe e Zn, probabilmente legate alla presenza di fasi quali pirite e smithsonite.

La percentuale lisciviata di questi elementi rispetto alla quantità totale presente nel campione è però molto limitata. Lo Zn, tra tutti gli elementi, è quello che comunque viene maggiormente rilasciato in soluzione. Pb, Mn, Cd e As, in ordine decrescente di concentrazione, mostrano percentuali liscivate inferiori all'1%, fatta eccezione per il Cd che ha una percentuale lisciviata di circa il 6%, la più alta tra tutti i metalli. Il campione CP-23C è quello che più di tutti ha mostrato le maggiori concentrazioni di elementi lisciviati. Il campione è ricco soprattutto in Fe che si può ricondurre ai risultati ottenuti dalle analisi mineralogiche che hanno rilevato la presenza di minerali quali jarosite e pirite. Rispetto alla quantità totale presente nel campione la percentuale lisciviata di tale elemento è però inferiore all'1%. Mn, Cd e As sono gli elementi a più bassa concentrazione presenti nel campione ma tra questi, il Mn è quello che maggiormente viene lisciviato con una percentuale di circa il 70%. I campioni CP-11S e MA-10B, diversamente dagli altri, mostrano quantità liscivate degli elementi abbastanza basse. Infatti nonostante presentino concentrazioni elevate di alcuni elementi come Fe e Zn, le percentuali liscivate rispetto alle quantità totali presenti sono tutte inferiori all'1%. Una volta ottenuti i dati dei lisciviati, essi sono stati messi in rapporto con la quantità totale dell'elemento nel campione ed è stata calcolata così la percentuale lisciviata per ogni campione. Da queste analisi è stato possibile valutare su quale campione effettuare i successivi esperimenti. Il candidato migliore è sembrato essere il campione CP17-N in quanto non produce drenaggio acido (il pH è circa 7) e rispetto agli altri campioni simili (CP11-S e MA10-B) produce un maggiore rilascio di metalli pesanti. Tali caratteristiche, in particolare il pH neutro, risulta infatti maggiormente rappresentativo delle condizioni geochemiche osservabili nel Sulcis-Iglesiente a causa della presenza diffusa di formazioni carbonatiche. I metalli che vengono rilasciati in maggior quantità da questo campione sono Zn, Cd, Mn e Pb. Su questi quattro metalli si è appunto deciso di concentrare i successivi test.

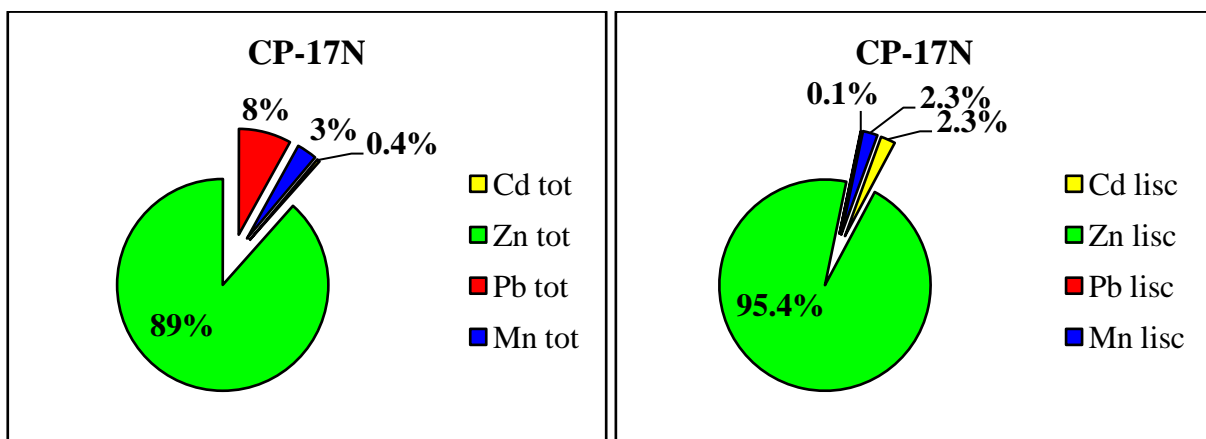
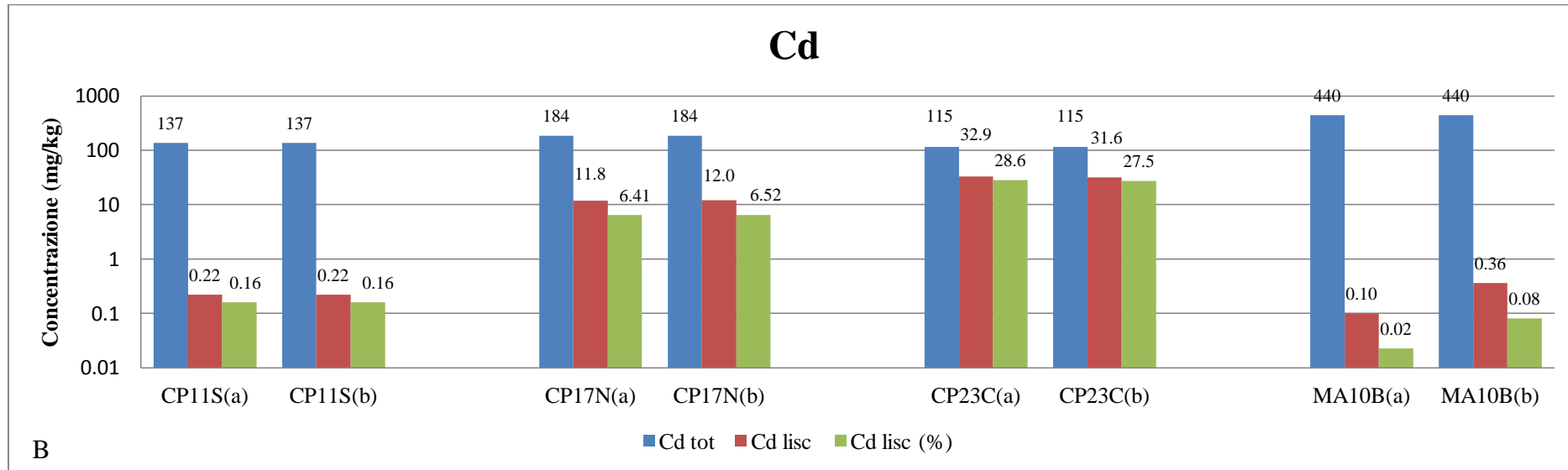
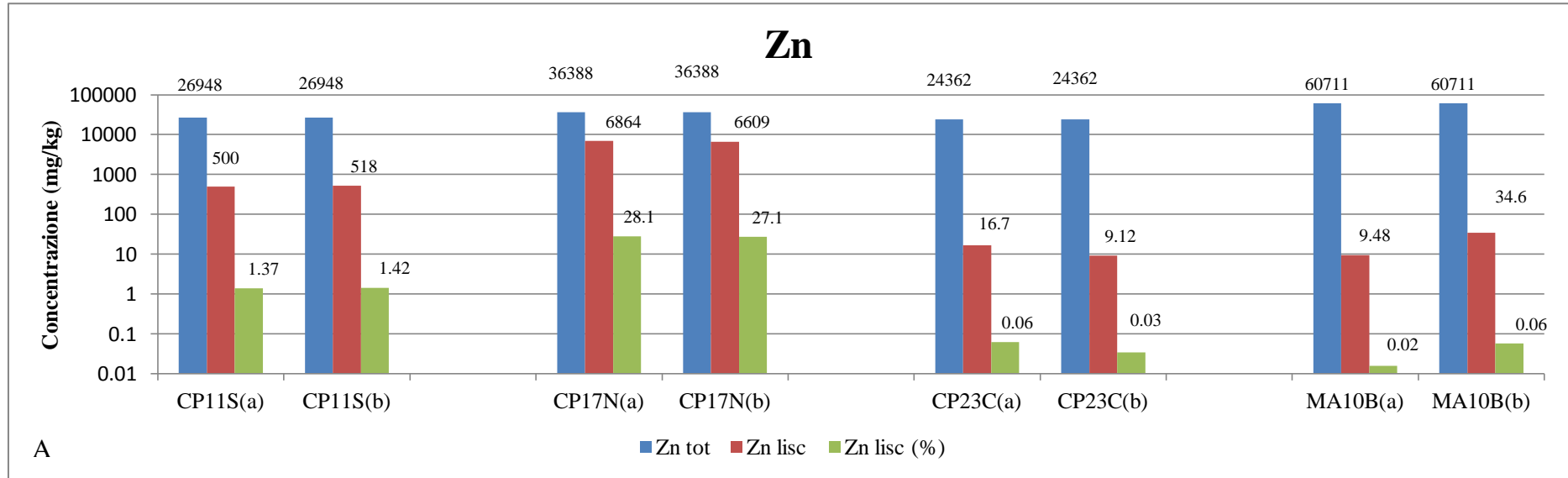


Figura14: Grafici di dettaglio del campione CP-17N scelto per i successivi test. Sulla totalità del campione, si evince come lo Zn sia l'elemento a maggior rilascio, seguito da Cd e Mn (2.3%) mentre solo lo 0.1% è costituito da Pb.



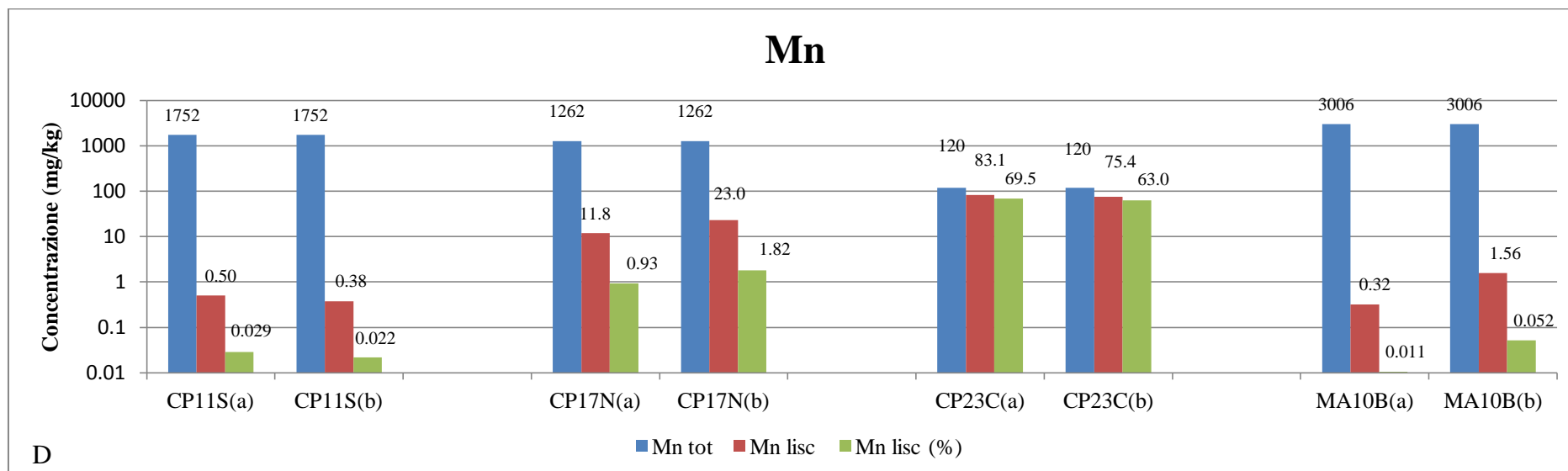
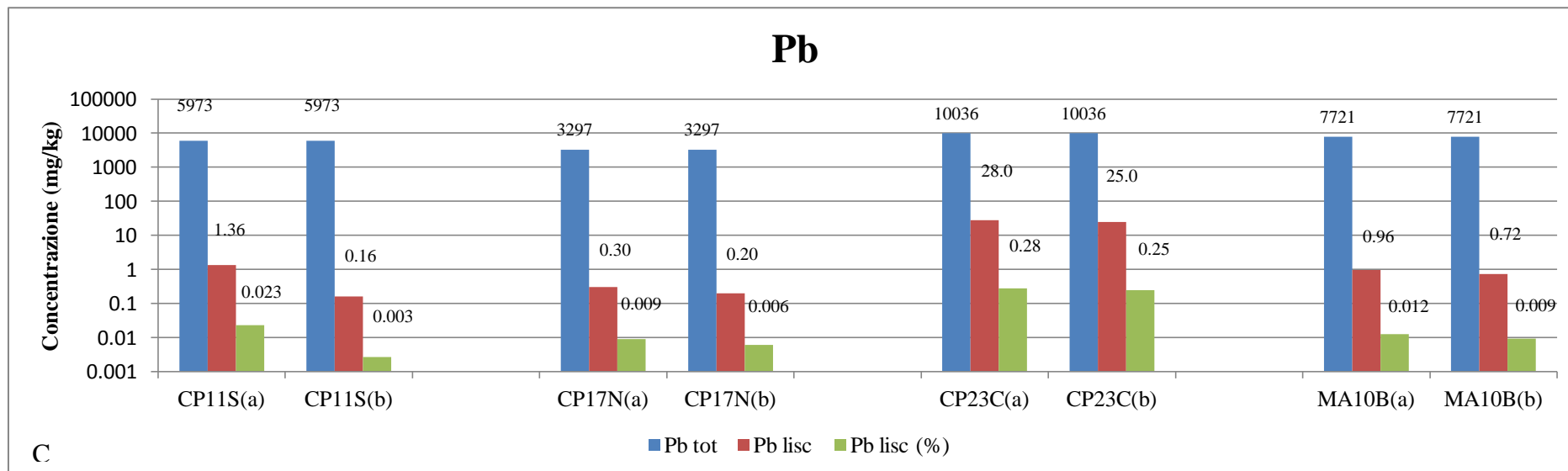


Figura 15 (A-B-C-D): Grafici sul quantitativo totale, lisciviato e percentuale di metalli lisciviati per ogni campione in doppio.

Capitolo 4 – SCELTA DEGLI AMMENDANTI ORGANICI

4.1 Scelta degli ammendanti organici, pulitura e preparazione

La scelta degli ammendanti è stata effettuata prendendo in considerazione dei materiali facilmente reperibili in loco e che si potessero prestare all'utilizzo preposto (anche in base alla bibliografia già esistente su tale argomento). Sono stati individuati preferenzialmente scarti e residui di lavorazione delle attività industriali e/o agricole-zootecniche che coinvolgono alcune delle maggiori attività in Sardegna. I materiali utilizzati sono:

- SANSO NON DISOLEATA CON NOCCIOLINO
- SANSO DISOLEATA E DENOCCIOLATA
- PELLETS DI SANSO DISOLEATA E DENOCCIOLATA
- RASPO D'UVA
- VINACCIA
- FONDI DI CAFFÈ

Tutti i campioni sono stati puliti e successivamente macinati tramite mulino elettrico a 10000 rpm. In questo modo si è cercato di rendere quanto più possibile omogenea la granulometria dei vari ammendanti. In Tabella 10 vengono riportate le percentuali in peso calcolate sui trattenuti ai setacci. Nessun ammendante ha frazioni che superano i 0.7 mm. I fondi di caffè non sono stati macinati in quanto presentavano una granulometria già abbastanza fine da poter essere utilizzata tal quale.

	Apertura vagli (mm)	Peso trattenuto (g)	Trattenuto (%)	Cumulativa passante (%)	Cumulativa trattenuta (%)
Sansa con nocciolino macinata	0.71	0	0	100	0
	0.425	0	0	100	0
	0.3	0	0	100	0
	0.18	0.8	5	95	5
	0.09	11.6	71	24	76
	0.09	4	24		
	Totale =	16.4	100		
				Modulo finezza	0.81
Pellets di sansa macinati	0.71	0	0	100	0
	0.425	0	0	100	0
	0.3	2.04	12	88	12
	0.18	3	17	71	29
	0.09	8.4	48	23	77
	0.09	4	23		
	Totale =	17.44	100		
				Modulo finezza	1.18
Sansa denocciolata macinata	0.71	4	27	73	27
	0.425	2.8	19	54	46
	0.3	2	14	40	60
	0.18	2.8	19	21	79
	0.09	2	14	7	93
	0.09	1	7		
	Totale =	14.6	100		
				Modulo finezza	3.05
Vinaccia macinata	0.71	0	0	100	0
	0.425	8	49	51	49
	0.3	1	6	45	55
	0.18	4.6	28	17	83
	0.09	2.6	16	1	99
	0.09	0	0		
	Totale =	16.2	100		
				Modulo finezza	2.86
Raspo d'uva macinato	0.71	0	0	100	0
	0.425	0	0	100	0
	0.3	0.2	2	98	2
	0.18	3.2	36	62	38
	0.09	2.6	29	33	67
	0.09	3	33		
	Totale =	9	100		
				Modulo finezza	1.07
Fondi di Caffè non macinati	0.71	0	0	100	0
	0.425	0.4	3	97	3
	0.3	4.6	38	59	41
	0.18	4.8	40	19	81
	0.09	1.4	12	7	93
	0.09	0.8	7		
	Totale =	12	100		
				Modulo finezza	2.18

Tabella 10: Granulometrie degli ammendanti. Il modulo di finezza viene definito come la somma delle percentuali cumulative trattenute su una specifica serie di vagli e divisa per cento.

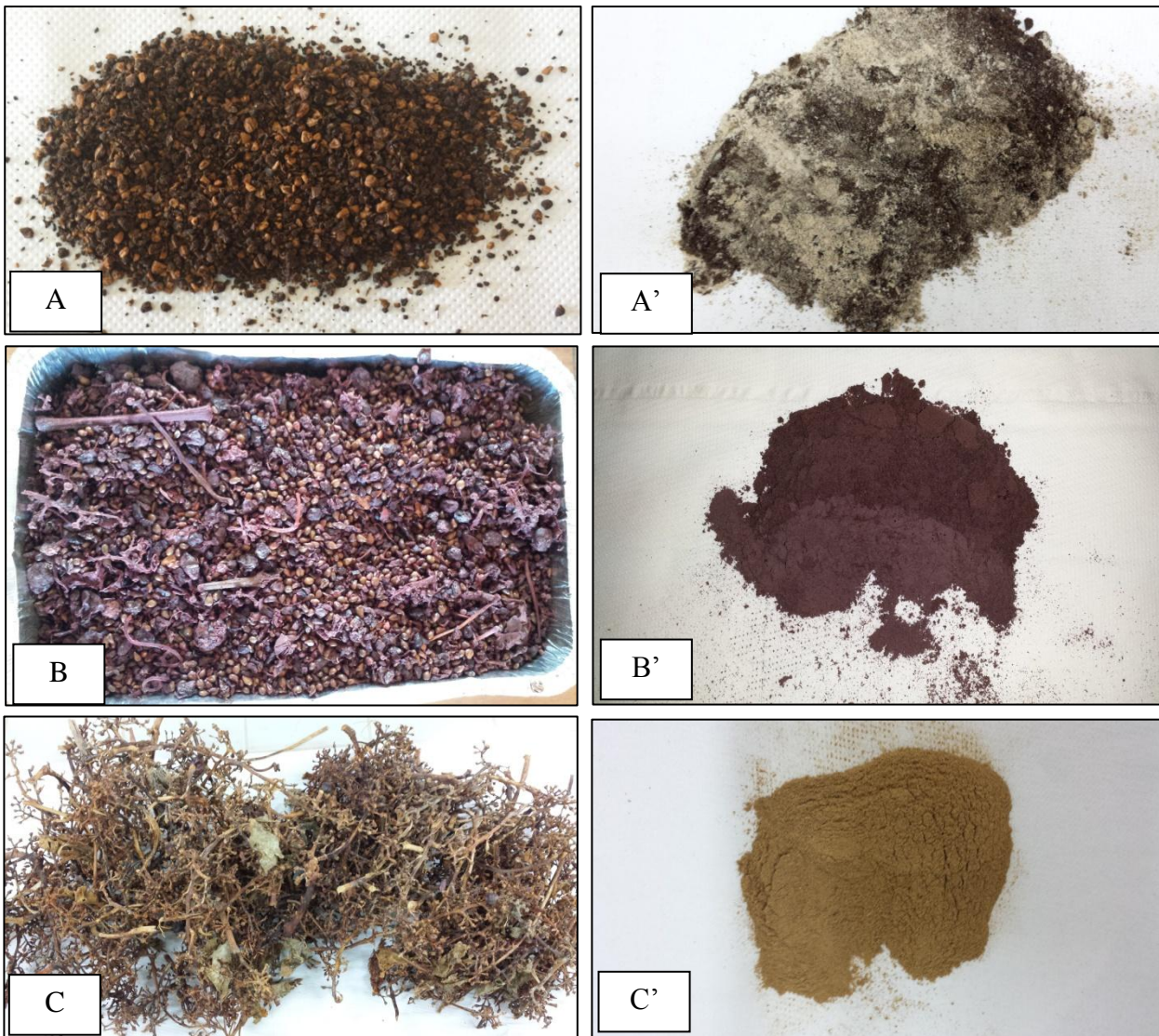


Figura 16 (A-A';B-B';C-C';D-D'-D''): Esempi di alcuni ammendanti prima e dopo la macinatura. (A-A') Sansa con nocciolino, (B-B') Vinaccia, (C-C') Raspo d'uva, (D-D'-D'') Mulino elettrico ed esempio della macinatura della vinaccia.

4.2 *Analisi preliminari*

4.2.1 Digestione acida

Così come per gli scarti minerali, l'attacco delle matrici organiche è stato eseguito con il mineralizzatore a microonde utilizzando 0.5 g di ciascun materiale ed una miscela di reagenti formata da 2 ml di acqua Milli-Q, 2 ml di H₂O₂ e 6 ml di HNO₃ con un programma che prevede 3 step. Anche in questo caso insieme ai campioni è stato analizzato uno standard certificato (Standard Reference Material® 1573° - Tomato Leaves). Una volta effettuati i 3 step, le soluzioni sono state portate quasi a secchezza su piastra scaldante a 100° C, riprese con 5 ml di HNO₃, filtrate tramite filtro per siringa in polietilene da 0.45 µm e portate a volume (25 ml) con acqua Milli-Q

4.2.2 Analisi chimiche

Una volta ottenute le soluzioni dall'attacco chimico degli ammendanti, si è proceduto all'analisi chimica tramite ICP-MS. Tale procedimento è stato effettuato per permettere la caratterizzazione degli ammendanti dal punto di vista chimico e determinare così l'eventuale contenuto iniziale in metalli che potrebbe compromettere il loro utilizzo. I principali metalli lisciviati dagli scarti minerali in generale risultano essere negli ammendanti al di sotto del limite di rilevabilità: Zn <60 mg/kg per tutti gli ammendanti; Pb < 1.8 mg/kg per tutti gli ammendanti tranne per i fondi di caffè (2.1 mg/kg); Cd < 0.08 mg/kg per tutti gli ammendanti; Mn varia da un minimo di 9.1 mg/kg per la sansa con nocciolino ad un massimo di 21.1 mg/kg per la vinaccia. Per la totalità delle analisi si rimanda alla Tabella 11. Da notare come i due campioni di sansa ed il pellet ricavato dalla sansa denocciolata mostrano risultati molto simili.

Campioni	K (g/kg)	Ca (g/kg)	Li (mg/kg)	Be (mg/kg)	B (mg/kg)	Na (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Al (mg/kg)	V (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Co (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Vinaccia	10	6.6	0.21	< L.R.	31.72	< L.R.	70	140.1	0.38	< L.R.	21.1	220	0.12	1.4	74.8
Sansa con nocciolino	7.8	3.3	0.19	< L.R.	< L.R.	144.6	144.6	84.8	0.48	< L.R.	9.1	249.3	0.12	2.8	< L.R.
Sansa denocciolata	8.0	3.4	0.19	< L.R.	< L.R.	140	140	84	0.48	< L.R.	9.5	260	0.13	2.8	< L.R.
Pellets sansa denocciolata	8.1	3.2	0.19	< L.R.	< L.R.	142.4	142.4	84.5	0.46	< L.R.	9.4	255.9	0.11	2.9	< L.R.
Fondi di caffè	5.4	2	0.22	< L.R.	< L.R.	99.8	99.8	97.3	< L.R.	< L.R.	20.2	124.8	0.22	1.6	22.7
Raspo d'uva	10	10.5	1.27	< L.R.	32.06	3195.5	3195.5	39.9	< L.R.	< L.R.	14	74.9	0.06	1.5	15
Campione certificato	26.3	48.3	0.63	< L.R.	34.1	144	68	604	0.9	< L.R.	247.5	372.2	0.63	1.9	4623
Conc. certificate	27	50.5	n.d	n.d	33.3	136	12	598	0.83	2	246	368	0.57	1.6	4700
	Zn (mg/kg)	Ga (mg/kg)	As (mg/kg)	Se (mg/kg)	Rb (mg/kg)	Sr (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Ag (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Te (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Tl (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Bi (mg/kg)	U (mg/kg)
Vinaccia	< L.R.	0.08	< L.R.	< L.R.	14.01	10.9	0.3	< L.R.	< L.R.	< L.R.	93.6	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.
Sansa con nocciolino	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	8.63	10	0.5	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.
Sansa denocciolata	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	9	10.3	0.5	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.
Pellets sansa denocciolata	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	8.85	10	0.5	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.
Fondi di caffè	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	13.12	5.2	0.2	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	2.1	< L.R.	< L.R.
Raspo d'uva	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.	7.74	52.7	0.3	< L.R.	< L.R.	< L.R.	25.5	< L.R.	< L.R.	< L.R.	< L.R.
Campione certificato	< L.R.	0.13	< L.R.	< L.R.	15.02	88.2	0.4	< L.R.	1.4	< L.R.	< L.R.	< L.R.	18.5	< L.R.	< L.R.
Conc. certificate	30.2	n.d	0.1	0.1	14.89	85	0.5	n.d	1.52	n.d	0.63	n.d	n.d	n.d	0.035

Tabella 11: Analisi chimiche degli ammendanti. I valori di Mg, Sr, Mo e U per il campione certificato non vengono dati come valori certificati dalla casa produttrice. n.d. = non determinato. I limiti di rivelabilità (L.R.) per gli elementi riportati in tabella sono i seguenti: Be 0.3; B 27; V 0.3; Cr 3; Cu 14; Zn 60; Ga 0.04; As 0.4; Se 7.8; Ag 0.07; Cd 0.08; Te 0.3; Ba 7; Tl 0.03; Pb 1.8; Bi 0.06; U 0.02 (tutti espressi in mg/kg)

4.2.3 Analisi CHNS

Gli ammendanti sono stati inoltre caratterizzati tramite CHNS (analizzatore elementare LECO 1000) presso il laboratorio di Ingegneria civile ed ambientale dell'Università di Cagliari. Il principio di funzionamento dello strumento prevede una combustione rapida e completa del campione (inserito in una capsula di stagno per le analisi CHN ed in un dispositivo in ceramica per le analisi dello S) all'interno di una fornace alla temperatura di circa 1000°C in eccesso di ossigeno. I prodotti della combustione vengono fatti passare all'interno di una seconda fornace a 850°C per una seconda ossidazione e rimozione del particolato. I gas vengono poi raccolti in un contenitore (ballast) all'interno del quale vengono omogeneizzati ed inviati ai vari rivelatori. Lo strumento viene gestito attraverso un software in cui vengono riportati i pesi dei campioni sui quali verrà effettuata l'analisi e i valori (espressi come percentuali in peso) dei vari elementi analizzati. Insieme ai campioni è stato analizzato anche un campione certificato (Orchard Leaves NIST SRM 2691) per controllare l'attendibilità delle analisi.

Campioni	C %	H %	N %	S %
Vinaccia	54.245	5.380	1.783	0.395
Sansa con nocciolino	54.793	6.510	0.653	0.396
Sansa denocciolata	52.101	6.294	1.476	0.342
Pellets di sansa denocciolata	52.599	6.428	1.954	0.401
Fondi di caffè	48.062	4.903	2.103	0.423
Raspo d'uva	46.517	4.287	1.674	0.320

Tabella 12: Risultati delle analisi CHNS.

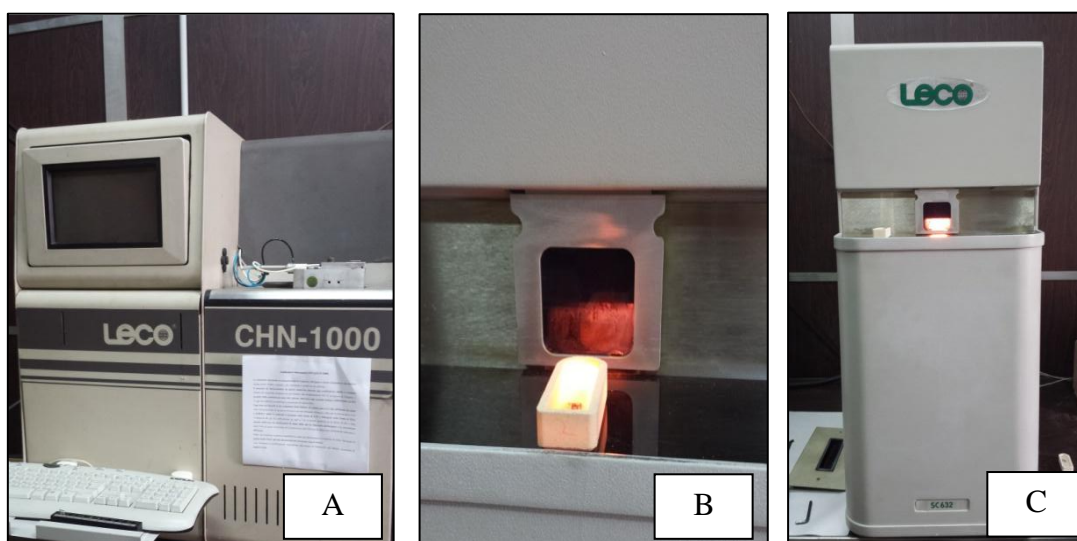


Figura 17 (A-B-C): (A) Analizzatore CHN utilizzato, (B) dettaglio sul dispositivo in ceramica utilizzato per le analisi dello S, (C) analizzatore per le analisi dello S.

4.3 Test di lisciviazione dei soli ammendanti

Sono stati effettuati dei test di lisciviazione sui soli ammendanti per valutare se l'aumento nel rilascio di metalli in alcuni dei test precedenti (scarto minerario CP-17N con varie quantità di ammendanti) non fosse dovuto ad un eventuale rilascio di metalli da parte degli stessi ammendanti. Il test è stato effettuato mettendo in agitazione per 24 ore 1 g di ciascun ammendante (la quantità più alta utilizzata nei test precedenti) in 200 ml di acqua Milli-Q. E' stato misurato il pH a diverse ore (2, 8, 24 ore) ma i valori sono rimasti sostanzialmente stabili per tutta la durata dell'esperimento. Gli ammendanti non sembrano rilasciare quantità elevate di metalli, perciò l'aumento delle concentrazioni di metalli in alcuni dei test di lisciviazione precedenti potrebbe essere in parte causato dalla dissoluzione di minerali contenuti nello scarto minerario in risposta all'abbassamento del pH dato da alcuni ammendanti (vinaccia, raspo d'uva e, in minor misura, sansa con nocciolino). Non si escludono reazioni più complesse tra minerali e materia organica.

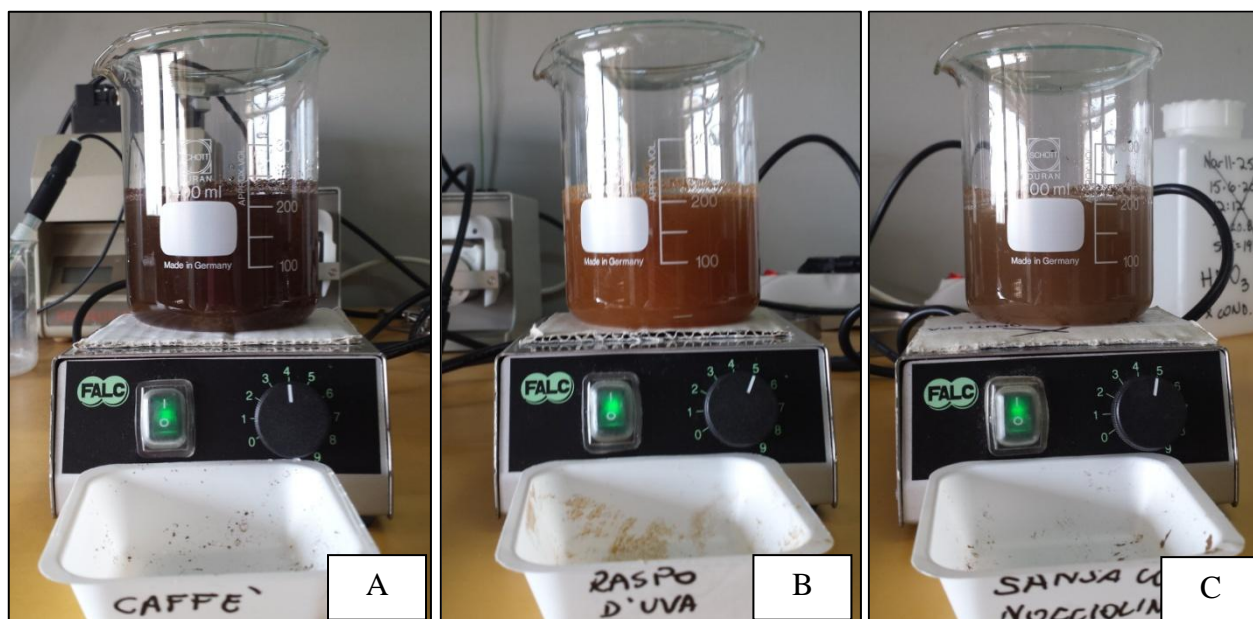


Figura 18 (A-B-C): Esempi degli esperimenti effettuati in becher per i fondi di caffè (A), raspo d'uva (B) e sansa con nocciolino (C) mettendo in agitazione 1 g di ogni ammendante in 200 ml di acqua Milli-Q.

Ammendanti	pH (2 ore)	pH (24 ore)	Cd (ppb)	Mn (ppb)	Zn (ppb)	Pb (ppb)
Vinaccia	4.1	4.1	0.1	57	132	1.2
Sansa con nocciolino	5.5	5.6	0.1	11	91	< 1.2
Sansa denocciolata	6.4	6.5	< 0.1	< 6	< 38	< 1.2
Pellets sansa denocciolata	6.4	6.7	< 0.1	< 6	57	< 1.2
Fondi di caffè	6.6	6.5	0.3	11	91	1.5
Raspo d'uva	4.4	4.3	0.3	26	197	2.9

Tabella 13: Risultati delle analisi sui test di lisciviazione dei soli ammendanti.

4.4 Determinazione del pH-PZC (Point of Zero Charge)

La determinazione del pH-PZC è stata effettuata tramite la tecnica dell'immersione (Fiol et al., 2009) secondo cui 0.4 g di ogni ammendante sono stati messi a contatto con 40 ml di una soluzione 0.02 M di KNO_3 a diversi pH (ottenuti aggiungendo diverse quantità di NaOH o HCl) e messi in agitazione per 48 ore. I valori di pH su cui si è scelto di effettuare le misurazioni sono stati: 2, 3, 4, 4.5, 5, 6, 7 ed 8. La determinazione viene effettuata misurando il valore iniziale del pH ed al termine delle 48 ore. Si determina così la differenza tra i due valori (ΔpH , espresso in valore assoluto) e vengono così riportati in un grafico per la determinazione del pH-PZC. La vinaccia ed il raspo d'uva mostrano PZC in corrispondenza del pH 4, mentre i restanti ammendanti (sansa con nocciolino, sansa denocciolata, pellets di sansa e fondi di caffè) mostrano PZC a pH circa 6.

	pH iniz.	pH finale	Δ pH		pH iniz.	pH finale	Δ pH		pH iniz.	pH finale	Δ pH
Vinaccia				Sansa denocciolata				Fondi caffè			
	2.12	2.72	0.60		2.05	4.77	2.72		1.97	4.93	2.96
	3.13	3.53	0.40		3.06	5.62	2.56		3.18	5.87	2.69
	4.07	3.80	0.27		4.11	6.10	1.99		4.08	5.97	1.89
	4.58	3.78	0.80		4.57	6.11	1.54		4.55	6.09	1.54
	4.93	3.80	1.13		4.92	6.13	1.21		4.91	6.01	1.10
	6.03	3.82	2.21		6.10	6.00	0.10		5.94	5.64	0.30
	6.99	3.80	3.19		6.94	6.18	0.76		6.99	6.01	0.98
8.14	3.81	4.33	8.05	6.15	1.90	7.97	5.96	2.01			
Sansa con nocciolino				Pellets di sansa denocciolata				Raspo d'uva			
	2.05	4.51	2.46		2.06	4.80	2.74		2.01	3.21	1.20
	3.04	5.36	2.32		3.09	5.60	2.51		3.17	4.08	0.91
	4.07	6.05	1.98		4.10	5.94	1.84		4.12	4.22	0.10
	4.51	6.20	1.69		4.45	5.99	1.54		4.51	4.16	0.35
	4.92	6.13	1.21		4.96	5.97	1.01		5.13	4.23	0.90
	6.06	5.91	0.15		6.11	6.02	0.09		6.06	4.20	1.86
	6.93	6.35	0.58		6.98	5.98	1.00		7.02	4.23	2.79
8.06	6.12	1.94	8.06	5.91	2.09	8.06	4.23	3.83			

Tabella 14: Determinazione del Point of Zero Charge. In grassetto i valori dei pH-PZC in corrispondenza dei più bassi valori di ΔpH determinati per ciascun ammendante.

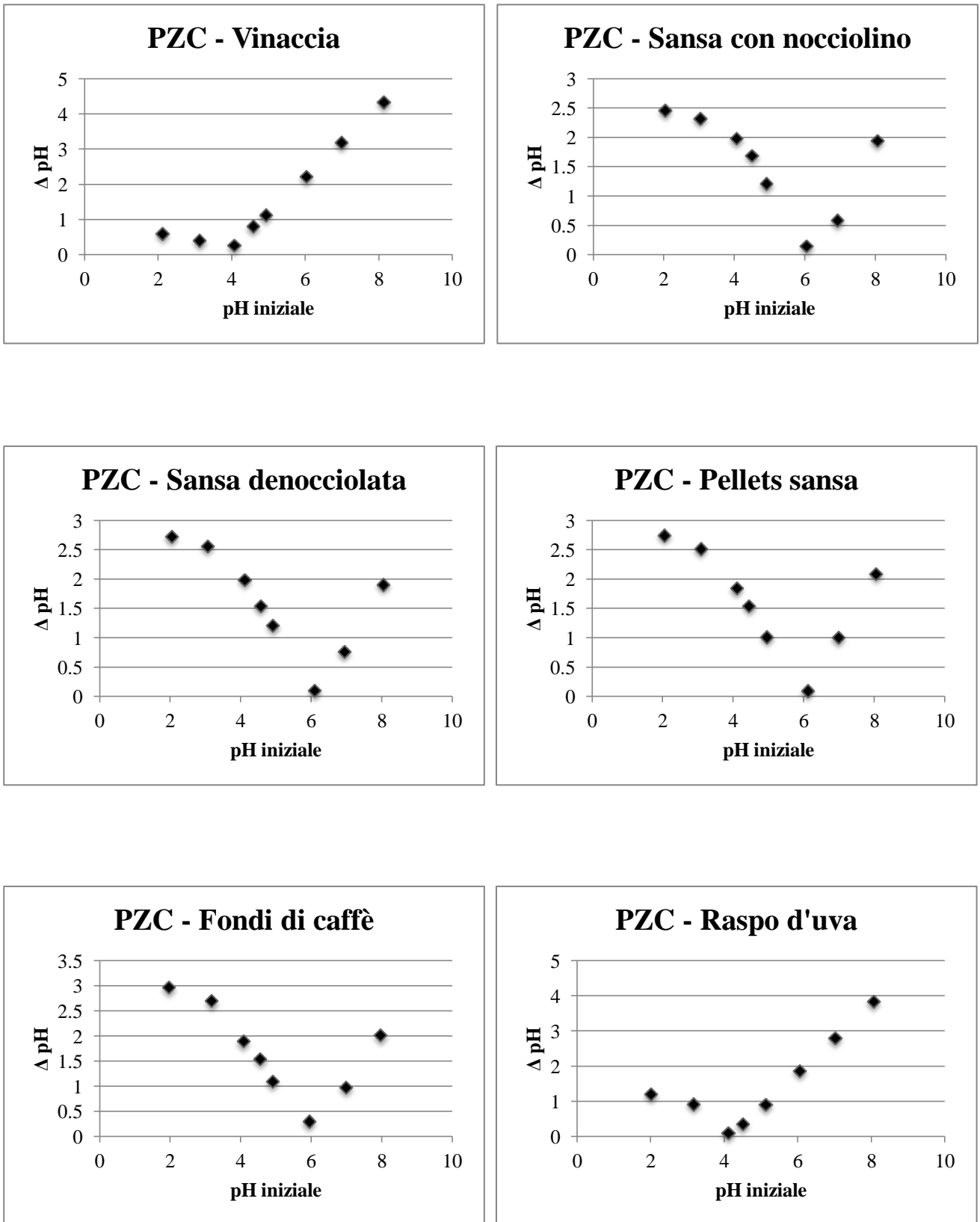


Figura 19: Relazione tra valori di pH iniziali e Δ pH (differenze tra pH iniziali e pH finali in valore assoluto).

4.5 Test di adsorbimento di Zn, Mn, Cd, Pb a diversi pH per i vari ammendanti

Una volta determinato il “punto di carica zero” si è proceduto ad effettuare i test di adsorbimento dei quattro metalli prescelti: Zn, Mn, Cd e Pb. I test sono stati effettuati a diversi pH (pH 3, 4 e 5 per raspo d’uva e vinaccia che presentano PZC di circa 4; pH 5 e 6 per caffè e sansa denocciolata che presentano PZC di circa 6). Gli esperimenti sono stati effettuati mettendo in agitazione 40 ml di soluzione a contatto con 0.4 g di ammendante per un tempo di 24 ore ad una velocità di 30 rpm. Sono stati tralasciati gli esperimenti su pellets di sansa denocciolata e sulla sansa con nocciolino in quanto le analisi preliminari hanno mostrato risultati molto simili alla sansa denocciolata. I tamponi dei diversi pH sono stati ottenuti miscelando in diverse proporzioni acido acetico e acetato di sodio. I test sono stati effettuati miscelando 0.4 g di ciascun ammendante in 40 ml di ciascun tampone. Sono state aggiunte così diverse quantità di metalli (soluzione a 800 ppm ottenuta tramite la dissoluzione di nitrato di zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato di manganese $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, nitrato di cadmio $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ e nitrato di piombo $Pb(NO_3)_2$ in base allo schema riportato in Tabella 15.

Ammendante (g)	Tampone (ml)	Metallo (ppm)
0.4	40	5
0.4	40	10
0.4	40	25
0.4	40	50
0.4	40	100
0.4	40	200
0.4	40	400
0.4	40	600

Tabella 15: Schema con cui sono stati preparati i campioni per i test di adsorbimento.



Figura 20: Rotori utilizzati per effettuare i test di adsorbimento.

Il prelievo delle soluzioni è stato effettuato mettendo in centrifuga le provette per 5 minuti a 10000 rpm e, una volta separato il solido dal liquido, si è provveduto al primo filtraggio delle soluzioni tramite filtro per siringa in polietilene da 0.45 µm e poi tramite filtro da 0.2 µm. Durante gli esperimenti è stato preparato anche un test di prova sui vari tamponi aggiungendo due diverse quantità del metallo (10 e 100 ppm) senza l'aggiunta dell'ammendante per controllare che lo stesso tampone non producesse fenomeni di precipitazione e non compromettesse l'attendibilità dei risultati ottenuti. Le tabelle dei dati e le isoterme di Langmuir vengono riportate in APPENDICE A. Poiché il modello di Langmuir non è lineare, il "fittaggio" dei dati misurati richiede un approccio del tipo "trial & error". Vengono cioè inseriti i valori osservati, le concentrazioni adsorbite vengono poi calcolate tramite il modello e successivamente, i valori calcolati dal modello vengono confrontati con i dati osservati. I parametri del modello vengono regolati, ed il processo viene ripetuto fino a quando non si raggiunge il migliore accordo tra i dati modellati e quelli osservati. Dalle analisi effettuate (Tabella 16) si nota come a pH inferiori al PZC, il valore dell'adsorbimento massimo calcolato è inferiore all'adsorbimento che si ottiene una volta raggiunto il valore di carica zero. Non va tuttavia sottovalutato l'adsorbimento anche a pH inferiori al PZC causato probabilmente da fattori che vanno oltre la pura interazione elettrostatica ma che coinvolgono legami di tipo chimico tra adsorbente e adsorbato.

	pH	S_{max} (mg/kg)			
		Zn	Mn	Cd	Pb
Vinaccia	3	134.8	226.9	332.8	215.8
Vinaccia	4	176.8	334.2	363.0	328.3
Vinaccia	5	398.2	557.0	347.8	399.3
Raspo d'uva	3	290.7	360.1	350.8	508.7
Raspo d'uva	4	337.5	493.0	379.8	473.6
Raspo d'uva	5	380.9	620.8	464.7	1608
Sansa denocciolata	5	323.8	230.1	689.0	213.0
Sansa denocciolata	6	487.8	244.0	790.0	454.6
Fondi di caffè	5	367.7	424.7	441.1	257.3
Fondi di caffè	6	499.0	502.8	504.3	633.5

Tabella 16: Valori dell'adsorbimento massimo calcolato in base all' isoterma di Langmuir ai vari pH.

Gli ammendanti che sembrerebbero andar meglio per la maggior parte dei metalli sono il raspo d'uva ed i fondi di caffè. A parità di pH (pH 5) il raspo d'uva sembra essere il migliore per la quasi totalità dei metalli (fatta eccezione per il Cd che viene adsorbito maggiormente dalla sansa denocciolata). Ovviamente, a pH 5 i fondi di caffè ed il raspo d'uva non sono del tutto paragonabili in quanto i fondi di caffè si trovano al di sotto del loro valore di PZC, mentre il raspo d'uva si trova al di sopra del proprio PZC.

4.6 Test sulla cinetica di adsorbimento

Sono stati effettuati dei test sulla cinetica di adsorbimento per valutare l'effetto del tempo di contatto necessario affinché l'adsorbimento raggiunga l'equilibrio. I test sono stati eseguiti partendo da un pH iniziale pari a 5 (pH comune a tutti gli ammendanti durante i test di adsorbimento) e mettendo a contatto 15 ml di una soluzione di ciascun metallo (50 ppm di Zn, Cd, Mn e Pb) con 0.15 g di ammendante all'interno di una provetta in vetro posta in un agitatore meccanico a 30 rpm. Sono state preparate 8 soluzioni (per ciascun metallo e per ogni ammendante) in modo da poter effettuare un totale di 8 prelievi in tempi diversi (effettuati dopo 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 minuti) senza modificare così il rapporto liquido/solido con prelievi a tempo. Le tabelle con il dettaglio dei dati vengono riportate in APPENDICE B. L'evoluzione della quantità di metallo adsorbito in relazione al tempo di contatto (Fig. 21) mostra come l'equilibrio si raggiunga in tempi relativamente brevi. Si può notare come l'adsorbimento può essere suddiviso in due step principali. Durante il primo step si ha un rapido adsorbimento della quasi totalità del metallo (variabile tra il 70-90% per raspo d'uva, fondi di caffè e sansa denocciolata) che avviene durante i primi 15 minuti di contatto tra adsorbente e soluzione. La sansa denocciolata ed il caffè non mostrano selettività nell'adsorbimento dei vari metalli (l'adsorbimento per tutti i metalli supera il 90%) mentre il raspo d'uva (ed ancor di più la vinaccia) si comportano in maniera differente in risposta ai vari metalli. Tendenzialmente il Pb è il metallo che viene adsorbito con una percentuale maggiore (quasi sempre superiore al 90%) per tutti gli ammendanti. La vinaccia oltre ad un adsorbimento dell'85% del Pb produce però un adsorbimento solo del 40% per Cd e Zn, e del 30% per il Mn. Il raspo d'uva invece dimostra una selettività marcata per tutti i metalli raggiungendo valori di adsorbimento di più del 90% per il Pb, 80% per il Cd, 60% per lo Zn e 50% per il Mn (in Fig. 22 vengono mostrati i grafici in cui in ordinata vengono riportate le percentuali adsorbite). Il secondo step avviene in tempi più lunghi e porta al raggiungimento dell'equilibrio con un adsorbimento molto inferiore rispetto a quello che avviene durante il primo step.

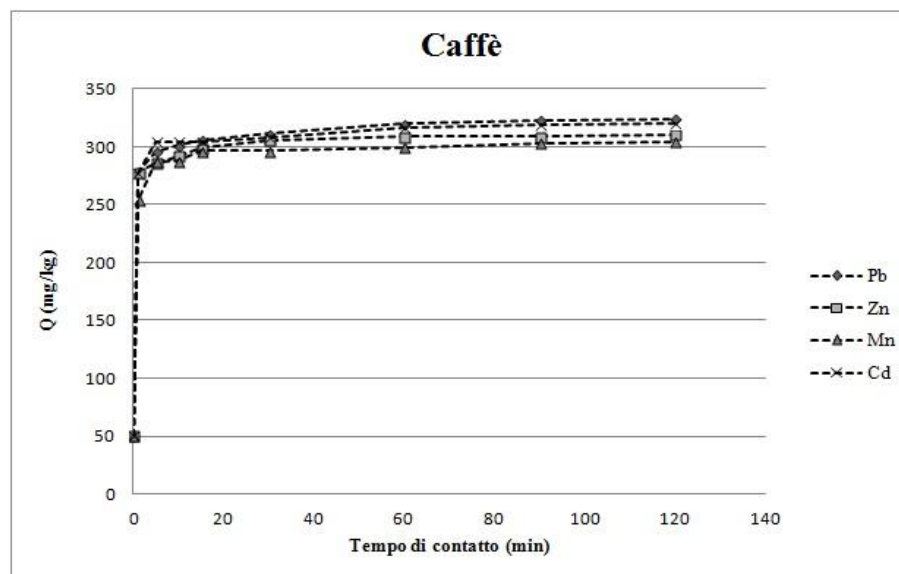
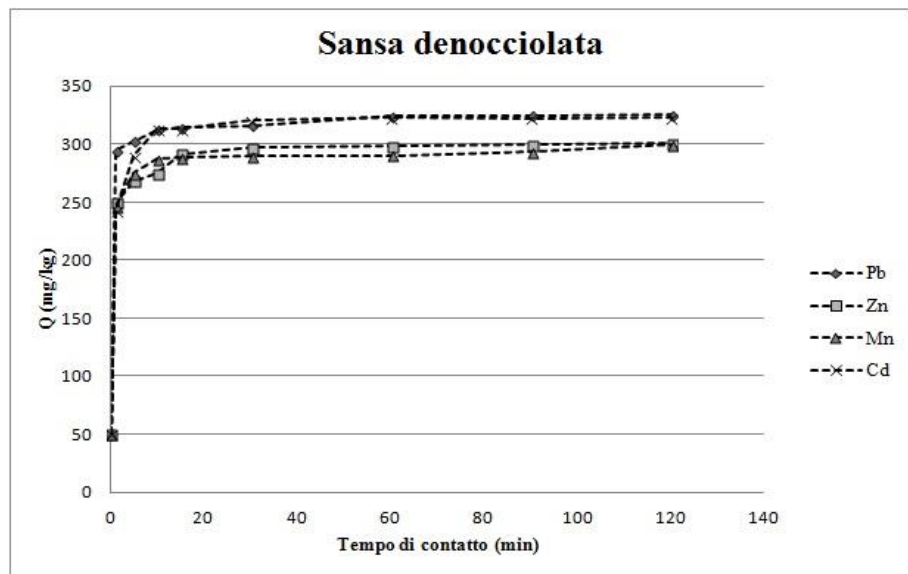
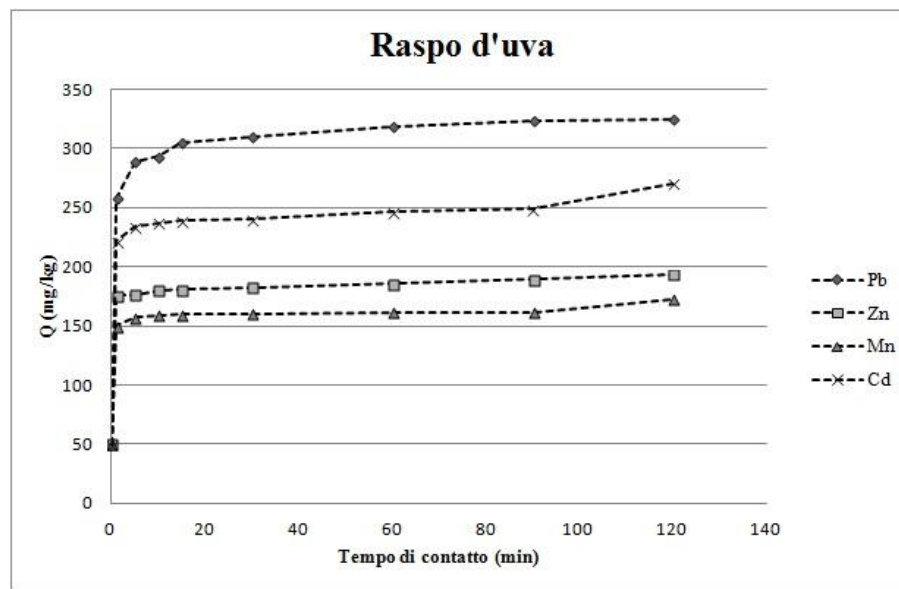
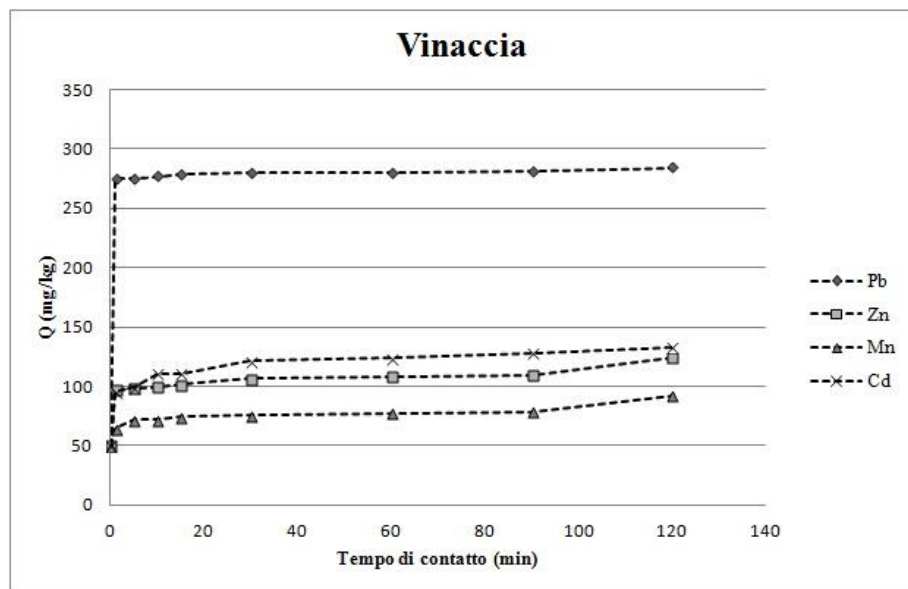


Figura 21: Grafici in cui per ogni ammendante viene mostrata la cinetica di adsorbimento. Gli esperimenti e le analisi chimiche sono state effettuate tramite spettrometro ad assorbimento atomico (Escola Politecnica Superior, Universitat de Girona, Spain).

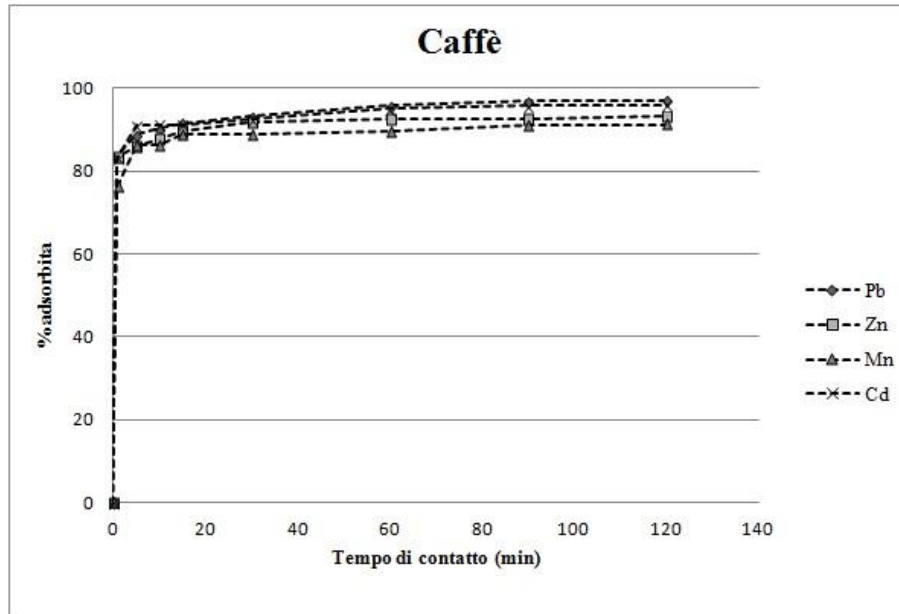
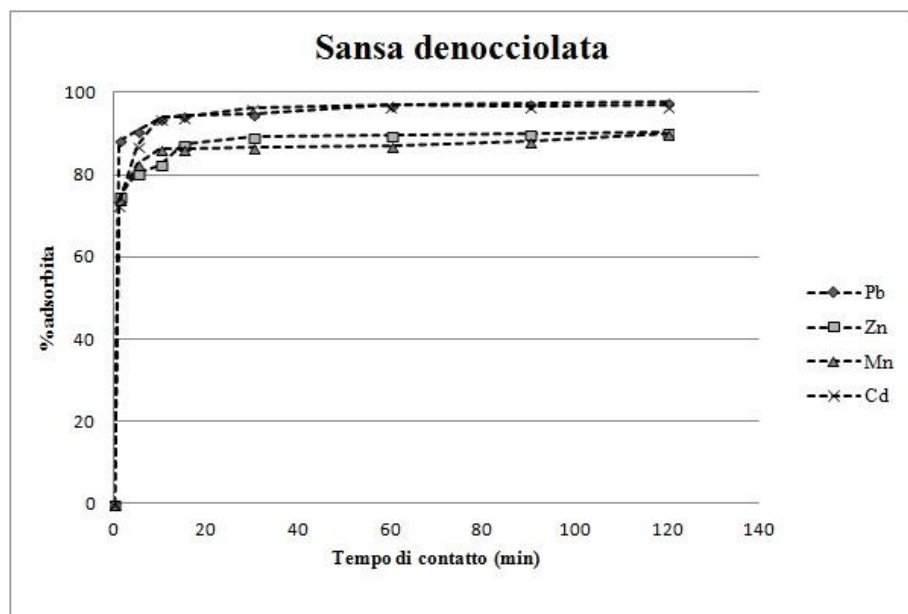
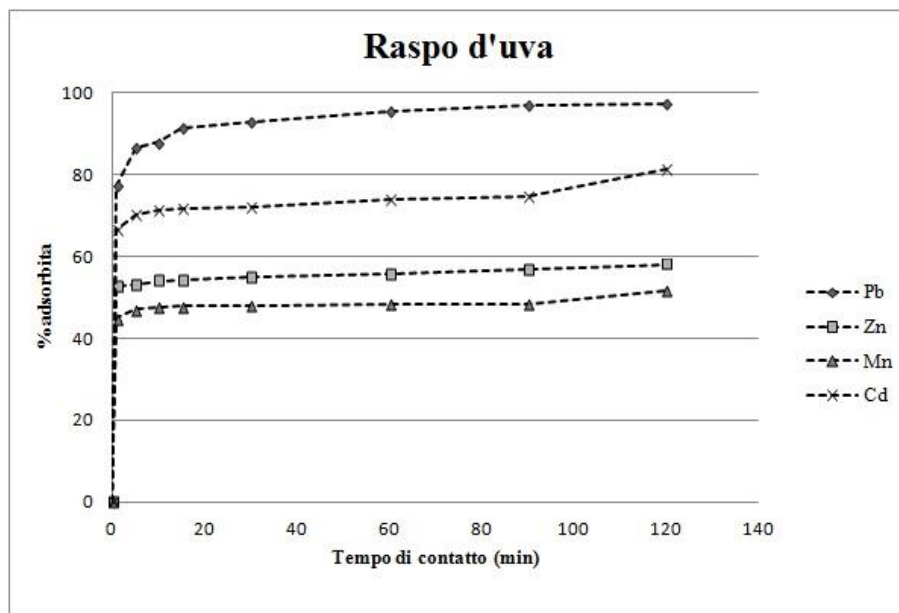
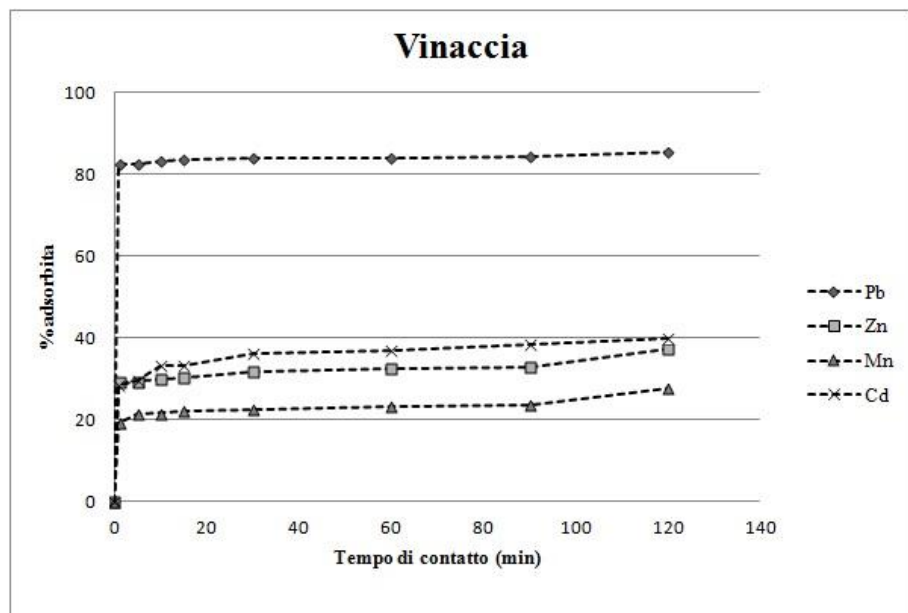


Figura 22: Grafici in cui per ogni ammendante viene mostrata la percentuale adsorbita.

4.7 Test di adsorbimento in competizione binaria e prima analisi di competizione quaternaria tra i metalli oggetto di studio

Una volta testata la capacità adsorbente di ogni ammendante sul singolo metallo, sono stati effettuati dei test in cui due dei quattro metalli analizzati sono stati messi in competizione tra loro. Gli esperimenti sono stati effettuati mettendo in agitazione a 30 rpm per 2 ore all'interno di tubi di vetro 0.15 g di ogni ammendante in miscela binaria.

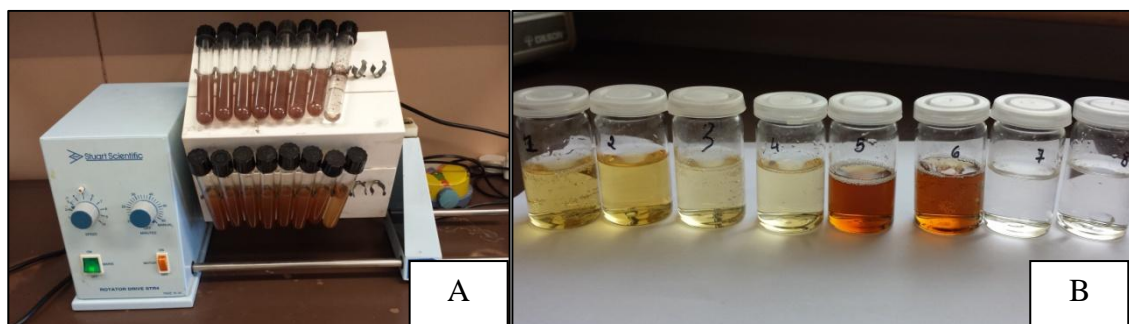


Figura 23 (A-B): Immagini di laboratorio. Rotore utilizzato (A) in cui vengono inserite le provette ed esempio di campioni una volta separata la frazione solida dal liquido (B).

Nelle miscele binarie, la concentrazione dei metalli è stata di: Zn 0.2, 0.7, 1.5, 3, 5, 9 mM, Cd e Pb 0.25, 0.4, 1, 2, 3, 5 mM, Mn 0.4, 0.9, 2, 3, 7, 11 mM valutate in base alle concentrazioni liscivate dallo scarto minerario secondo il seguente schema di Tabella 17.

		Zn						
		0	0.2	0.7	1.5	3	5	9
Cd	0	X						
	0.25							
	0.4							
	1							
	2							
	3							
	5							

Tabella 17: Esempio dello schema utilizzato per la competizione binaria tra due metalli (Zn-Cd). Le caselle nere indicano quando la competizione è equimolare.

Sono stati effettuati perciò sei modelli di competizione (Cd/Pb, Zn/Pb, Zn/Cd, Pb/Mn, Cd/Mn, Zn/Mn) per un totale di 48 campioni per ogni modello per ogni ammendante. In alcuni casi (nell'esempio riportato avviene due volte) sono state create le condizioni affinché la competizione tra i metalli avvenisse tra concentrazioni equimolari. La concentrazione residuale dei metalli è stata misurata tramite spettroscopio ad adsorbimento atomico a fiamma (FAAS) (Varian SpectrAA 220FS) in dotazione presso l'Università di Girona. La rimozione simultanea dei metalli nelle miscele binarie è stata studiata a pH circa 5.0 per tutti gli ammendanti. Per ogni modello di competizione sono stati creati dei grafici in cui vengono visualizzate le isoterme sia per le soluzioni monometalliche (senza l'aggiunta del metallo di competizione) sia per le miscele binarie (APPENDICE C). L'effetto

dell'aggiunta del secondo metallo (cosa che avviene per tutte le competizioni effettuate) porta ad una diminuzione dell'adsorbimento e perciò ad una diminuzione della capacità di carico dello ione metallico primario. Il Pb è il metallo competitivamente più forte in tutte le combinazioni di coppie che sono state effettuate per i vari ammendanti e la competizione più spinta avviene in relazione al Mn. Il secondo "competitor" più forte è il Cd che in competizione con Zn e Mn tende ad essere maggiormente adsorbito. La competizione Zn/Mn invece ha comportamenti diversi con i diversi ammendanti. Tendenzialmente il Mn è competitivamente più forte nella vinaccia e nel raspo d'uva mentre i ruoli si invertono nella sansa denocciolata e nei fondi di caffè. In ogni caso, si tratta di una pura competizione (non ci sono comportamenti sinergici in tutte le coppie messe a confronto) in cui l'adsorbimento del competitore 1 viene via via ridotto all'aumentare della concentrazione del competitore 2. Sono state effettuate delle considerazioni sulle differenze percentuali tra i valori dell'adsorbimento dei metalli singoli ed in competizione binaria con i vari ammendanti. Come si può notare (Tabella 18), la competizione di due metalli tende a far diminuire percentualmente la quantità di metallo adsorbito con valori che superano il 10% in quasi tutti i casi (caselle in grigio). Solamente in un caso (competizione di Mn e Cd nella sansa) il valore dell'adsorbimento del Cd in competizione binaria supera quello del metallo singolo (casella grigio scuro).

Sorbente	M1	M2	% adsorbimento M1 singolo	% adsorbimento M1 binaria	% adsorbimento M2 singolo	% adsorbimento M2 binaria
Vinaccia	Mn	Cd	66.8	31.6	70.0	61.6
	Mn	Pb	36.5	31.6	84.8	29.6
	Mn	Zn	73.0	31.6	78.3	30.5
	Cd	Pb	68.3	61.6	81.3	29.6
	Cd	Zn	73.0	61.6	63.3	30.5
	Pb	Zn	90.3	29.6	57.0	30.5
Raspo	Mn	Cd	67.8	49.3	88.0	66.4
	Mn	Pb	76.5	49.3	93.3	88.6
	Mn	Zn	71.0	49.3	82.5	42.9
	Cd	Pb	75.5	66.4	90.5	88.6
	Cd	Zn	87.0	66.4	72.3	42.9
	Pb	Zn	93.0	88.6	78.0	42.9
Sansa	Mn	Cd	82.8	43.0	75.8	96.0
	Mn	Pb	85.3	43.0	96.3	39.0
	Mn	Zn	83.5	43.0	85.3	60.8
	Cd	Pb	98.3	96.0	97.8	39.0
	Cd	Zn	98.0	96.0	95.0	60.8
	Pb	Zn	97.3	39.0	95.3	60.8
Caffè	Mn	Cd	93.3	44.9	97.5	86.8
	Mn	Pb	97.3	44.9	61.8	38.3
	Mn	Zn	94.5	44.9	96.8	73.2
	Cd	Pb	93.3	86.8	93.0	38.3
	Cd	Zn	97.3	86.8	94.5	73.2
	Pb	Zn	96.3	38.3	96.0	73.2

Tabella 18: Calcoli percentuali dell'adsorbimento dei due metalli (M1 ed M2) ottenuta durante gli esperimenti di adsorbimento monometallico e in competizione binaria.

È stato effettuato inoltre un primo test di competizione tra i quattro metalli presi in considerazione in questo studio. Questa analisi è stata eseguita per avere, in prima approssimazione, un'idea sul tipo di comportamento degli ammendanti una volta mischiati con lo scarto minerario prescelto. Sono stati effettuati due diversi esperimenti: per il primo, è stata preparata una soluzione equimolare di ogni metallo, mentre per il secondo esperimento sono state preparate delle soluzioni contenenti diverse quantità di metallo (valutate in base ai tenori dei metalli liscivate dallo scarto minerario). Anche in questo caso, 15 g di ammendante sono stati messi a contatto con 15 ml di soluzione (per entrambi gli esperimenti) in agitazione a 30 rpm per 2 ore. Dagli esperimenti in rapporto equimolare (la quantità aggiunta per ogni metallo è stata di 0.45 mmol/l) si evince subito come il metallo che viene maggiormente adsorbito è il Pb. Questo esperimento conferma perciò come il Pb sia il metallo competitivamente più forte in relazione agli altri tre metalli in tutti gli ammendanti testati. Gli ammendanti che invece comportano una rimozione maggiore di tutti e quattro i metalli risultano essere la sansa e i fondi di caffè. L'esperimento effettuato con una soluzione contenente diverse concentrazioni di metalli (0.4 mmol/l Zn, 0.02 mmol/l Mn, 0.005 mmol/l Cd, 0.003 mmol/l Pb) dimostra ancora una volta come gli ammendanti migliori siano la sansa e i fondi di caffè, mentre il Pb risente poco del diverso comportamento dei vari ammendanti che si manifesta soprattutto in una differenza di pH delle soluzioni una volta messe a contatto con l'ammendante (il pH diminuisce da circa 7 a 6 per il raspo d'uva e da circa 7 a 6.3 per la vinaccia, mentre sansa e fondi di caffè mantengono valori di pH vicini alla neutralità).

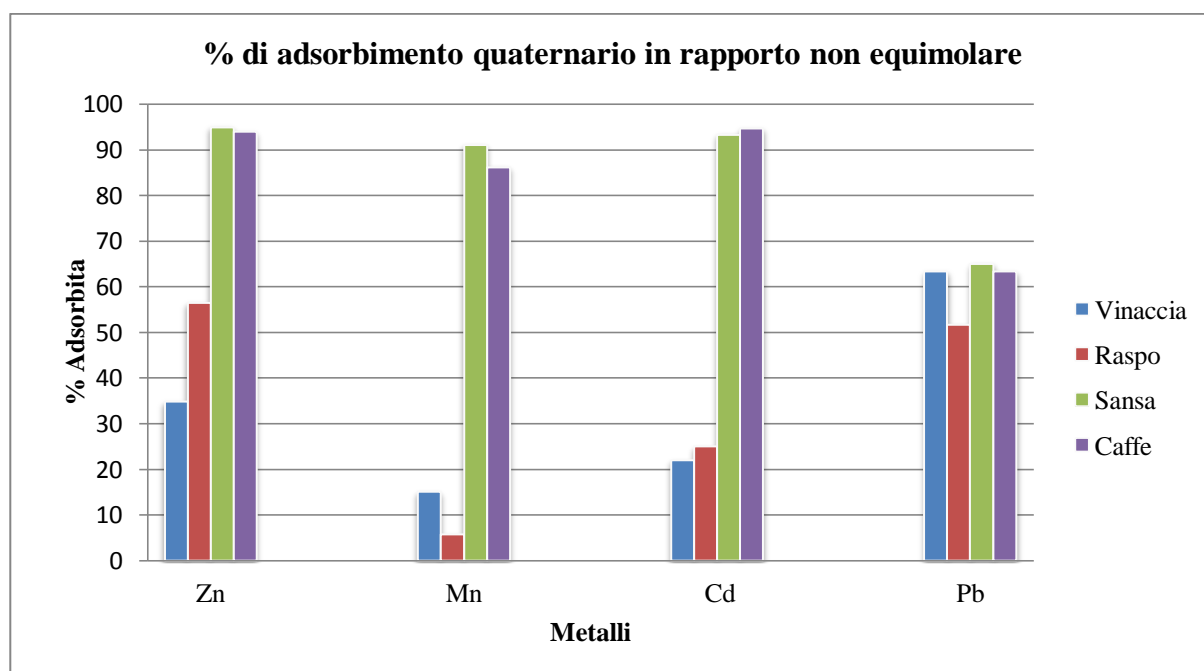
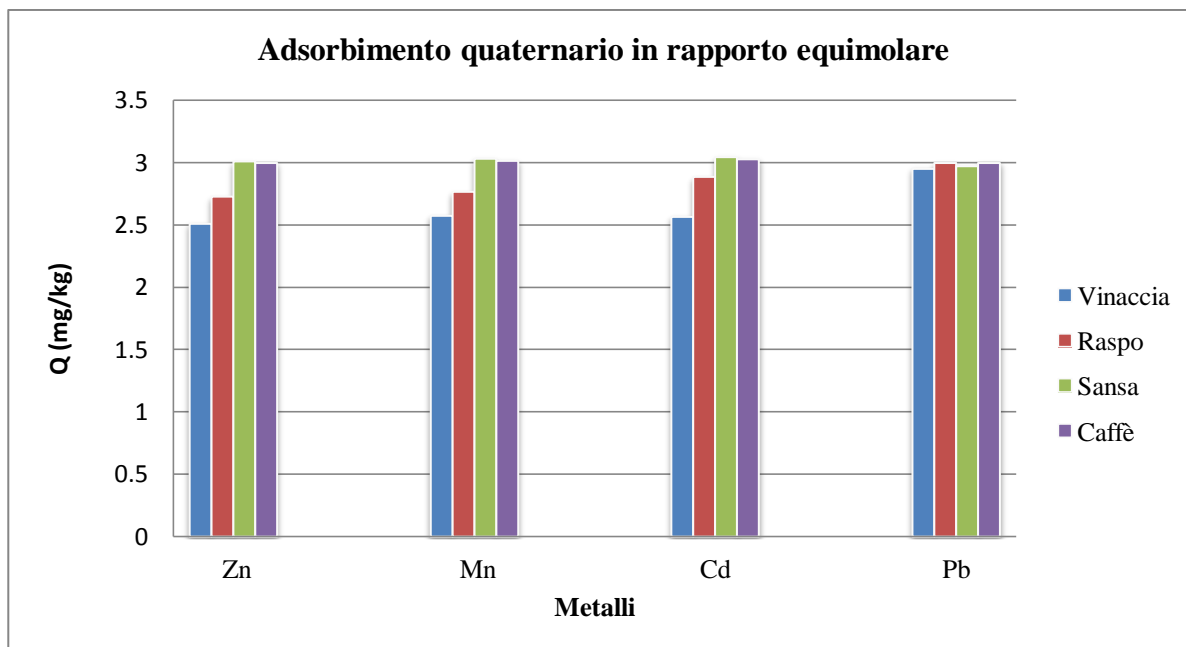


Figura 24: Grafici rappresentativi dell'adsorbimento dei quattro metalli in rapporto equimolare e non equimolare.

Capitolo 5 – INTERAZIONE AMMENDANTI / SCARTO MINERARIO

5.1 *Analisi preliminari*

E' stato svolto un test di lisciviazione dello scarto minerario prescelto CP-17N (frazione < 2 mm) in mixing con diverse quantità di ammendanti (10 g di CP-17N mischiati con 0.25, 0.5 e 1 g di ogni ammendante) in 200 ml di acqua Milli-Q. Per ogni ammendante è stato sottoposto a lisciviazione un campione in doppio, per un totale di 24 campioni. Un test in doppio è stato effettuato anche sul campione di scarto minerario senza ammendante (campioni Blk 1 e 2, Tabella 19-20). Il test è stato svolto lasciando in agitazione lo scarto minerario e gli ammendanti per 24 ore ed è stato utile per verificare l'influenza degli ammendanti sul pH e il grado di rilascio dei metalli nei lisciviati. Immediatamente dopo le 24 ore è stato misurato il valore di pH e di conducibilità. Come si può notare i valori di pH restano pressoché stabili per tutti i campioni nonostante l'aggiunta dell'ammendante, fatta eccezione per i campioni in mixing con 1 g di vinaccia e di raspo d'uva in cui si è avuto un abbassamento del pH di circa un punto (da 7 a circa 6). Tale abbassamento del pH ha causato anche delle differenze significative nel rilascio di metalli pesanti nelle soluzioni.

Campioni	Ammendante (g)	Scarto min. (g)	pH	Cond. (mS/cm)
Vinaccia	0.25	10	6.83	3.52
	0.5	10	6.70	3.58
	0.5	10	6.71	3.62
	1	10	6.38	3.85
Raspo d'uva	0.25	10	6.70	1.69
	0.5	10	6.51	1.83
	1	10	6.12	2.24
	1	10	6.15	2.23
Sansa denocciolata	0.25	10	6.88	3.49
	0.5	10	6.89	3.55
	1	10	6.75	3.70
	1	10	6.78	3.66
Fondi di caffè	0.25	10	6.93	1.56
	0.5	10	6.93	1.63
	0.5	10	6.74	1.60
	1	10	6.86	1.62
Blk 1	-	10	6.98	1.58
Blk 2	-	10	6.93	1.59

Tabella 19: Valori di pH e conducibilità misurati nei lisciviati prodotti dall'interazione ammendanti/scarto minerario.

In Tabella 20 vengono evidenziati in rosso i valori in cui è presente un aumento della concentrazione del metallo lisciviato rispetto al campione senza ammendante, ed in verde i valori inferiori. Non vengono invece evidenziati i valori che rimangono pressoché stabili. Il metallo che viene rilasciato in maggiori quantità è lo Zn in tutti gli ammendanti mentre il Mn è il metallo che percentualmente subisce un aumento maggiore in relazione alla quantità rilasciata dallo scarto minerario quando non viene mischiato con nessun ammendante. È poi possibile notare come la vinaccia ed il raspo d'uva determinino un aumento nel rilascio di tutti metalli, fatta eccezione per il Pb che rimane pressoché stabile. I fondi di caffè invece sono l'ammendante che da questa prima analisi sembra essere il miglior candidato per la rimozione di Zn e Cd.

Campioni	Peso ammendante (g)	Peso scarto min. (g)	Zn (ppm)	Cd (ppb)	Mn (ppb)	Pb (ppb)
Vinaccia	0.25	10	25.70	740	870	20
	0.5	10	36.30	960	1490	25
	0.5	10	36.33	890	1490	26
	1	10	67.44	1110	2950	50
Raspo d'uva	0.25	10	21.39	600	1970	22
	0.5	10	30.62	730	3300	26
	1	10	46.20	870	4660	48
	1	10	46.10	860	4530	50
Sansa denocciolata	0.25	10	18.50	460	540	14
	0.5	10	20.20	490	650	16
	1	10	21.40	440	870	25
	1	10	22.06	360	970	24
Fondi di caffè	0.25	10	14.20	420	660	14
	0.5	10	14.82	415	990	20
	0.5	10	14.16	390	970	22
	1	10	13.68	350	1470	52
Blk 1	-	10	20	500	600	15
Blk 2	-	10	20	550	650	16

Tabella 20: Analisi chimiche dei lisciviati ottenuti dal test preliminare di interazione ammendante/scarto minerario.

5.2 Test di rilascio con imbuti filtranti

Per sperimentare l'efficacia degli ammendanti precedentemente analizzati, sono stati effettuati dei test utilizzando degli imbuti filtranti in vetro borosilicato con capacità di 125 ml e porosità 1 (equivalente a 120 micron). Il tailing CP-17N è stato mischiato in varie proporzioni con i vari ammendanti secondo il seguente schema:

Imbuto	Quantità scarto minerario (g)	Quantità ammendante (g)
1	50	0
2	50	1
3	50	2.5
4	50	5
5	50	10

Tabella 21: Schema del rapporto tra scarto minerario e ammendante utilizzato per gli esperimenti con gli imbuti filtranti.

Lo scarto minerario, opportunamente setacciato (frazione <2 mm), è stato mischiato in maniera omogenea all'ammendante. A contatto con il setto poroso dell'imbutto sono stati posti circa 3 mm di sabbia silicea preventivamente lavata e setacciata (la granulometria scelta è tra i 20 e 30 mesh, che corrisponde rispettivamente a 0.841 e 0.595 mm) in modo che il setto poroso non venisse occluso dalle frazioni più fini dello scarto minerario e dell'ammendante. Altri 3 mm di sabbia sono stati posti sopra il campione in modo da preservarlo da contaminazioni esterne. L'imbutto è stato riempito con acqua Milli-Q fino al raggiungimento della saturazione del materiale. L'esperimento è durato in tutto 7 settimane (50 giorni) ed ogni settimana è stato effettuato il prelievo degli eluati tramite l'ausilio di una pompa da vuoto. Di ogni soluzione è stato immediatamente misurato il pH, e successivamente si è proceduto alla filtrazione e acidificazione con HNO_3 per le analisi dei metalli tramite ICP-OES.

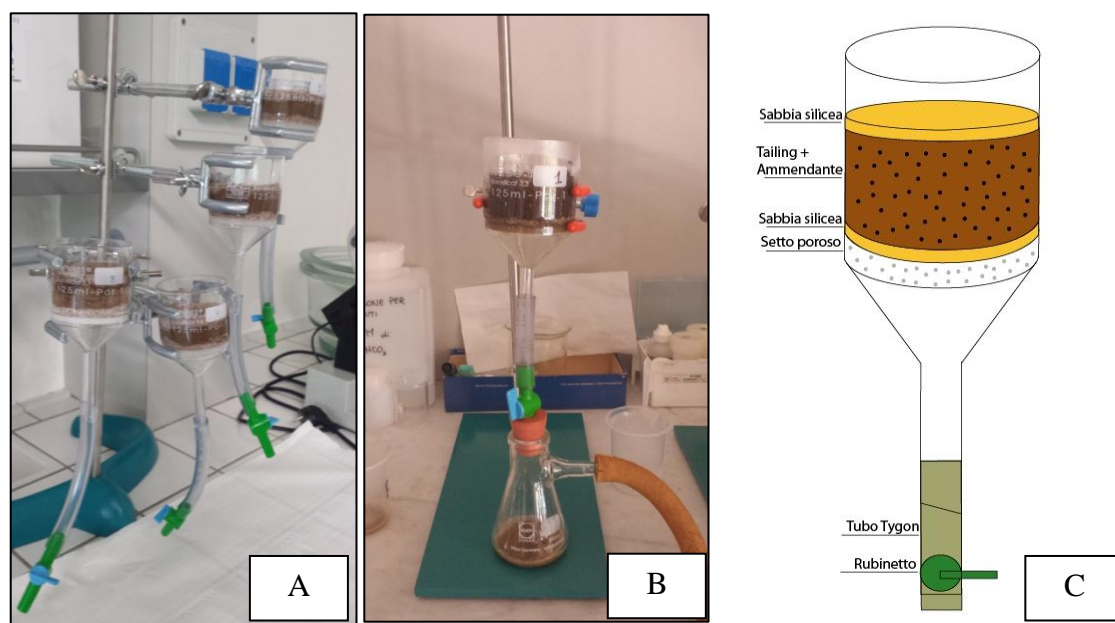


Figura 25 (A-B-C-): Immagini di laboratorio. Posizionamento degli imbuti (A), prelievo dell'eluato (B), schema dell'imbutto (C).

Le analisi chimiche dettagliate sono riportate in ALLEGATO D.

Dai risultati ottenuti si possono fare diverse considerazioni ma sostanzialmente la risposta è stata simile per gli ammendanti che causano un abbassamento del pH (vinaccia e raspo) e altrettanto simile per gli altri due ammendanti (sansa e fondi di caffè). I risultati degli imbuto con l'ammendante saranno comparati ai risultati dell'imbuto caricato col solo scarto minerario (Imbuto-1; vedi Tabella 21).

- Vinaccia:

L'aggiunta della vinaccia allo scarto minerario porta ad un aumento nel rilascio dello Zn negli Imbuti 2 e 3 rispetto all'Imbuto-1, preso come riferimento, ma dalla quarta settimana i rilasci sono simili all'Imbuto-1. Gli Imbuti 4 e 5 producono sempre un rilascio maggiore dell'Imbuto 1. Il Mn viene rilasciato in quantità maggiori, sin dalle più basse quantità di ammendante, rispetto all'Imbuto-1. Così come per lo Zn, anche il Cd tende ad aumentare nelle prime settimane negli Imbuti 2, 3 e 4 per poi diminuire rispetto ai valori di rilascio ottenuti nell'Imbuto-1 dopo la quinta settimana per l'Imbuto 2 e dopo la sesta settimana per gli Imbuti 3 e 4 (quando l'aggiunta di ammendante non supera 5 g). Per il Pb si produce invece un rilascio leggermente inferiore a quello dell'Imbuto-1 in presenza di 1 e 2.5 g di ammendante, per poi tendere a rilasci superiori come la quantità di ammendante aumenta. Il pH tende a diminuire proporzionalmente all'aggiunta di ammendante (da ~ 7.4 dell'Imbuto-1 a ~ 5.6 dell'Imbuto-5)

- Raspo d'uva:

Si mostra come il peggiore ammendante utilizzato portando ad un aumento nei rilasci di Zn, Mn e Cd anche per l'aggiunta di pochi grammi di ammendante e già dalle prime settimane. Per il Cd però tramite l'aggiunta di 1 g di ammendante, dopo le prime tre settimane di contatto, il rilascio si stabilizza su valori simili a quelli ottenuti nell'Imbuto-1. Il rilascio di Pb viene leggermente attenuato in presenza di 1 g di ammendante dopo le prime tre settimane di contatto ma esso tende ad aumentare a partire da 2.5 g di raspo d'uva. Nonostante la tendenza all'aumento dei rilasci in risposta all'aumento della quantità di ammendante utilizzato, anche dopo l'aggiunta di 2.5 g di raspo d'uva, dopo la sesta settimana si hanno dei valori di rilascio inferiori a quelli dell'Imbuto-1. Il pH anche in questo caso diminuisce all'aumentare della quantità di ammendante fino a raggiungere valori di 5.4 per l'Imbuto-5.

- Sansa denocciolata:

Tramite l'aggiunta della sansa si produce una diminuzione del rilascio dello Zn a partire dalla quarta settimana tramite l'aggiunta di 1 g di ammendante. Con l'aggiunta di 2.5 g di sansa, dalla quarta settimana, si ottengono invece rilasci di Zn che raggiungono valori simili all'Imbuto-1. Il Mn viene rilasciato in quantità maggiori rispetto all'Imbuto-1 anche solo con l'aggiunta di 1 g di ammendante. Il rilascio di Cd è invece inferiore già dalla prima settimana

tramite l'aggiunta di 1 g di ammendante. Nell'Imbuto-3 si ottengono valori di rilascio simili a quelli dell'Imbuto-1 anche dopo sette settimane di contatto ed il rilascio tende ad aumentare via via che aumenta il quantitativo di ammendante utilizzato. Sono stati inoltre ottenuti risultati positivi nel rilascio del Pb rispetto all'Imbuto-1. Il rilascio del Pb è infatti inferiore già dalla prima settimana anche dopo l'aggiunta di 5 g di ammendante. Nell'Imbuto-5 si ha invece un rilascio simile a quello dell'Imbuto-1 a partire dalla sesta settimana. Il pH si mantiene pressoché stabile in tutti gli imbuti (pH 7.4-7.6).

- Fondi di caffè:

I fondi di caffè si dimostrano ancora una volta il miglior ammendante utilizzato. Con l'aggiunta di 1 g di ammendante si ottiene una riduzione del rilascio dello Zn dalla quarta settimana mentre negli altri imbuti (aggiungendo da 2.5 a 10 g di ammendante) i rilasci di Zn aumentano in risposta al quantitativo di ammendante utilizzato. Il Mn raggiunge valori di rilascio simili a quelli dell'Imbuto-1 dalla quinta settimana tramite l'aggiunta di 1 g di ammendante. Per il Cd invece si sono ottenuti valori inferiori di rilascio negli imbuti 2, 3 e 4 a partire dalla prima settimana. Il rilascio tende però ad aumentare man mano che il rapporto ammendante/scarto minerario aumenta portando ad un rilascio superiore all'Imbuto-1 tramite l'aggiunta di 10 g di ammendante che tuttavia, dopo la prima settimana, si attenua fino a raggiungere anche in questo caso valori inferiori a quelli di riferimento (Imbuto-1). Anche per il Pb si ottengono ottimi risultati portando ad una diminuzione del rilascio già dalla prima settimana in tutti gli imbuti. Il rilascio del Pb tende a diminuire però all'aumentare del quantitativo di ammendante aggiunto (unico caso in tutti gli esperimenti). Il pH anche in questo caso tende a rimanere stabile in tutti gli imbuti (pH 7.4-7.6).

Nei grafici seguenti (Figure 26, 27, 28, 29) vengono mostrati i dati ottenuti nei vari esperimenti. In conclusione, è possibile evidenziare come i fondi di caffè producano effetti positivi (facendo diminuire i valori di rilascio rispetto allo scarto minerario senza ammendante) per quasi tutti i metalli (il Mn è l'unico metallo che sembra non risentire della presenza dell'ammendante). Esso si conferma perciò come l'ammendante più promettente (dato già evidente sia dai test sull'adsorbimento di metalli singoli che in competizione binaria e/o quaternaria), mentre il raspo d'uva, nonostante produca un buon risultato per il Pb, sembrerebbe quello meno efficace. Uno dei parametri che sembrerebbe produrre dei cambiamenti sulla capacità degli ammendanti di attenuare il rilascio dei metalli pesanti nell'acqua è il pH. I risultati ottenuti dai test di adsorbimento su metallo singolo confermano infatti che la variazione del pH produce una differenza nei valori dell'adsorbimento massimo sia grazie a legami di tipo chimico che elettrostatico. Ad esempio, studi condotti sull'influenza del pH sulla mobilità di Cd e Zn nei suoli contaminati (Scokart et al., 1983) riportano che con valori di pH 6, tali elementi tendono a

rimanere adsorbiti sia sulle particelle argillose che su ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn. Quando il pH scende sotto 6 la mobilità del Cd aumenta, mentre quella dello Zn aumenta solo quando si raggiungono valori di pH inferiori a 5. In terreni argillo-sabbiosi, ed in presenza di un alto contenuto in sostanza organica (Gong et al., 1997) l'abbassamento del pH produce una mobilizzazione di alcuni metalli pesanti tra i quali Cd e Zn adsorbiti su idrossidi. L'aumento del quantitativo di vinaccia e raspo produce una diminuzione del pH mentre sansa e fondi di caffè producono un innalzamento del valore di pH degli eluati (Tabella 22).

	Variazioni di pH				
	0:50	1:50	2.5:50	5:50	10:50
SM senza ammendante	7.4				
SM + Vinaccia	7.4	7.1	6.9	6.3	5.8
SM + Raspo d'uva	7.4	6.9	6.7	6.2	5.7
SM + Sansa Denocciolata	7.4	7.3	7.4	7.5	7.6
SM + Fondi di Caffè	7.4	7.4	7.4	7.5	7.5

Tabella 22: Variazione del valore di pH degli eluati ottenuti tramite gli imbuti filtranti. I dati riportati si riferiscono al valore medio ottenuto nelle 7 settimane in cui si è svolto il test. SM = scarto minerario.

Valori quali pH, potenziale redox, temperatura, presenza di sostanza organica e la componente batterica possono far variare la speciazione chimica dei metalli presenti nel suolo, facendone così variare anche la loro mobilità (De Vivo et al., 2004). La presenza nel terreno di sostanze organiche a elevato peso molecolare (sostanze umiche) e minerali argillosi possono infatti agire attivamente con gli ioni grazie al loro elevato numero di cariche superficiali.

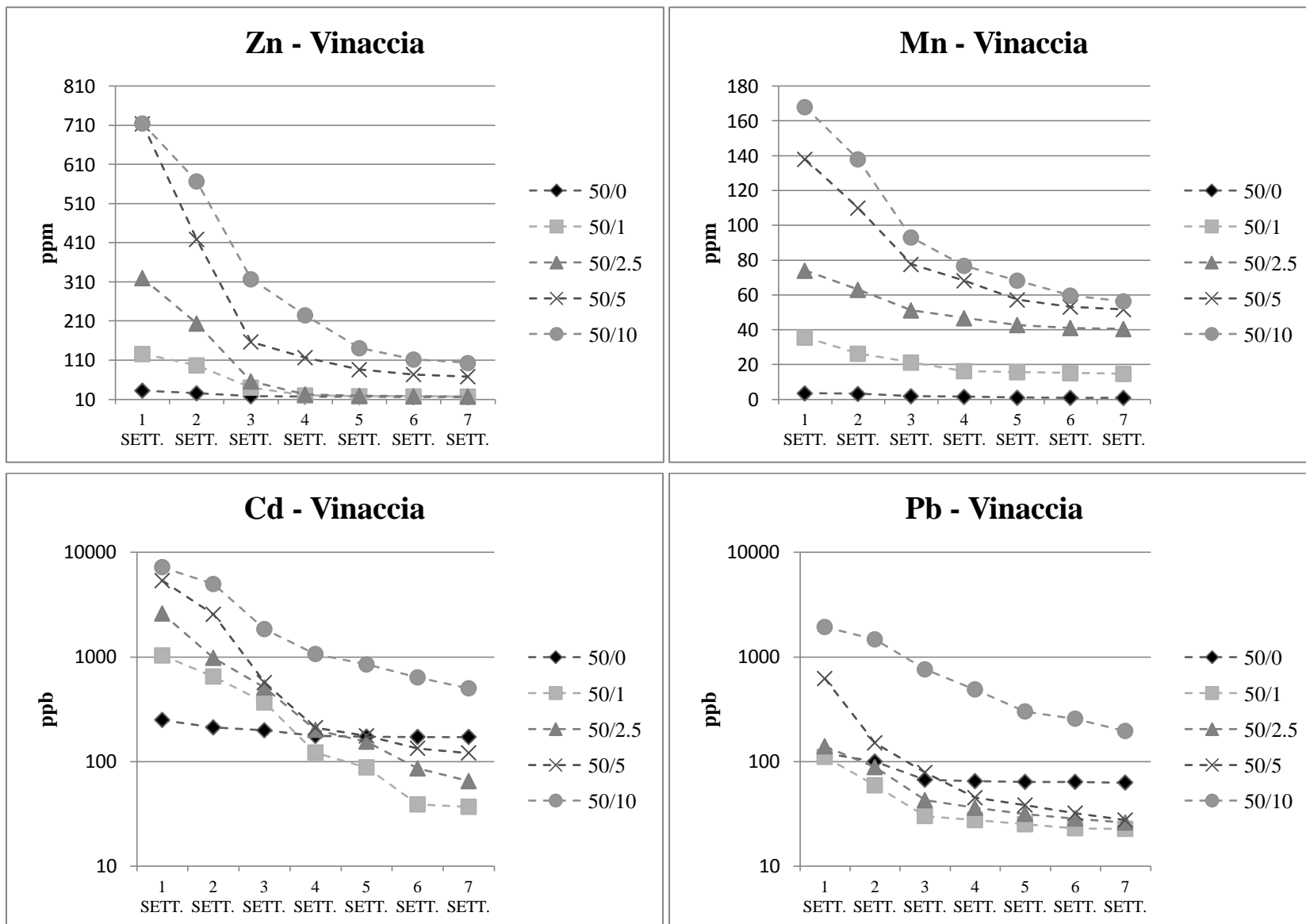


Figura 26: Grafici riguardanti i risultati ottenuti dai test con gli imbuti filtranti utilizzando il mixing tra scarto minerario e vinaccia. In legenda il rapporto scarto minerario/ammendante utilizzato.

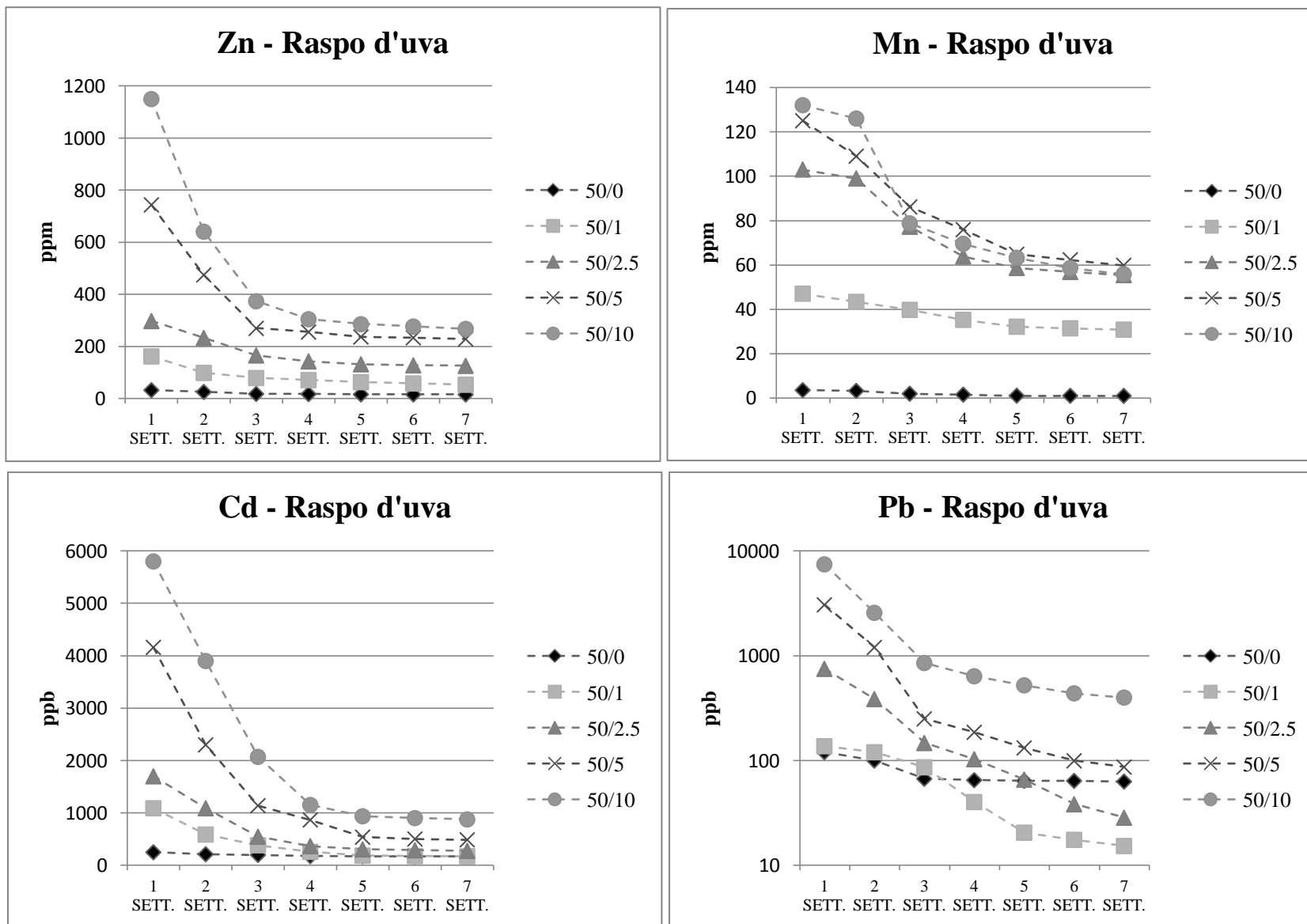


Figura 27: Grafici riguardanti i risultati ottenuti dai test con gli imbuti filtranti utilizzando il mixing tra scarto minerario e raspo d'uva. In legenda il rapporto scarto minerario/ammendante utilizzato.

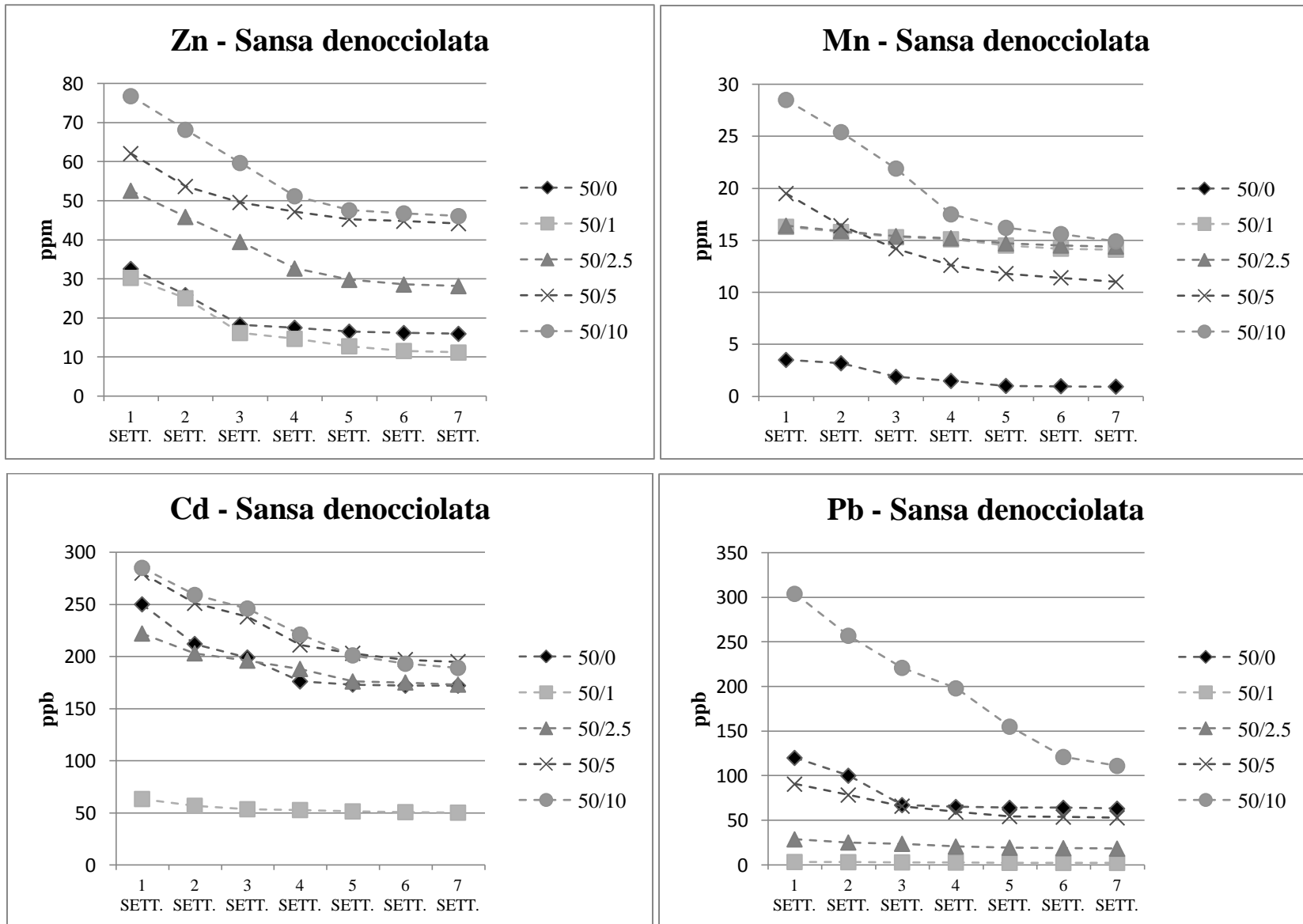


Figura 28: Grafici riguardanti i risultati ottenuti dai test con gli imbuti filtranti utilizzando il mixing tra scarto minerario e sansa denocciata. In legenda il rapporto scarto minerario/ammendante utilizzato.

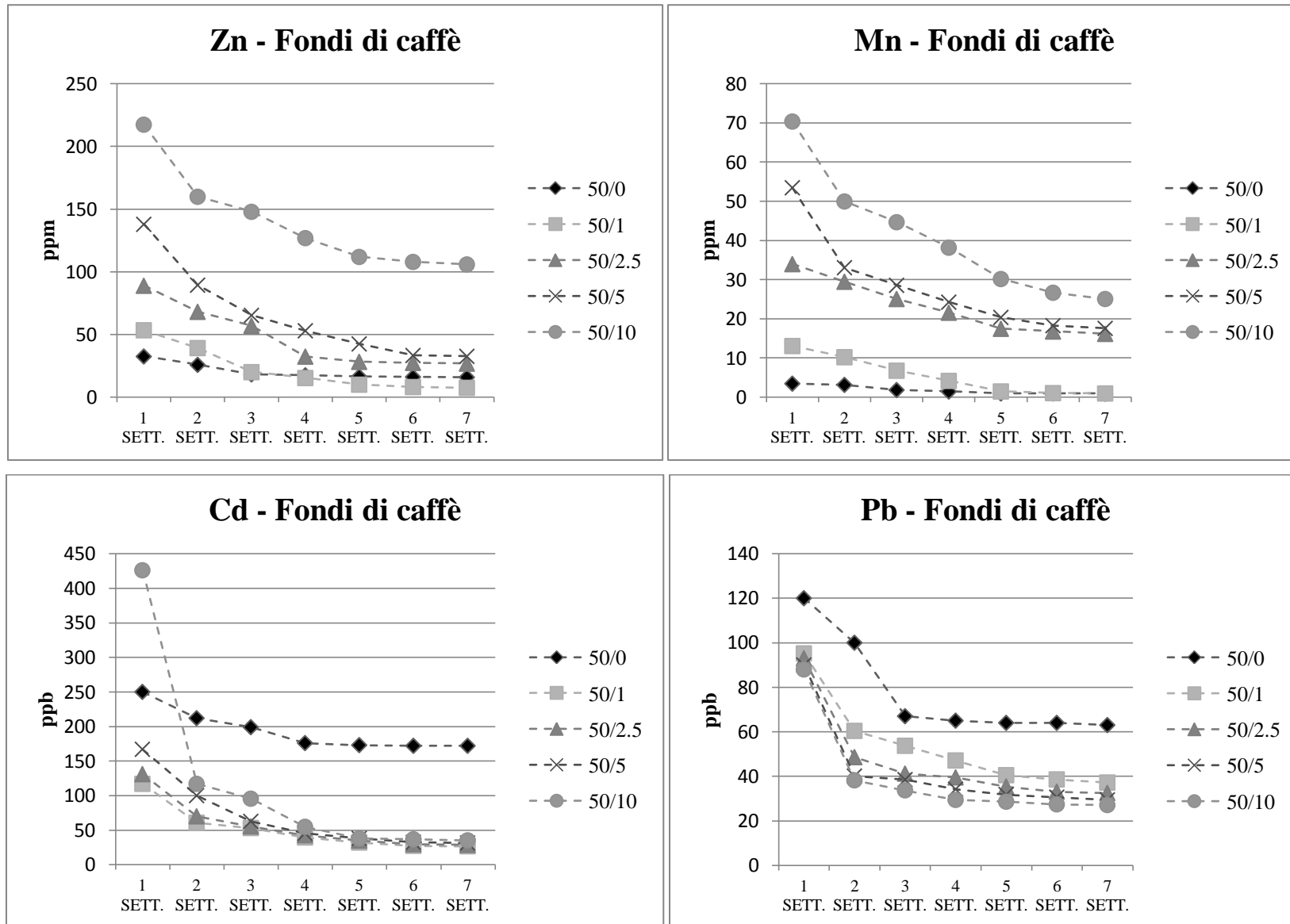


Figura 29: Grafici riguardanti i risultati ottenuti dai test con gli imbuto filtranti utilizzando il mixing tra scarto minerario e fondi di caffè. In legenda il rapporto scarto minerario/ammendante utilizzato.

Capitolo 6 – CONCLUSIONI

6.1 Conclusioni

L'aggiunta di sostanze organiche, derivanti da residui delle lavorazioni industriali, in suoli contaminati è una tecnica ampiamente diffusa in letteratura che mira ad agire sulla reattività degli stessi grazie all'alta efficienza, la facile reperibilità ed il basso costo dei materiali adsorbenti (Miralles et al., 2008). Questa tecnica permette infatti di modificare la speciazione solida dei potenziali metalli inquinanti da una forma "solubile" ad una "insolubile" impedendone il rilascio in acqua ed il trasferimento alle piante, migliorando così sia la qualità che la produttività del suolo (Hulshof et al., 2006). L'aggiunta di ammendanti organici può limitare la mobilità dei metalli sia grazie alla capacità del carbonio di favorire la produzione di solfuri che attraverso processi di adsorbimento e/o co-precipitazione (Lindsay et al., 2011).

Attraverso degli studi preliminari (analisi chimiche, mineralogiche e test di lisciviazione) è stato scelto lo scarto minerario da utilizzare con le tecniche suindicate. Dei quattro scarti minerari presi in considerazione inizialmente, è stato scelto il campione prelevato nell'area mineraria di Campo Pisano ad Iglesias (denominato CP-17 N) che mostra un elevato contenuto in Fe e Zn probabilmente legato a fasi mineralogiche quali pirite e smithsonite ed altri elementi quali Pb, Mn e Cd. I test di lisciviazione hanno però dimostrato che la percentuale lisciviata di questi elementi rispetto alla quantità totale presente nel campione è molto limitata. Lo Zn, tra tutti gli elementi, è quello che viene rilasciato maggiormente in soluzione (25 ppm). Pb, Mn, Cd e As, in ordine decrescente di concentrazione, mostrano percentuali liscivate inferiori all'1%, fatta eccezione per il Cd che ha una percentuale lisciviata di circa il 6%. Il campione CP17-N è stato scelto nonostante altri campioni avessero percentuali di metalli lisciviati più elevate (campione CP23-C), in quanto non genera drenaggio acido (il pH è circa 7 grazie alla presenza della dolomite riscontrata tramite analisi XRD) e rispetto ad altri campioni simili (CP11-S e MA10-B) produce un maggiore rilascio di metalli pesanti. Tali caratteristiche, in particolare il pH neutro, risulta infatti maggiormente rappresentativo delle condizioni geochimiche osservabili nel Sulcis-Iglesiente a causa della presenza diffusa di formazioni carbonatiche.

Una volta scelto lo scarto minerario su cui effettuare i test, sono state individuate le sostanze organiche più adatte ad essere utilizzate come ammendanti. Alcuni studi hanno dimostrato come il meccanismo principale di rimozione dei metalli pesanti da parte di diversi biomateriali è lo scambio ionico in combinazione con altri processi (complessazione, chelazione, micro-precipitazione, ecc...). attribuendo l'assorbimento dei metalli alla capacità delle proteine, dei carboidrati, e altri composti (gruppi carbossilici, ossidrilici, solfatici, fosfatici e amminici) di legare ioni metallici

(Miralles et al., 2008). In questo studio sono stati individuati preferenzialmente scarti e residui di lavorazione delle attività industriali e/o agricole-zootecniche che coinvolgono alcune delle maggiori attività in Sardegna. Dopo aver effettuato diverse analisi preliminari (analisi chimiche, CHNS e di lisciviazione), sono stati scelti quattro diversi tipi di biomateriali: vinaccia, raspo d'uva, sansa denocciolata e fondi di caffè. I risultati ottenuti dimostrano come essi si prestino in diversa misura alla rimozione di metalli pesanti. Alcuni biomateriali possono infatti essere più o meno selettivi per un determinato metallo pesante e la selettività dipende sia dalla natura del biomateriale, dalla miscela di ioni metallici in soluzione ma anche dalle caratteristiche chimico-fisiche dell'ambiente. Una delle difficoltà maggiori è quella di riconoscere quali siano i meccanismi principali responsabili dell'adsorbimento: reazioni di complessazione (Dupont et al., 2004), scambio ionico (Gérente et al., 2000; Villaescusa et al., 2004) e micro precipitazione (Panda et al., 2006).

Attraverso la determinazione del "punto di carica zero" (valore di pH in cui la carica elettrostatica superficiale dei materiali sorbenti assume il valore zero) si è dimostrato come la carica elettrostatica superficiale dei materiali svolge un ruolo importante sull'interazione con le specie metalliche in soluzione (Fiol et al., 2009). Sono stati perciò svolti i test di adsorbimento dei singoli metalli a diversi pH in cui si è dimostrato che il pH ha una grande influenza nei processi di adsorbimento cationico favorendo un maggior adsorbimento dei metalli (Zn, Cd, Mn e Pb) quando il pH è pari o superiore al PZC (PZC \approx 4 per vinaccia e raspo e PZC \approx 6 per sansa denocciolata e fondi di caffè). Per vinaccia e raspo d'uva, l'adsorbimento massimo varia notevolmente a seconda che esso avvenga a pH inferiore o superiore al PZC. L'adsorbimento da pH 3 a pH 5 aumenta per la vinaccia del 70% per lo Zn, 45% per il Cd, 56% per il Mn e 67% per il Pb mentre per il raspo d'uva le variazioni appaiono meno evidenti (aumenta del 23% per lo Zn, 34% per il Cd, 40% per il Mn e 51% per il Pb). Questi risultati mettono in chiaro come la speciazione chimica dei metalli in soluzione e la carica netta della superficie adsorbente giochino un ruolo fondamentale nei processi di adsorbimento. Non è da sottovalutare però come, anche a pH inferiori al PZC, il raspo d'uva produca un adsorbimento non trascurabile di quasi tutti i metalli in soluzione (290 mg/kg per lo Zn, 360 mg/kg per il Mn, 350 mg/kg per il Cd e 500 mg/kg per il Pb) dimostrando che l'adsorbimento non è limitato alla sola superficie del materiale adsorbente ma deve tener conto sia dell'eterogeneità chimica del materiale che della sua porosità (omogeneità e dimensione). I test di adsorbimento per gli altri due ammendanti (sansa denocciolata e fondi di caffè) sono stati effettuati a pH 5 e a pH 6 in quanto test a pH superiori a 6 hanno generato fenomeni di precipitazione nelle soluzioni (il Pb nello stato di ossidazione minore precipita a pH \approx 7 come Pb(OH)₂ mentre lo Zn già a pH \approx 6 inizia a precipitare come Zn(OH)₂). Anche in questo caso l'aumento di pH da 5 a 6 ha prodotto un aumento nella quantità di metalli adsorbiti (per la sansa denocciolata si è avuto un aumento del 40% per lo

Zn, 20% per il Mn, 8% per il Cd e 78% per il Pb, mentre l'aumento per i fondi di caffè è stato del 30% per lo Zn, 3% per il Mn, 21% per il Cd e 66% per il Pb).

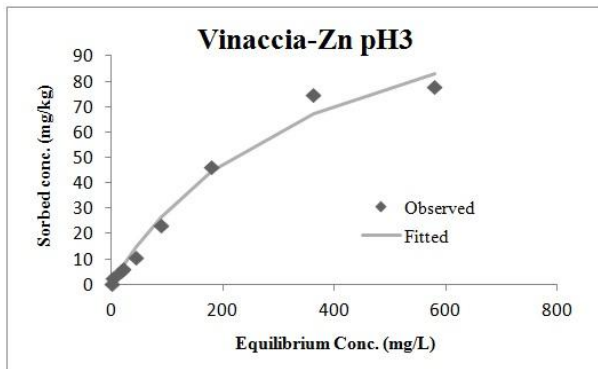
Dopo aver effettuato i test di adsorbimento dei metalli singoli sono stati condotti ulteriori test di adsorbimento dei metalli in competizione binaria. Al giorno d'oggi però gli studi sull'adsorbimento multi-componente sono in piena espansione in quanto, in sistemi compositi quali acque reflue o drenaggi di scarti minerari, l'ammendante si trova spesso in contatto con diversi inquinanti. Si tratta appunto di sistemi molto complessi in cui i componenti possono interagire tra loro e la predizione del comportamento di ciascuno di essi è di difficile determinazione (Pujol et al., 2013). Per questo, test di adsorbimento con più metalli in soluzione sono molto utili per comprenderne la competitività e quindi la diversa capacità di un ammendante di funzionare più o meno efficacemente quando messo a contatto con sistemi multicomponenti. Dagli esperimenti effettuati si è dimostrato come l'aggiunta del secondo metallo porta ad una diminuzione della capacità di carico dello ione metallico primario. Il Pb si è dimostrato come il metallo competitivamente più forte in tutte le possibili combinazioni e la competizione più spinta avviene in relazione al Mn. Il secondo "competitor" più forte è il Cd che in competizione con Zn e Mn tende ad essere maggiormente adsorbito. La competizione Zn/Mn invece ha comportamenti diversi con i diversi ammendanti. Tendenzialmente il Mn è competitivamente più forte nella vinaccia e nel raspo d'uva mentre i ruoli si invertono nella sansa denocciolata e nei fondi di caffè. In ogni caso, si tratta di una pura competizione in cui l'adsorbimento del competitore 1 viene via via ridotto all'aumentare della concentrazione del competitore 2. Sono stati effettuati inoltre alcuni test preliminari sull'adsorbimento dei quattro metalli contemporaneamente. Dagli esperimenti effettuati in rapporto equimolare si evince nuovamente come il metallo che viene maggiormente adsorbito è il Pb. Questo esperimento conferma perciò come il Pb sia il metallo competitivamente più forte in relazione agli altri tre metalli in tutti gli ammendanti testati. Gli ammendanti che invece comportano una rimozione maggiore complessiva di tutti e quattro i metalli risultano essere la sansa denocciolata e i fondi di caffè. Ulteriori test sulla cinetica di adsorbimento mostrano come l'equilibrio si raggiunga in tempi relativamente brevi. Si ha infatti un rapido adsorbimento della quasi totalità del metallo (variabile tra il 70-90%) durante i primi 15 minuti. La sansa denocciolata ed il caffè non mostrano selettività nell'adsorbimento dei vari metalli (l'adsorbimento per tutti i metalli supera il 90%), mentre il raspo d'uva (ed ancor di più la vinaccia) dimostrano una selettività marcata in risposta ai vari metalli.

Una volta testata la capacità adsorbente dei materiali organici, sono stati messi a contatto con lo scarto minerario scelto precedentemente (campione CP-17N). A scala di laboratorio, questi esperimenti vengono effettuati in colonna per valutare l'effetto del carbonio organico degli

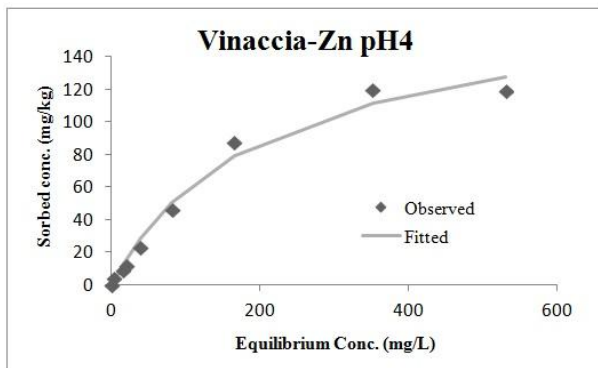
ammendanti sulla mobilità dei metalli (Lindsay et al., 2011). All'interno delle colonne, lo sterco minerario con diverse quantità di ammendante ed una soluzione non contenente metalli vengono messi in contatto per un tempo sufficientemente lungo fino a raggiungere condizioni di stato stazionario. Attraverso questi esperimenti deve essere però attentamente valutato il rischio di un aumento dei metalli pesanti in soluzione dovuto alle modifiche organiche che possono portare ad un ampliamento della mobilità dei metalli pesanti. Un test preliminare di lisciviazione in cui sono state mischiate diverse quantità di ammendante con lo scarto minerario in 200 ml di acqua Milli-Q ha messo in luce come il raspo d'uva e la vinaccia producessero un aumento dei metalli lisciviati rispetto allo scarto minerario senza ammendante, mentre la sansa denocciolata e i fondi di caffè hanno subito mostrato una riduzione di Zn, Cd e Pb lisciviati dallo scarto minerario. Per sperimentare l'efficacia degli ammendanti precedentemente analizzati, sono stati effettuati dei test utilizzando degli imbuto filtranti in vetro borosilicato in cui lo scarto minerario è stato mischiato in varie proporzioni con gli ammendanti prescelti. L'esperimento è durato in tutto 7 settimane ed ogni settimana è stato effettuato il prelievo degli eluati che sono stati poi analizzati tramite ICP-OES. Attraverso questi test è stato possibile evidenziare come i fondi di caffè producano una diminuzione nel rilascio di quasi tutti i metalli rispetto allo scarto minerario senza ammendante (il Mn è l'unico metallo che sembra non risentire della presenza dell'ammendante), confermandosi ancora una volta come l'ammendante più promettente per un suo impiego effettivo negli interventi di bonifica. Il raspo d'uva, nonostante produca un buon risultato per il Pb, sembrerebbe quello meno efficace. Uno dei parametri che sembrerebbe produrre dei cambiamenti sulla capacità degli ammendanti di attenuare il rilascio dei metalli pesanti nell'acqua è il pH il cui abbassamento genera infatti la mobilitazione di alcuni metalli pesanti.

In conclusione, si può affermare come l'aggiunta di ammendanti organici agli scarti minerari abbia sicuramente dei vantaggi grazie alla loro capacità di ridurre il trasporto in soluzione dei metalli. L'aggiunta di composti organici permetterebbe inoltre di superare, almeno nella parte più superficiale del deposito, molti degli ostacoli fisico-chimici comuni per la crescita delle piante sugli sterchi di miniera e producendo così una progressiva fito-stabilizzazione. È stato poi messo in chiaro come alcuni biomateriali possano essere più o meno selettivi per un determinato metallo pesante in risposta a diversi fattori quali: tipologia del biomateriale, miscela di ioni metallici in soluzione e caratteristiche chimico-fisiche dell'ambiente. Perciò, una naturale evoluzione della ricerca condotta sarebbe l'utilizzo di miscele di ammendanti in modo da potenzialmente coprire un'ampia gamma di metalli per quanto concerne la capacità di inibirne il rilascio in soluzione.

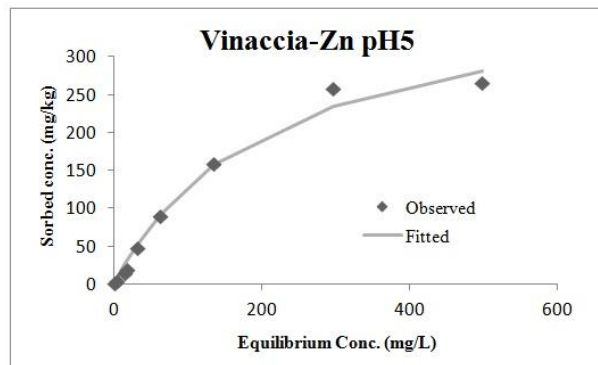
APPENDICE – A : Test di Adsorbimento Zn Vinaccia pH3 – pH4 – pH5



Parameters	Fitted Values
pH 3	
K	0.003
Smax	134.81
Goodness of fit statistics	
SSE	117.31
E	0.985



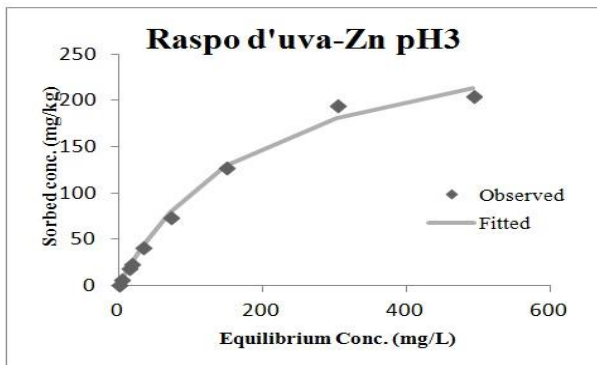
Parameters	Fitted Values
pH 4	
K	0.005
Smax	176.08
Goodness of fit statistics	
SSE	305.02
E	0.984



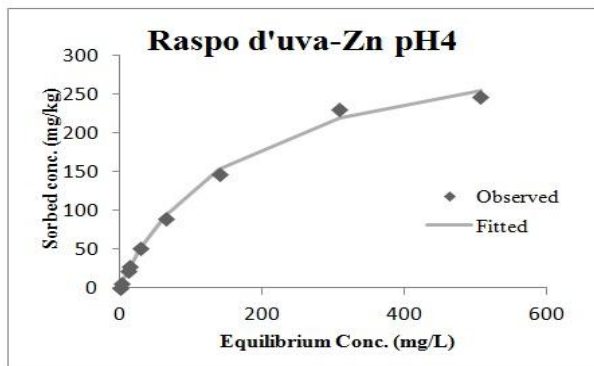
<i>Vinaccia-Zn pH3</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
3.97	2.48	1.45
17.85	5.17	6.30
22.30	6.22	7.78
44.82	10.74	14.77
89.80	23.21	26.67
180.10	46.13	44.61
362.00	74.80	67.21
580.00	77.88	82.81
<i>Vinaccia-Zn pH4</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
3.48	4.00	2.96
16.50	8.78	13.22
20.47	11.51	16.11
39.94	23.10	28.91
81.60	46.30	50.43
165.10	87.48	78.91
352.00	119.78	111.61
531.00	118.83	127.33
<i>Vinaccia-Zn pH5</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
3.14	4.21	5.96
14.02	14.22	25.30
16.98	17.91	30.23
31.70	47.15	52.96
62.10	89.12	92.01
135.00	158.92	157.34
296.00	257.94	234.49
498.00	265.39	281.42

Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.005
Smax	398.21
Goodness of fit statistics	
SSE	1129.26
E	0.988

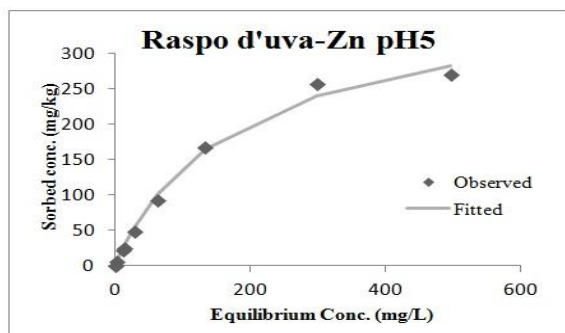
Test di Adsorbimento Zn Raspo d'uva pH3 – pH4 – pH5



Parameters	Fitted Values
pH 3	
K	0.005
Smax	298.00
Goodness of fit statistics	
SSE	290.70
E	0.994



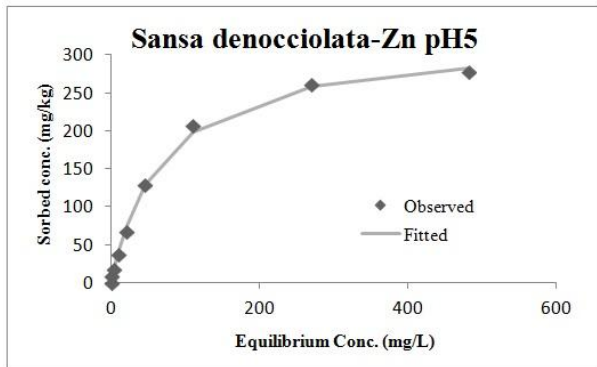
Parameters	Fitted Values
pH 4	
K	0.006
Smax	337.59
Goodness of fit statistics	
SSE	270.15
E	0.996



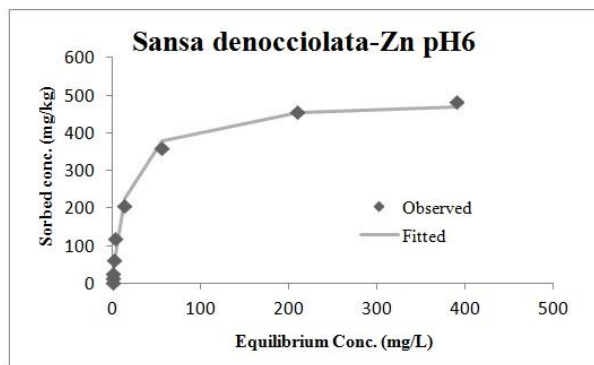
Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.005
Smax	380.96
Goodness of fit statistics	
SSE	519.29
E	0.994

Raspo-Zn pH3		
Misurato C (mg/l)	Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.49	6.52	3.75
12.40	18.82	17.78
16.02	23.29	22.58
32.10	41.32	42.05
70.60	73.12	79.09
148.50	127.05	128.68
302.00	194.22	180.94
491.00	205.03	213.17
Raspo-Zn pH4		
Misurato C (mg/l)	Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.26	6.85	4.53
10.85	22.61	20.67
14.03	28.22	26.26
28.90	52.11	49.97
63.80	90.40	93.59
139.06	147.64	153.72
308.00	231.80	219.21
506.00	247.24	254.07
Raspo-Zn pH5		
Misurato C (mg/l)	Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.38	6.48	5.15
11.34	21.70	23.35
13.83	25.50	28.10
28.20	49.12	53.22
61.80	92.31	99.99
132.80	167.53	165.08
297.00	257.25	240.40
496.00	270.24	282.17

Test di Adsorbimento Zn Sansa Denocciolata pH5 – pH6



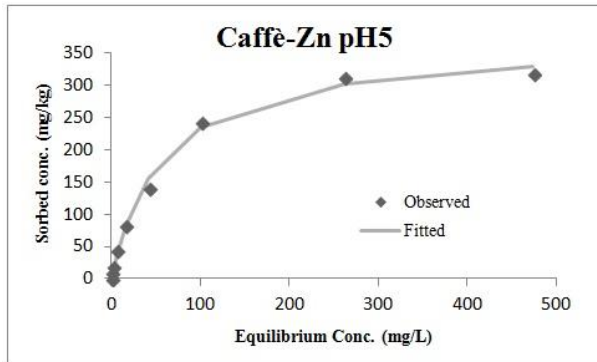
Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.014
Smax	323.82
Goodness of fit statistics	
SSE	191.36
E	0.998



Parameters	Fitted Values
pH 6	
K	0.061
Smax	487.87
Goodness of fit statistics	
SSE	3255.32
E	0.989

<i>Sansa Denocciolata-Zn pH5</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
1.35	9.08	6.21
3.20	17.55	14.35
9.50	37.50	39.18
20.90	66.55	75.26
46.00	129.04	129.50
110.00	206.36	198.97
270.00	260.96	257.89
482.00	277.79	283.25
<i>Sansa Denocciolata-Zn pH6</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
0.21	11.94	6.16
0.32	24.50	9.48
1.35	60.24	37.54
3.10	118.07	78.38
13.90	206.50	225.32
56.00	359.52	378.43
210.00	454.67	452.94
390.00	482.24	468.42

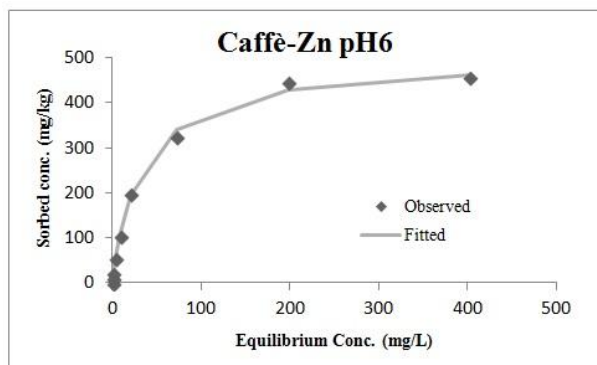
Test di Adsorbimento Zn Caffè pH5 – pH6



Parameters pH 5	Fitted Values
K	0.017
Smax	367.79
Goodness of fit statistics	
SSE	611.12
E	0.995

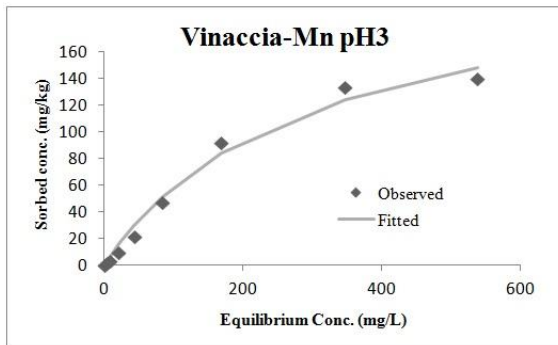
<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Caffè-Zn pH5</i> <i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
1.03	9.83	6.50
2.24	18.88	13.85
6.67	44.98	38.39
16.44	83.63	82.07
42.00	140.76	155.67
101.00	242.78	234.76
262.00	313.27	301.86
474.00	317.57	328.17

<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Caffè-Zn pH6</i> <i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
0.75	10.76	11.08
1.33	20.66	19.32
3.07	55.43	42.44
8.50	103.87	102.14
20.90	196.65	193.41
71.70	324.19	341.67
198.00	444.59	427.72
402.00	455.50	461.19

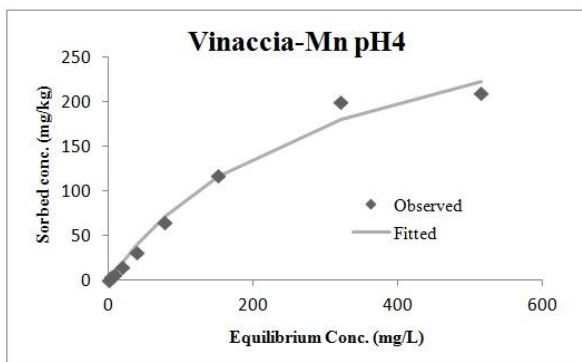


Parameters pH 6	Fitted Values
K	0.030
Smax	499.08
Goodness of fit statistics	
SSE	806.69
E	0.997

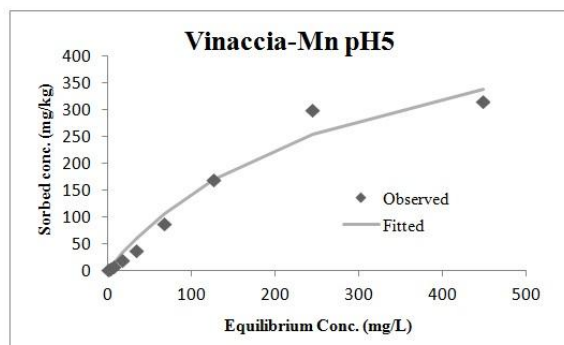
Test di Adsorbimento Mn Vinaccia pH3 – pH4 – pH5



Parameters	Fitted Values
pH3	
K	0.003
Smax	226.90
Goodness of fit statistics	
SSE	351.20
E	0.987



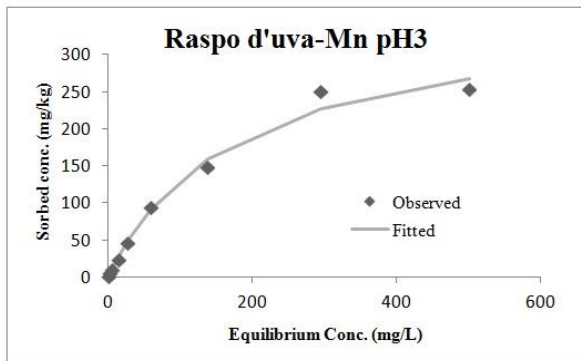
Parameters	Fitted Values
pH4	
K	0.003
Smax	334.27
Goodness of fit statistics	
SSE	755.80
E	0.986



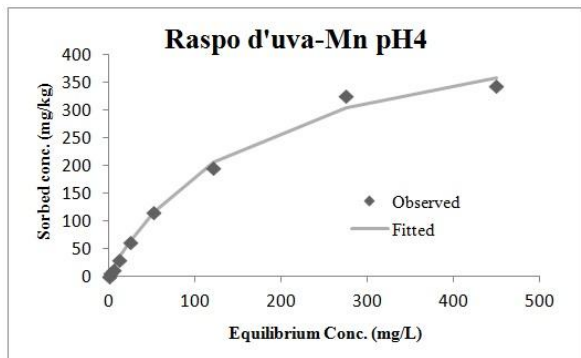
Parameters	Fitted Values
pH5	
K	0.003
Smax	557.03
Goodness of fit statistics	
SSE	3584.94
E	0.972

<i>Vinaccia-Mn pH3</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
4.49	1.28	3.51
8.55	3.30	6.59
21.00	9.67	15.52
43.20	21.10	29.78
83.60	46.98	51.33
168.30	91.76	84.07
347.00	133.56	124.40
538.00	140.17	148.16
<i>Vinaccia-Mn pH4</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
3.90	2.95	4.47
7.80	6.54	8.83
18.90	15.33	20.61
39.40	30.46	40.27
78.00	65.15	71.31
151.60	117.04	115.37
321.00	200.10	176.30
515.00	210.38	214.48
<i>Vinaccia-Mn pH5</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
3.68	3.74	7.02
7.20	6.18	13.57
16.90	19.57	30.84
34.10	36.29	58.92
67.00	86.34	105.04
126.00	170.28	169.41
244.00	300.06	255.33
448.00	315.90	338.92

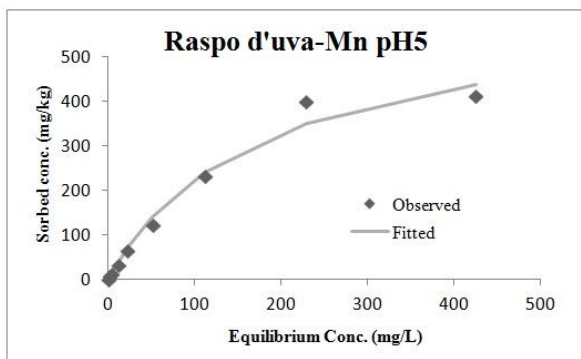
Test di Adsorbimento Mn Raspo d'uva pH3 – pH4 – pH5



Parameters pH 3	Fitted Values
K	0.005
Smax	360.16
Goodness of fit statistics	
SSE	944.67
E	0.988



Parameters pH 4	Fitted Values
K	0.005
Smax	493.06
Goodness of fit statistics	
SSE	794.75
E	0.994



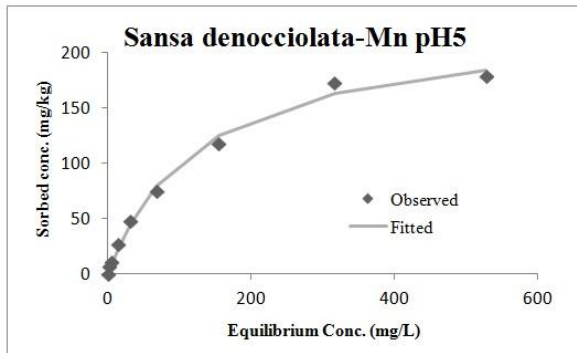
Misurato C (mg/l)	Raspo-Mn pH3 Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.89	4.84	5.90
6.05	10.33	12.13
15.16	22.99	28.93
27.30	45.52	48.95
59.20	93.95	91.60
137.40	148.84	159.13
294.60	250.91	226.63
500.50	253.55	267.42

Misurato C (mg/l)	Raspo-Mn pH4 Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.51	6.18	7.17
5.15	12.28	14.51
12.82	30.46	34.61
24.45	61.85	62.05
52.30	115.63	116.10
121.40	196.34	205.54
275.30	327.55	304.95
450.00	344.70	357.97

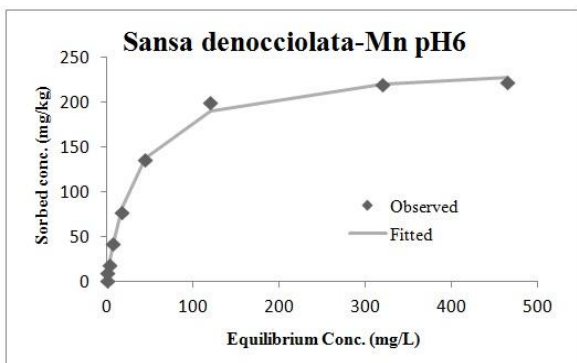
Misurato C (mg/l)	Raspo-Mn pH5 Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.52	6.18	8.78
5.09	12.06	17.47
11.90	30.41	39.37
22.80	64.80	71.29
51.30	122.78	140.27
111.80	233.10	241.38
229.40	399.87	351.52
425.00	412.77	439.20

Parameters pH 5	Fitted Values
K	0.005
Smax	620.80
Goodness of fit statistics	
SSE	3568.93
E	0.983

Test di Adsorbimento Mn Sansa denocciolata pH5 – pH6



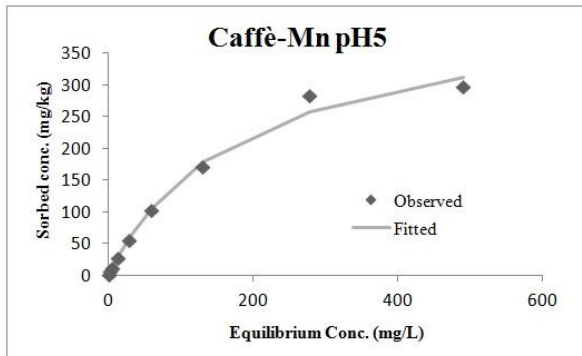
Parameters pH 5	Fitted Values
K	0.007
Smax	230.10
Goodness of fit statistics	
SSE	209.31
E	0.994



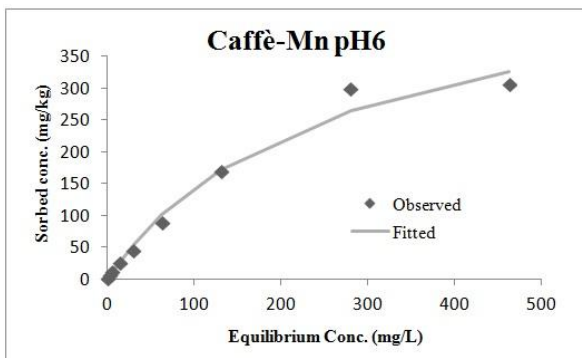
Parameters pH 6	Fitted Values
K	0.029
Smax	244.09
Goodness of fit statistics	
SSE	148.54
E	0.997

Sansa Denocciolata-Mn pH 5		
Misurato C (mg/l)	Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.40	6.56	4.15
5.30	11.36	8.96
14.40	26.51	22.83
32.00	47.84	45.24
68.00	75.52	78.73
155.00	118.76	124.81
317.00	173.22	162.91
528.00	179.52	184.43
Sansa Denocciolata-Mn pH 6		
Measured C (mg/l)	Measured S (mg/kg)	Modeled S (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
1.23	9.24	8.45
2.60	18.62	17.20
7.20	41.31	42.35
17.40	77.34	82.15
44.00	136.41	137.16
120.00	199.63	189.83
320.00	219.36	220.46
465.00	222.44	227.32

Test di Adsorbimento Mn Caffè pH5 – pH6



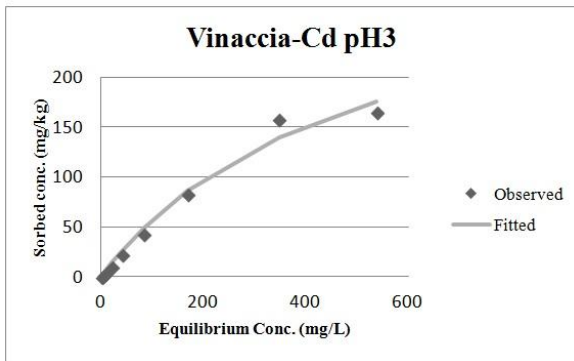
Parameters pH 5	Fitted Values
K	0.005
Smax	424.79
Goodness of fit statistics	
SSE	874.32
E	0.992



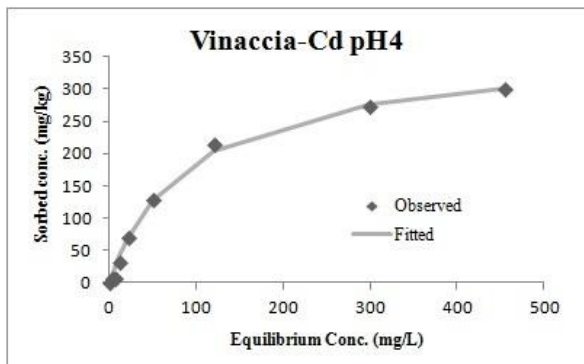
Parameters pH 6	Fitted Values
K	0.003
Smax	502.86
Goodness of fit statistics	
SSE	1780.36
E	0.985

<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Caffè-Mn pH5</i>	
	<i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.32	6.63	5.44
5.20	11.93	12.01
13.60	26.76	30.03
28.60	55.09	58.58
59.00	101.95	105.40
130.00	171.28	178.84
278.00	282.86	258.53
490.00	297.49	311.23
<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Caffè-Mn pH6</i>	
	<i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.80	5.27	5.54
5.80	10.44	11.34
14.80	24.85	27.95
30.10	45.01	53.75
63.00	88.26	100.74
131.00	168.33	172.23
280.00	298.60	264.92
463.00	306.15	325.87

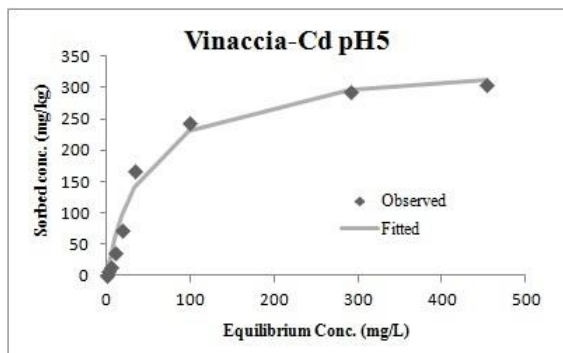
Test di Adsorbimento Cd Vinaccia pH3 – pH4 – pH5



Parameters	Fitted Values
pH 3	
K	0.002
Smax	332.8
Goodness of fit statistics	
SSE	545.31
E	0.985



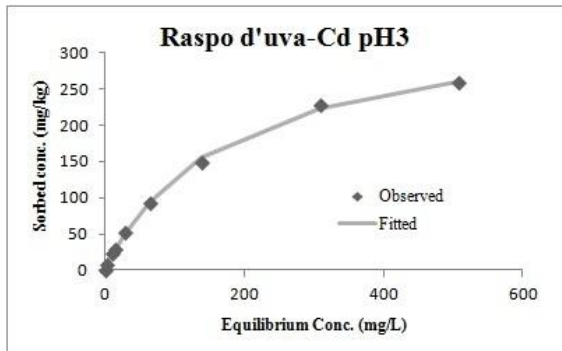
Parameters	Fitted Values
pH 4	
K	0.011
Smax	363.0
Goodness of fit statistics	
SSE	568.08
E	0.995



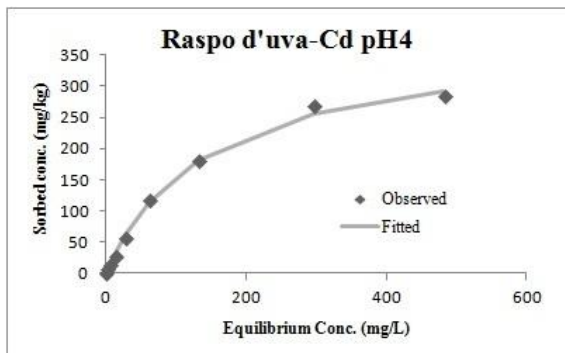
<i>Vinaccia-Cd pH3</i>		
<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0	0.00	0.00
4.49	1.25	3.08
8.55	3.23	5.82
21	10.11	13.93
40	22.62	25.57
83.6	42.58	49.30
168.3	82.56	86.30
347	158.18	139.53
538	165.54	175.77
<i>Vinaccia-Cd pH4</i>		
<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0	0.00	0.00
2.8	5.63	10.51
6.8	7.45	24.52
12.5	31.94	42.65
22	69.90	68.91
50	128.84	126.14
120	213.93	203.64
299	271.73	276.23
455	299.77	300.88
<i>Vinaccia-Cd pH5</i>		
<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0	0.00	0.00
2.13	7.33	14.04
4.42	14.21	27.93
10.53	36.09	59.89
19	73.24	94.91
34	168.42	139.74
99	244.19	230.13
290	293.02	296.13
453	305.30	312.86

Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.020
Smax	347.8
Goodness of fit statistics	
SSE	2355
E	0.981

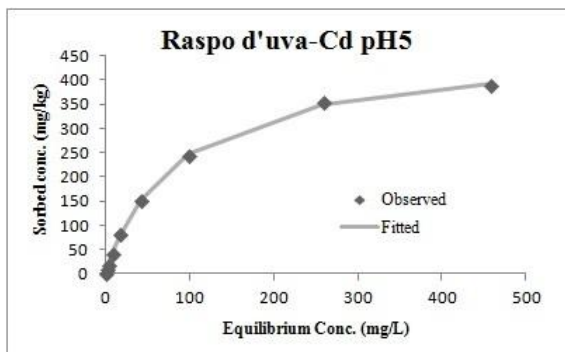
Test di Adsorbimento Cd Raspo d'uva pH3 – pH4 – pH5



Parameters	Fitted Values
pH 3	
K	0.006
Smax	350.8
Goodness of fit statistics	
SSE	78.45
E	0.998



Parameters	Fitted Values
pH 4	
K	0.007
Smax	379.8
Goodness of fit statistics	
SSE	328.26
E	0.997



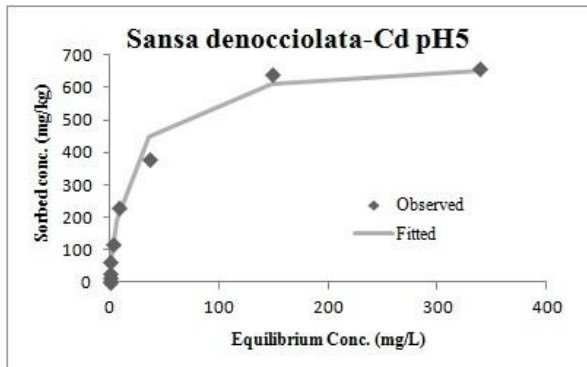
<i>Misurato C</i>	<i>Raspo-Cd pH3</i> <i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.00	0.00
2.26	7.08	4.44
10.85	22.86	20.33
14.03	27.97	25.84
28.9	52.25	49.38
63.8	92.77	93.17
139.06	149.17	154.63
308	227.53	223.04
506	258.63	260.10

<i>Misurato C</i>	<i>Raspo-Cd pH4</i> <i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
2.38	7.03	5.83
5.28	12.36	12.35
13.83	27.71	28.48
28.20	56.21	48.37
61.80	118.08	76.22
132.80	179.37	102.79
297.00	268.46	123.50
482.00	283.79	131.74

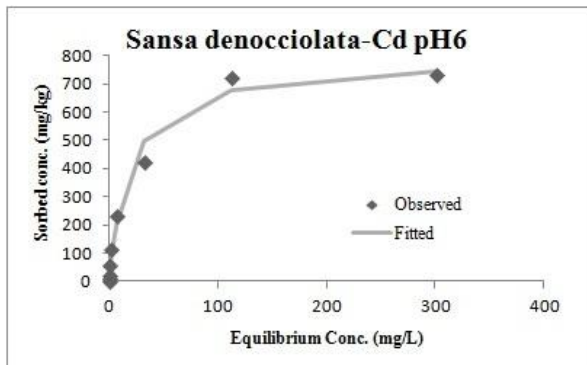
<i>Misurato C</i>	<i>Raspo-Cd pH5</i> <i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.00	0.00	0.00
1.38	9.27	7.41
2.89	17.09	15.25
7.60	41.82	38.06
16.60	82.40	75.78
42.00	150.20	153.45
98.00	242.93	248.59
258.00	355.74	349.33
458.00	389.18	391.79

Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.012
Smax	464.7
Goodness of fit statistics	
SSE	155.09
E	0.999

Test di Adsorbimento Cd Sansa denocciolata pH5 – pH6



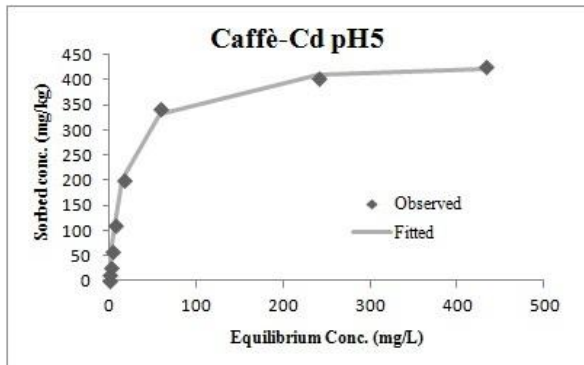
Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.052
Smax	689.0
Goodness of fit statistics	
SSE	12399
E	0.978



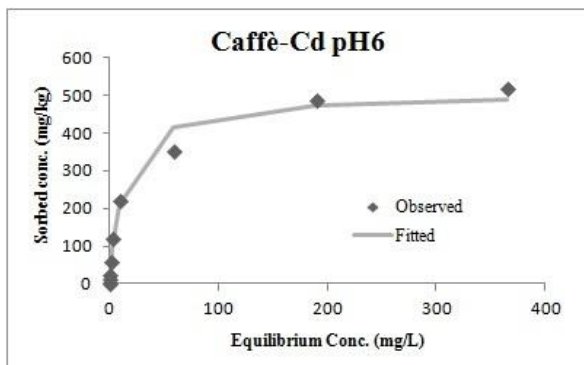
Parameters	Fitted Values
pH 6	
K	0.053
Smax	790.2
Goodness of fit statistics	
SSE	13255
E	0.981

<i>Sansa Denocciolata-Cd pH 5</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.00	0.00
0.18	14.42	6.45
0.33	24.96	11.73
0.623	62.63	21.82
2.06	117.81	67.24
7.4	230.24	192.78
36	375.95	450.60
148	641.07	610.45
338	657.21	652.26
<i>Sansa Denocciolata-Cd pH 6</i>		
<i>Measured C</i>	<i>Measured S</i>	<i>Modeled S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.00	0.00
0.15	11.58	6.22
0.28	24.32	11.53
0.37	59.54	15.16
1.8	117.35	68.67
6.3	232.62	197.44
32	424.72	496.65
112	723.13	676.05
301	733.75	743.50

Test di Adsorbimento Cd Caffè pH5 – pH6



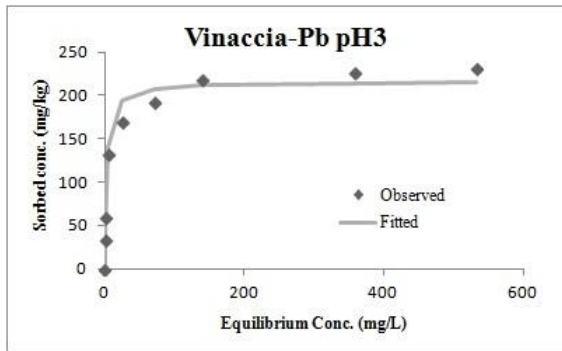
Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.053
Smax	441.1
Goodness of fit statistics	
SSE	133.82
E	0.999



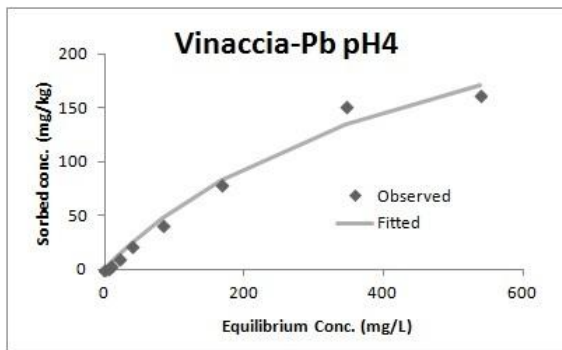
Parameters	Fitted Values
pH 6	
K	0.078
Smax	504.3
Goodness of fit statistics	
SSE	6097
E	0.982

<i>Caffè -Cd pH 5</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.00	0.00
0.52	10.61	11.75
1.06	24.12	23.30
2.65	56.80	53.97
6.5	108.75	112.41
15.9	198.29	200.93
58	339.69	332.24
240	402.21	408.76
432	424.87	422.54
<i>Caffè -Cd pH 6</i>		
<i>Measured C</i>	<i>Measured S</i>	<i>Modeled S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.00	0.00
0.15	12.41	5.84
0.25	23.95	9.66
1.09	58.75	39.56
2.98	117.48	95.20
9.3	221.15	212.16
59	352.40	414.38
190	485.56	472.48
365	517.09	487.24

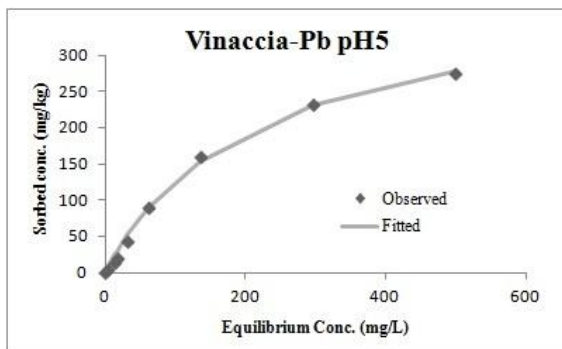
Test di Adsorbimento Pb Vinaccia pH3 –pH4 – pH5



Parameters	Fitted Values
pH 3	
K	0.363
Smax	215.8
Goodness of fit statistics	
SSE	1890
E	0.969



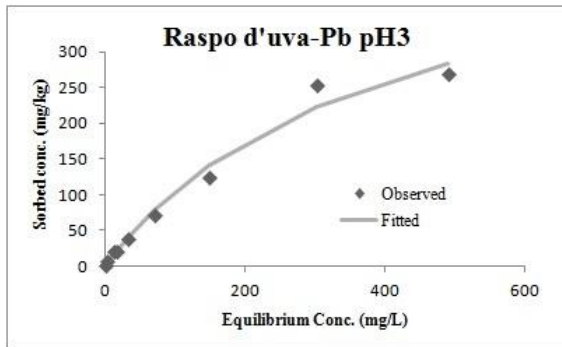
Parameters	Fitted Values
pH 4	
K	0.002
Smax	328.3
Goodness of fit statistics	
SSE	420.94
E	0.987



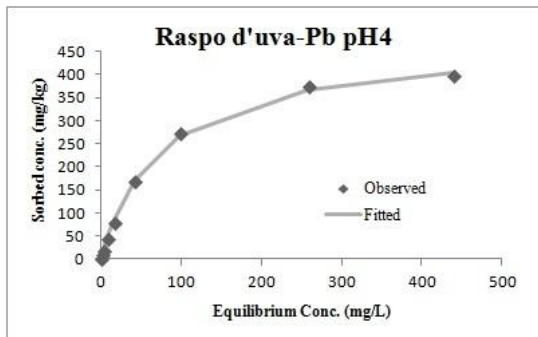
Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.005
Smax	399.3
Goodness of fit statistics	
SSE	319.91
E	0.996

<i>Vinaccia-Pb pH3</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.000	0.00
4.49	1.446	2.93
8.55	3.671	5.54
21	9.924	13.29
40	22.037	24.42
83.6	41.469	47.21
168.3	79.115	82.95
347	151.338	134.86
538	161.649	170.53
<i>Vinaccia-Pb pH4</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.000	0.00
0.27	33.821	19.27
0.65	60.578	41.20
5.17	132.559	140.79
25	170.854	194.37
71.48	193.353	207.78
140	218.288	211.62
358	226.780	214.14
532	231.114	214.67
<i>Vinaccia-Pb pH5</i>		
<i>Misurato C</i>	<i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.000	0.00
3.14	4.637	5.70
14.02	14.680	24.24
16.98	19.192	28.99
31.7	44.186	50.92
62.1	90.791	88.88
135	160.911	153.19
296	233.090	230.44
498	274.195	278.15

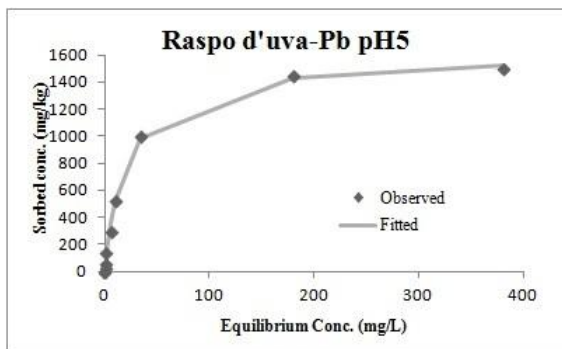
Test di Adsorbimento Pb Raspo d'uva pH3 – pH4 – pH5



Parameters	Fitted Values
pH 3	
K	0.003
Smax	508.7
Goodness of fit statistics	
SSE	1536
E	0.982



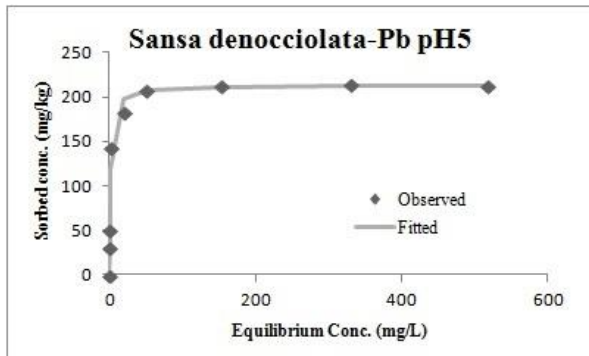
Parameters	Fitted Values
pH 4	
K	0.013
Smax	473.6
Goodness of fit statistics	
SSE	154.53
E	0.999



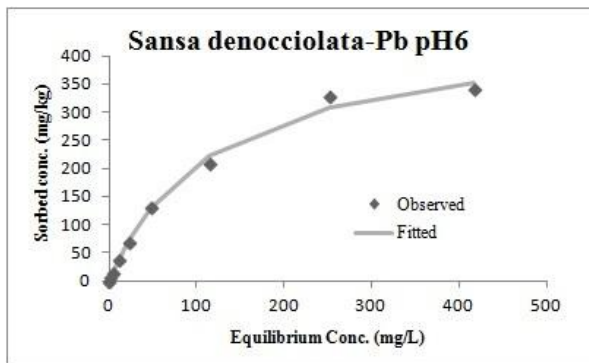
<i>Misurato C</i>	<i>Raspo-Pb pH3</i> <i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.000	0.00
2.49	5.972	3.23
12.4	19.495	15.71
16.02	20.361	20.11
32.1	37.070	38.76
70.6	70.823	78.12
148.5	124.782	140.51
302	253.739	222.28
491	268.915	283.79
<i>Misurato C</i>	<i>Raspo-Pb pH4</i> <i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.000	0.00
1.38	8.766	8.52
2.89	18.473	17.50
7.6	42.859	43.41
16.6	79.912	85.53
42	167.541	169.56
98	271.416	267.80
258	374.006	366.61
440	397.351	404.41
<i>Misurato C</i>	<i>Raspo-Pb pH5</i> <i>Misurato S</i>	<i>Modellato S</i>
(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)
0	0.000	0.00
0.34	30.973	0.86
0.36	56.142	0.91
1.06	144.542	2.66
6.36	300.128	14.62
10.32	520.873	22.34
34.7	1002.474	55.34
180.06	1453.248	111.68
380	1496.536	128.06

Parameters	Fitted Values
pH 5	
K	0.045
Smax	1608
Goodness of fit statistics	
SSE	10960
E	0.996

Test di Adsorbimento Pb Sansa denocciolata pH5 – pH6



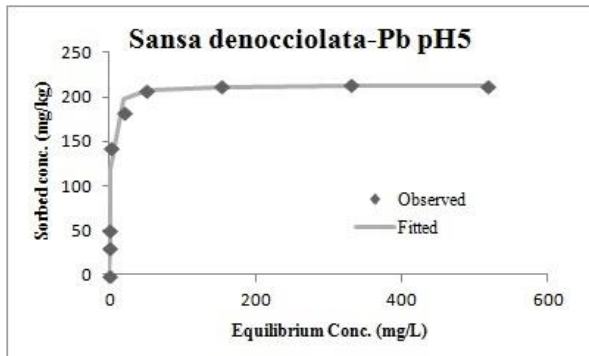
Parameters pH 5	Fitted Values
K	0.654
Smax	213.1
Goodness of fit statistics	
SSE	1440
E	0.976



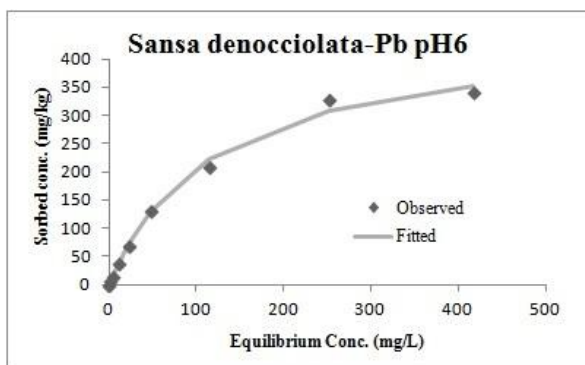
Parameters pH 6	Fitted Values
K	0.008
Smax	454.6
Goodness of fit statistics	
SSE	842.19
E	0.994

Sansa Denocciolata-Pb pH 5		
Misurato C (mg/l)	Misurato S (mg/kg)	Modellato S (mg/kg)
0	0.0	0.00
0.26	30.9	30.98
0.83	51.0	75.00
1.92	144.3	118.66
20	184.1	198.00
50.5	209.3	206.87
153	213.0	211.02
330	214.3	212.15
518	213.3	212.51
Sansa Denocciolata-Pb pH 6		
Measured C (mg/l)	Measured S (mg/kg)	Modeled S (mg/kg)
0	0.00	0.00
1.51	8.43	5.64
3.67	15.81	13.47
10.2	37.57	35.56
22.6	69.04	71.95
47.3	131.60	128.38
115	209.14	222.28
252	329.94	307.79
418	341.11	353.07

Test di Adsorbimento Pb Caffè pH5 – pH6



Parameters pH 5	Fitted Values
K	0.465
Smax	257.3
Goodness of fit statistics	
SSE	2750
E	0.970



Parameters pH 6	Fitted Values
K	0.021
Smax	336.5
Goodness of fit statistics	
SSE	633.52
E	0.994

<i>Misurato C</i> (mg/l)	<i>Caffè -Cd pH 5</i> <i>Misurato S</i> (mg/kg)	<i>Modellato S</i> (mg/kg)
0	0.00	0.00
0.34	30.59	0.86
0.86	59.73	2.16
1.97	151.91	4.86
15	191.64	30.39
60	239.01	75.14
158	251.49	108.01
360	270.29	127.13
512	273.11	132.57
<i>Measured C</i> (mg/l)	<i>Caffè -Cd pH 6</i> <i>Measured S</i> (mg/kg)	<i>Modeled S</i> (mg/kg)
0	0.00	0.00
1.03	9.55	7.10
2.24	17.55	15.07
6.67	45.93	41.23
16.44	85.12	86.15
42	142.09	157.43
101	244.55	228.44
262	289.26	284.59
462	295.92	304.95

APPENDICE – B: Cinetica di Adsorbimento

Cinetica di adsorbimento Vinaccia

Tempo (min)	Zn			Mn		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1	49.98	35.36	97.47	50.05	40.39	64.41
5	49.98	35.29	97.93	50.05	39.30	71.64
10	49.98	35.03	99.67	50.05	39.24	72.07
15	49.98	34.79	101.27	50.05	38.93	74.12
30	49.98	34.04	106.27	50.05	38.76	75.29
60	49.98	33.80	107.87	50.05	38.45	77.36
90	49.98	33.53	109.67	50.05	38.25	78.66
120	49.98	31.41	123.80	50.05	36.23	92.16
Tempo (min)	Cd			Pb		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1	49.98	35.68	95.31	50.04	8.79	275.00
5	49.98	35.13	98.99	50.04	8.74	275.33
10	49.98	33.41	110.45	50.04	8.50	276.93
15	49.98	33.35	110.86	50.04	8.26	278.53
30	49.98	31.81	121.13	50.04	8.12	279.47
60	49.98	31.46	123.45	50.04	8.06	279.87
90	49.98	30.81	127.81	50.04	7.92	280.80
120	49.98	30.08	132.69	50.04	7.40	284.27

Cinetica di adsorbimento Raspo d'uva

Tempo (min)	Zn			Mn		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1.00	49.98	23.57	176.07	50.05	27.60	149.64
5.00	49.98	23.51	176.47	50.05	26.51	156.91
10.00	49.98	23.00	179.87	50.05	26.19	159.07
15.00	49.98	22.84	180.93	50.05	26.13	159.45
30.00	49.98	22.58	182.67	50.05	26.03	160.14
60.00	49.98	22.18	185.33	50.05	25.89	161.05
90.00	49.98	21.60	189.20	50.05	25.85	161.35
120.00	49.98	20.97	193.40	50.05	24.25	172.03
Tempo (min)	Cd			Pb		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1.00	49.98	16.70	221.88	50.04	11.31	258.20
5.00	49.98	14.92	233.74	50.04	6.70	288.93
10.00	49.98	14.41	237.11	50.04	6.05	293.27
15.00	49.98	14.08	239.37	50.04	4.32	304.80
30.00	49.98	13.97	240.08	50.04	3.61	309.53
60.00	49.98	12.96	246.81	50.04	2.32	318.13
90.00	49.98	12.68	248.64	50.04	1.50	323.60
120.00	49.98	9.40	270.52	50.04	1.40	324.27

Cinetica di adsorbimento Sansa denocciolata

Tempo (min)	Zn			Mn		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1	49.98	12.60	249.20	50.05	13.00	246.97
5	49.98	9.82	267.73	50.05	8.76	275.29
10	49.98	8.79	274.60	50.05	6.90	287.66
15	49.98	6.24	291.60	50.05	6.78	288.48
30	49.98	5.41	297.13	50.05	6.59	289.75
60	49.98	5.21	298.47	50.05	6.48	290.47
90	49.98	5.03	299.67	50.05	5.95	294.03
120	49.98	4.83	301.00	50.05	5.01	300.29
Tempo (min)	Cd			Pb		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1	49.98	13.51	243.15	50.04	5.86	294.53
5	49.98	6.48	289.99	50.04	4.67	302.47
10	49.98	3.04	312.95	50.04	3.16	312.53
15	49.98	2.92	313.76	50.04	2.85	314.60
30	49.98	1.87	320.72	50.04	2.63	316.07
60	49.98	1.58	322.69	50.04	1.45	323.93
90	49.98	1.59	322.60	50.04	1.28	325.07
120	49.98	1.58	322.69	50.04	1.17	325.80

Cinetica di adsorbimento Caffè

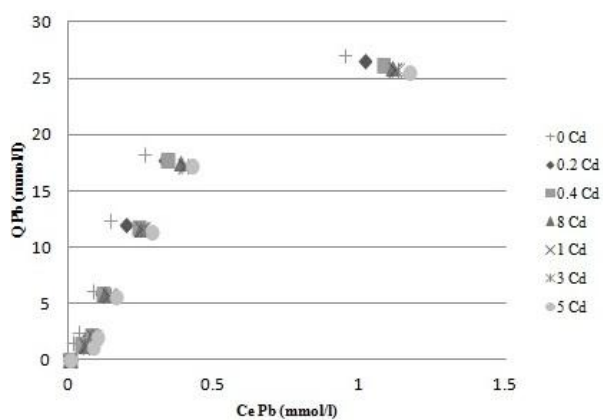
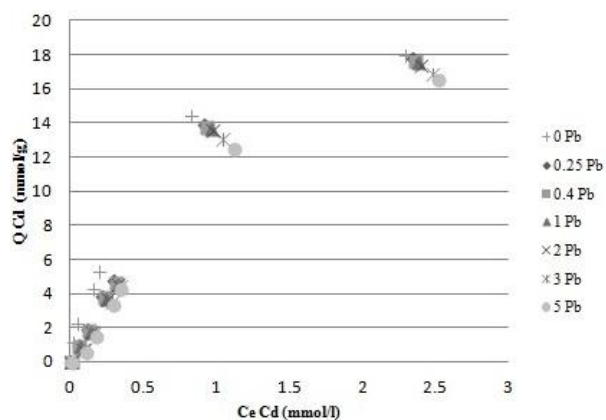
Tempo (min)	Zn			Mn		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1	49.98	8.32	277.73	50.05	11.93	254.11
5	49.98	7.04	286.27	50.05	6.94	287.39
10	49.98	6.13	292.33	50.05	6.91	287.57
15	49.98	5.13	299.00	50.05	5.57	296.52
30	49.98	4.17	305.40	50.05	5.57	296.57
60	49.98	3.68	308.67	50.05	5.17	299.22
90	49.98	3.67	308.73	50.05	4.56	303.29
120	49.98	3.45	310.20	50.05	4.43	304.14
Tempo (min)	Cd			Pb		
	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	Q (mg/kg)
1	49.98	8.46	276.83	50.04	8.22	278.80
5	49.98	4.45	303.56	50.04	5.67	295.80
10	49.98	4.42	303.74	50.04	4.87	301.13
15	49.98	4.41	303.79	50.04	4.21	305.53
30	49.98	3.75	308.23	50.04	3.38	311.07
60	49.98	2.50	316.51	50.04	2.07	319.80
90	49.98	2.06	319.50	50.04	1.62	322.80
120	49.98	2.02	319.75	50.04	1.49	323.67

APPENDICE – C: Adsorbimento in competizione binaria

Adsorbimento in competizione binaria VINACCIA: Cd/Pb

0 mmol/l Pb			0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2	0.022	1.187	0.050	1.000	0.059	0.940	0.065	0.898	0.085	0.765	0.099	0.673	0.103	0.647
0.4	0.054	2.307	0.115	1.897	0.127	1.820	0.135	1.767	0.145	1.700	0.155	1.633	0.169	1.540
0.8	0.153	4.313	0.216	3.892	0.235	3.766	0.243	3.713	0.253	3.647	0.279	3.473	0.291	3.394
1	0.199	5.340	0.286	4.758	0.306	4.627	0.317	4.553	0.322	4.520	0.339	4.407	0.344	4.373
3	0.824	14.507	0.913	13.913	0.934	13.773	0.955	13.633	0.967	13.553	1.040	13.068	1.119	12.540
5	2.297	18.020	2.334	17.773	2.357	17.620	2.374	17.507	2.397	17.353	2.476	16.826	2.517	16.553

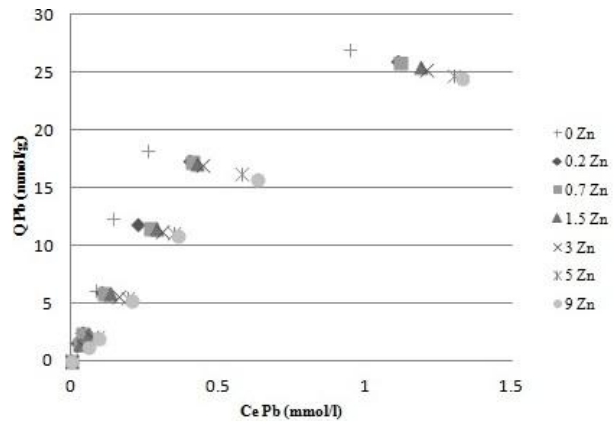
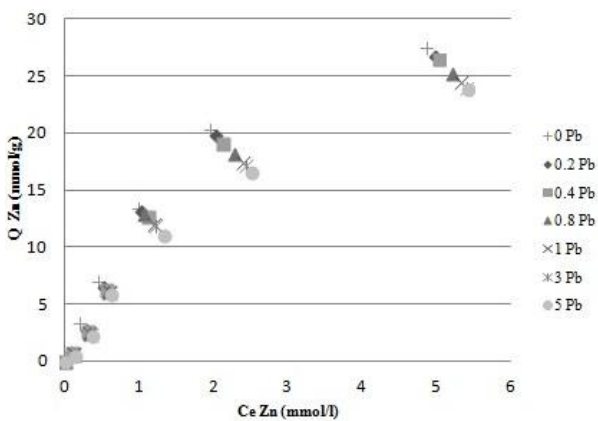
0 mmol/l Cd			0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.016	1.558	0.040	1.403	0.044	1.373	0.051	1.327	0.055	1.300	0.067	1.220	0.081	1.127
0.4	0.035	2.437	0.064	2.240	0.075	2.167	0.076	2.160	0.081	2.127	0.088	2.080	0.094	2.040
1	0.083	6.113	0.109	5.941	0.116	5.893	0.121	5.860	0.135	5.767	0.142	5.720	0.159	5.607
2	0.145	12.368	0.194	12.040	0.236	11.757	0.244	11.707	0.247	11.687	0.255	11.633	0.284	11.440
3	0.261	18.263	0.327	17.820	0.336	17.760	0.379	17.473	0.396	17.360	0.408	17.280	0.419	17.207
5	0.947	27.020	1.014	26.573	1.077	26.153	1.107	25.953	1.117	25.887	1.127	25.820	1.167	25.553



Adsorbimento in competizione binaria VINACCIA: Zn/Pb

	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.075	0.834	0.090	0.732	0.095	0.699	0.099	0.673	0.103	0.647	0.115	0.567	0.124	0.507
0.7	0.187	3.420	0.272	2.854	0.302	2.655	0.312	2.590	0.328	2.480	0.339	2.407	0.349	2.340
1.5	0.446	7.027	0.514	6.570	0.551	6.329	0.563	6.247	0.584	6.107	0.599	6.007	0.610	5.936
3	0.978	13.480	1.012	13.253	1.103	12.645	1.052	12.987	1.191	12.061	1.205	11.967	1.333	11.113
5	1.951	20.327	2.015	19.900	2.125	19.167	2.265	18.233	2.384	17.440	2.422	17.184	2.508	16.613
9	4.867	27.553	4.986	26.760	5.030	26.467	5.214	25.240	5.337	24.420	5.408	23.947	5.419	23.873

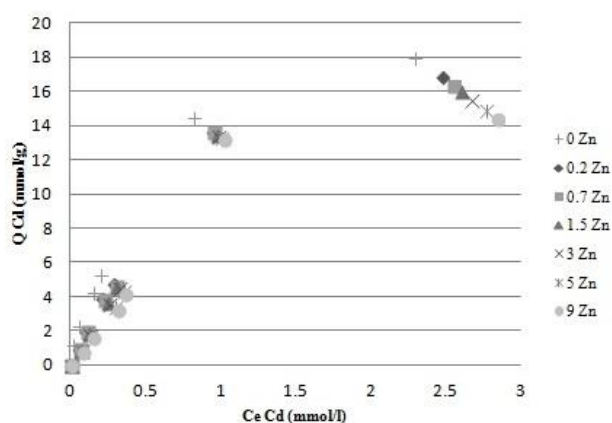
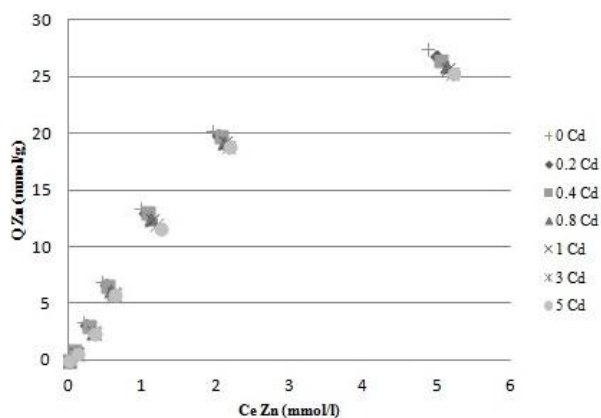
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.016	1.558	0.018	1.547	0.025	1.500	0.029	1.473	0.038	1.413	0.043	1.380	0.057	1.287
0.4	0.035	2.437	0.037	2.420	0.039	2.407	0.055	2.300	0.069	2.207	0.086	2.094	0.093	2.049
1	0.083	6.113	0.099	6.007	0.111	5.927	0.128	5.813	0.159	5.607	0.188	5.413	0.206	5.293
2	0.145	12.368	0.225	11.834	0.266	11.560	0.289	11.407	0.307	11.287	0.346	11.027	0.361	10.927
3	0.261	18.263	0.398	17.347	0.408	17.280	0.426	17.160	0.444	17.040	0.578	16.145	0.630	15.798
5	0.947	27.020	1.108	25.947	1.117	25.887	1.186	25.427	1.207	25.287	1.299	24.673	1.327	24.487



Adsorbimento in competizione binaria VINACCIA: Zn/Cd

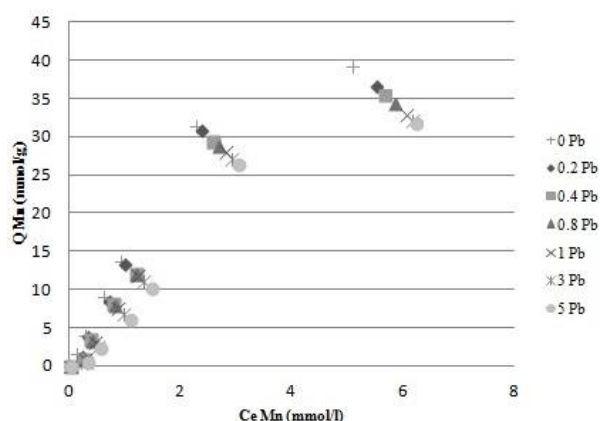
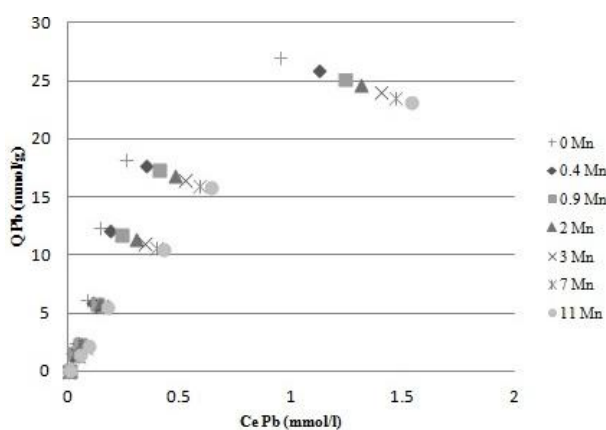
	0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.075	0.834	0.080	0.800	0.075	0.833	0.085	0.767	0.097	0.687	0.107	0.620	0.116	0.560
0.7	0.187	3.420	0.222	3.190	0.258	2.947	0.315	2.564	0.322	2.520	0.339	2.407	0.341	2.393
1.5	0.446	7.027	0.500	6.669	0.517	6.553	0.558	6.280	0.601	5.993	0.617	5.887	0.622	5.853
3	0.978	13.480	1.030	13.131	1.055	12.967	1.109	12.607	1.129	12.473	1.184	12.107	1.246	11.693
5	1.951	20.327	2.011	19.927	2.047	19.687	2.097	19.353	2.107	19.287	2.153	18.980	2.166	18.893
9	4.867	27.553	4.975	26.833	5.041	26.393	5.105	25.967	5.143	25.713	5.197	25.353	5.209	25.273

	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.022	1.187	0.055	0.966	0.059	0.937	0.065	0.897	0.074	0.840	0.077	0.820	0.080	0.803
0.4	0.054	2.307	0.102	1.983	0.108	1.948	0.120	1.867	0.126	1.828	0.142	1.720	0.155	1.633
1	0.153	4.313	0.207	3.951	0.225	3.833	0.243	3.711	0.256	3.624	0.296	3.360	0.319	3.209
2	0.199	5.340	0.284	4.775	0.306	4.629	0.310	4.603	0.322	4.517	0.352	4.317	0.366	4.227
3	0.824	14.507	0.947	13.687	0.956	13.627	0.977	13.487	0.986	13.427	1.007	13.287	1.020	13.200
5	2.297	18.020	2.473	16.847	2.549	16.340	2.599	16.007	2.674	15.507	2.771	14.860	2.843	14.380



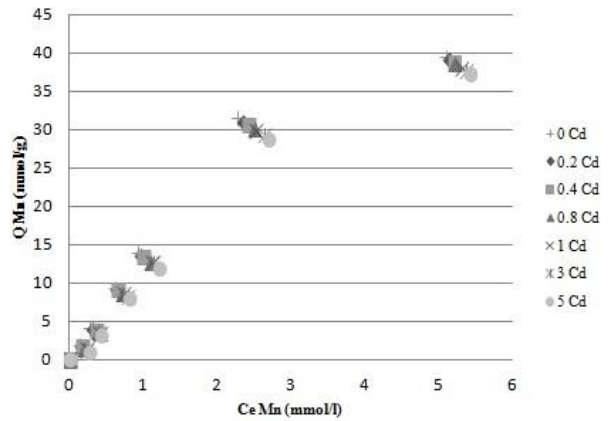
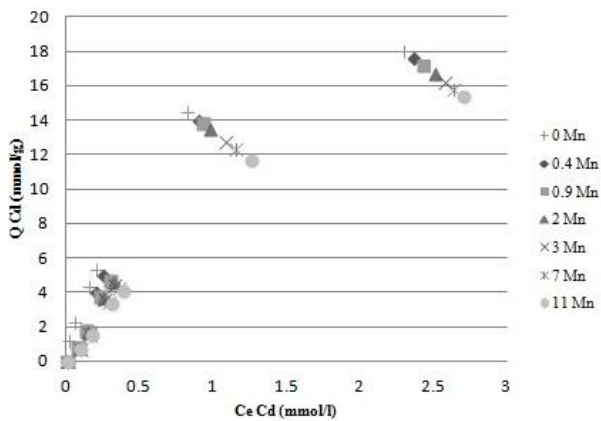
Adsorbimento in competizione binaria VINACCIA: Pb/Mn

	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.016	1.558	0.018	1.547	0.022	1.520	0.029	1.473	0.034	1.440	0.040	1.400	0.047	1.353
0.4	0.035	2.437	0.041	2.393	0.048	2.347	0.056	2.293	0.067	2.221	0.076	2.160	0.084	2.107
1	0.083	6.113	0.108	5.947	0.128	5.813	0.139	5.740	0.147	5.687	0.153	5.647	0.169	5.540
2	0.145	12.368	0.186	12.093	0.238	11.747	0.298	11.347	0.341	11.060	0.390	10.733	0.421	10.527
3	0.261	18.263	0.345	17.700	0.401	17.327	0.476	16.827	0.522	16.520	0.588	16.080	0.634	15.773
5	0.947	27.020	1.122	25.853	1.237	25.087	1.311	24.593	1.396	24.027	1.463	23.580	1.537	23.087
	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.135	1.769	0.217	1.220	0.254	0.973	0.266	0.893	0.278	0.813	0.309	0.607	0.317	0.553
0.9	0.275	4.167	0.331	3.794	0.380	3.467	0.405	3.300	0.441	3.060	0.496	2.693	0.541	2.393
2	0.615	9.231	0.714	8.573	0.774	8.173	0.807	7.953	0.875	7.503	0.957	6.952	1.088	6.080
3	0.921	13.860	0.995	13.364	1.186	12.092	1.199	12.007	1.217	11.887	1.316	11.227	1.468	10.213
7	2.276	31.493	2.359	30.938	2.574	29.507	2.669	28.873	2.798	28.013	2.903	27.313	3.031	26.460
11	5.097	39.351	5.514	36.573	5.674	35.507	5.847	34.353	6.070	32.867	6.172	32.187	6.234	31.773



Adsorbimento in competizione binaria VINACCIA: Cd/Mn

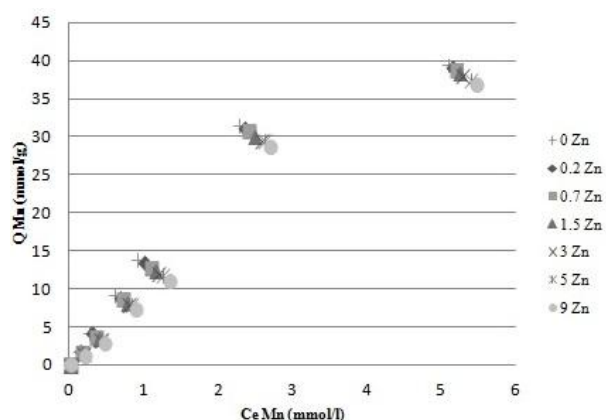
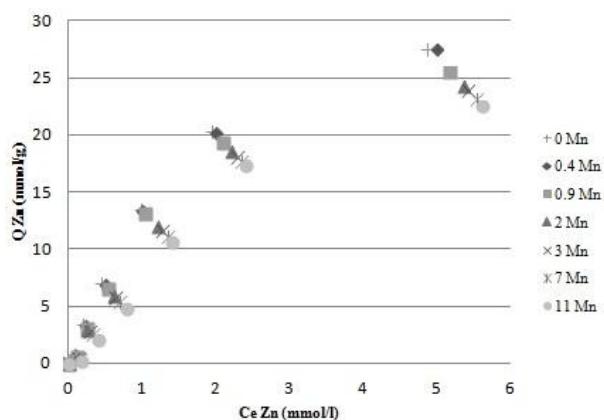
		0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	
0.2	0.022	1.187	0.071	0.858	0.076	0.828	0.082	0.787	0.089	0.740	0.090	0.733	0.092	0.720	
0.4	0.054	2.307	0.128	1.816	0.134	1.774	0.143	1.717	0.149	1.673	0.165	1.568	0.173	1.513	
0.8	0.153	4.313	0.195	4.033	0.229	3.807	0.247	3.687	0.257	3.620	0.283	3.447	0.302	3.320	
1	0.199	5.340	0.247	5.020	0.297	4.687	0.315	4.567	0.329	4.473	0.356	4.292	0.382	4.118	
3	0.824	14.507	0.893	14.047	0.924	13.840	0.975	13.500	1.084	12.773	1.147	12.353	1.251	11.660	
5	2.297	18.020	2.355	17.633	2.421	17.193	2.500	16.667	2.568	16.213	2.634	15.773	2.699	15.340	
		0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.4	0.135	1.769	0.144	1.707	0.159	1.607	0.187	1.420	0.216	1.227	0.231	1.127	0.253	0.980	
0.9	0.275	4.167	0.303	3.978	0.357	3.620	0.367	3.553	0.394	3.373	0.408	3.280	0.421	3.193	
2	0.615	9.231	0.627	9.153	0.651	8.993	0.694	8.707	0.722	8.520	0.773	8.180	0.806	7.960	
3	0.921	13.860	0.956	13.626	0.998	13.347	1.095	12.700	1.108	12.613	1.124	12.509	1.204	11.973	
7	2.276	31.493	2.341	31.060	2.407	30.620	2.493	30.047	2.517	29.887	2.624	29.173	2.688	28.747	
11	5.097	39.351	5.124	39.173	5.197	38.687	5.207	38.620	5.299	38.007	5.361	37.593	5.405	37.300	



Adsorbimento in competizione binaria VINACCIA: Zn/Mn

	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Cd	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2	0.075	0.834	0.078	0.834	0.105	0.633	0.124	0.507	0.136	0.427	0.148	0.347	0.155	0.300
0.7	0.187	3.420	0.226	3.420	0.235	3.097	0.249	3.007	0.288	2.747	0.311	2.593	0.386	2.093
1.5	0.446	7.027	0.498	7.027	0.523	6.513	0.597	6.020	0.631	5.793	0.691	5.393	0.772	4.853
3	0.978	13.480	0.997	13.480	1.033	13.113	1.199	12.007	1.269	11.540	1.335	11.100	1.403	10.647
5	1.951	20.327	1.986	20.327	2.088	19.413	2.207	18.620	2.284	18.107	2.346	17.693	2.395	17.367
9	4.867	27.553	4.986	27.553	5.173	25.513	5.355	24.300	5.422	23.853	5.534	23.107	5.617	22.553

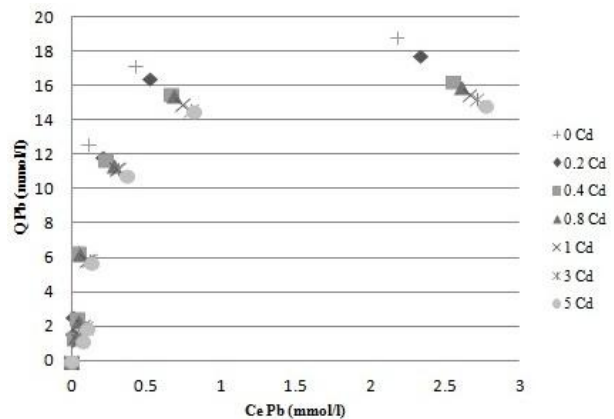
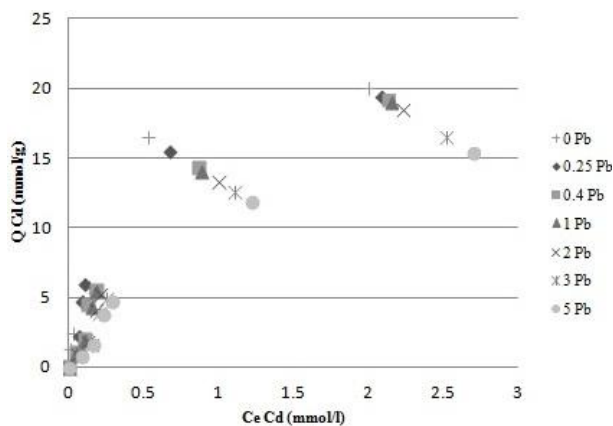
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.135	1.769	0.144	1.707	0.159	1.607	0.171	1.527	0.188	1.413	0.192	1.387	0.207	1.287
0.9	0.275	4.167	0.301	3.993	0.351	3.660	0.388	3.413	0.403	3.313	0.422	3.187	0.469	2.873
2	0.615	9.231	0.684	8.773	0.711	8.593	0.775	8.167	0.794	8.040	0.831	7.793	0.887	7.420
3	0.921	13.860	0.997	13.353	1.088	12.747	1.152	12.320	1.199	12.007	1.243	11.713	1.341	11.060
7	2.276	31.493	2.354	30.973	2.403	30.647	2.479	30.140	2.571	29.527	2.611	29.260	2.694	28.707
11	5.097	39.351	5.146	39.027	5.193	38.713	5.237	38.420	5.284	38.107	5.394	37.373	5.466	36.893



Adsorbimento in competizione binaria RASPO D'UVA: Cd/Pb

		0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	
0.2	0.007	1.287	0.053	0.977	0.045	1.033	0.044	1.040	0.051	0.993	0.062	0.920	0.077	0.820	
0.4	0.031	2.458	0.059	2.274	0.098	2.013	0.105	1.967	0.125	1.833	0.147	1.687	0.155	1.633	
0.8	0.093	4.711	0.085	4.767	0.124	4.507	0.145	4.365	0.184	4.107	0.199	4.007	0.224	3.840	
1	0.133	5.777	0.100	6.000	0.174	5.507	0.180	5.468	0.205	5.300	0.251	4.993	0.284	4.773	
3	0.527	16.487	0.668	15.550	0.858	14.281	0.884	14.107	0.995	13.364	1.102	12.653	1.220	11.867	
5	1.996	20.027	2.084	19.440	2.130	19.133	2.147	19.020	2.224	18.507	2.517	16.553	2.697	15.353	

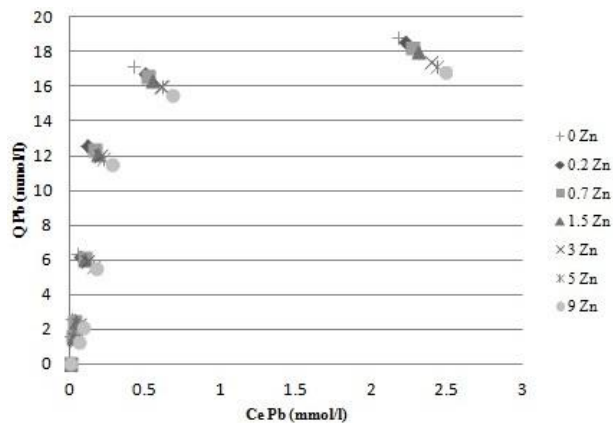
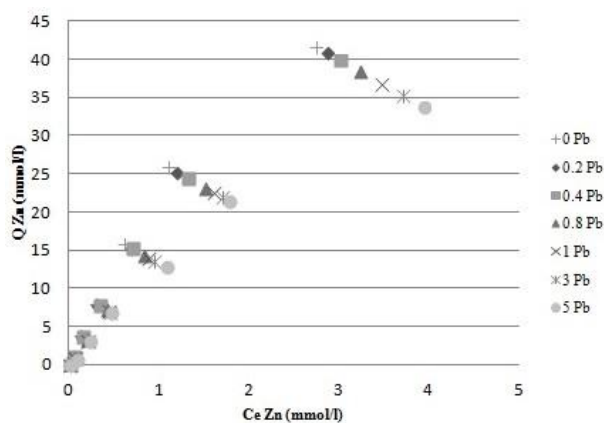
		0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.25	0.005	1.635	0.010	1.597	0.018	1.413	0.033	1.447	0.054	1.307	0.060	1.264	0.078	1.147	
0.4	0.010	2.599	0.012	2.588	0.038	2.548	0.047	2.353	0.081	2.127	0.099	2.007	0.105	1.967	
1	0.044	6.374	0.046	6.360	0.047	6.352	0.060	6.267	0.107	5.953	0.122	5.853	0.133	5.780	
2	0.105	12.633	0.212	11.919	0.231	11.794	0.288	11.413	0.305	11.300	0.318	11.215	0.373	10.849	
3	0.420	17.200	0.524	16.507	0.668	15.547	0.684	15.440	0.745	15.033	0.803	14.647	0.822	14.520	
5	2.174	18.840	2.334	17.773	2.558	16.280	2.614	15.907	2.667	15.553	2.714	15.240	2.775	14.833	



Adsorbimento in competizione binaria RASPO D'UVA: Zn/Pb

	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.044	1.038	0.038	1.080	0.048	1.013	0.056	0.960	0.064	0.907	0.077	0.820	0.087	0.753
0.7	0.134	3.773	0.130	3.800	0.155	3.635	0.197	3.357	0.205	3.300	0.219	3.206	0.231	3.129
1.5	0.296	8.027	0.305	7.965	0.333	7.779	0.417	7.220	0.438	7.080	0.455	6.964	0.459	6.943
3	0.617	15.887	0.690	15.399	0.708	15.280	0.834	14.442	0.884	14.107	0.948	13.682	1.078	12.812
5	1.113	25.913	1.201	25.327	1.328	24.480	1.515	23.233	1.607	22.620	1.698	22.013	1.784	21.441
9	2.754	41.640	2.864	40.907	3.017	39.887	3.241	38.393	3.476	36.827	3.711	35.260	3.942	33.720

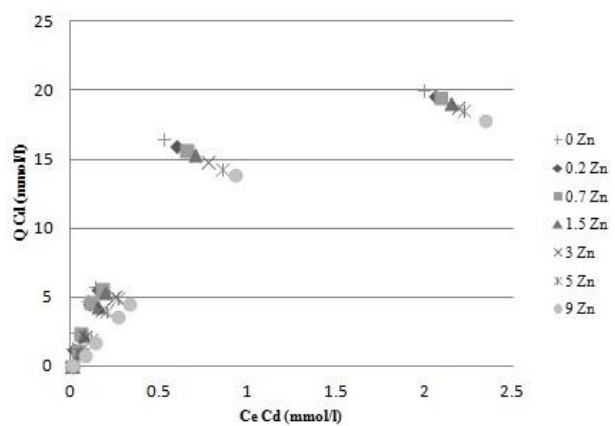
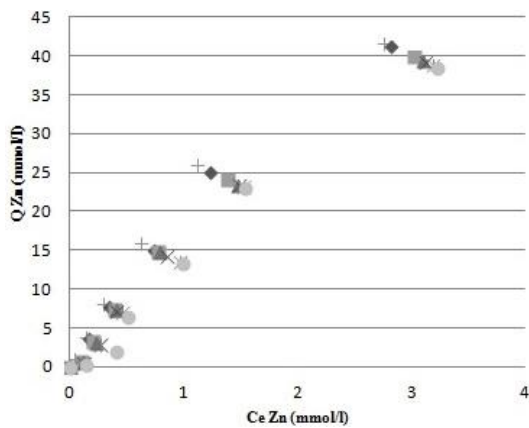
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.005	1.635	0.011	1.593	0.013	1.580	0.019	1.540	0.024	1.507	0.038	1.413	0.052	1.320
0.4	0.010	2.599	0.020	2.533	0.028	2.480	0.033	2.447	0.053	2.313	0.058	2.280	0.084	2.107
1	0.044	6.374	0.066	6.226	0.088	6.080	0.093	6.047	0.108	5.947	0.152	5.653	0.166	5.560
2	0.105	12.633	0.111	12.593	0.153	12.313	0.178	12.147	0.199	12.007	0.217	11.887	0.274	11.507
3	0.420	17.200	0.487	16.753	0.509	16.607	0.543	16.380	0.597	16.020	0.604	15.973	0.674	15.507
5	2.174	18.840	2.213	18.580	2.269	18.207	2.304	17.973	2.387	17.420	2.428	17.147	2.482	16.787



Adsorbimento in competizione binaria RASPO D'UVA: Zn/Cd

	0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.044	1.038	0.084	0.772	0.097	0.687	0.103	0.647	0.109	0.607	0.124	0.507	0.131	0.460
0.7	0.134	3.773	0.156	3.629	0.195	3.369	0.222	3.186	0.261	2.930	0.266	2.896	0.401	1.991
1.5	0.296	8.027	0.338	7.747	0.393	7.377	0.400	7.331	0.407	7.285	0.451	6.993	0.504	6.638
3	0.617	15.887	0.733	15.113	0.767	14.886	0.780	14.803	0.845	14.369	0.959	13.609	0.982	13.455
5	1.113	25.913	1.227	25.155	1.372	24.189	1.472	23.517	1.476	23.492	1.522	23.184	1.532	23.122
9	2.754	41.640	2.817	41.220	3.017	39.887	3.094	39.373	3.114	39.240	3.176	38.827	3.224	38.507

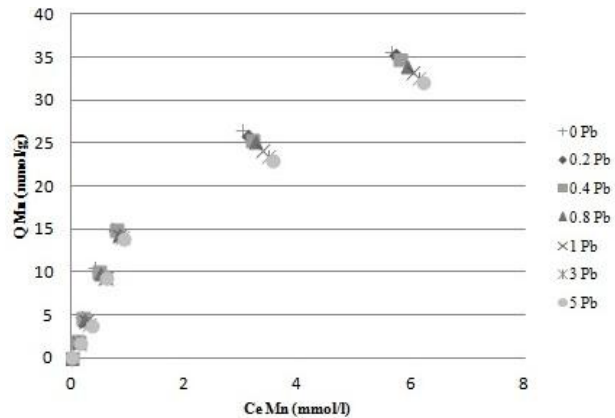
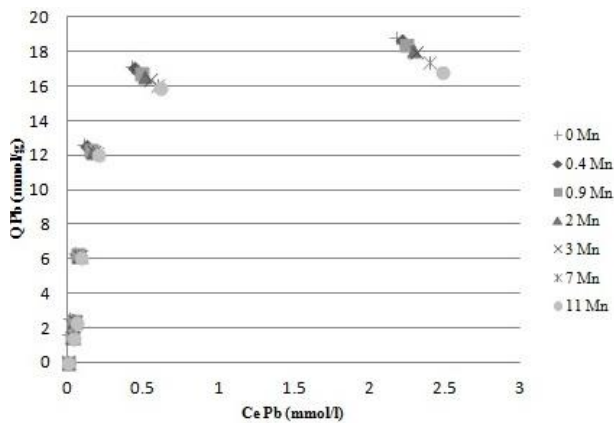
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.007	1.287	0.008	1.278	0.034	1.106	0.044	1.042	0.056	0.960	0.063	0.915	0.079	0.807
0.4	0.031	2.458	0.051	2.328	0.052	2.319	0.065	2.231	0.082	2.121	0.109	1.937	0.136	1.758
1	0.093	4.711	0.103	4.645	0.113	4.581	0.150	4.332	0.179	4.142	0.201	3.993	0.262	3.587
2	0.133	5.777	0.153	5.645	0.172	5.523	0.188	5.411	0.246	5.026	0.261	4.924	0.324	4.506
3	0.527	16.487	0.593	16.045	0.652	15.650	0.702	15.323	0.775	14.834	0.854	14.309	0.924	13.837
5	1.996	20.027	2.057	19.620	2.084	19.440	2.146	19.027	2.187	18.753	2.218	18.547	2.334	17.773



Adsorbimento in competizione binaria RASPO D'UVA: Pb/Mn

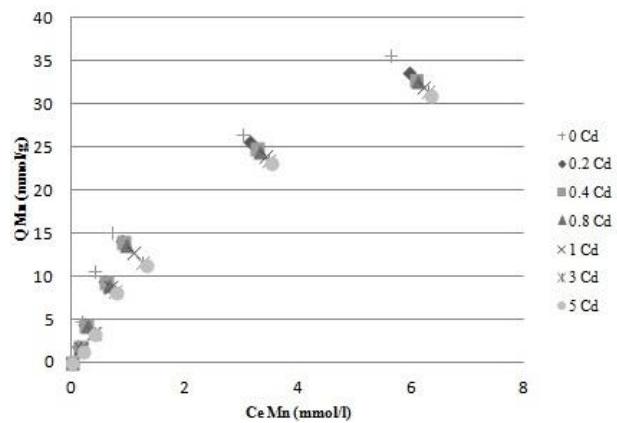
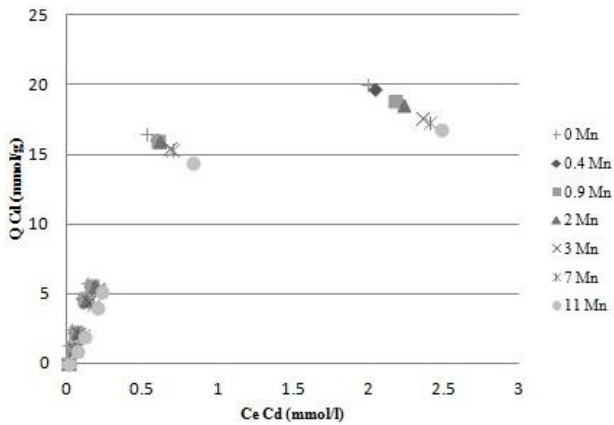
	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.005	1.635	0.020	1.532	0.024	1.506	0.026	1.493	0.029	1.474	0.034	1.440	0.038	1.413
0.4	0.010	2.599	0.027	2.487	0.034	2.441	0.037	2.422	0.044	2.371	0.049	2.338	0.053	2.313
1	0.044	6.374	0.057	6.287	0.060	6.268	0.067	6.223	0.072	6.184	0.079	6.139	0.085	6.100
2	0.105	12.633	0.122	12.523	0.153	12.310	0.158	12.280	0.166	12.227	0.184	12.104	0.199	12.008
3	0.420	17.200	0.438	17.080	0.483	16.780	0.506	16.627	0.544	16.373	0.589	16.073	0.611	15.927
5	2.174	18.840	2.207	18.620	2.241	18.393	2.288	18.080	2.307	17.953	2.396	17.360	2.482	16.787

	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.095	2.036	0.099	2.007	0.101	1.993	0.105	1.967	0.119	1.873	0.128	1.813	0.139	1.740
0.9	0.178	4.811	0.187	4.755	0.199	4.673	0.216	4.560	0.244	4.373	0.302	3.987	0.341	3.727
2	0.408	10.615	0.481	10.129	0.485	10.103	0.503	9.980	0.584	9.440	0.593	9.380	0.611	9.260
3	0.721	15.193	0.753	14.980	0.767	14.888	0.820	14.531	0.843	14.378	0.887	14.087	0.916	13.893
7	3.017	26.553	3.115	25.900	3.186	25.427	3.226	25.160	3.371	24.193	3.468	23.547	3.549	23.007
11	5.647	35.687	5.701	35.327	5.787	34.753	5.914	33.907	6.007	33.287	6.116	32.560	6.201	31.993



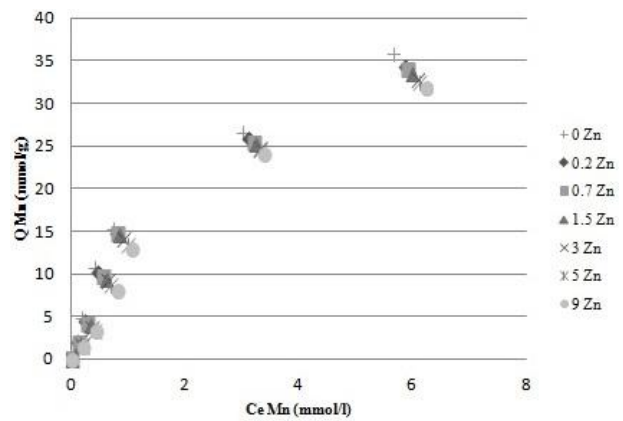
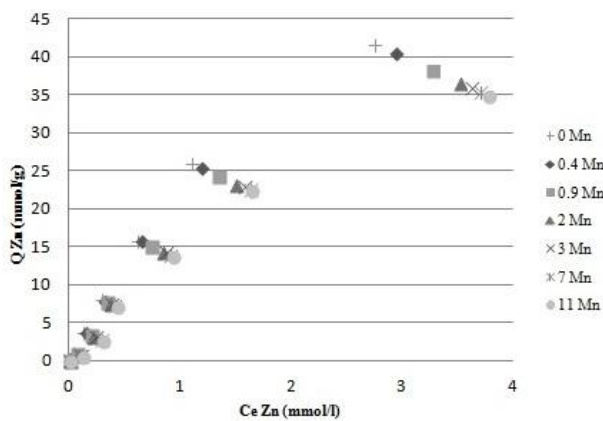
Adsorbimento in competizione binaria RASPO D'UVA: Cd/Mn

		0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	
0.2	0.007	1.287	0.030	1.133	0.037	1.087	0.040	1.067	0.044	1.040	0.057	0.953	0.063	0.913	
0.4	0.031	2.458	0.048	2.350	0.055	2.300	0.064	2.238	0.076	2.160	0.099	2.005	0.108	1.947	
0.8	0.093	4.711	0.101	4.660	0.106	4.627	0.120	4.534	0.138	4.414	0.172	4.188	0.198	4.014	
1	0.133	5.777	0.148	5.680	0.157	5.620	0.173	5.513	0.194	5.373	0.207	5.287	0.227	5.153	
3	0.527	16.487	0.587	16.087	0.599	16.007	0.611	15.927	0.674	15.507	0.700	15.333	0.829	14.473	
5	1.996	20.027	2.043	19.713	2.175	18.833	2.226	18.493	2.358	17.613	2.408	17.280	2.483	16.780	
		0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.4	0.095	2.036	0.122	1.854	0.129	1.807	0.135	1.767	0.147	1.687	0.162	1.587	0.187	1.420	
0.9	0.178	4.811	0.207	4.619	0.244	4.373	0.259	4.273	0.375	3.502	0.388	3.413	0.398	3.344	
2	0.408	10.615	0.569	9.542	0.594	9.373	0.646	9.025	0.689	8.740	0.758	8.280	0.764	8.240	
3	0.721	15.193	0.865	14.230	0.891	14.060	0.944	13.704	1.087	12.753	1.247	11.687	1.297	11.353	
7	3.017	26.553	3.140	25.733	3.274	24.840	3.317	24.553	3.409	23.940	3.468	23.547	3.511	23.260	
11	5.647	35.687	5.947	33.687	6.074	32.840	6.107	32.620	6.208	31.947	6.278	31.480	6.348	31.013	



Adsorbimento in competizione binaria RASPO D'UVA: Zn/Mn

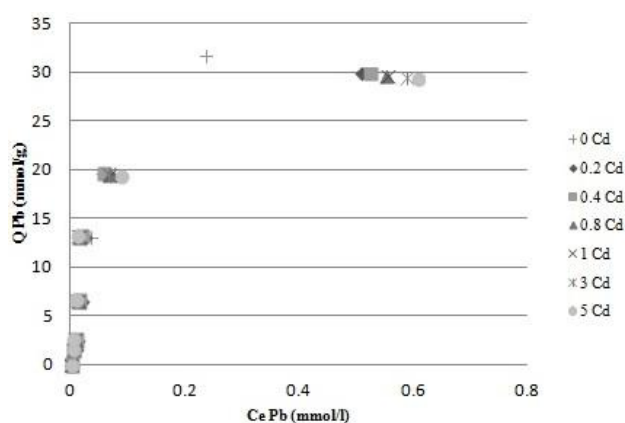
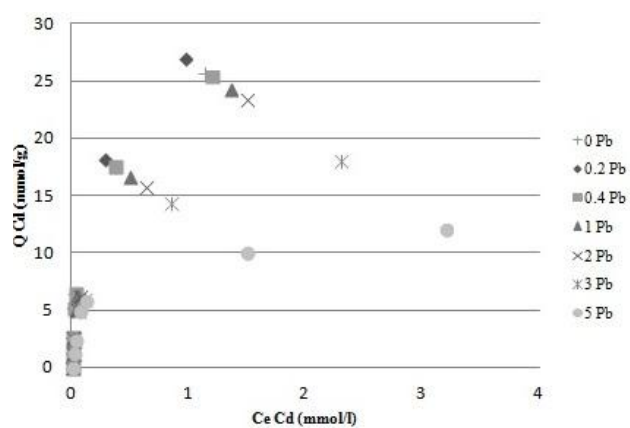
	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Cd	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2	0.044	1.038	0.065	0.900	0.077	0.820	0.088	0.747	0.096	0.693	0.106	0.627	0.124	0.507
0.7	0.134	3.773	0.151	3.660	0.198	3.347	0.207	3.287	0.245	3.033	0.289	2.740	0.304	2.640
1.5	0.296	8.027	0.316	7.893	0.338	7.747	0.365	7.568	0.379	7.475	0.413	7.244	0.438	7.083
3	0.617	15.887	0.644	15.707	0.744	15.043	0.845	14.366	0.869	14.207	0.913	13.915	0.927	13.820
5	1.113	25.913	1.188	25.413	1.348	24.344	1.501	23.327	1.576	22.827	1.634	22.440	1.642	22.389
9	2.754	41.640	2.947	40.353	3.274	38.173	3.517	36.553	3.622	35.853	3.706	35.293	3.781	34.793
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.095	2.036	0.097	2.020	0.116	1.893	0.134	1.773	0.161	1.593	0.177	1.487	0.189	1.407
0.9	0.178	4.811	0.225	4.502	0.274	4.173	0.307	3.953	0.345	3.700	0.394	3.373	0.413	3.247
2	0.408	10.615	0.448	10.345	0.539	9.740	0.594	9.373	0.627	9.153	0.685	8.767	0.787	8.088
3	0.721	15.193	0.767	14.887	0.788	14.747	0.815	14.568	0.894	14.038	0.987	13.420	1.054	12.973
7	3.017	26.553	3.107	25.953	3.186	25.427	3.217	25.220	3.288	24.747	3.304	24.640	3.384	24.107
11	5.647	35.687	5.841	34.393	5.903	33.977	5.974	33.507	6.071	32.860	6.115	32.567	6.226	31.827



Adsorbimento in competizione binaria SANSA DENOCCIOLATA: Cd/Pb

0 mmol/l Pb			0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2	0.004	1.305	0.005	1.300	0.006	1.293	0.007	1.287	0.011	1.261	0.016	1.227	0.018	1.213
0.4	0.005	2.633	0.007	2.620	0.009	2.607	0.012	2.586	0.013	2.583	0.023	2.513	0.035	2.433
0.8	0.013	5.247	0.015	5.233	0.024	5.175	0.030	5.131	0.043	5.047	0.056	4.960	0.068	4.880
1	0.020	6.530	0.025	6.498	0.029	6.476	0.043	6.377	0.070	6.197	0.106	5.960	0.120	5.867
3	0.370	17.533	0.388	17.413	0.400	17.333	0.499	16.676	0.631	15.796	0.850	14.332	0.987	13.420
5	1.139	25.742	1.188	25.413	1.241	25.060	1.354	24.307	1.500	23.333	1.714	21.907	1.889	20.740

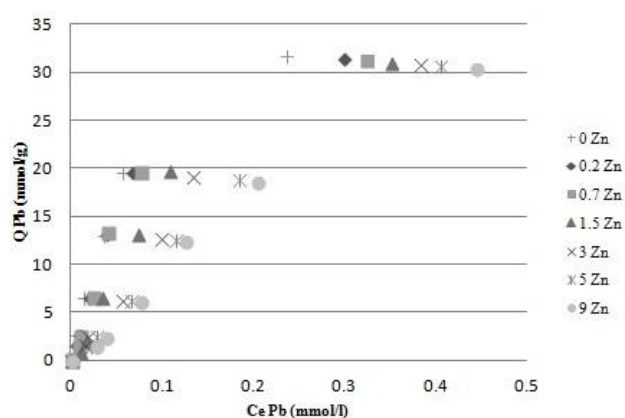
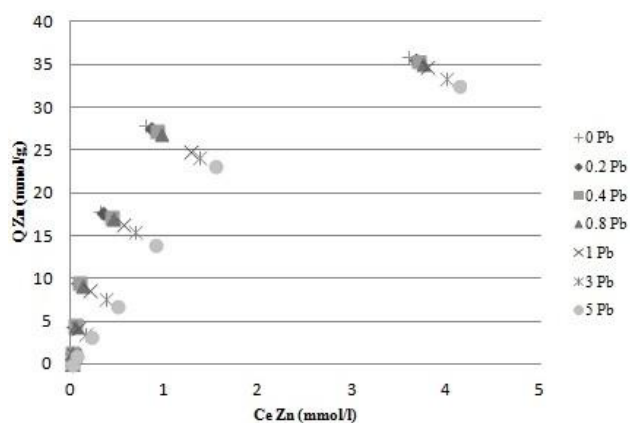
0 mmol/l Cd			0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.004	1.640	0.009	1.606	0.011	1.593	0.015	1.567	0.017	1.553	0.021	1.527	0.025	1.500
0.4	0.007	2.620	0.011	2.592	0.015	2.567	0.022	2.520	0.025	2.500	0.029	2.473	0.038	2.413
1	0.015	6.567	0.020	6.535	0.033	6.447	0.041	6.393	0.049	6.340	0.054	6.307	0.071	6.193
2	0.036	13.093	0.044	13.040	0.057	12.953	0.066	12.893	0.074	12.840	0.081	12.793	0.099	12.673
3	0.056	19.624	0.068	19.547	0.088	19.413	0.094	19.373	0.102	19.320	0.114	19.240	0.127	19.153
5	0.236	31.757	0.357	30.953	0.415	30.567	0.457	30.287	0.511	29.927	0.568	29.547	0.607	29.287



Adsorbimento in competizione binaria SANSA DENOCCIOLATA: Zn/Pb

	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.006	1.295	0.011	1.261	0.012	1.253	0.013	1.250	0.023	1.182	0.035	1.098	0.054	0.974
0.7	0.022	4.522	0.028	4.481	0.033	4.445	0.040	4.398	0.077	4.154	0.154	3.640	0.214	3.243
1.5	0.068	9.544	0.076	9.494	0.082	9.451	0.114	9.239	0.195	8.700	0.361	7.596	0.489	6.739
3	0.315	17.900	0.339	17.740	0.425	17.167	0.447	17.021	0.557	16.287	0.674	15.507	0.894	14.040
5	0.796	28.027	0.849	27.671	0.907	27.286	0.964	26.904	1.275	24.835	1.363	24.246	1.531	23.128
9	3.600	36.000	3.664	35.573	3.704	35.307	3.748	35.013	3.799	34.673	3.995	33.367	4.127	32.487

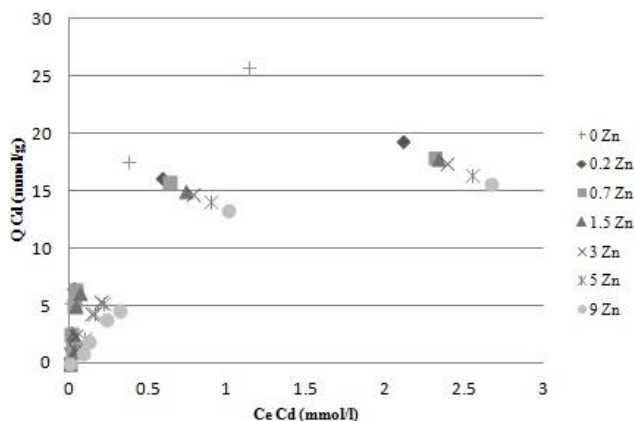
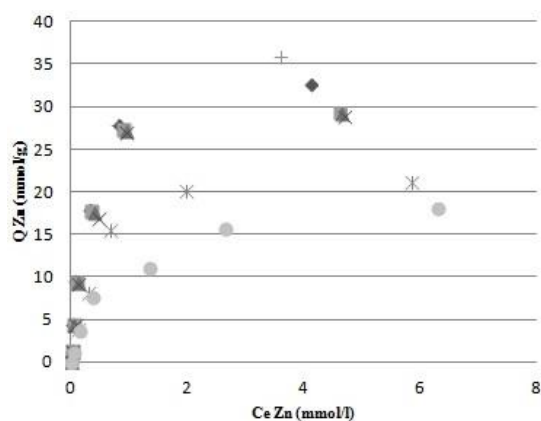
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.004	1.640	0.005	1.633	0.008	1.393	0.010	0.947	0.015	1.567	0.021	1.527	0.028	1.480
0.4	0.007	2.620	0.009	2.607	0.011	2.507	0.016	2.173	0.019	2.540	0.028	2.480	0.038	2.413
1	0.015	6.567	0.020	6.533	0.024	6.593	0.034	6.600	0.057	6.287	0.066	6.227	0.076	6.160
2	0.036	13.093	0.038	13.080	0.041	13.280	0.074	13.227	0.099	12.673	0.114	12.573	0.126	12.493
3	0.056	19.624	0.067	19.553	0.076	19.493	0.108	19.773	0.134	19.107	0.184	18.773	0.205	18.633
5	0.236	31.757	0.300	31.333	0.324	31.173	0.351	30.993	0.384	30.773	0.405	30.633	0.445	30.367



Adsorbimento in competizione binaria SANSA DENOCCIOLATA: Zn/Cd

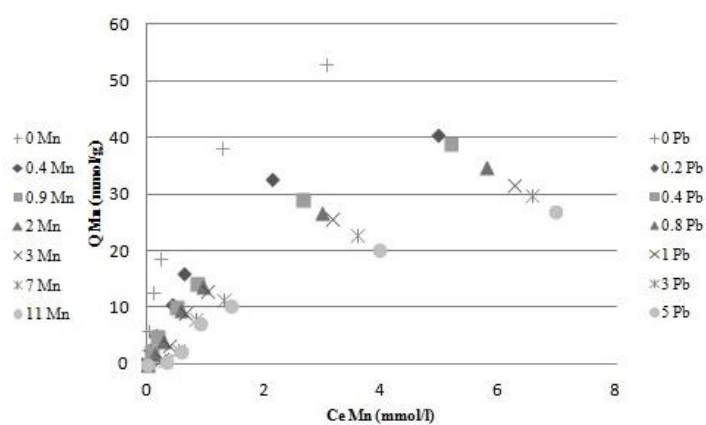
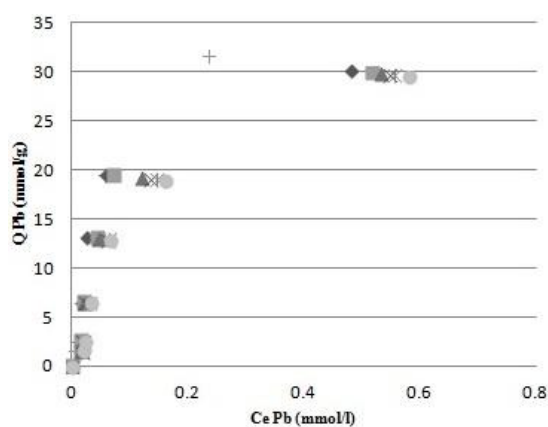
	0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.006	1.295	0.007	1.287	0.009	1.273	0.012	1.253	0.018	1.213	0.025	1.167	0.028	1.147
0.7	0.022	4.522	0.025	4.500	0.036	4.425	0.046	4.359	0.059	4.276	0.126	3.827	0.130	3.800
1.5	0.068	9.544	0.075	9.500	0.098	9.344	0.101	9.329	0.121	9.191	0.283	8.113	0.352	7.653
3	0.315	17.900	0.322	17.853	0.332	17.786	0.377	17.488	0.459	16.941	0.667	15.551	0.887	14.087
5	0.796	28.027	0.854	27.640	0.957	26.953	1.112	25.920	1.287	24.753	1.976	20.160	2.158	18.947
9	3.600	36.000	4.106	32.627	4.600	29.333	4.754	28.307	4.876	27.493	4.988	26.747	5.117	25.887

	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.004	1.305	0.009	1.271	0.010	1.267	0.015	1.233	0.021	1.193	0.035	1.100	0.049	1.007
0.4	0.005	2.633	0.011	2.593	0.015	2.567	0.024	2.507	0.033	2.448	0.061	2.260	0.077	2.153
1	0.013	5.247	0.023	5.177	0.039	5.073	0.049	5.007	0.063	4.913	0.090	4.733	0.127	4.487
2	0.020	6.530	0.033	6.447	0.047	6.353	0.064	6.239	0.087	6.087	0.117	5.887	0.181	5.460
3	0.370	17.533	0.404	17.307	0.448	17.013	0.497	16.687	0.541	16.393	0.669	15.540	0.768	14.880
5	1.139	25.742	1.274	24.840	1.321	24.527	1.421	23.860	1.507	23.287	1.575	22.833	1.684	22.107



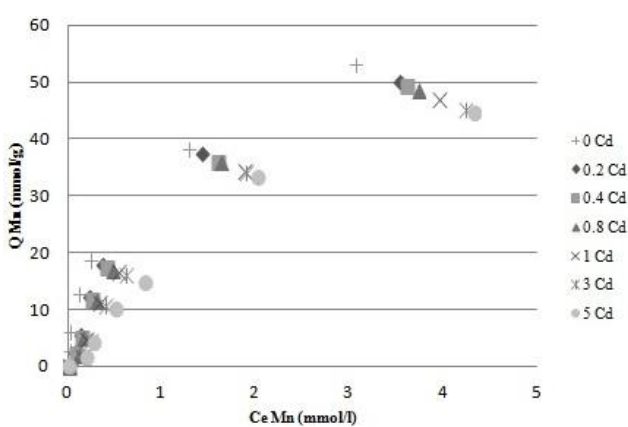
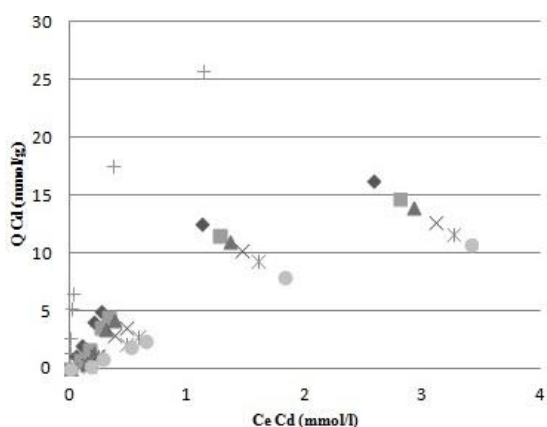
Adsorbimento in competizione binaria SANSÀ DENOCCIOLATA: Pb/Mn

	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.004	1.640	0.013	1.580	0.014	1.573	0.015	1.567	0.016	1.560	0.018	1.547	0.019	1.540
0.4	0.007	2.620	0.015	2.567	0.016	2.560	0.018	2.547	0.020	2.533	0.021	2.527	0.023	2.513
1	0.015	6.567	0.017	6.553	0.018	6.547	0.020	6.533	0.022	6.520	0.029	6.473	0.033	6.448
2	0.036	13.093	0.044	13.040	0.051	12.993	0.057	12.953	0.060	12.933	0.062	12.920	0.066	12.893
3	0.056	19.624	0.058	19.614	0.073	19.513	0.084	19.440	0.097	19.353	0.115	19.233	0.131	19.127
5	0.236	31.757	0.257	31.620	0.284	31.440	0.301	31.327	0.344	31.040	0.387	30.753	0.411	30.593
	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.014	2.571	0.042	2.385	0.059	2.273	0.111	1.924	0.129	1.807	0.139	1.740	0.157	1.620
0.9	0.021	5.863	0.138	5.078	0.174	4.840	0.260	4.267	0.351	3.660	0.375	3.500	0.431	3.127
2	0.107	12.622	0.217	11.887	0.287	11.420	0.511	9.927	0.644	9.037	0.751	8.327	0.896	7.360
3	0.227	18.487	0.415	17.233	0.499	16.673	0.725	15.167	1.027	13.153	1.298	11.347	1.409	10.607
7	1.274	38.171	1.541	36.393	1.967	33.553	2.617	29.220	3.149	25.673	3.584	22.773	3.944	20.373
11	3.055	52.968	3.347	51.020	3.870	47.533	5.017	39.887	5.874	34.173	6.548	29.680	7.012	26.587



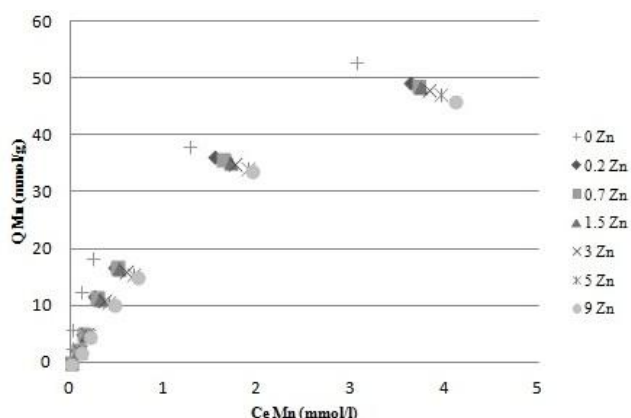
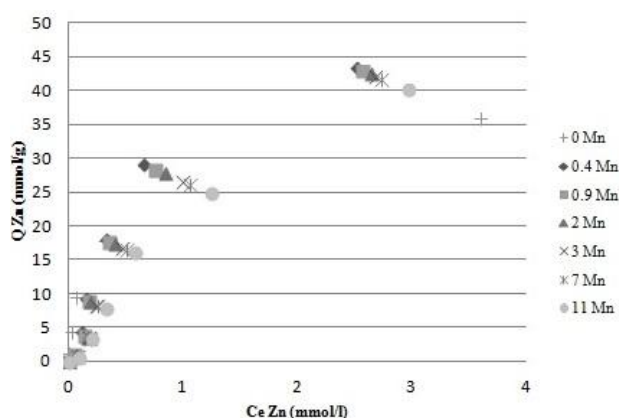
Adsorbimento in competizione binaria SANSÀ DENOCCIOLATA: Cd/Mn

		0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Cd (mmol/l)	Ce Cd (mmol/l)	Q		Q		Q		Q		Q		Q		Q	
		(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2	0.004	1.305	0.006	1.293	0.008	1.280	0.012	1.253	0.018	1.213	0.024	1.173	0.029	1.140	
0.4	0.005	2.633	0.010	2.600	0.018	2.547	0.021	2.527	0.027	2.487	0.036	2.427	0.041	2.393	
0.8	0.013	5.247	0.022	5.187	0.031	5.127	0.039	5.073	0.044	5.040	0.058	4.947	0.068	4.880	
1	0.020	6.530	0.039	6.407	0.048	6.347	0.066	6.227	0.078	6.147	0.081	6.127	0.094	6.040	
3	0.370	17.533	0.397	17.353	0.416	17.227	0.459	16.940	0.532	16.453	0.588	16.080	0.631	15.793	
5	1.139	25.742	1.244	25.040	1.364	24.240	1.402	23.987	1.458	23.613	1.500	23.333	1.587	22.753	
		0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Mn (mmol/l)	Ce Mn (mmol/l)	Q		Q		Q		Q		Q		Q		Q	
		(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.014	2.571	0.061	2.260	0.069	2.207	0.099	2.007	0.135	1.767	0.149	1.673	0.173	1.513	
0.9	0.021	5.863	0.110	5.265	0.130	5.133	0.152	4.987	0.187	4.753	0.231	4.460	0.264	4.240	
2	0.107	12.622	0.206	11.960	0.236	11.758	0.291	11.396	0.329	11.140	0.384	10.773	0.497	10.020	
3	0.227	18.487	0.345	17.701	0.400	17.332	0.461	16.927	0.518	16.547	0.599	16.007	0.799	14.674	
7	1.274	38.171	1.408	37.278	1.588	36.079	1.613	35.913	1.863	34.247	1.883	34.110	1.997	33.353	
11	3.055	52.968	3.511	49.927	3.598	49.347	3.715	48.567	3.947	47.020	4.217	45.220	4.309	44.607	



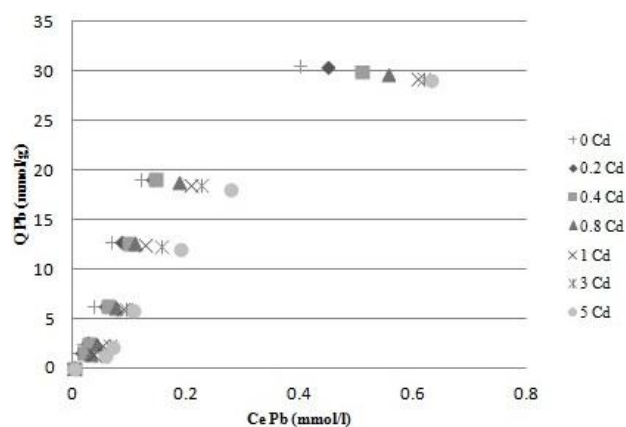
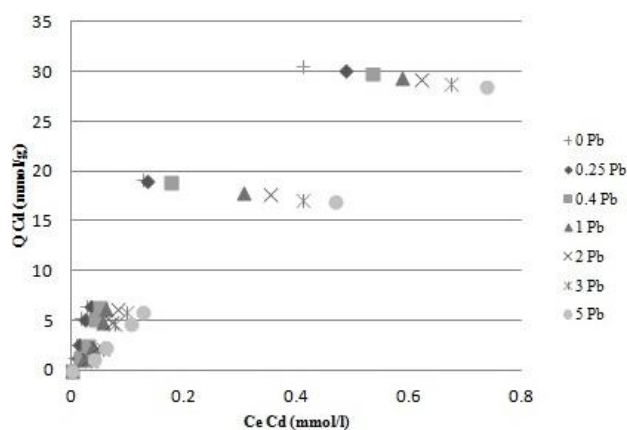
Adsorbimento in competizione binaria SANSa DENOCCIOLATA: Zn/Mn

	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Cd	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2	0.006	1.295	0.008	0.773	0.010	1.267	0.015	1.233	0.020	1.200	0.031	1.127	0.051	0.993
0.7	0.022	4.522	0.028	4.613	0.033	4.447	0.039	4.407	0.048	4.347	0.061	4.260	0.078	4.147
1.5	0.068	9.544	0.084	9.813	0.097	9.353	0.114	9.240	0.159	8.940	0.168	8.880	0.198	8.680
3	0.315	17.900	0.322	17.853	0.351	17.660	0.391	17.390	0.467	16.889	0.493	16.713	0.524	16.507
5	0.796	28.027	0.817	27.887	0.856	27.627	0.899	27.340	0.992	26.720	1.050	26.330	1.114	25.907
9	3.600	36.000	3.687	35.420	3.769	34.873	3.841	34.393	3.997	33.353	4.015	33.233	4.217	31.887
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.014	2.571	0.051	2.327	0.066	2.227	0.073	2.180	0.086	2.093	0.092	2.053	0.105	1.967
0.9	0.021	5.863	0.121	5.193	0.135	5.100	0.149	5.007	0.161	4.927	0.175	4.833	0.186	4.760
2	0.107	12.622	0.240	11.733	0.266	11.560	0.302	11.320	0.347	11.020	0.397	10.687	0.449	10.340
3	0.227	18.487	0.451	16.993	0.489	16.740	0.503	16.647	0.586	16.093	0.663	15.580	0.701	15.327
7	1.274	38.171	1.527	36.489	1.622	35.853	1.697	35.355	1.744	35.040	1.886	34.093	1.934	33.773
11	3.055	52.968	3.607	49.287	3.699	48.673	3.722	48.520	3.817	47.887	3.937	47.087	4.097	46.020



Adsorbimento in competizione binaria CAFFE': Cd/Pb

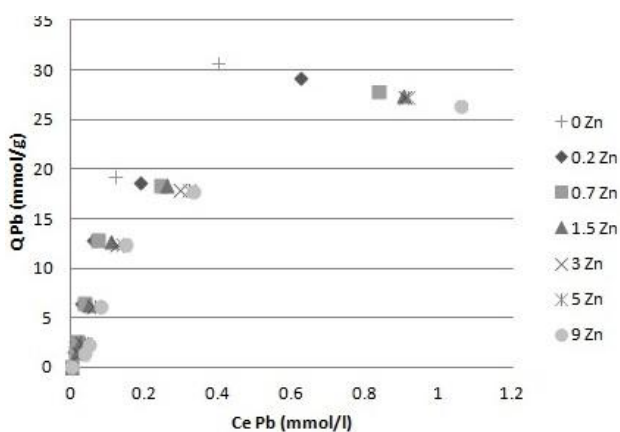
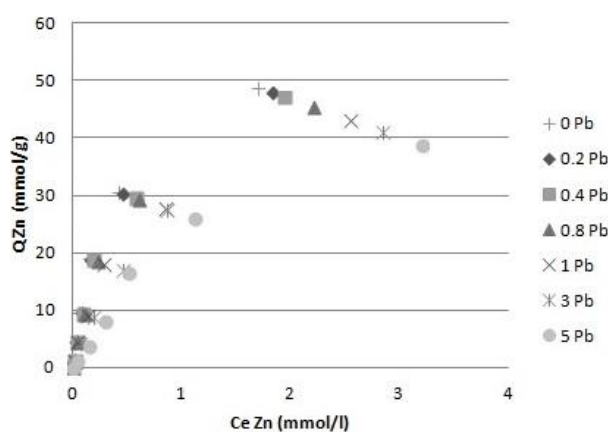
		0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Cd		Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q
(mmol/l)		(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0		0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2		0.005	1.298	0.009	1.273	0.015	1.237	0.019	1.207	0.028	1.147	0.032	1.120	0.038	1.080
0.4		0.008	2.610	0.011	2.596	0.027	2.487	0.035	2.433	0.044	2.373	0.055	2.300	0.060	2.267
0.8		0.016	5.224	0.022	5.184	0.040	5.067	0.054	4.973	0.069	4.873	0.076	4.827	0.105	4.633
1		0.027	6.489	0.032	6.455	0.048	6.348	0.059	6.273	0.081	6.127	0.097	6.023	0.124	5.840
3		0.127	19.153	0.132	19.118	0.175	18.834	0.304	17.973	0.353	17.648	0.411	17.260	0.467	16.887
5		0.410	30.600	0.485	30.099	0.534	29.773	0.587	29.420	0.621	29.193	0.674	28.840	0.736	28.427
		0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Pb		Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)		(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0		0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25		0.008	1.613	0.015	1.507	0.019	1.540	0.030	1.465	0.036	1.427	0.048	1.347	0.055	1.299
0.4		0.018	2.544	0.024	2.568	0.028	2.480	0.041	2.393	0.051	2.327	0.064	2.240	0.070	2.200
1		0.036	6.427	0.055	6.300	0.061	6.260	0.073	6.182	0.088	6.080	0.093	6.047	0.105	5.967
2		0.068	12.880	0.085	12.764	0.097	12.687	0.107	12.620	0.126	12.493	0.154	12.307	0.188	12.080
3		0.119	19.208	0.139	19.074	0.144	19.040	0.187	18.753	0.207	18.620	0.224	18.507	0.276	18.160
5		0.400	30.667	0.447	30.353	0.509	29.940	0.554	29.640	0.606	29.293	0.617	29.220	0.630	29.133



Adsorbimento in competizione binaria CAFFE': Zn/Pb

	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.008	1.279	0.011	1.258	0.012	1.255	0.012	1.253	0.013	1.248	0.016	1.229	0.038	1.083
0.7	0.024	4.507	0.027	4.489	0.029	4.477	0.031	4.459	0.040	4.402	0.062	4.253	0.146	3.695
1.5	0.047	9.684	0.069	9.543	0.086	9.427	0.097	9.353	0.124	9.173	0.186	8.759	0.283	8.111
3	0.154	18.973	0.161	18.928	0.185	18.766	0.218	18.545	0.283	18.112	0.458	16.943	0.509	16.605
5	0.421	30.527	0.456	30.293	0.578	29.480	0.604	29.307	0.844	27.706	0.863	27.582	1.118	25.881
9	1.694	48.707	1.821	47.860	1.935	47.100	2.206	45.293	2.547	43.020	2.846	41.027	3.200	38.667

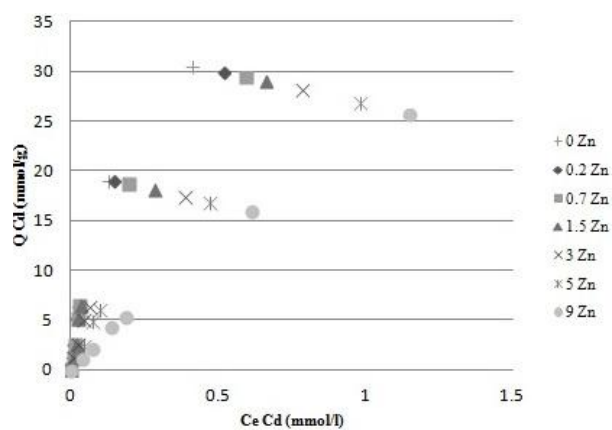
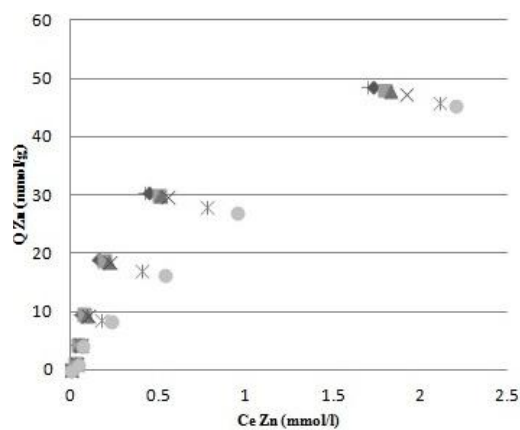
	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.25	0.008	1.613	0.007	1.620	0.009	1.607	0.014	1.573	0.020	1.533	0.027	1.487	0.032	1.453
0.4	0.018	2.544	0.011	2.593	0.015	2.567	0.021	2.527	0.026	2.493	0.036	2.427	0.047	2.353
1	0.036	6.427	0.025	6.500	0.035	6.433	0.047	6.353	0.057	6.287	0.062	6.253	0.079	6.140
2	0.068	12.880	0.057	12.953	0.069	12.873	0.105	12.633	0.122	12.520	0.139	12.407	0.147	12.353
3	0.119	19.208	0.184	18.773	0.242	18.387	0.258	18.280	0.294	18.040	0.317	17.887	0.328	17.813
5	0.400	30.667	0.622	29.187	0.835	27.767	0.900	27.333	0.905	27.300	0.915	27.233	1.057	26.287



Adsorbimento in competizione binaria CAFFE': Zn/Cd

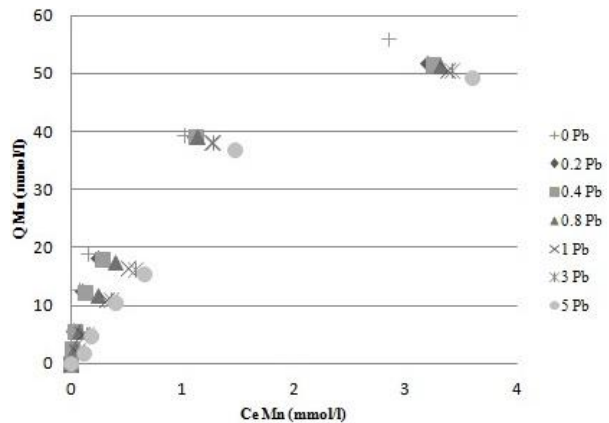
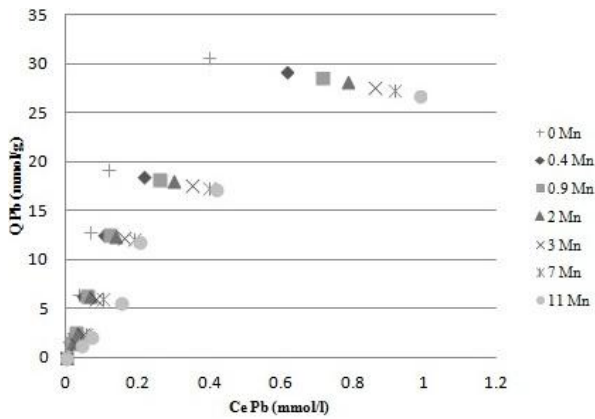
	0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Zn (mmol/l)	Ce Zn (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Zn (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Zn (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Zn (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Zn (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Zn (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Zn (mmol/l)	Q (mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.008	1.279	0.017	1.220	0.018	1.213	0.022	1.187	0.027	1.153	0.033	1.113	0.035	1.100
0.7	0.024	4.507	0.036	4.427	0.038	4.413	0.046	4.360	0.053	4.313	0.059	4.273	0.066	4.227
1.5	0.047	9.684	0.051	9.658	0.067	9.553	0.089	9.407	0.094	9.373	0.172	8.854	0.227	8.486
3	0.154	18.973	0.154	18.974	0.184	18.773	0.215	18.569	0.217	18.553	0.403	17.313	0.534	16.442
5	0.421	30.527	0.441	30.392	0.497	30.020	0.507	29.953	0.550	29.666	0.778	28.144	0.949	27.009
9	1.694	48.707	1.729	48.471	1.794	48.040	1.827	47.820	1.915	47.233	2.108	45.947	2.199	45.340

	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Cd (mmol/l)	Ce Cd (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Cd (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Cd (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Cd (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Cd (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Cd (mmol/l)	Q (mmol/g)	Ce Cd (mmol/l)	Q (mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.005	1.298	0.006	1.293	0.007	1.289	0.008	1.280	0.010	1.268	0.017	1.218	0.036	1.095
0.4	0.008	2.610	0.009	2.607	0.011	2.593	0.015	2.567	0.025	2.499	0.044	2.374	0.069	2.205
1	0.016	5.224	0.015	5.233	0.023	5.183	0.024	5.172	0.044	5.038	0.074	4.840	0.137	4.422
2	0.027	6.489	0.025	6.500	0.029	6.473	0.031	6.460	0.061	6.260	0.096	6.024	0.185	5.433
3	0.127	19.153	0.147	19.019	0.195	18.702	0.280	18.133	0.387	17.419	0.471	16.857	0.609	15.940
5	0.410	30.600	0.516	29.896	0.594	29.374	0.658	28.947	0.784	28.107	0.978	26.813	1.147	25.687



Adsorbimento in competizione binaria CAFFE': Pb/Mn

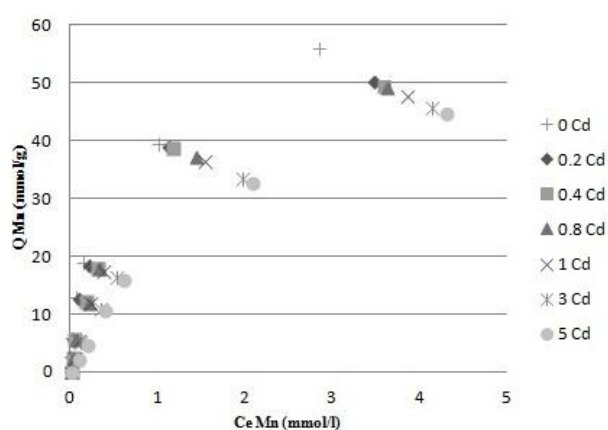
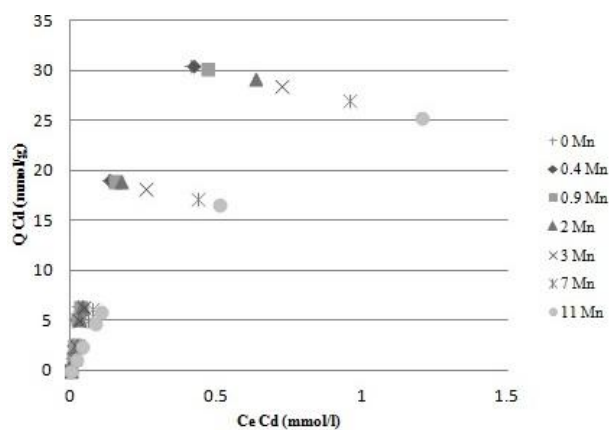
	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Pb	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q	Ce Pb	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.25	0.008	1.613	0.011	1.593	0.015	1.567	0.018	1.547	0.028	1.480	0.035	1.433	0.040	1.400
0.4	0.018	2.544	0.021	2.527	0.025	2.500	0.031	2.460	0.046	2.360	0.054	2.307	0.069	2.207
1	0.036	6.427	0.045	6.367	0.057	6.287	0.066	6.227	0.083	6.113	0.101	5.993	0.153	5.647
2	0.068	12.880	0.105	12.633	0.122	12.520	0.138	12.413	0.160	12.267	0.188	12.080	0.204	11.973
3	0.119	19.208	0.214	18.573	0.259	18.273	0.299	18.007	0.351	17.660	0.397	17.353	0.418	17.213
5	0.400	30.667	0.614	29.240	0.715	28.567	0.784	28.107	0.862	27.587	0.914	27.240	0.986	26.760
	0 mmol/l Pb		0.25 mmol/l Pb		0.4 mmol/l Pb		1 mmol/l Pb		2 mmol/l Pb		3 mmol/l Pb		5 mmol/l Pb	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.005	2.557	0.008	2.613	0.011	2.593	0.033	2.447	0.057	2.287	0.071	2.193	0.115	1.900
0.9	0.021	5.830	0.025	5.830	0.033	5.780	0.081	5.460	0.108	5.280	0.146	5.027	0.186	4.760
2	0.071	12.860	0.102	12.654	0.128	12.480	0.244	11.709	0.319	11.209	0.363	10.911	0.406	10.627
3	0.146	19.029	0.250	18.332	0.290	18.065	0.395	17.366	0.512	16.587	0.587	16.087	0.664	15.573
7	1.014	39.397	1.107	39.288	1.118	39.213	1.140	39.067	1.262	38.254	1.283	38.115	1.468	36.880
11	2.847	55.978	3.201	51.993	3.249	51.673	3.311	51.260	3.384	50.773	3.419	50.540	3.604	49.307



Adsorbimento in competizione binaria CAFFE': Cd/Mn

		0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Mn	
Ci Cd	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	Ce Cd	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	
0.2	0.005	1.298	0.006	1.293	0.007	1.287	0.008	1.280	0.009	1.273	0.011	1.257	0.017	1.222	
0.4	0.008	2.610	0.010	2.601	0.013	2.580	0.015	2.567	0.018	2.547	0.024	2.504	0.038	2.416	
0.8	0.016	5.224	0.018	5.216	0.022	5.187	0.025	5.167	0.028	5.145	0.058	4.947	0.080	4.797	
1	0.027	6.489	0.030	6.467	0.033	6.447	0.036	6.427	0.040	6.397	0.071	6.193	0.101	5.992	
3	0.127	19.153	0.133	19.113	0.149	19.007	0.173	18.846	0.256	18.293	0.435	17.101	0.508	16.615	
5	0.410	30.600	0.420	30.533	0.468	30.216	0.631	29.129	0.724	28.507	0.957	26.953	1.204	25.307	

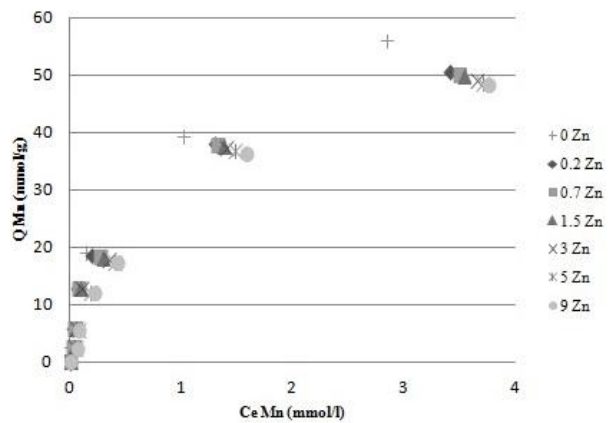
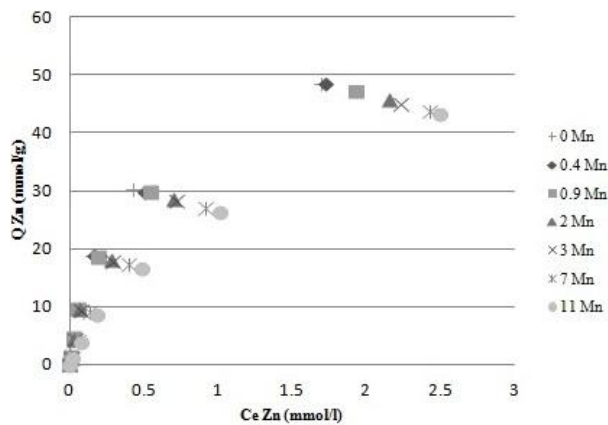
		0 mmol/l Cd		0.2 mmol/l Cd		0.4 mmol/l Cd		0.8 mmol/l Cd		1 mmol/l Cd		3 mmol/l Cd		5 mmol/l Cd	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
0.4	0.005	2.557	0.017	2.553	0.027	2.487	0.032	2.453	0.041	2.393	0.058	2.280	0.094	2.040	
0.9	0.021	5.830	0.026	5.825	0.041	5.727	0.061	5.593	0.092	5.387	0.104	5.307	0.193	4.713	
2	0.071	12.860	0.095	12.697	0.170	12.197	0.206	11.960	0.225	11.836	0.342	11.056	0.388	10.747	
3	0.146	19.029	0.207	18.620	0.305	17.963	0.325	17.832	0.382	17.454	0.527	16.487	0.607	15.953	
7	1.014	39.397	1.128	39.149	1.174	38.841	1.427	37.156	1.529	36.473	1.974	33.507	2.080	32.800	
11	2.847	55.978	3.471	50.193	3.587	49.420	3.631	49.127	3.854	47.640	4.136	45.760	4.309	44.607	



Adsorbimento in competizione binaria CAFFE': Zn/Mn

	0 mmol/l Mn		0.4 mmol/l Mn		0.9 mmol/l Mn		2 mmol/l Mn		3 mmol/l Mn		7 mmol/l Mn		11 mmol/l Cd	
Ci Zn	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q	Ce Zn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
0.2	0.008	1.279	0.009	1.276	0.010	1.267	0.012	1.253	0.013	1.247	0.019	1.209	0.021	1.194
0.7	0.024	4.507	0.025	4.500	0.026	4.493	0.033	4.450	0.037	4.420	0.057	4.287	0.074	4.171
1.5	0.047	9.684	0.058	9.613	0.055	9.633	0.070	9.536	0.081	9.459	0.135	9.101	0.188	8.749
3	0.154	18.973	0.170	18.864	0.200	18.668	0.288	18.083	0.296	18.027	0.403	17.317	0.489	16.743
5	0.421	30.527	0.508	29.946	0.546	29.694	0.703	28.647	0.727	28.487	0.919	27.204	1.013	26.578
9	1.694	48.707	1.727	48.489	1.931	47.127	2.154	45.641	2.240	45.067	2.435	43.766	2.499	43.340

	0 mmol/l Zn		0.2 mmol/l Zn		0.7 mmol/l Zn		1.5 mmol/l Zn		3 mmol/l Zn		5 mmol/l Zn		9 mmol/l Zn	
Ci Mn	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q	Ce Mn	Q
(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)	(mmol/l)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.4	0.005	2.557	0.016	2.562	0.022	2.520	0.031	2.460	0.039	2.407	0.044	2.373	0.053	2.313
0.9	0.021	5.830	0.024	5.837	0.037	5.753	0.046	5.693	0.052	5.653	0.067	5.553	0.076	5.493
2	0.071	12.860	0.062	12.920	0.076	12.827	0.088	12.747	0.097	12.687	0.174	12.173	0.208	11.947
3	0.146	19.029	0.193	18.713	0.261	18.260	0.294	18.040	0.341	17.727	0.397	17.353	0.422	17.187
7	1.014	39.397	1.290	38.066	1.317	37.887	1.367	37.553	1.403	37.313	1.476	36.827	1.575	36.167
11	2.847	55.978	3.411	50.593	3.493	50.047	3.533	49.780	3.647	49.020	3.704	48.640	3.759	48.273



APPENDICE – D: ESPERIMENTI CON IMBUTI FILTRANTI

Rilascio tailing senza ammendante

pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
7.43	1	32.6	3.5	250	120
7.41	2	25.9	3.18	212	100
7.35	3	18.3	1.87	199	67
7.38	4	17.55	1.48	176	65
7.36	5	16.55	1	173	64
7.4	6	16.21	0.97	172	64
7.38	7	15.99	0.93	172	63
		% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana			
		-51.0	-73.4	-31.2	-47.5

Rilascio tailing + vinaccia:

Rapporto tailing/vinaccia = 50/1						Rapporto tailing/vinaccia= 50/2.5					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
7.06	1	126.1	35.6	1032	111	6.89	1	320	74	2600	140
7.1	2	97.1	26.3	650	59.3	7.02	2	204	63	980	88.6
7.15	3	40.3	21.2	367	30.2	7.09	3	56.2	51.2	511	42.8
7.12	4	20.3	16.3	122	27.6	7.05	4	22.9	46.7	201	36.2
7.13	5	18.2	15.7	88	25.2	6.9	5	19.7	42.8	155	31.7
7.1	6	17.8	15.1	39	23.1	6.99	6	18.2	41.1	86	28.6
7.13	7	17.3	14.7	37	22.8	7.05	7	17.6	40.5	65	26.2
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana					
-86.3 -58.7 -96.4 -79.5						-94.5 -45.3 -97.5 -81.3					
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante					
8.2 1480.6 -78.5 -63.8						10.1 4254.8 -62.2 -58.4					
Rapporto tailing/vinaccia = 50/5						Rapporto tailing/vinaccia = 50/10					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
6.25	1	714	138	5350	620	5.61	1	715	168	7200	1930
6.32	2	419	110	2550	151	5.86	2	567	138	4970	1470
6.37	3	157	77.6	568	78.6	5.88	3	317	93.1	1844	760
6.35	4	117	68.2	211	45.2	5.77	4	225	76.8	1066	489
6.3	5	86.2	57.2	176	38.4	5.8	5	141	68.3	847	301
6.28	6	73.8	53.1	134	32.1	5.82	6	112	59.7	637	257
6.31	7	68.3	51.7	121	27.6	5.8	7	103	56.4	501	196
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana					
-90.4 -62.5 -97.7 -95.5						-85.6 -66.4 -93.0 -89.8					
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante					
327.1 5459.1 -29.7 -56.2						544.2 5964.5 191.3 211.1					

Rilascio tailing + raspo d'uva:

Rapporto tailing/raspo = 50/1						Rapporto tailing/raspo= 50/2.5					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
6.88	1	162.3	47	1090	137	6.51	1	298	103	1700	750
6.9	2	99	43.3	588	120	6.7	2	233	99	1090	386
6.89	3	79.2	39.7	383	86.3	6.72	3	166	77.2	547	147
6.88	4	71.5	35.2	257	40.2	6.68	4	143	63.8	367	103
6.91	5	63.4	32.1	186	20.5	6.73	5	132	58.6	305	65.8
6.9	6	58.5	31.4	176	17.5	6.7	6	128	56.8	288	38.3
6.92	7	53.6	30.8	172	15.3	6.71	7	126	55.4	276	28.5
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana					
-67.0 -34.5 -84.2 -88.8						-57.7 -46.2 -83.8 -96.2					
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante					
235.2 3211.8 0.0 -75.7						688.0 5857.0 60.5 -54.8					
Rapporto tailing/raspo = 50/5						Rapporto tailing/raspo = 50/10					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
6.12	1	744	125	4160	3060	5.43	1	1150	132	5800	7450
6.22	2	475	109	2300	1200	5.8	2	641	126	3900	2570
6.25	3	270	86.1	1140	250	5.77	3	374	78.7	2070	853
6.23	4	256	75.9	867	186	5.79	4	305	69.5	1152	638
6.2	5	237	64.8	538	132	5.83	5	286	63.2	937	522
6.21	6	234	62.3	503	99.5	5.8	6	277	58.6	902	438
6.23	7	229	59.8	488	86.7	5.82	7	268	55.8	876	399
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana					
-69.2 -52.2 -88.3 -97.2						-76.7 -57.7 -84.9 -94.6					
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante					
1332.1 6330.1 183.7 37.6						1576.0 5900.0 409.3 533.3					

Rilascio tailing + sansa denocciolata:

Rapporto tailing/sansa = 50/1						Rapporto tailing/sansa= 50/2.5					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
7.29	1	30.3	16.3	63.2	3.2	7.41	1	52.6	16.4	222	28.6
7.31	2	25.1	15.8	56.7	3	7.43	2	45.9	15.9	203	25.1
7.33	3	16.2	15.3	53.4	2.8	7.45	3	39.5	15.4	196	23.6
7.35	4	14.7	15.1	52.6	2.6	7.47	4	32.7	15.2	188	20.5
7.34	5	12.8	14.5	51.3	2.3	7.46	5	29.8	14.7	176	19.3
7.36	6	11.6	14.2	50.6	2.2	7.47	6	28.6	14.5	175	18.7
7.38	7	11.2	14.1	50.1	2.2	7.49	7	28.2	14.4	173	18.2
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana					
		-63.0	-13.5	-20.7	-31.3			-46.4	-12.2	-22.1	-36.4
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante					
		-30.0	1416.1	-70.9	-96.5			76.4	1448.4	0.6	-71.1
Rapporto tailing/sansa = 50/5						Rapporto tailing/sansa = 50/10					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
7.47	1	62.1	19.5	280	90.5	7.55	1	76.8	28.5	285	304
7.49	2	53.7	16.4	251	78.3	7.59	2	68.2	25.4	259	257
7.52	3	49.6	14.2	238	65.8	7.58	3	59.7	21.9	246	221
7.51	4	47.2	12.6	211	59.2	7.59	4	51.2	17.5	221	198
7.53	5	45.3	11.8	203	54.2	7.61	5	47.6	16.2	201	155
7.52	6	44.8	11.4	197	53.6	7.58	6	46.8	15.6	193	121
7.53	7	44.2	11	195	52.8	7.59	7	46.1	14.9	189	111
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana					
		-28.8	-43.6	-30.4	-41.7			-40.0	-47.7	-33.7	-63.5
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante					
		176.4	1082.8	13.4	-16.2			188.3	1502.2	9.9	76.2

Rilascio tailing + fondi di caffè:

Rapporto tailing/caffè = 50/1						Rapporto tailing/caffè = 50/2.5					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
7.37	1	53.5	13.1	117	95.2	7.39	1	138	53.5	131	93
7.39	2	39.3	10.25	60.7	60.4	7.41	2	89.5	33.1	70	48.6
7.41	3	20.1	6.8	53.1	53.7	7.42	3	65.4	28.6	55.4	41.2
7.4	4	15.4	4.2	39.4	47.1	7.41	4	53.1	24.3	42.7	39.5
7.43	5	10.1	1.5	32.1	40.5	7.43	5	42.6	20.4	34.9	35.4
7.42	6	8.2	1.08	27.3	38.6	7.42	6	33.4	18.3	29.6	33.1
7.43	7	7.6	0.99	26.7	37.2	7.43	7	32.7	17.6	28.7	32.5
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana -85.8 -92.4 -78.1 -60.9						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana -76.3 -67.1 -81.1 -67.3					
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante -52.5 6.5 -83.3 -41.0						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante 104.5 1792.5 -81.7 -53.3					
Rapporto tailing/caffè = 50/5						Rapporto tailing/caffè = 50/10					
pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)	pH	Sett.	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppb)	Pb (ppb)
7.46	1	89	34	167	90	7.52	1	217.5	70.4	426	88
7.5	2	68.2	29.5	100	40.1	7.56	2	160	50	117	38.2
7.51	3	57.1	25.1	62.7	38.5	7.54	3	148	44.7	95.5	33.7
7.49	4	32.5	21.6	45.4	34.2	7.57	4	127	38.2	54.8	29.4
7.52	5	28.3	17.5	38.1	31.8	7.56	5	112	30.2	38.3	28.6
7.55	6	27.5	16.8	32.4	30.6	7.58	6	108	26.7	36.8	27.4
7.43	7	26.9	16.2	31.5	29.4	7.57	7	106	25.1	35.2	27.1
% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana -69.8 -52.4 -77.2 -65.1						% di diminuzione dalla 1 alla 7 settimana -51.3 -64.3 -91.7 -69.2					
% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante 68.2 1641.9 -84.5 -48.4						% di diminuzione rispetto al tailing senza ammendante 562.9 2598.9 -79.5 -57.0					

Bibliografia

Ardau C., Rundeddu L.: **Environmental problems and industrial archaeology in the Iglesias mining district**, Guide-book to the field trips in Sardinia, WRI-10 vol. 71 Fasc. 2 (2001) 91-108.

Bohli T., Ouederni A., Fiol N., Villaescusa I.: **Single and binary adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon derived from olive stones**, Desalination and Water Treatment 53 (2015) 1082 - 1088.

Carl H. Bolster C.H., Hornberger G.M.: **On the Use of Linearized Langmuir Equations**, SSSAJ Vol. 71, Num.6 (2007) 1796 - 1806.

Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti P., Eltrudis A., Funedda A., Pasci S., Salvadori I.: **Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia- Geologia della Sardegna (Note della Carta geologica della Sardegna a scala 1:200.000)**, Servizio Geologico Nazionale (1997).

De Vivo B., Lima A., Siegel F. R.: **Geochimica Ambientale: metalli potenzialmente tossici**. Liguori editore (2004).

Dupont L., Bouanda J., Ghanbaja J., Dumonceau J., Aplincourt M.: **Use of analytical microscopy to analyze the speciation of copper and chromium ions onto a low-cost biomaterial**, J. Colloid. Interface Sci. 279 (2004) 418 - 424.

Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Amor R.B.: **Study of adsorbent derived from esauste olive pomace for the removal of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions**, Environmental engineering science 26 (2009) 767 – 774.

Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J.: **Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste**, Separation and Purification Technology 50 (2006) 132 - 140.

Fiol N., Escudero C., Villaescusa I.: **Re - use of Exhausted Ground Coffee Waste for Cr(VI) Sorption**, Separation Science and Technology 43 (2008) 582 - 596.

Fiol N., Villaescusa I.: **Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies**, Environ. Chem. Lett. 7 (2009) 79–84.

Forti P., Perna G.: **Le cavità naturali dell'Iglesiente, lineamenti idrogeologici**, Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia , serie Geologica e Geofisica (1982).

Gérente C., Couespel du Mesnil P., Andrés Y., Thibault J., Le Cloirec P.: **Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides. Sorption mechanism approach**, React. Funct. Polym. 46 (2000) 135 – 144.

Gong C. R., Donahoe R. J.: **An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils**, Appl. Geochem. 12 (1997) 243 - 254.

Hulshof A.H.M., Blowes D.W., Ptacek C.J., Gould W.D.: **Microbial and nutrient investigations into the use of in situ layers for treatment of tailings effluent**, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 5027 – 5033.

Hulshof A.H.M., Blowes D.W., Gould W.D.: **Evaluation of in situ layers for treatment of acid mine drainage: A field comparison**, Water Research 40 (2006) 1816 – 1826.

IGEA S.P.A.: **Piano di investigazione iniziale dell'area mineraria di Campo Pisano. Piano stralcio Area Vasta Rio San Giorgio. Relazione Tecnica**, (2010).

Lee S., Ji W., Lee W., Koo N., Koh I., Kim M., Park J.: **Influence of amendments and aided phytostabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings**, Journal of Environmental Management 139 (2014) 15 – 21.

Lindsay M.B.J., Blowes D.W., Ptacek C.J., Condon P.D.: **Transport and attenuation of metal(loid)s in mine tailings amended with organic carbon: Column experiments**, Journal of Contaminant Hydrology 125 (2011) 26 – 38.

Mainelli S., Pagnanelli F., Toro L.: **Copper and Cadmium biosorption onto solid wastes of olive oil production: effect of pH and metal composition**, Global symposium of re cycling, waste treatment and clean technology (2005) 1437 – 1448.

Miralles N., Martínez M., Florido A., Casas I., Fiol N., Villaescusa I.: **Grape stalks waste as low cost biosorbents: an alternative for metal removal from aqueous solutions**, Solvent Extraction and Ion Exchange, 26 (2008) 261 - 270.

Panda G.C., Das S.K., Chatterjee S., Maity P.B., Bandopadhyay T.S., Guha A. K.: **Adsorption of cadmium on husk of Lathyrus sativus: physico-chemical study**, Colloids Surf. B. Biointerfaces 50(1) (2006) 49 - 54.

Plumlee G.S., Logsdon M.J.: **The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues**, Reviews in Economic Geology Vol. 6A (1999) 71 – 116.

Pujol D., Bartrolí M., Fiol N., De la Torre F., Villaescusa I., Poch J.: **Modelling synergistic sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted coffee wastes from binary mixtures Cr(VI)–Cu(II) and Cr(VI)–Ni(II)**, Chemical Engineering Journal 230 (2013) 396 - 405.

Schwab P., Zhu D., Banks M. K.: **Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments**, Bioresource Technology 98 (2007) 2935 - 2941.

Scokart P. O., Meeus-Verdinne K., De Borger R.: **Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters**, Water, Air & Soil Pollution 20 (1983) 451 - 463

Stara P., Rizzo R., Tanca G.A.: **Iglesiente e Arburese, Miniere e Minerali**, vol. 1 EMSa (1996) 1-239.

Utomo H. D., Hunter K.A.: **Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters**, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 4 (2006) 504 – 506.

Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J.: **Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes**, Water. Res. 38 (2004) 992 – 1002.

PARTE II

SVILUPPO DI UNA PROCEDURA DI RIMOZIONE DI METALLI DA DRENAGGI CIRCA-NEUTRI TRAMITE LA PRECIPITAZIONE INDOTTA DI LDH (LAYERED DOUBLE HYDROXIDES)

Capitolo 1 - INTRODUZIONE

1.1 Composizione e struttura degli LDH

I Layered Double Hydroxides (LDH) sono una classe di argille anioniche nanostrutturate bidimensionali (Goh et al., 2008). Nella sua struttura, cationi bivalenti coordinati ottaedricamente da gruppi ossidrili vengono parzialmente sostituiti da cationi trivalenti, conferendo una carica positiva ai fogli ottaedrici di tipo-brucite (brucite-like sheets). La carica positiva viene compensata da anioni posti nella regione interstrato unitamente a molecole d'acqua (Cavani et al., 1991; Li et al., 2005; Evans et al., 2006). La distanza basale (c' in Fig.1) rappresenta lo spessore totale del foglio tipo-brucite e della regione interstrato.

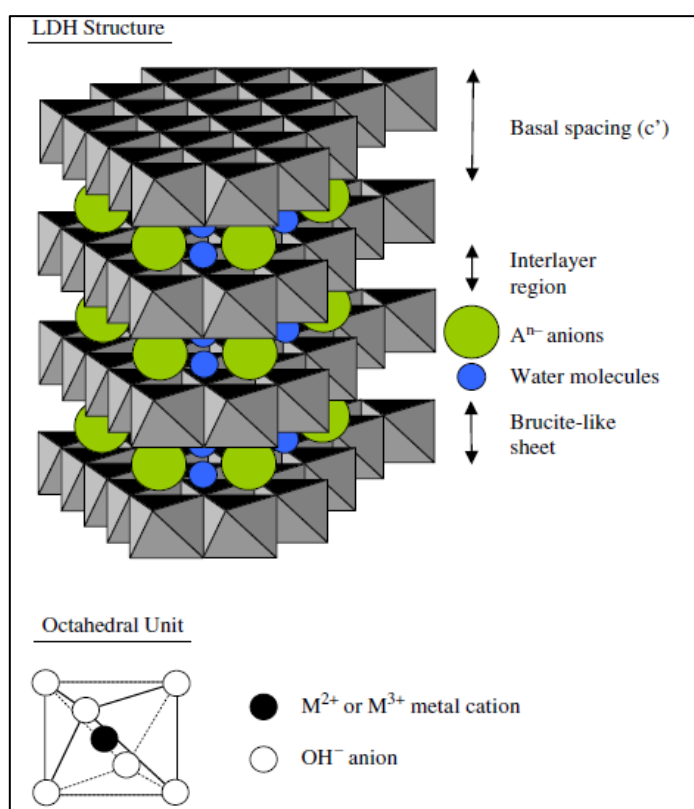
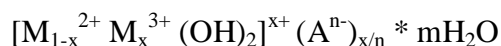


Figura 1: Rappresentazione della struttura tipica di un LDH (Goh et al., 2008).

Le unità ottaedriche formate da metalli M^{2+} o M^{3+} (coordinati con sei gruppi anionici OH^-) condividono le loro estremità per formare fogli infiniti. Nella brucite, i fogli ottaedrici si trovano impilati uno sull'altro e vengono tenuti insieme da legami di tipo idrogeno. Negli LDH gli strati ottaedrici sono intervallati da anioni interstrato generalmente legati mediante legame idrogeno che determina l'elevata capacità di scambio anionico di questi composti essendo tale legame piuttosto debole. L'elevata capacità di scambio anionico (100 - 150 meq 100 g^{-1}) consente lo scambio degli anioni interstrato con quelli

presenti in soluzione, rendendo gli LDH materiali idonei per la rimozione dei contaminanti organici ed inorganici da acque contaminate (Alvarez-Ayuso et al., 2006). Gli anioni possono legarsi ai fogli ottaedrici sia direttamente che attraverso molecole d'acqua (Goh et al., 2008).

Gli LDH possono essere rappresentati attraverso la formula generale:



in cui M^{2+} e M^{3+} sono rispettivamente cationi bivalenti e trivalenti e il valore di x è pari al rapporto molare di $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, mentre l'anione interstrato A con valenza n ha coefficiente stechiometrico x/n in modo tale che la carica della regione interstrato sia $x-$, andando a bilanciare la carica $x+$ dei fogli ottaedrici. Gli LDH sono anche chiamati composti tipo-idrotalcite (hydrotalcite-like compounds) dal nome del minerale idrotalcite presente in natura con formula $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (Ardau et al., 2011). La spiccata flessibilità della struttura tipo-idrotalcite può ospitare una vasta gamma di cationi bivalenti e trivalenti tra i quali Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , così come diversi anioni nell'interstrato (p.es. CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) e quantità variabili di acqua (Evans et al., 2006). Sono state inoltre sintetizzate in laboratorio numerose fasi tipo-idrotalcite con occupanze miste sia dei siti cationici bi- e tri-valenti, sia dei siti anionici nell'interstrato (Kooli et al., 1995). Generalmente i composti tipo-idrotalcite hanno maggiore affinità per gli anioni che presentano una più alta densità di carica (come il gruppo carbonato) per cui essi vengono intercalati preferenzialmente (Ferreira et al., 2006). La carica dei fogli ottaedrici può essere controllata variando il rapporto M^{2+}/M^{3+} , consentendo così che si abbia un ampio spettro di anioni che possono essere incorporati nella struttura (alogenuri, ossianioni, silicati, anioni complessi, anioni organici) (Newman et al., 1998). Le proprietà chimico-fisiche degli LDH dipendono dal tipo di cationi M^{2+} ed M^{3+} , dalla natura dell'anione e dalla carica degli strati (Ardau et al., 2011). Anche la stabilità in acqua cambia drasticamente in relazione alla loro composizione, ed in particolare al diverso contenuto anionico (Allada et al., 2002).

1.2 Utilizzo degli LDH per la rimozione di contaminanti

Negli ultimi decenni, questa tipologia di composti ha attirato notevole attenzione da parte sia dell'industria che del mondo accademico (Goh et al., 2008) grazie alla loro efficacia nella rimozione di vari contaminanti da acque e reflui (Lazardis et al., 2002). Sebbene esistano numerosi LDH naturali, essi sono anche relativamente semplici da sintetizzare a basso costo in laboratorio. La presenza di un legame relativamente debole tra i fogli ottaedrici e la regione interstrato fa sì che gli LDH abbiano ottime possibilità di incorporare contaminanti organici ed inorganici (Goh et al., 2008). Oltre ad aver indagato gli LDH per il loro uso come elettrodi per celle alcaline (Jayashree et al., 2002), nelle applicazioni mediche per le formulazioni farmaceutiche (Gardner, 1985), come additivi (Evans et al., 2006) e come agenti stabilizzanti per polimeri (Van Der Ven et al., 2000), negli ultimi decenni è emerso come sia di grande importanza l'utilizzo degli LDH per lo sviluppo di applicazioni in ambito di risanamento ambientale come catalizzatori per la rimozione di rifiuti organici ed inorganici (Rahman et al., 2004) ma anche come "materiali-membrana" (Dutta et al., 1994). Recentemente sono stati fatti diversi studi sulla capacità degli LDH per la rimozione di contaminanti come ossianioni (arsenito, arseniato, cromato, fosfato, selenito, seleniato, borato, nitrato) e anioni monoatomici (fluoruro, cloruro, bromuro e ioduro) da soluzioni acquose tramite processi di adsorbimento e scambio anionico (Goh et al., 2008). Gli LDH sono inoltre in possesso di un "effetto memoria strutturale" (Figura 2). Una volta disidratati (parzialmente o completamente) attraverso processi di calcinazione, la miscela di ossidi metallici prodotti da gli LDH "precursori" può essere reidratata mettendola a contatto con l'acqua, incorporando nella struttura gli anioni presenti in soluzione, e riformando così la struttura originale a strati degli LDH (Wong et al., 2004).

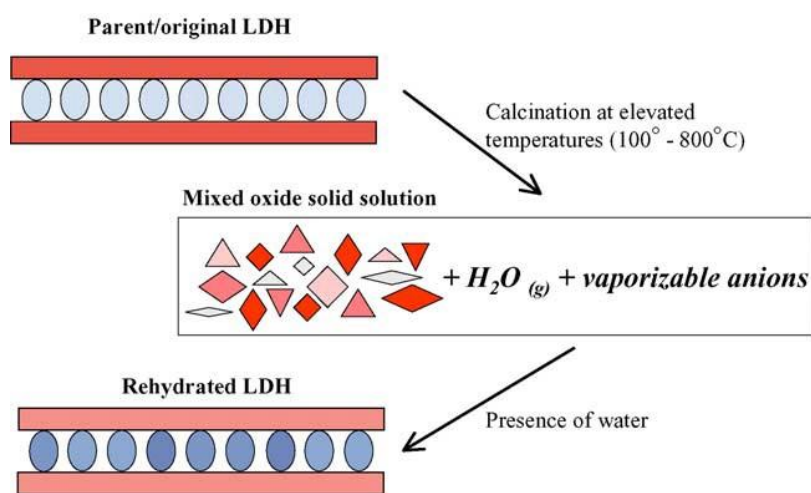


Figura 2: Illustrazione schematica dell'effetto memoria (Wong et al., 2004).

In specifici ambienti minerari è stata segnalata la presenza, come minerali secondari, di LDH solfatiche di Zn e Al (Ardau et al., 2011) che esercitano un'influenza specifica sul ciclo geochimico locale dell'arsenico. Diversi studi hanno mostrato come questa tipologia di LDH (sia sintetici che naturali) siano altamente efficienti nella rimozione di contaminanti anionici come l'arseniato (Ardau et al., 2013) e il molibdato (Ardau et al., 2012), in base anche al rapporto Zn/Al e in assenza di altre specie anioniche che potrebbero influenzare i processi di adsorbimento/desorbimento e scambio ionico (Palmer et al., 2009). Gli LDH, oltre che essere degli efficaci removers di contaminanti anionici, possono essere utilizzati per la rimozione di metalli pesanti grazie a processi di co-precipitazione (ricordiamo che il metodo della co-precipitazione è uno dei metodi utilizzati più di frequente per la formazione degli LDH in laboratorio sia a pH costante che variabile; (Crepaldi et al., 2000), incorporandoli all'interno dei fogli tipo-brucite Poiché la precipitazione di LDH in generale presuppone la presenza di almeno un metallo bivalente e uno trivalente in rapporti adeguati, l'idea del presente studio è stata quella di usare l'acqua di drenaggio proveniente dai "Fanghi Rossi" nella zona della miniera di Monteponi (Iglesias, Sardegna, Italia), in quanto molto ricca in solfato e metalli bivalenti ma assai povera in metalli trivalenti, come reagente per indurre la precipitazione di LDH tramite l'aggiunta di Al e ottenere la conseguente rimozione dei metalli inquinanti presenti in essa e che vanno a riversarsi nel sottostante Rio San Giorgio.

Capitolo 2 – LOCALIZZAZIONE DELL'AREA

2.1 Inquadramento generale dell'area di studio

L'area occupata dal deposito dei “Fanghi Rossi” lungo la strada statale n.126 ha una superficie di circa 7 ettari e un volume stimato di circa 800,000 m³. I Fanghi Rossi veri e propri sono disposti in terrazzi lungo il versante sud di Punta Bellavista e sono costituiti da diverse tipologie di materiali provenienti dallo scarto delle lavorazioni dei minerali nell'impianto elettrolitico di Monteponi. Il basamento roccioso sottostante è costituito da calcari, calcari nodulari e scisti. All'interno dei fanghi si trovano resti di pali di legno, di canne e di graticci, utilizzati nel passato per formare degli argini all'interno dei quali avveniva la deposizione dei fanghi. La presenza di tubazioni in ferro all'interno dell'abbancamento testimonia invece la modalità di trasporto dei residui, convogliati nell'area di deposito sotto forma di torbida. Nell'area dei fanghi rossi sono stati inoltre depositati materiali di diversa provenienza: residui di fonderia, di trattamento gravimetrico e di lisciviazione, residui della laveria magnetica, scorie mineralizzate Waeltz e residui di scavo. Il centro di pericolo denominato Fanghi Rossi è interessato da fenomeni erosivi di tipo diffuso e concentrato, con formazione di solchi e canali lungo i versanti ed è interessato da erosione eolica, limitata in parte dalla deposizione di uno strato di circa 50 centimetri di materiali ghiaiosi dolomitici sulle spianate (IGEA S.P.A., 2010).



Figura 3: Localizzazione del deposito dei fanghi rossi. Immagine da Google Earth 2015.

2.2 Geologia e tettonica

Nell'area si rileva la serie stratigrafica del Cambrico con la Formazione di Gonnese (dolomie, calcare ceroide, calcare nodulare) e la Formazione di Cabitzza (scisti di Cabitzza). Il calcare ceroide presenta una colorazione biancastra, talora tendente al grigio, ben compatto e con una tessitura finemente granulare. In questa zona è spesso sostituito dalla dolomia gialla. La dolomitizzazione del calcare è sviluppata in massimo grado in superficie e tende a diminuire con la profondità. I calcari nodulari invece sono caratterizzati dall'alternanza di letti calcarei con sottili livelli argillosi che presentano uno spessore di alcuni metri. Nell'area che va da Monte Agruxau a Monteponi questo orizzonte ha un andamento circa E-W, mentre nella zona dei fanghi rossi la discontinuità tra gli affioramenti è da attribuirsi alla presenza di una serie di strutture tettoniche erciniche. Ai calcari nodulari seguono in concordanza gli scisti di Cabitzza, caratterizzati da una successione monotona e di notevole spessore con caratteristiche cromatiche varicolori.

Dal punto di vista tettonico, l'area dei Fanghi Rossi è situata sulla porzione centrale del fianco nord della sinclinale di Iglesias. Le faglie rilevate, con direzione NE-SW e immersione SSE, sono accompagnate da laminazioni dei calcari e delle dolomie con talora inclusioni scistose. Al sistema di faglie vengono associati gli allineamenti che accompagnano le mineralizzazioni. Gli spostamenti vengono evidenziati dall'andamento dell'orizzonte dei calcari nodulari. Procedendo da E a W vengono rilevati: la faglia del Cisternone, quella di Bacu Abis, la faglia Galletti e il sistema di faglie San Marco.

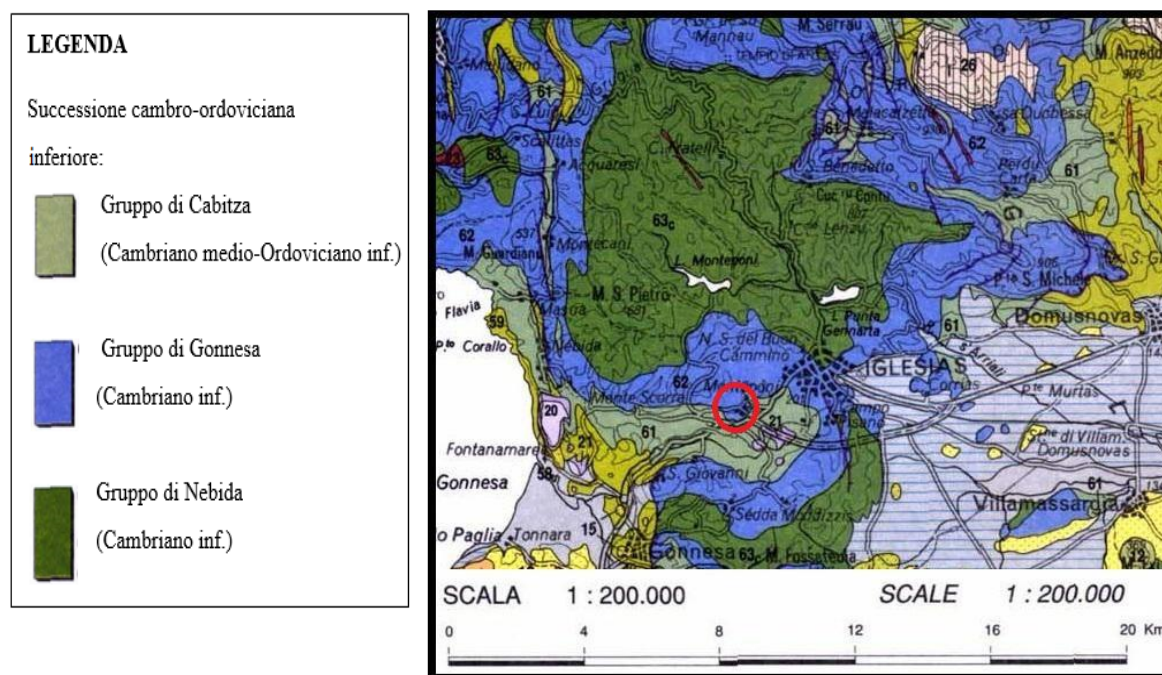


Figura 4: Stralcio della Carta Geologica della Sardegna in scala 1:200000 con relativa legenda. In rosso viene messa in evidenza l'area di deposito dei Fanghi Rossi all'interno del cosiddetto "Bacino Metallifero".

2.3 *Idrogeologia e clima*

Le diverse formazioni litologiche rilevate nell'area di indagine si differenziano tra loro in funzione della possibilità o meno di lasciarsi attraversare dall'acqua o di poterla immagazzinare. I principali complessi idrogeologici presenti sono: il complesso carbonatico antico, che assume un ruolo dominante nelle idrostrutture in qualità di acquifero principale; il complesso terrigeno inferiore, molto esteso e scarsamente permeabile, che costituisce la base idrostrutturale dell'acquifero carbonatico; il complesso scistoso intermedio e quello terrigeno superiore, che chiudono la serie idrostratigrafica verso l'alto. Il complesso terrigeno inferiore, che costituisce la base dell'acquifero principale, si identifica con il Gruppo di Nebida. A scala regionale, il complesso deve considerarsi un impermeabile relativo, caratterizzato da scarsa o nulla permeabilità per fessurazione mentre una limitata circolazione d'acqua è legata alla presenza di livelli calcarei che fungono da setti drenanti. Il complesso carbonatico antico si identifica nel Gruppo di Gonnese e riunisce tre diversi membri litostratigrafici, la dolomia rigata (che costituisce il limite inferiore), la dolomia grigia (limite superiore) ed il calcare ceroidale, che si differenzia nel comportamento meccanico (fratturazione) e geochimico (carsificabilità). Il sub-complesso dolomitico è permeabile per fessurazione e subordinatamente per carsismo, con grado di permeabilità medio, con diminuzione dall'alto verso il basso. Il sub-complesso calcareo, invece, è elevatamente permeabile per fessurazione e carsismo. Il complesso scistoso intermedio e superiore è identificato dal Gruppo di Iglesias e mostra una permeabilità quasi nulla. Attualmente la falda acquifera si è stabilizzata alla quota +57 m s.l.m. Relativamente all'idrografia superficiale, l'area è ubicata nel bacino imbrifero del Rio San Giorgio. In questo corso d'acqua affluiscono i vari rii a carattere stagionale, che drenano l'area mineraria e i depositi abbancati. Le acque di corrivazione superficiale concorrono all'erosione e al dilavamento di questi materiali aumentando così il trasporto in sospensione e la successiva deposizione lungo il Rio San Giorgio, in particolare in corrispondenza delle zone del corso d'acqua a più bassa energia. Le precipitazioni medie, riferite al quarantennio 1960 - 2001, registrate alla stazione di Iglesias, presentano una media annua intorno ai 713 mm di pioggia. La stessa media annua riferita all'ultimo decennio si attesta invece su un valore di circa 600 mm facendo contestualmente segnare una significativa riduzione nel numero dei singoli eventi pluviometrici. Le precipitazioni sono distribuite con buona uniformità nei mesi da ottobre ad aprile, con forti riduzioni nel periodo maggio-settembre e piovosità pressoché nulla a luglio. Facendo riferimento al periodo 1960–2003, si è evidenziata una riduzione media dell'apporto pluviometrico pari al 22%, ed una riduzione del numero di eventi pluviometrici stimata del 13%. La tipologia del singolo evento pluviometrico è andata pertanto evolvendosi da condizioni di bassa-media intensità

verso caratteristiche di alta intensità, che favoriscono il ruscellamento superficiale a discapito dell'infiltrazione efficace.

La temperatura media mensile è di 17.6° C con massimi superiori ai 30° C nel periodo giugno-settembre e minimi compresi nell'intervallo 5-10° C nel periodo tra novembre e marzo. L'escursione termica annua è alta in tutta l'area; i venti dominanti sono quelli provenienti da NW (maestrale) e da SE (scirocco) (IGEA S.P.A., 2010).

2.4 Cenni Storici

Parallelamente all'attività estrattiva si è sviluppata, per oltre 150 anni a partire dalla seconda metà del XIX secolo, quella del trattamento dei "grezzi" minerari, dove, alle iniziali semplici operazioni di cernita manuale, sono ben presto seguite attività di preconcentrazione idrogravimetrica, concentrazione selettiva mineralurgica e affinamento di tipo metallurgico. Nell'area in esame furono posti in opera non meno di dieci impianti per il trattamento idrogravimetrico e mineralurgico e otto impianti dedicati alla produzione metallurgica. L'attività di estrazione dei minerali e la trasformazione degli stessi ha generato una serie di strutture, che possono essere in gran parte ricomprese nelle due principali categorie:

- Discariche minerarie: costituite da cumuli di materiali granulari di pezzatura variabile (la maggior parte compresa nella classe 0-200 mm) generata dallo scavo di gallerie e pozzi di estrazione entro rocce "sterili". Generalmente si trovano nelle immediate vicinanze degli imbocchi di gallerie o di scavi di coltivazione a cielo aperto.
- Abbancamenti di materiali di varia natura: costituiti da prodotti quali rifiuti "sterili" di attività mineralurgica e metallurgica. Fra questi emergono, per caratteristiche del deposito e dimensioni, oltre al deposito di fanghi metallurgici denominato "Fanghi Rossi", i cosiddetti "bacini sterili", bacini di accumulo dei fanghi di rifiuto degli impianti di flottazione o di trattamento idrogravimetrico in genere (IGEA S.P.A., 2010).

2.5 *Emergenze ambientali*

2.5.1 *Caratterizzazione ambientale dei Fanghi Rossi*

Il centro di pericolo denominato “Fanghi Rossi” è costituito da diverse tipologie di materiali depositati in differenti momenti temporali. I Fanghi Rossi veri e propri rappresentano il materiale deposto più recentemente, con uno spessore che va da 3 a 20 metri, abbancato al di sopra di una preesistente discarica di residui di trattamento gravimetrico potente circa 6 metri. Si individuano poi materiali eterogenei legati all’attività mineraria estrattiva e di scarto dei processi di lavorazione. Si tratta di materiale sabbioso con resti di fusione ubicato prevalentemente nella parte centrale del deposito, di scorie metallurgiche presenti in particolare a valle dell’area industriale e di altro materiale eterogeneo (scorie, ghiaia dolomitica, materiale color ocra con resti di fusione). Alla base dell’area industriale si rilevano circa 20 metri di materiale di riporto ghiaioso di natura calcarea, misto a sabbia e a pezzame. Dai dati ottenuti per mezzo dei sondaggi si è osservato che gli elementi contaminanti principali sono cadmio, mercurio, piombo e zinco, mentre arsenico, rame e antimonio mostrano raramente il superamento dei valori del fondo geochimico naturale (dati IGEA riportati in Tabella 1). I materiali, seppur di origine e caratteristiche macroscopiche diverse, possiedono concentrazioni di inquinanti paragonabili, con valori più elevati nel materiale di riporto carbonatico, negli sterili di trattamento gravimetrico, nei Fanghi Rossi e nei materiali di riporto che costituiscono il basamento dell’area industriale. Le determinazioni analitiche dei contaminanti organici hanno mostrato concentrazioni lievemente fuori norma per gli idrocarburi pesanti nei Fanghi Rossi, mentre le acque che ristagnano all’interno del deposito dei Fanghi Rossi risultano contaminate in particolare da cadmio, manganese, piombo, zinco e solfati, con concentrazioni di gran lunga superiori ai limiti del D.Lgs. 152/06. Non è stato riscontrato invece un inquinamento di tipo organico nelle acque di ristagno (IGEA S.P.A., 2010).

Dominio Litologico "Metallifero"	As	Cd	Hg	Pb	Zn
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
	64	42.5	4.7	4.298	7.559

Tabella 1: Valori di riferimento del fondo geochimico naturale, dati IGEA (2010).

2.5.2 *Diffusione della contaminazione*

I centri di pericolo presenti in quest'area e che possiedono le concentrazioni più elevate di contaminanti sono quelli caratterizzati dalla presenza di residui di granulometria fine dei processi di trattamento mineralurgico. Essi risultano in gran parte interessati da fenomeni erosivi di tipo sia diffuso che concentrato, generati dall'azione delle acque di corrivazione superficiale e che producono una diffusione della contaminazione verso valle, testimoniata dalla contaminazione degli "stream sediments" presenti a valle dell'area mineraria. I sedimenti fluviali possiedono infatti concentrazioni di arsenico, cadmio, mercurio, piombo e zinco, superiori ai valori del fondo geochimico naturale (dati IGEA riportati in Tabella 1). I processi di diffusione della contaminazione (prevalentemente per trasporto solido) producono un diffuso inquinamento dei suoli superficiali sia all'interno che fuori l'area mineraria in senso stretto. In corrispondenza del sottopassaggio stradale è stata accertata la presenza di notevoli quantità di fanghi che ostruiscono quasi per intero la sezione utile del canale. La natura di tali fanghi depositati rende altamente plausibile l'ipotesi che essi derivino in parte dal dilavamento della porzione più occidentale del deposito dei "Fanghi Rossi". Lungo il canale, in corrispondenza dei tratti a minor pendenza e di quelli non cementati (entrambi caratterizzati da riduzione della velocità di deflusso delle acque), si sono create aree di deposito dei materiali più grossolani trasportati dalle acque (ghiaie e sabbie) insieme a frazioni di fanghi rossi. Le frazioni più sottili di fanghi rossi, dilavati dalle acque meteoriche di corrivazione superficiale, vengono trasportate in sospensione anche oltre questi tratti. È stata rilevata una forte contaminazione delle acque superficiali in particolare per cadmio, piombo e zinco sia nelle acque che drenano il bacino dei fanghi rossi, che in alcuni affluenti del Rio San Giorgio (in località Medau Figus e lungo l'area Waeltz). Tale inquinamento è da mettere in relazione con l'elevata capacità di rilascio degli elementi contaminanti da parte dei materiali che costituiscono i centri di pericolo. E' stato stimato come annualmente si riversino nel Rio S.Giorgio circa 3000 kg di zinco, 150 kg di manganese, 90 kg di cadmio e 20 kg di piombo (Contini et al., 1999). Allo stato attuale, sul Rio San Giorgio gravano, oltre agli sversamenti ad opera del reticolo idrografico superficiale con gli apporti inquinanti provenienti dalle pregresse attività minerarie e mineralurgiche, anche gli scarichi civili non depurati della cittadina di Iglesias (IGEA S.P.A., 2010).

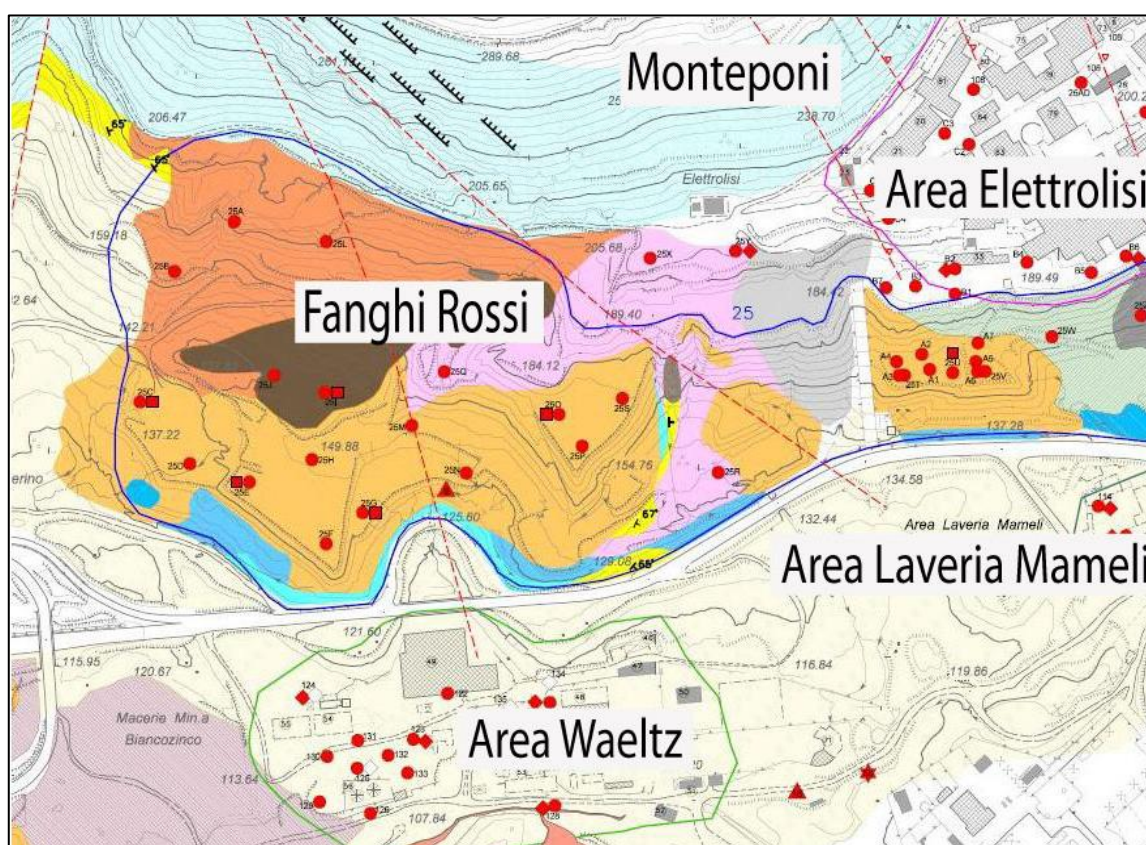
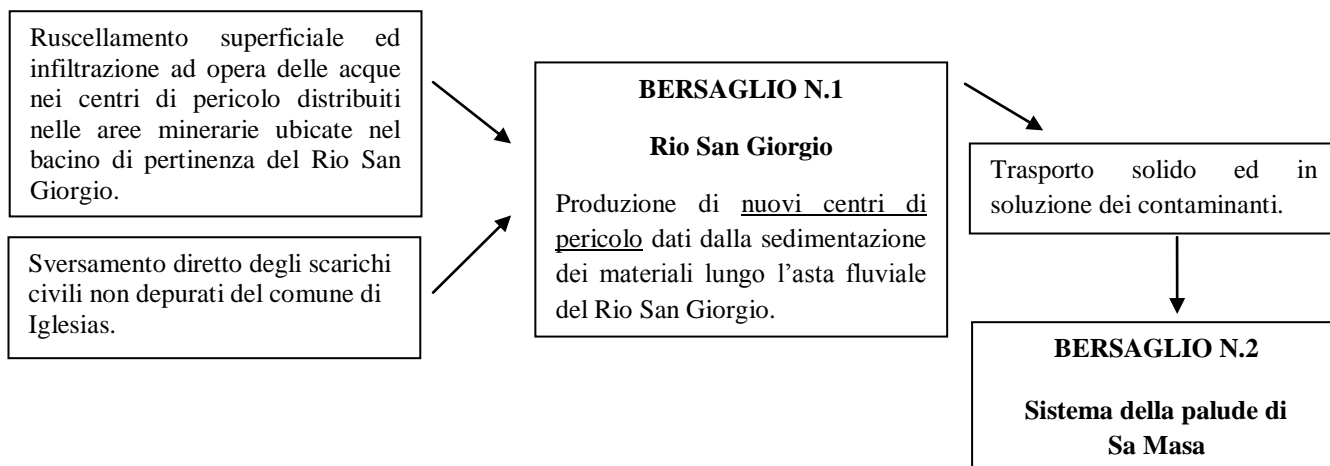


Figura 5: Localizzazione delle aree adiacenti al centro di pericolo “Fanghi Rossi” (IGEA S.P.A., 2010).

2.5.3 Interventi realizzati ed in programma

Per l'area dei Fanghi Rossi nel gennaio 1999 è stato elaborato dal Dipartimento di Geo-Ingegneria e Tecnologie Ambientali di Cagliari (DIGITA), e approvato dal Comune di Iglesias, un progetto per la messa in sicurezza e riabilitazione ambientale. Il progetto ha previsto la realizzazione delle seguenti opere:

- realizzazione di canali di guardia a monte del bacino e canalizzazioni specifiche all'interno delle aree per la regimazione delle acque meteoriche;
- stabilizzazione della discarica a ridosso dell'ex impianto di elettrolisi con la formazione di un gradone artificiale di contrasto costituito da materiale di cava;
- formazione sopra le spianate dei fanghi rossi di uno strato costituito da granulato in dolomia gialla, atto a limitare i fenomeni di erosione superficiale e il sollevamento di polveri causati dagli agenti atmosferici;
- rinverdimento della zona ovest dei Fanghi rossi e del gradone artificiale suddetto, previo apporto di terreno e piantumazione di specie autoctone.

Relativamente alla discarica antistante l'impianto di elettrolisi fu proposta una variante, che prevedeva l'impermeabilizzazione della superficie della discarica con bentonite e successivo rinverdimento con specie vegetali autoctone. I lavori di impermeabilizzazione sono stati ultimati nel 2007 e sono in corso le operazioni di rinaturalizzazione. Parallelamente alle attività di messa in sicurezza, nell'aprile del 1998, fu realizzato da IGEA S.p.A. lo "Studio per il disinquinamento dell'area dei Fanghi Rossi di Monteponi" contenente i risultati di una campagna di indagine con prelievo di 32 campioni manuali nella discarica antistante l'impianto di elettrolisi e nell'area dei Fanghi Rossi. Nell'ambito della riqualificazione dell'area industriale di Monteponi, finalizzata ad una nuova destinazione d'uso di tipo turistico-culturale, nel periodo dicembre 2007 – gennaio 2008, furono realizzati 19 sondaggi a carotaggio continuo per la verifica delle caratteristiche geotecniche dei terreni (IGEA S.P.A., 2010).

Capitolo 3 – INDAGINI PRELIMINARI

3.1 *Campionamento dell'acqua di drenaggio e analisi chimiche*

Il campionamento dell'acqua di drenaggio è stato effettuato nel mese di aprile 2014 all'interno di un solco formatosi a causa del ruscellamento superficiale che incrementa notevolmente durante i mesi primaverili (periodo di massima piovosità). In campo sono stati misurati i parametri labili quali pH, Eh e conducibilità, mentre il campionamento ha previsto il prelievo di alcuni litri d'acqua per gli esperimenti di laboratorio, oltre ad un campione per le analisi chimiche pre-esperimento.

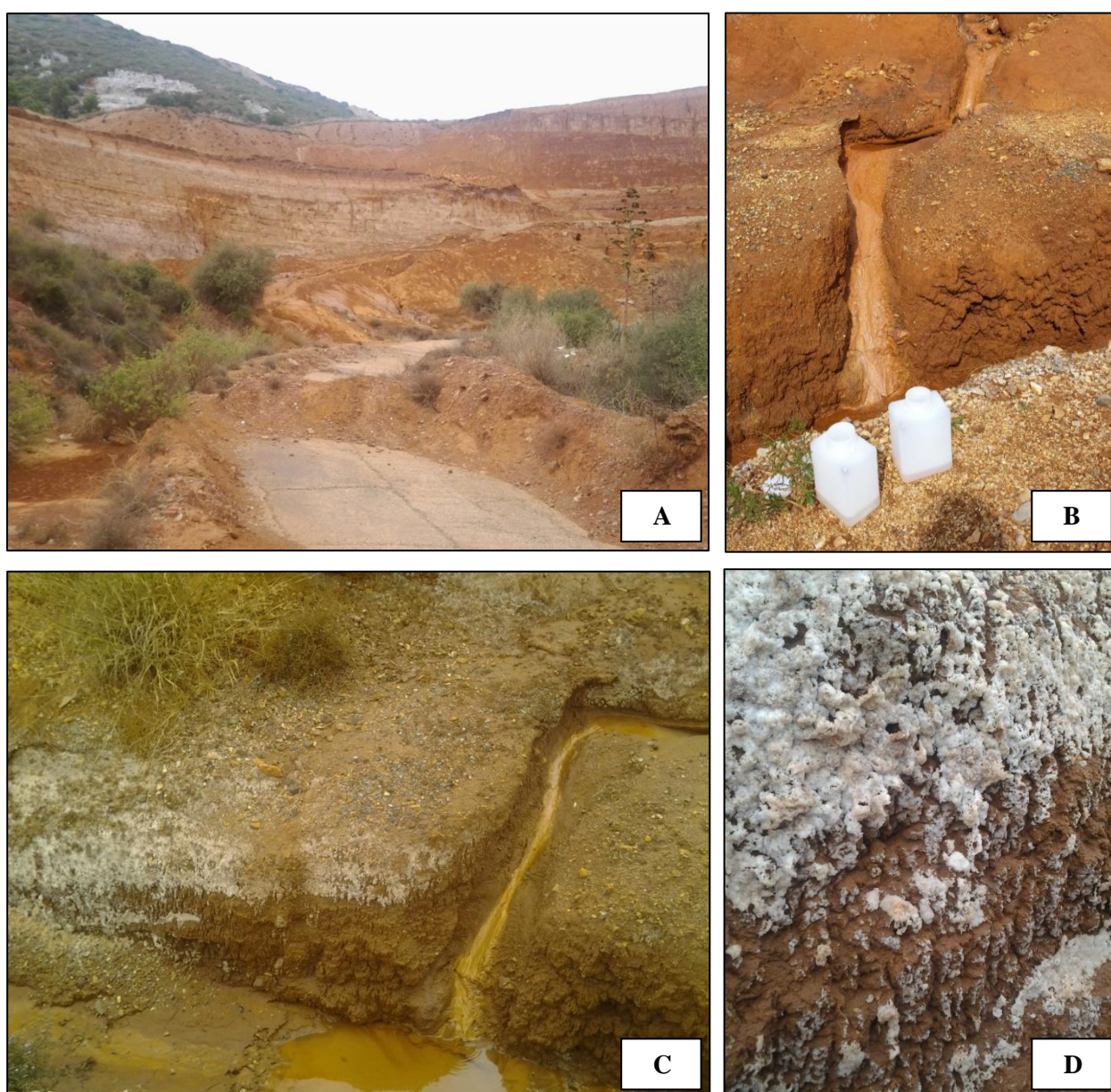


Figura 6: (A-B-C-D) : Veduta parziale del deposito dei Fanghi Rossi (A); Punto di campionamento (B-C); Dettaglio dei sali (principalmente gesso) che si formano sulle pareti del deposito durante i periodi siccitosi e che si sciolgono alle prime piogge (D).

Di seguito (Tabella 2), vengono riportate le analisi chimiche effettuate.

pH	Eh	Cond.	Alk	Ca	Mg	Na	K	Zn	Cl	SO₄	NO₃
(mV)	(mS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
6.8	510	4.7	80	440	630	91	110	205	82	4000	15
Si	B	Cr	Mn	Fe tot	Co	Cu	Cd	Al	Pb		
(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
2.4	80	< 2	1800	< 60	12	2	1400	< 6	97		

Tabella 2: Analisi chimiche dell'acqua proveniente dai drenaggi dei Fanghi Rossi

Le analisi hanno mostrato come l'acqua proveniente dai drenaggi dei Fanghi Rossi presenti un pH circa neutro e alte concentrazioni di solfato e cationi bivalenti, tra cui lo Zn che compare come elemento maggiore, mentre sono praticamente assenti metalli trivalenti (Fe³⁺ e Al³⁺).

3.2 Scelta e modalità degli esperimenti effettuati

Una volta concluse le analisi chimiche, si è proceduto alla valutazione degli esperimenti da effettuare. Si è scelto pertanto di aggiungere all'acqua di drenaggio una quantità adeguata di metallo trivalente (Al) in modo da indurre la precipitazione di un LDH Zn-Al-SO₄. Per aggiungere il quantitativo di Al stabilito è stato scelto il sale Al₂(SO₄)₃ * 18H₂O, mentre NaOH è stato utilizzato per controllare il pH della soluzione durante gli esperimenti (il pH ottimale alla precipitazione del LDH è circa 8). E' stato scelto un rapporto molare Zn/Al = 2/1 in modo che, presupponendo l'ingresso in struttura anche di altri cationi (in particolare del Mg), si arrivasse ad ottenere un solido finale con rapporto molare (Zn+Mg)/Al di circa 3/1 (rapporto che sembra essere quello ottimale per la rimozione dei contaminanti (Ardau et al., 2012) Per effettuare gli esperimenti è stato utilizzato un reattore con agitatore meccanico in cui sono stati inseriti un elettrodo per il controllo del pH durante ogni fase dell'esperimento e un tubicino per l'aggiunta di NaOH tramite pompa peristaltica.

Ogni esperimento è stato effettuato su 600 ml di acqua di drenaggio (in ognuno sono stati aggiunti circa 2 g di sale di Al), per un totale di 5 esperimenti seguendo modalità differenti:

- *Esperimento 1:* All'acqua di drenaggio è stato prima aggiunto il sale di Al che ha fatto abbassare il pH fino al valore di 4.2. L'aggiunta di NaOH 0.5 M è stata successivamente effettuata molto lentamente, goccia a goccia, fino a portare il pH a 8.5. Si è notato che un inizio di precipitazione avviene già a pH 4.

- *Esperimento 2:* All'acqua di drenaggio è stato prima aggiunto NaOH 0.5 M fino al raggiungimento di pH 9 e solo successivamente è stato aggiunto il sale di Al che ha portato il pH a 7.5.
- *Esperimento 3:* All'acqua di drenaggio sono stati aggiunti simultaneamente il sale di Al e 0.209 g di NaOH anidro in pellets (la dose necessaria per mantenere stabile il pH è stata calcolata tramite il software PHREEQC), ma anche in questo caso il pH è sceso a 4.2 in quanto i pellets di NaOH hanno impiegato più tempo per sciogliersi rispetto al sale. Il pH a fine esperimento si è stabilizzato a 8.3.
- *Esperimento 4:* All'acqua di drenaggio è stato aggiunto solamente il sale di Al senza aggiunta di NaOH, in modo da poter valutare quale fase iniziasse a precipitare a pH 4.2 e quale fosse la sua capacità di rimuovere i metalli dalla soluzione.
- *Esperimento 5:* Le modalità dell'esperimento sono state le stesse dell'Esperimento 1 ma dopo l'aggiunta del sale di Al la soluzione è stata lasciata in agitazione per 24 ore. Successivamente è stato aggiunto NaOH 0.5 M fino a raggiungere pH 8.3 e la soluzione è stata lasciata in agitazione per altre 24 ore per valutare se l'aumento del tempo portasse alla formazione di un solido più cristallino e quanto questo potesse influenzare la quantità di metalli rimossi.

Al termine di ogni esperimento è stata effettuata la separazione della fase solida dalla fase liquida tramite sistema filtrante e pompa a vuoto. Il solido ottenuto è stato lavato con acqua Milli-Q e lasciato asciugare all'aria, mentre un campione di soluzione post-esperimento è stato prelevato al termine di ogni prova per le successive analisi chimiche.

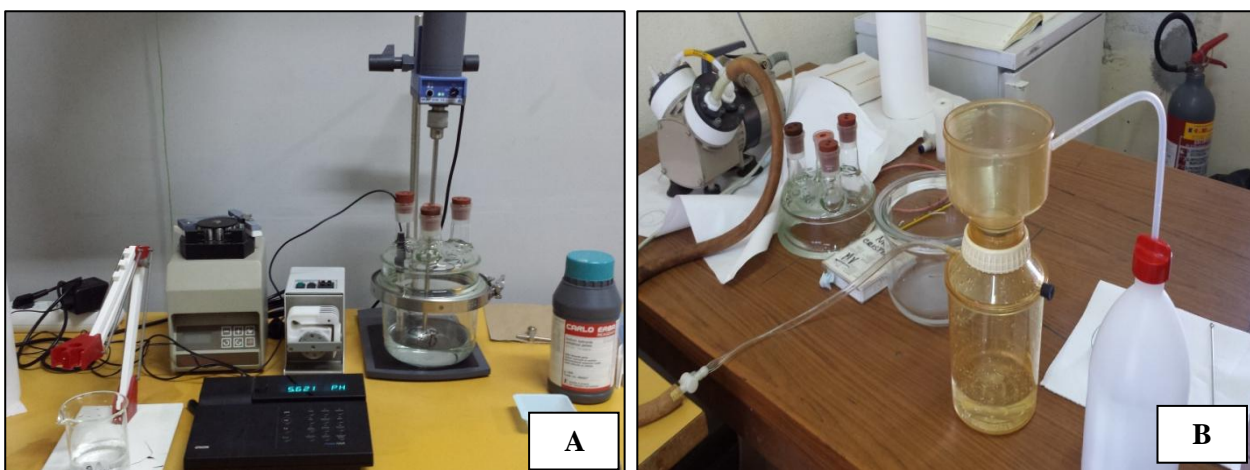


Figura 7 (A-B): Reattore utilizzato durante gli esperimenti (A) e sistema filtrante per la separazione tramite membrana in polietilene del solido dalla soluzione (B).

Capitolo 4 – RISULTATI OTTENUTI

4.1 *Tipologia di precipitati ottenuti e analisi*

Le modalità differenti con cui sono stati effettuati gli esperimenti hanno prodotto diverse tipologie di precipitati. Durante gli esperimenti 1, 3 e 5 si è formato un precipitato di colore giallognolo, abbastanza duro e di difficile macinatura. Dall'esperimento 2 si è prodotto un precipitato biancastro, leggermente più tenero alla macinatura rispetto ai solidi precedenti, mentre durante l'esperimento 4 si è avuta la formazione di un solido quasi impalpabile (simile al talco) di colore bianco.

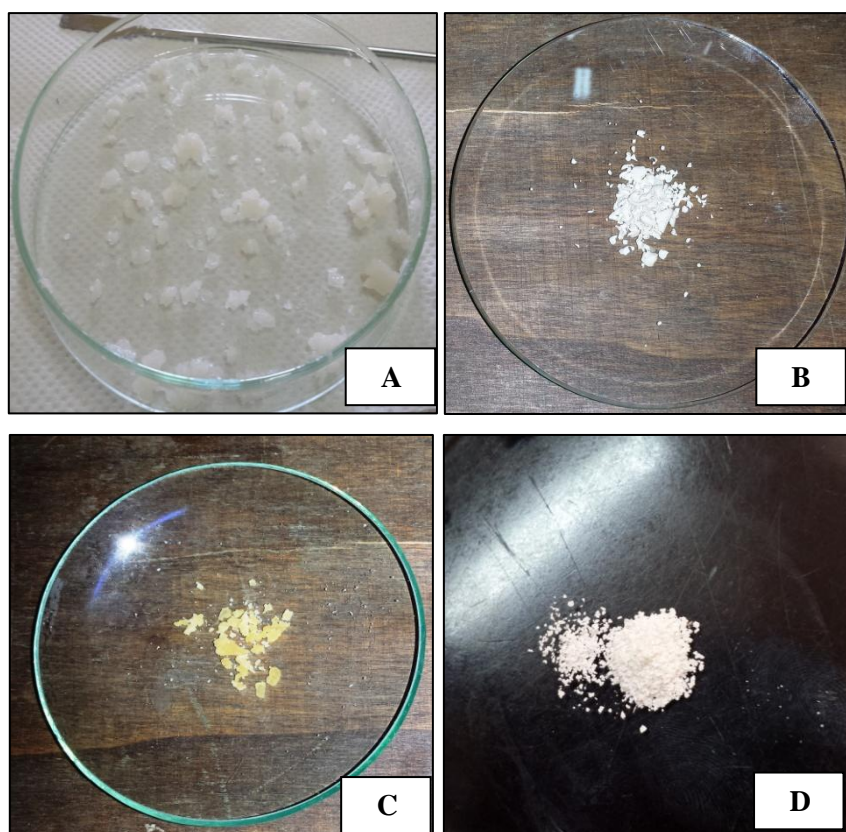


Figura 8 (A-B-C-D): Tipologie di precipitati. Solido ottenuto dall'esperimento 2 prima (A) e dopo (B) la perdita d'acqua. Esempio di solido giallognolo ottenuto negli esperimenti 1-3-5 (C) e precipitato ottenuto durante l'esperimento 4 (D).

4.1.1 Analisi chimiche

I solidi ottenuti sono stati solubilizzati in HNO₃ (0.1 g di ogni campione) in modo da poter essere analizzati tramite ICP-MS. Dopo 24 ore il campione completamente solubilizzato è stato filtrato con filtro in polietilene da 0.45 µm e portato ad un volume di 50 ml. I dati sulle analisi effettuate vengono riportati di seguito (Tabella 3).

	Zn	S	Al	Mg	Mn	Cd	Pb	Ni
	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
EXP. 1	260	16	57	42	1950	440	140	97
EXP. 2	285	18	41	18	325	17.5	170	120
EXP. 3	395	33	32.5	18	1500	100	570	170
EXP. 5	266	34	68	66	2225	516	120	66.5
EXP. 4	15.5	65	190	2	110	14.5	18.5	6

Tabella 3: Analisi chimiche dei solidi ottenuti dagli esperimenti. Da notare come il solido dell'esperimento 4, in cui non si è avuta la risalita del pH a un valore circa-neutro, non possa considerarsi un LDH.

I precipitati ottenuti negli esperimenti 1, 2, 3 e 5 mostrano alcune differenze composizionali per quanto riguarda gli elementi maggiori, ma sostanzialmente si tratta di LDH di Zn-Mg-Al-SO₄, come verrà confermato dalle analisi XRD. Tuttavia, è possibile notare come il solido ottenuto nell'esperimento 2 contenga concentrazioni di Mn e Cd inferiori di un ordine di grandezza rispetto ai solidi degli esperimenti 1, 3 e 5, ma confrontabili con quelle dell'esperimento 4. Il Pb e il Ni invece sembrano essere presenti con concentrazioni simili; fanno eccezione i precipitati degli esperimenti 3 e 4 che mostrano rispettivamente la concentrazione più alta di Pb (570 mg/kg) e concentrazioni di Pb e Ni inferiori di un ordine di grandezza (Pb 18.5 mg/kg, Ni 6 mg/kg). Successivamente sono state calcolate le formule empiriche dei precipitati, la differenza percentuale tra le cariche (come controllo di qualità analitica) ed il rapporto molare (Zn+Mg)/Al prendendo appunto in considerazione come ione bivalente maggiore non solo lo Zn ma anche il Mg che, come ci si aspettava, è presente in quantità non trascurabile nei precipitati ottenuti dagli esperimenti in cui il pH finale era neutro o leggermente alcalino.

Il precipitato formatosi nell'esperimento 4 non è riconducibile a un LDH, ma dalla sua composizione chimica riportata in Tabella 2 appare più come un solfato di Al, probabilmente un (ossi)idrossi-solfato idrato di Al. Il rapporto molare Al/SO₄ è pari a 3.5 e ciò fa propendere per una fase assimilabile alla basaluminite, recentemente rinominata come felsobanyaite, Al₄(SO₄)(OH)₁₀*4H₂O. Perciò, si può ipotizzare che in tutti gli esperimenti in cui il pH è sceso

intorno a 4 la fase che precipita non è un LDH ma un (ossi)idrossi-solfato idrato di Al e che l'LDH si forma successivamente, quando il pH viene riportato a valori intorno a 8. Tale ipotesi potrà trovare eventuale conferma dall'interpretazione dei dati diffrattometrici.

		Bilancio di carica (%)	(Zn+Mg)/Al
EXP.1	$Zn_{0.49}Mg_{0.24}Al_{0.26}(OH)_2(SO_4)_{0.12} \cdot nH_2O$	0	2.8
EXP.2	$Zn_{0.66}Mg_{0.11}Al_{0.23}(OH)_2(SO_4)_{0.08} \cdot nH_2O$	3.2	3.3
EXP.3	$Zn_{0.70}Mg_{0.09}Al_{0.21}(OH)_2(SO_4)_{0.12} \cdot nH_2O$	-1.3	3.8
EXP.5	$Zn_{0.44}Mg_{0.29}Al_{0.27}(OH)_2(SO_4)_{0.11} \cdot nH_2O$	2.2	2.7

Tabella 4: Formule empiriche calcolate per i precipitati tipo LDH. Il bilancio di cariche è stato calcolato come $100 \cdot [(\Sigma \text{ cariche positive}) - (\Sigma \text{ cariche negative})] / [0.5 \cdot (\Sigma \text{ cariche positive}) + (\Sigma \text{ cariche negative})]$.

4.1.2 Analisi mineralogiche

Le fasi minerali sono state riconosciute tramite analisi diffrattometriche utilizzando un drifrattometro a raggi X per polveri (Panalytical X'pert Pro). I campioni sono stati ridotti in polvere tramite macinatura in un mortaio di agata e sono stati inseriti all'interno dell'apposito porta-campioni in vetro. Le acquisizioni sono avvenute all'interno del range angolare (2Theta) 5-80 ed utilizzando come condizioni operative 40 kV e 40 mA. I precipitati ottenuti durante gli esperimenti 1, 2, 3 e 5 mostrano forti analogie strutturali col minerale zincowoodwardite $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2(SO_4)_{x/2} \cdot nH_2O$ ($x = 0.32-0.50$; se $x < 0.5$ allora $n < 3x/2$) (osservabili dal confronto tra i picchi delle varie specie mineralogiche nelle pagine che seguono). Dal confronto si può notare come esista anche la corrispondenza di alcuni picchi con la woodwardite $Cu_{1-x}Al_x(OH)_2(SO_4)_{x/2} \cdot nH_2O$ ($Cu:Al = 1.73-2.03$; se $x < 0.5$ allora $n < 3x/2$). Entrambi i minerali fanno parte del Supergruppo della Idrotalcite e del Gruppo della Woodwardite (Mills et al., 2012). Le analisi mineralogiche hanno mostrato come i precipitati ottenuti durante gli esperimenti 1, 3 e 5 si presentino meno cristallini (nonostante l'esperimento 5, effettuato in 48 ore, presenti comunque dei picchi leggermente più definiti) di quello prodotto tramite l'esperimento 2 (APPENDICE A). È interessante notare come il precipitato dell'esperimento 2 sia l'unico LDH ad essersi formato senza che il pH scendesse mai sotto 7.5, mentre gli altri LDH si sono formati passando prima attraverso uno step a pH circa 4 durante il quale precipita una fase con composizione probabilmente riconducibile a un (ossi)idrossi-solfato idrato di Al (vedi esperimento 4). Tra l'altro, il pH sembra abbia influenzato anche il grado di cristallinità degli LDH, tanto che anche il precipitato dell'esperimento 5, che è stato lasciato

maturare a lungo nella soluzione madre, mostra comunque un basso grado di cristallinità imputabile al fatto che anch'esso è passato attraverso lo step a pH circa 4.

Il precipitato ottenuto nell'esperimento 4 è una fase amorfa di difficile classificazione tramite analisi XRD in quanto non vengono segnalati picchi riconducibili a nessuna fase mineralogica. In Allegato 1 vengono riportati i diffrattogrammi ottenuti per ogni campione.

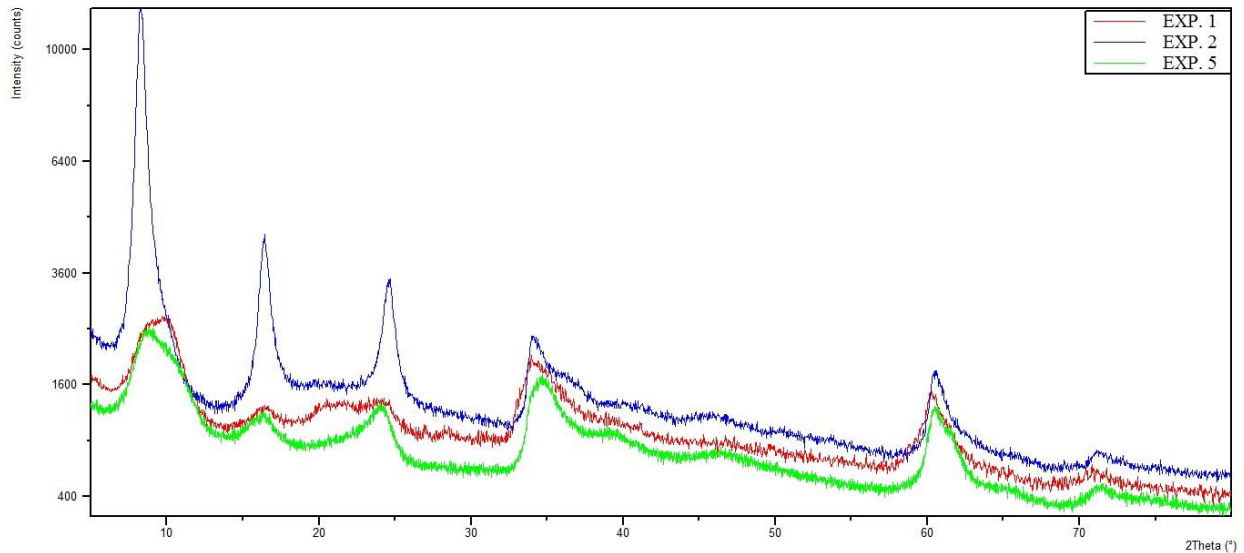


Figura 9: Grafico combinato dei diffrattogrammi ottenuti dai precipitati degli esperimenti 1, 2 e 5. È visibile come la posizione dei picchi sia la stessa per tutti i precipitati, mentre la differenza tra gli stessi può essere riconducibile alla differenza di cristallinità.

4.1.3 Analisi TEM

I precipitati sono stati analizzati tramite Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM) presso l'Università di Bari. Il microscopio utilizzato è un modello Jeol JEM 2010 che opera con una tensione di accelerazione di 200 kV. Gli elettroni sono emessi da un cristallo di esaboruro di lantanio (LaB₆), la risoluzione punto - punto è di circa 1.94 Å e l'aberrazione sferica è di 0.5mm. Il microscopio è equipaggiato con uno spettrometro EDS Oxford-INCA con detector Si(Li) ed "ultrathin window" che permette di rilevare elementi con Z maggiore di 5. Le analisi semi-quantitative sono ottenute tramite il software INCA spectrum analyzer che si basa sui fattori K teorici degli elementi. Le immagini sono state registrate tramite una CCD camera modello US 1000 della Gatan. I campioni sono stati polverizzati, immersi in ottano, posti agli ultrasuoni per circa 10 minuti ed infine dispersi su grigliette standard in Ni della TAAB dotate di un sottile film di carbonio. Le analisi sono state eseguite utilizzando l'apposito "Anticontamination Device" che flussa azoto liquido sul campione durante le riprese in modo da non danneggiare il campione. Sono state acquisite immagini in Bright Field (BF) e pattern di diffrazione in modalità Selected Area Electron Diffraction (SAED) e Nano-Beam Diffraction (NBD). Data la bassa cristallinità dei campioni e la loro bassa resistenza a preservare le proprie caratteristiche quando investiti dal fascio di elettroni, non è stato possibile acquisire immagini in alta risoluzione (HRTEM), ma in alcuni campioni è stato possibile acquisire le immagini dei "lattice fringes" delle porzioni con più alto indice di cristallinità. I "pattern" di diffrazione ottenuti sono tipici di campioni policristallini (non una serie di spot ma i tipici anelli Debye-Scherrer) centrati su uno spot molto chiaro che rappresenta gli elettroni non diffratti (fascio diretto). Le analisi hanno dimostrato ancora una volta la similarità tra i solidi provenienti dagli esperimenti 1, 2, 3 e 5. In APPENDICE B vengono riportate le immagini ottenute con le relative analisi SAED. Il campione 2 ha confermato la maggior cristallinità con pattern di diffrazione (in cui ogni anello corrisponde a piani reticolari di differente orientazione e differente passo reticolare "d") che mostra spaziature di 1.32, 1.52, 2.54 e 4.15 (Å) come riportato in Fig. 10, confermando quelle già precedentemente ottenute mediante analisi XRD (pag.155).

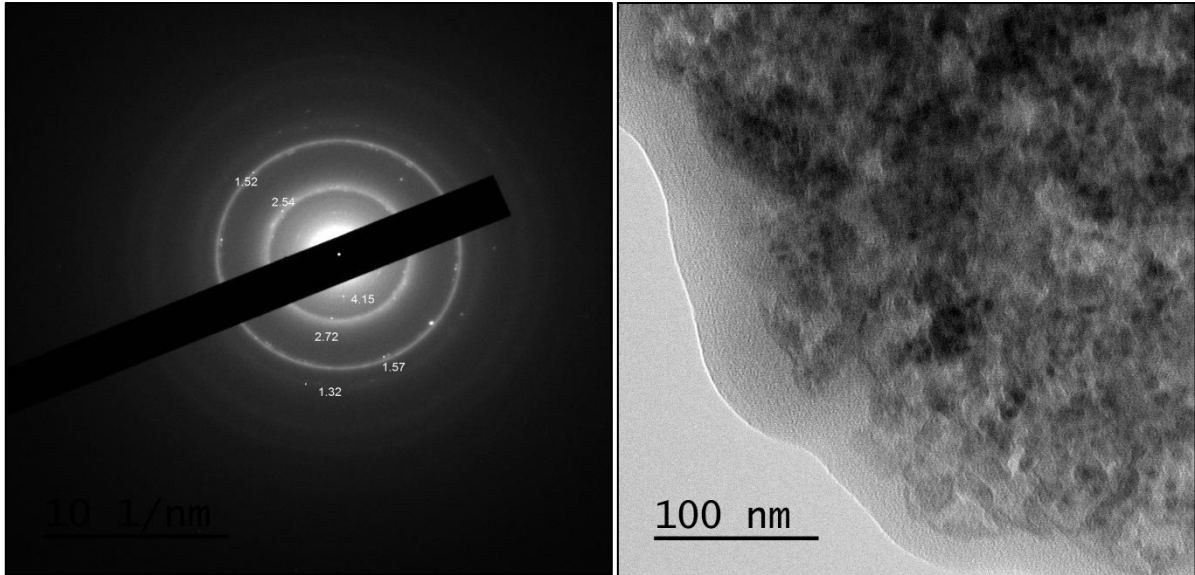


Figura 10: Immagine in Bright Field dell'esperimento 2 con relativo pattern di diffrazione caratterizzato dai tipici anelli di Debye-Scherrer. In evidenza alcuni spot più luminosi.

L'analisi del precipitato dell'esperimento 4 (Fig. 11) ha mostrato la sua natura amorfa con tipiche particelle globulari di diametro intorno a 250 nm o meno, in cui non è stato possibile il riconoscimento di piani reticolari.

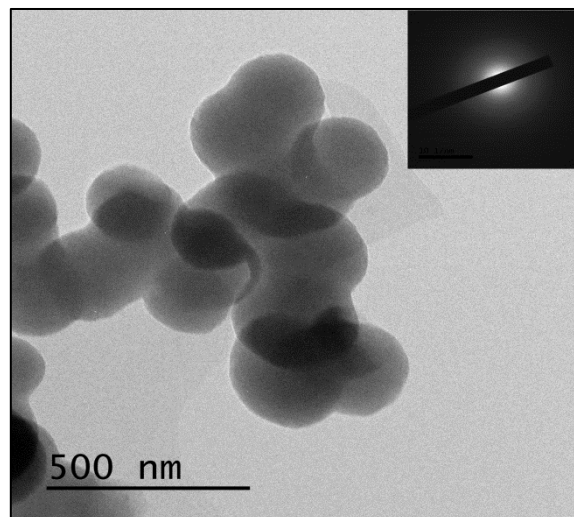


Figura 11: Immagine in Bright Field del precipitato ottenuto dall'esperimento 4.

Nei campioni degli esperimenti 1, 2, 3, e 5 è stato possibile riconoscere le figure di Lattice Fringe la cui spaziatura rappresenta la distanza tra i piani reticolari (esse sono formate da due onde: una trasmessa in uscita da un cristallo e l'altra diffratta all'interno di un piano reticolare del cristallo) con intervalli variabili da 0.26 nm a 1.98 nm (Fig. 12).

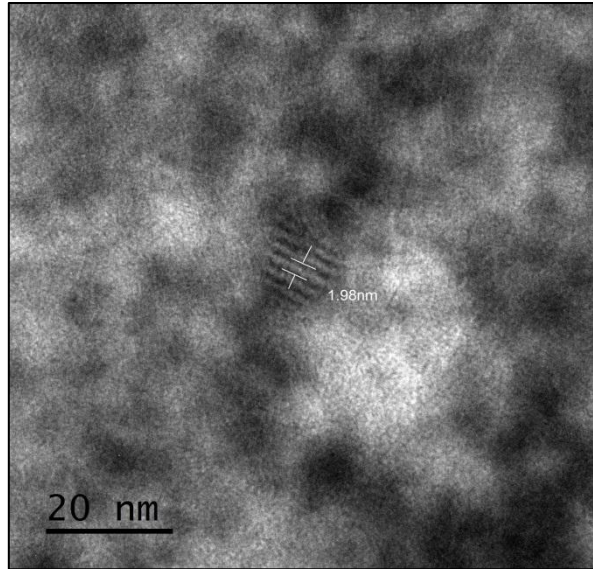


Figura 12: Lattice Fringe con spaziatura di 1.98 nm del precipitato ottenuto nell'esperimento 5.

La microanalisi chimica è stata effettuata tramite sonda EDS a raggi X. Le analisi semi-quantitative hanno confermato la presenza di elementi maggiori quali Zn, Mg, Al e S e percentuali variabili di Ca, Mn e Fe (in Tabella 5 una media delle analisi puntuali fatte su ogni precipitato).

	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Zn	(Zn+Mg)/Al
	(% atom.)	(% atom.)	(% atom.)	(% atom.)	(% atom.)	(% atom.)	(% atom.)	(% atom.)	
Esp. 1	11.24	21.11	3.58	6.4	0.3	0.65	1.01	55.7	3.1
Esp. 2	4.09	22.24	0.9	6.49	0.08	0.29	0.43	64.97	3.1
Esp. 3	4.27	16.74	9.16	7.97	0.36			61.5	3.9
Esp. 5	16.48	17.32	0.68	8.86				56.67	4.2

Tabella 5: Analisi semiquantitative ottenute tramite sonda EDS (valori medi).

4.2 Analisi chimiche delle soluzioni pre- e post-esperimento

All'inizio e al termine di ogni esperimento è stata analizzata, previa filtrazione ed acidificazione, la soluzione tramite ICP-OES e ICP-MS. L'analisi pre-esperimento si è resa necessaria in quanto l'acqua di drenaggio dei "Fanghi Rossi", conservata in bottiglie di polietilene a 4 °C al buio, mostrava la presenza di precipitati sul fondo del contenitore che, ad un esame XRD, risultavano essere composti principalmente di gesso. L'analisi post-esperimento invece è indispensabile per valutare come la procedura di precipitazione indotta del LDH abbia modificato la composizione della soluzione e, in definitiva, per determinare l'efficienza nella rimozione dei metalli contaminanti. I risultati delle analisi chimiche sono riportati in Tabella 6 per gli elementi maggiori, e in Tabella 7 per gli elementi minori. In entrambe le tabelle la dicitura "Acqua madre" indica l'acqua prima dell'esperimento, mentre "Acqua residuale" sta per l'acqua al termine dell'esperimento.

	Na (ppm)	Mg (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Zn (ppm)	S (ppm)
Esperimento 1						
Acqua madre	27	342	13	480	120	1300
Acqua residuale	208	335	17	458	0.7	1400
Esperimento 2						
Acqua madre	58	640	32	618	160	1200
Acqua residuale	278	614	34	548	60	1240
Esperimento 3						
Acqua madre	75	772	38	468	291	1300
Acqua residuale	329	748	39	473	3	1370
Esperimento 4						
Acqua madre	28	345	15	312	124	730
Acqua residuale	28	343	17	333	123	760
Esperimento 5						
Acqua madre	27	342	14	421	126	820
Acqua residuale	234	327	24	372	0.34	860

Tabella 6: Analisi chimiche degli elementi maggiori delle acque pre- e post-esperimento.

	Li (ppb)	Be (ppb)	B (ppb)	Al (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Mn (ppb)	Fe (ppb)	Ni (ppb)	Co (ppb)	Cu (ppb)	Ga (ppb)
Esperimento 1												
Acqua madre	66	< 0.5	< 100	< 4	< 2.4	< 1.3	1020	< 40	33	6.6	3.2	< 0.2
Acqua residuale	66±2	< 0.2	< 83.6	12	< 1.2	< 0.6	140±20	< 20	< 0.5	< 0.4	2	< 0.1
Esperimento 2												
Acqua madre	100±20	< 0.5	< 167	< 6	< 2.4	< 1.3	1850±50	< 40	54±4	11	4.2	< 0.2
Acqua residuale	105±26	< 0.2	< 83.6	< 3	< 1.2	< 0.6	1048±20	< 20	6.5	0.8	2.5	< 0.1
Esperimento 3												
Acqua madre	90±20	< 0.5	< 167	< 4	< 2.4	< 1.3	1940±15	< 40	55±5	11±1	2.6	< 0.2
Acqua residuale	121±3.5	< 0.2	< 83.6	28	< 1.2	< 0.6	1048±1	< 20	1.7	0.8	4	0.7
Esperimento 4												
Acqua madre	60±4	< 0.1	< 48	< 6	< 0.4	< 0.7	1100±100	450±30	35±2	7	2	< 0.03
Acqua residuale	68±3.5	< 0.06	36	26000	0.2	0.3	1100	330	35±3	6.7	2	3
Esperimento 5												
Acqua madre	58±6	< 0.1	35	< 6	< 0.4	< 0.7	1100±40	640	32	6.8	2.6	< 0.03
Acqua residuale	70±5	< 0.06	33	9	< 0.4	< 0.7	23±2.5	630±10	0.6	0.2	3.5	0.02
	As (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Mo (ppb)	Ag (ppb)	Cd (ppb)	Te (ppb)	Ba (ppb)	Tl (ppb)	Pb (ppb)	Bi (ppb)	U (ppb)
Esperimento 1												
Acqua madre	< 0.6	35±1	720±10	< 1.4	< 0.2	606±9	< 0.2	9±0.2	29±1	45±2	< 1.2	< 0.1
Acqua residuale	0.33	34±2	720±10	< 0.7	< 0.1	380±10	< 0.1	15	23	3	< 0.6	< 0.05
Esperimento 2												
Acqua madre	< 0.6	61	770±25	< 1.4	< 0.2	1050	< 0.2	14.4±0.4	48±4	120	< 1.2	< 0.1
Acqua residuale	0.6	53	770±30	< 0.7	< 0.1	1040±10	< 0.1	24±4	48±2	43±2	< 0.6	< 0.05
Esperimento 3												
Acqua madre	< 0.6	62±2	772±20	< 1.4	< 0.2	1106±12	< 0.2	12.2	47.5±4.5	91±4	< 1.2	< 0.1
Acqua residuale	0.7	61±1	768±30	< 0.7	< 0.1	740±3	< 0.1	16±3	39±2	3.8	< 0.6	< 0.05
Esperimento 4												
Acqua madre	0.3	36	470±20	< 1	0.05	620±20	< 0.06	7	30	46	< 0.2	< 0.01
Acqua residuale	0.4	37	460±30	< 0.5	< 0.02	600±30	< 0.03	13.5±0.5	33±2	55±3	< 0.09	< 0.01
Esperimento 5												
Acqua madre	0.8	34	600±30	< 1	0.05	620±30	< 0.06	8	31±2	56±3	< 0.2	< 0.01
Acqua residuale	1	36	600±47	< 0.5	< 0.02	370±20	< 0.03	10	17±2	4.5	< 0.09	< 0.01

Tabella 7: Analisi chimiche degli elementi minori delle acque pre- e post-esperimento.

Dalle analisi effettuate è possibile evidenziare un abbassamento netto delle concentrazioni dello Zn per quasi tutti gli esperimenti (fatta eccezione per l'esperimento 4 che è stato concepito per un fine diverso). Tuttavia, la rimozione dello Zn appare meno efficace nell'esperimento 2 che ricordiamo essere stato l'unico esperimento in cui il pH non è mai sceso al di sotto di 7.5. Tra gli elementi maggiori, K, Ca, Mg, e S rimangono pressoché stabili, mentre si ha un aumento del contenuto in Na, ad esclusione dell'acqua dell'esperimento 4, dovuto all'aggiunta di NaOH per il controllo del pH. L'Al, aggiunto come $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ per indurre la precipitazione dell'LDH, viene ritrovato nell'acqua residuale in concentrazioni estremamente basse, il che implica una sua completa precipitazione. Solamente nell'acqua residuale dell'esperimento 4 l'Al è molto superiore a quello presente nell'acqua madre ad indicare una sua parziale precipitazione a pH 4 che invece diventa completa quando il pH viene mantenuto o ricondotto a valori intorno alla neutralità per consentire la formazione dell'LDH. Altri metalli quali Mn, Cd, Pb, e Ni vengono rimossi tramite la precipitazione dell'LDH in percentuali variabili (Tabella 8), mentre la fase amorfa di Al che precipita nell'esperimento 4 mostra una poverissima o assente capacità di rimuovere i metalli suindicati.

	Zn	Mn	Ni	Cd	Pb
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Esperimento 1	99	86	98	49	93
Esperimento 2	62	43	88	1	64
Esperimento 3	99	46	97	33	96
Esperimento 5	99	98	98	40	92

Tabella 8: Percentuali di diminuzione del contenuto in Zn, Mn, Ni, Cd e Pb nelle acque prima e dopo l'esperimento.

I test effettuati ed i risultati ottenuti portano perciò a distinguere due principali tipologie di esperimenti: 1) esperimenti 1, 3 e 5 in cui, tramite l'aggiunta di $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$, si ha una precipitazione iniziale a pH 4 (il precipitato che si ottiene in questo primo step è quello acquisito tramite l'esperimento 4) che poi prosegue man mano che il pH viene ricondotto ad un valore intorno a 8 e si forma l'LDH; 2) esperimento 2 in cui il primo step di precipitazione a pH 4 viene meno in quanto l'aggiunta del sale di Al viene preceduta dall'aggiunta di NaOH, mantenendo così il pH della soluzione a valori mai inferiori a 7.5. Nell'esperimento 2 la rimozione dei metalli è molto inferiore rispetto a quanto accade negli altri esperimenti; la differenza maggiore si osserva per il Cd (1% contro 33-49%). Questo sta ad indicare che la precipitazione di un (ossi)idrossi-solfato idrato amorfo di Al a pH 4, benché non produca l'abbattimento di Zn, Mn, Pb, Cd e Ni, appare essere essenziale per la successiva formazione di un LDH a bassa cristallinità capace di incorporare fino al 99% di Zn, 98% di Mn, 49% di Cd, 96% di Pb e 98% di Ni presenti nella soluzione iniziale.

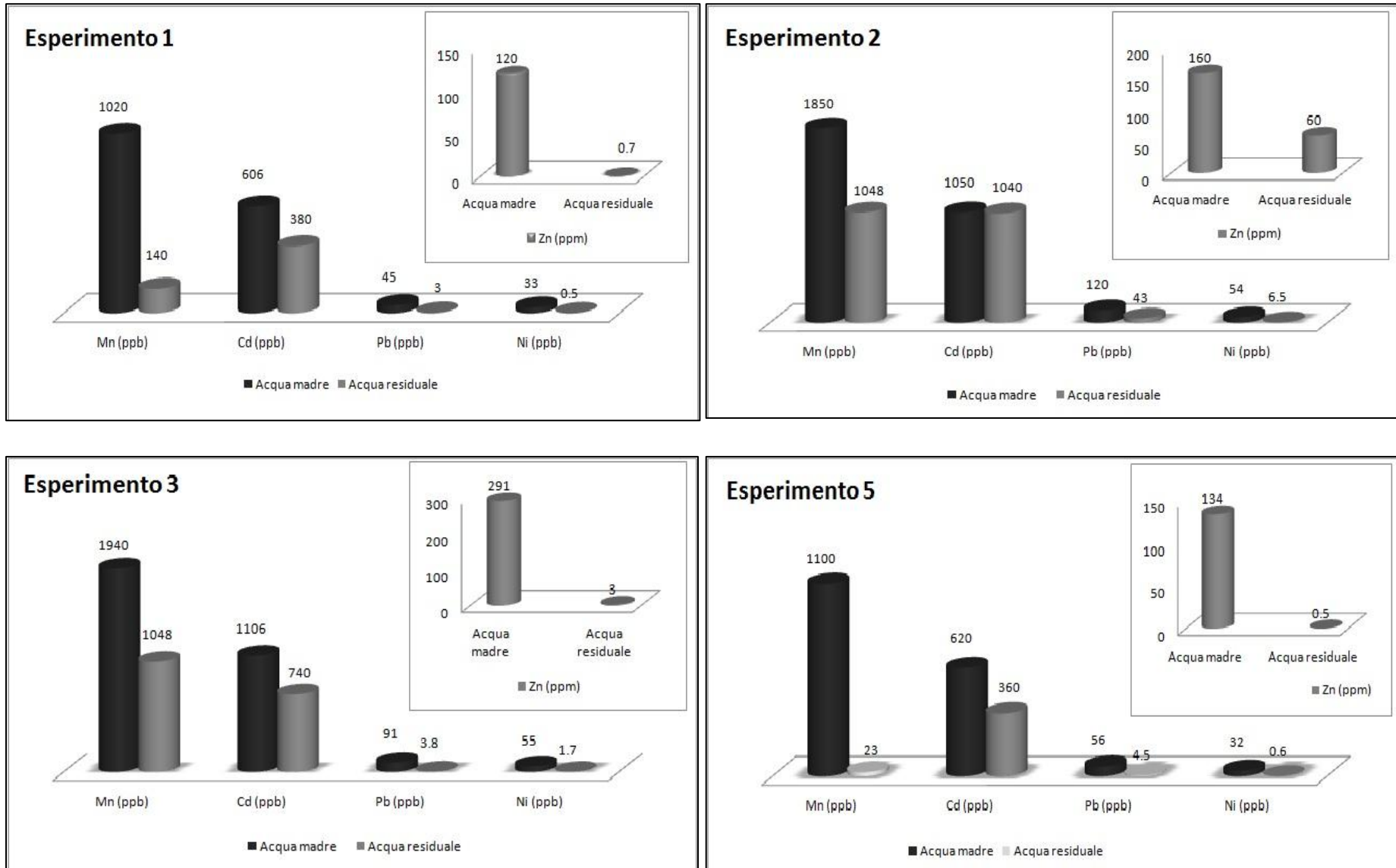


Figura 13: Grafici in cui viene messa in evidenza la differenza composizionale dell'acqua prima e dopo l'esperimento. Non viene riportato l'esperimento 4 in quanto non facente parte degli esperimenti riguardanti la precipitazione degli LDH in s.s.

4.3 Analisi SEM del precipitato ottenuto nell'esperimento 4

Il precipitato ottenuto durante l'esperimento 4 è stato analizzato tramite microscopia elettronica a scansione (ESEM – QUANTA 200, FEI) presso l'Università di Cagliari. Questo tipo di osservazione è stata svolta in quanto le analisi chimiche effettuate sul solido ottenuto a pH 4 hanno mostrato la presenza di Zn (≈ 15 g/kg) non visibile dalle analisi TEM (APPENDICE B). Dalle analisi SEM in modalità "back-scattered" è stato possibile evidenziare come lo spettro EDS acquisito nella parte più "luminosa" del granulo (Figura 14) presenti il picco caratteristico dello Zn, mentre nella parte meno luminosa e con caratteristiche più "amorfe" esso non è presente. Benché l'effetto chiaro-scuro tipico della modalità "back-scattered" possa risultare parzialmente falsata dalla morfologia del granulo, il risultato ottenuto conferma che a pH 4 si forma una fase amorfa di Al (molto probabilmente un (ossi)idrossi-solfato idrato di Al tipo-basaluminite) che adsorbe alla superficie solamente una modesta quantità di Zn. Tale fase può essere considerata come il precursore del LDH di Zn-Mg-Al-SO₄ che viene a formarsi come il pH è ricondotto a valori prossimi alla neutralità, incorporando non solo la totalità dello Zn in soluzione ma anche elevate percentuali degli altri metalli pesanti presenti nell'acqua di partenza.

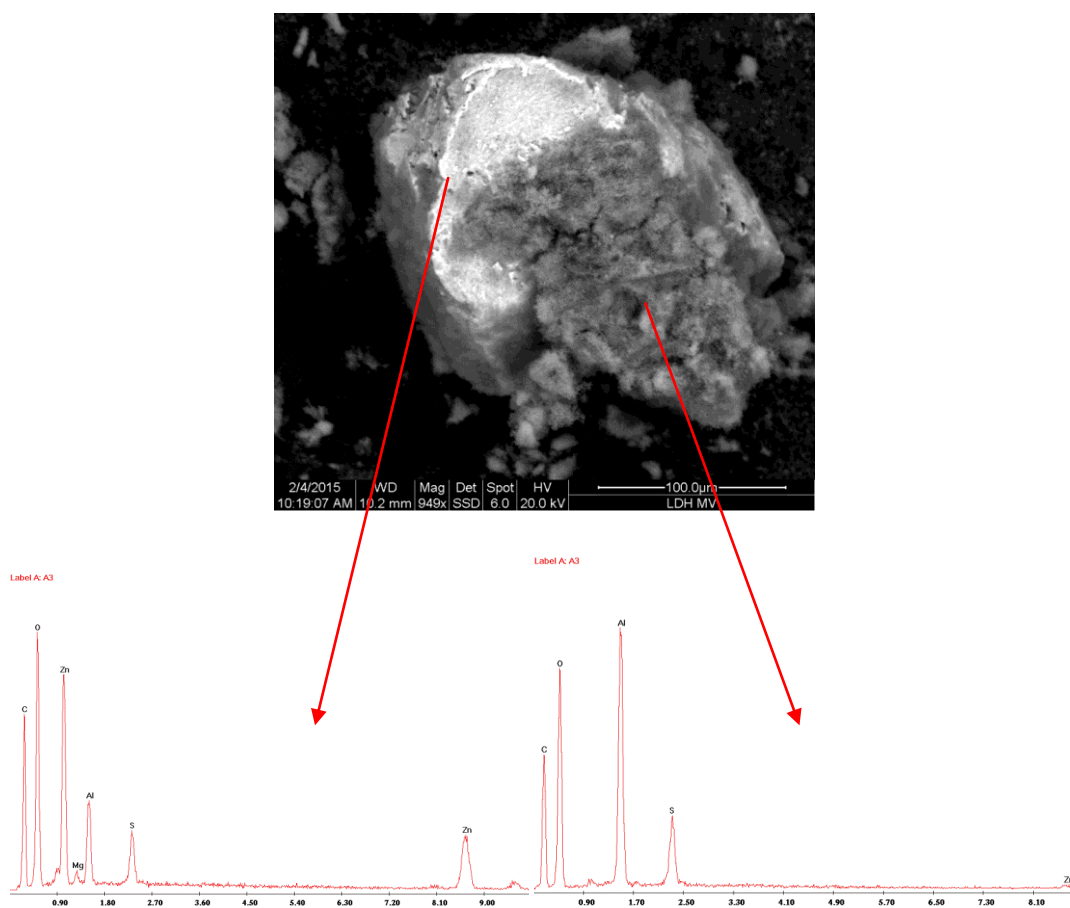


Figura 14: Immagine SEM di un granulo del precipitato ottenuto durante l'esperimento 4 e spettri EDS acquisiti nelle diverse parti del granulo.

Capitolo 5 - CONCLUSIONI

5.1 Conclusioni

Gli esperimenti effettuati durante questo studio hanno dimostrato come gli LDH abbiano effettivamente grande importanza nello sviluppo di applicazioni in ambito di risanamento ambientale. La presenza di LDH di Zn-Al-SO₄ naturalmente formati in ambienti minerari e l'influenza che essi producono sul ciclo geochimico locale di alcuni contaminanti ha portato all'idea di utilizzare questi composti per la rimozione di metalli pesanti da acque contaminate. Negli ultimi anni si è dimostrato come gli LDH siano molto efficienti nella rimozione sia di contaminanti anionici, come molibdeno arsenico, antimonio (Ardau et al., 2012, 2013, 2016), boro (Ferreira et al., 2006) e altri, principalmente attraverso processi di scambio anionico o di incorporamento nell'interstrato quando si tratta di LDH calcinati, ma essi possono potenzialmente rimuovere anche numerosi contaminanti cationici come Cu e Zn (Okamoto et al., 2010) e Cu e Pb (Park et al., 2007) per (co)precipitazione. Il trattamento dell'acqua circa-neutra proveniente dai drenaggi dei "Fanghi Rossi" presenti nell'area mineraria di Monteponi (ricca in metalli bivalenti e povera in metalli trivalenti) ha dimostrato come, tramite l'aggiunta di un metallo trivalente (in questo caso l'Al), gli LDH che precipitano a pH intorno a 8 siano altamente efficienti per la rimozione di metalli bivalenti quali Zn, Mn, Cd, Pb e Ni. Il principale parametro che controlla la rimozione dei metalli e la tipologia dei precipitati ottenuti appare essere il pH. Infatti, gli LDH formati attraverso una procedura a 2 step, iniziale discesa del pH intorno a 4 a causa dell'aggiunta del sale di Al e successiva risalita del pH intorno a 8 tramite l'aggiunta di NaOH, sono quelli che producono la maggior rimozione di metalli. Già in altri studi si è dimostrato come i valori del pH influenzino la formazione degli LDH di Mg/Al, la loro cristallinità e la composizione chimica (Seron et al., 2008). Tali autori hanno dimostrato come il catione trivalente (Al nella fattispecie) sia il primo a precipitare, probabilmente come idrossido, e non appena viene aggiunto NaOH il catione bivalente inizia a diminuire nell'acqua madre. Il quantitativo di metallo bivalente tende ad essere minore nei solidi che si formano a pH inferiori a 6. La cristallinità dei solidi è maggiore in risposta all'aumento di pH, ottenendo una struttura cristallina ottimale a pH 8.5. Nelle soluzioni, quando il valore di pH aumenta, si produce una lenta diminuzione del metallo bivalente, suggerendo che in principio si ottiene una fase ricca in Al e che essa tende continuamente ad incorporare il metallo bivalente fino alla formazione delle strutture tipiche dell'LDH (Seron et al., 2008). Tali risultati sembrano essere in accordo con quelli ottenuti in questo studio. Infatti, la cristallinità della fase LDH ottenuta durante l'esperimento 2 (esperimento effettuato senza consentire al pH di scendere mai al di sotto di 7.5) è nettamente maggiore rispetto a quella delle fasi LDH formatesi negli altri esperimenti, ma allo stesso tempo ha rimosso una quantità inferiore di metalli

bivalenti (62% Zn, 43% Mn, 88% Ni, 1% Cd e 64% Pb). Ottimi risultati sono stati ottenuti invece negli esperimenti in cui il pH ha avuto prima modo di raggiungere valori acidi (producendo un precursore ricco in Al) per poi risalire a pH intorno a 8.5 (pH ottimale per la precipitazione di fasi LDH). In questi casi la rimozione dello Zn dall'acqua madre ha raggiunto il 99% in tutti gli esperimenti, mentre gli altri metalli vengono rimossi in percentuali variabili (con massimi del 98% per Mn e Ni, 49% per Cd e 96% per Pb). Risulta perciò essere fondamentale la formazione di un solido ricco in Al precedente alla formazione dell'LDH. Alcuni studi hanno ipotizzato che si tratti di una particolare classe di LDH che, nel caso di esperimenti effettuati col nitrato invece che col solfato, hanno formula generale $[MAl_4(OH)_{12}](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ in cui $M = Co, Ni, Cu$ e Zn , e la cui struttura ideale è mostrata in Figura 15 (Fogg et al., 2004).

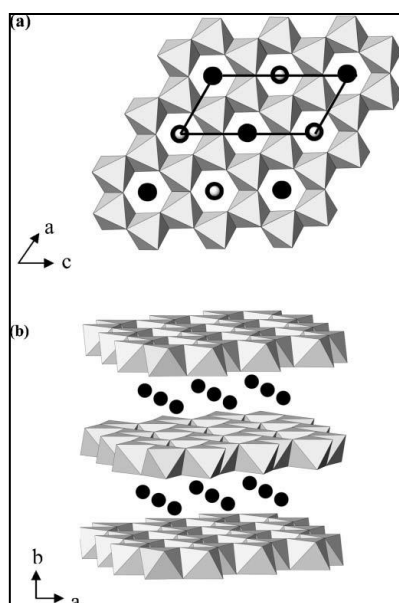


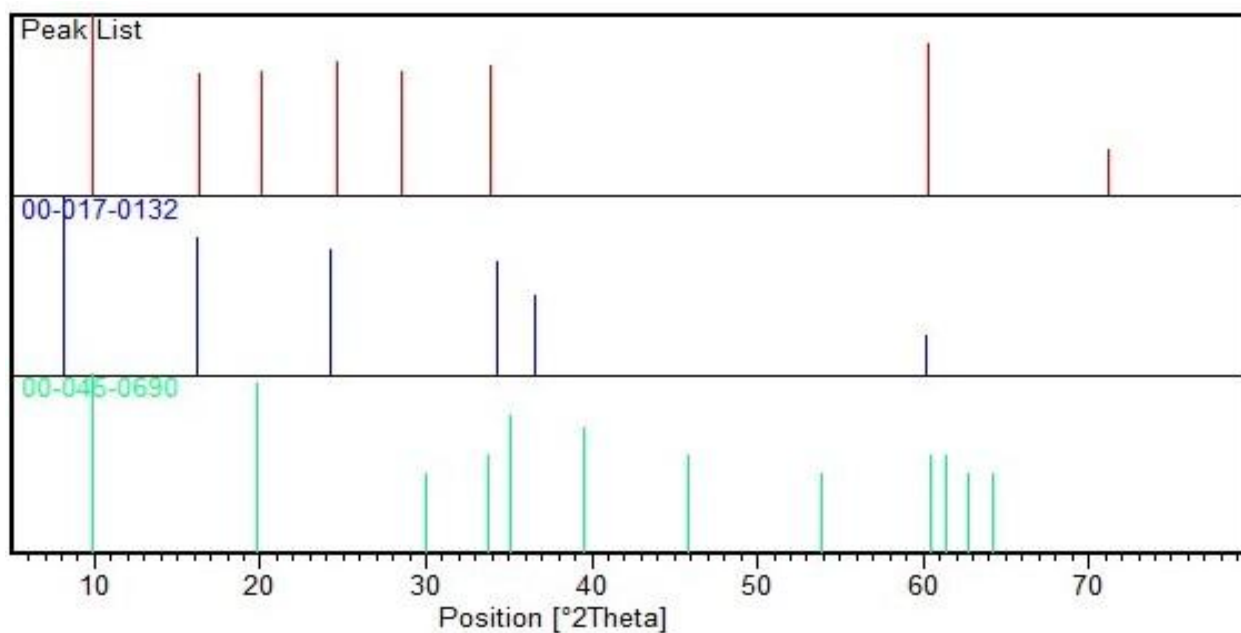
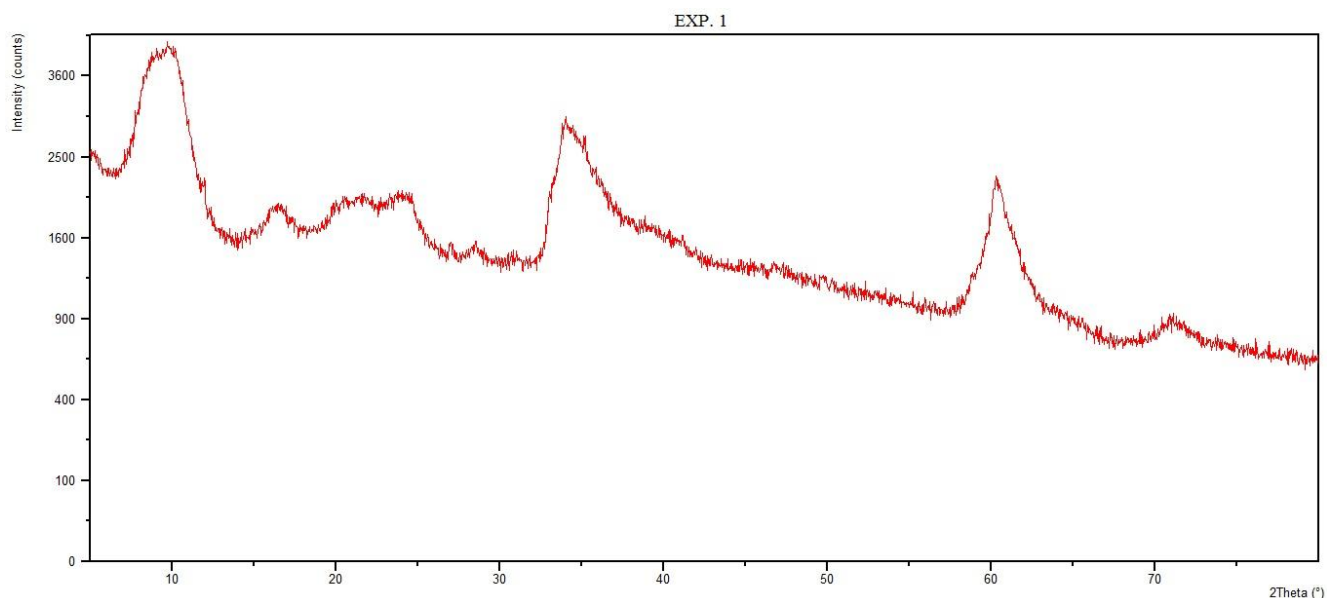
Figura 15: Struttura ideale del $[ZnAl_4(OH)_{12}](NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Nella figura in alto (a) è rappresentata la parte basale in cui gli atomi (M) sono quelli raffigurati in bianco con bordatura nera e gli atomi presenti nell'interstrato (N) sono raffigurati in nero mentre nella figura in basso (b) gli atomi (N) sono raffigurati in nero e gli anioni nitrato (O) sono omessi per chiarezza della figura (Fogg et al., 2004).

Si tratta di minerali con parametri di cella simili alla chalcoalumite $CuAl_4SO_4(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ e alla kyrgyzstanite $ZnAl_4SO_4(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ in cui il rapporto $M^{2+}:Al$ è di 1:4. Bisogna comunque precisare che il precipitato formatosi nell'esperimento 4 di questo studio mostra un rapporto $Zn^{2+}:Al$ pari a 1:30, per cui siamo in uno stadio in cui il metallo bivalente non ha ancora iniziato ad essere incorporato nella struttura ma si trova come specie adsorbita alla superficie. È molto probabile che all'aumentare del pH lo Zn, insieme ad altri metalli bivalenti, entri in modo graduale nella struttura per formare prima una fase come la kyrgyzstanite e poi un LDH vero e proprio con rapporto $M^{2+}:Al$ di 3:1 o 4:1 (vedi Tabella 3).

I risultati ottenuti in questo studio sono perciò molto promettenti, e ulteriori indagini sulla natura del precipitato ricco in Al e sulla sua evoluzione in LDH sarebbero opportuni per incoraggiare l'utilizzo degli LDH nella rimozione di metalli bivalenti tossici da acque contaminate e reflui industriali poveri in metalli trivalenti tramite la precipitazione indotta a vari pH.

APPENDICE A: Analisi Mineralogiche

Esperimento 1:



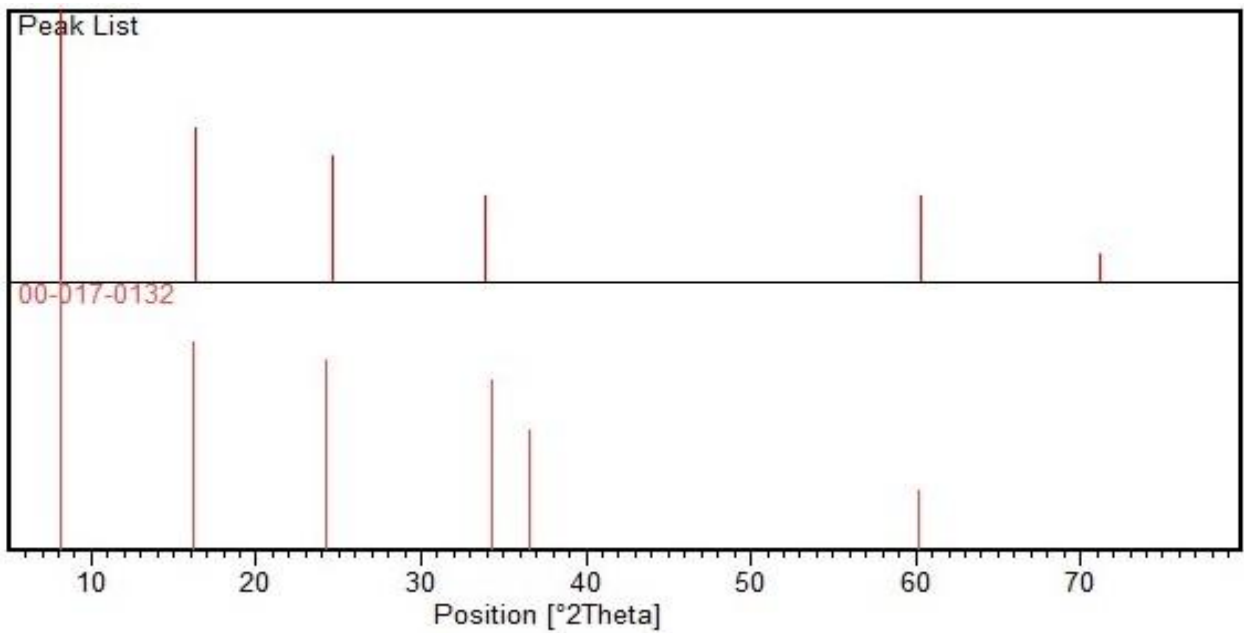
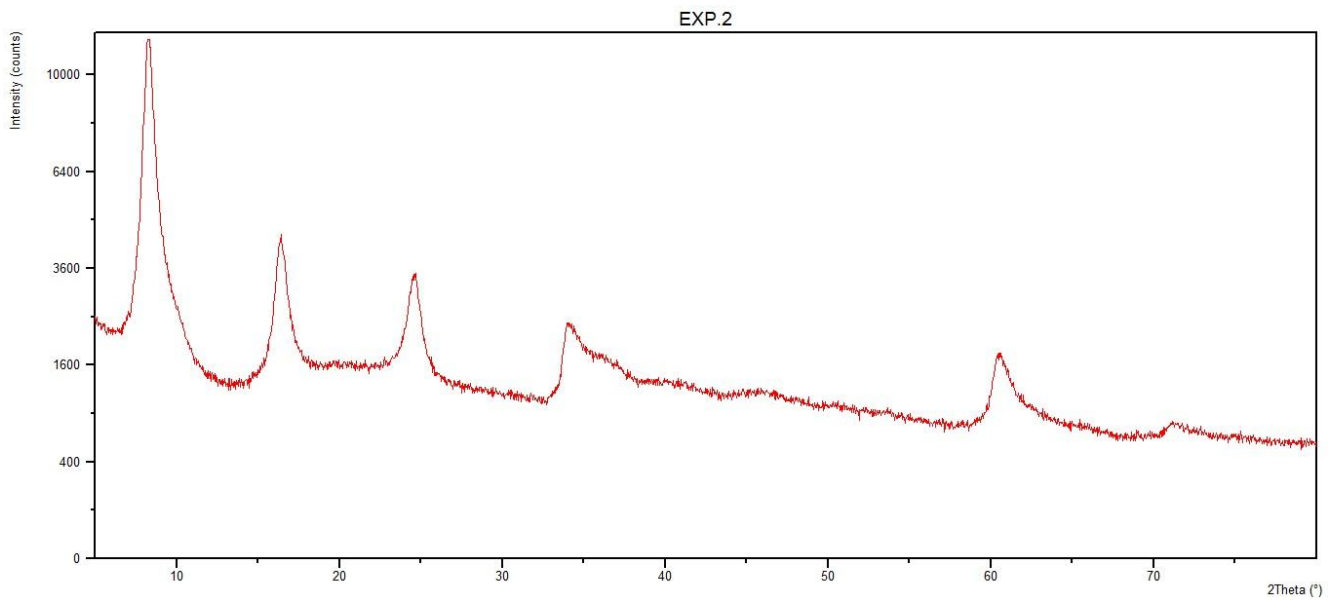
Peak List

Pos.[°2Th.]	Height[cts]	FWHM[°2Th.]	d-spacing[Å]	Rel.Int.[%]
9.9340	883.90	0.3000	8.89676	100.00
16.3360	410.60	0.0200	5.42174	46.45
20.0772	422.86	2.1868	4.41909	47.84
24.5818	502.02	0.3435	3.61854	56.80
28.5080	418.70	0.3251	3.12849	47.37
33.8694	473.17	0.5544	2.64452	53.53
60.2718	628.61	0.9504	1.53430	71.12
71.1820	62.00	0.1500	1.32355	7.01

Pattern List

Visible	Ref.Cod	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	00-017-0	Woodwardite	0.000	1.934	$\text{Cu}_4 \text{Al}_2 (\text{SO}_4) (\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$
*	00-045-0	Woodwardite, zincian	0.000	1.429	$(\text{Zn,Cu})_2 \text{Al} (\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Esperimento 2:



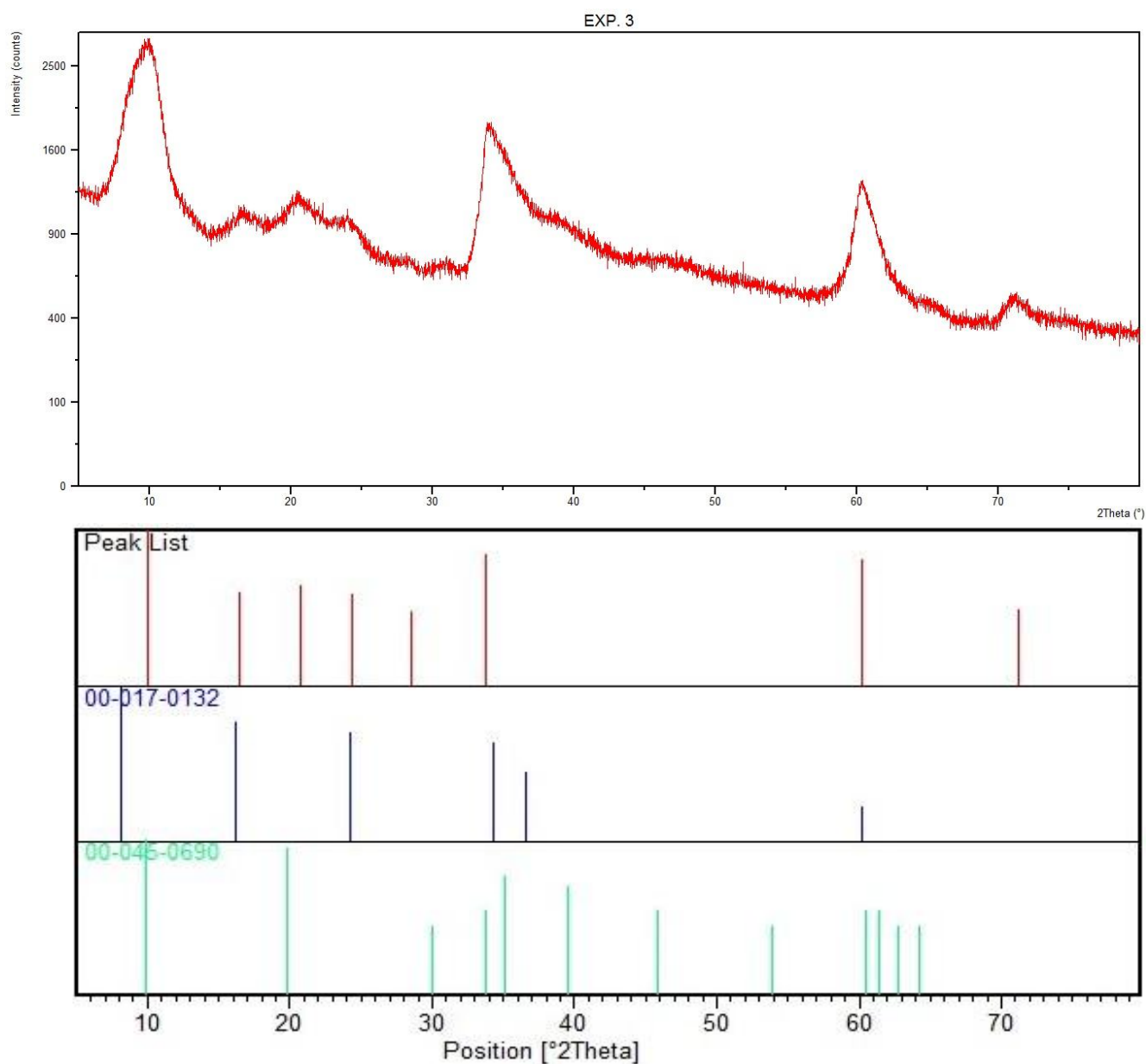
Peak List

Pos.[°2Th.]	Height[cts]	FWHM[°2Th.]	d-spacing[Å]	Rel.Int.[%]
8.1836	5609.96	0.1980	10.79529	100.00
16.3804	1829.36	0.3564	5.40713	32.61
24.6438	1255.89	0.5544	3.60959	22.39
33.9338	578.11	0.5544	2.63965	10.31
60.3235	572.67	0.5544	1.53311	10.21
71.1680	67.34	0.9504	1.32377	1.20

Pattern List

Visible	Ref.Code	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	00-017-0	Woodwardite	0.000	0.650	$\text{Cu}_4 \text{Al}_2 (\text{SO}_4) (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Esperimento 3:



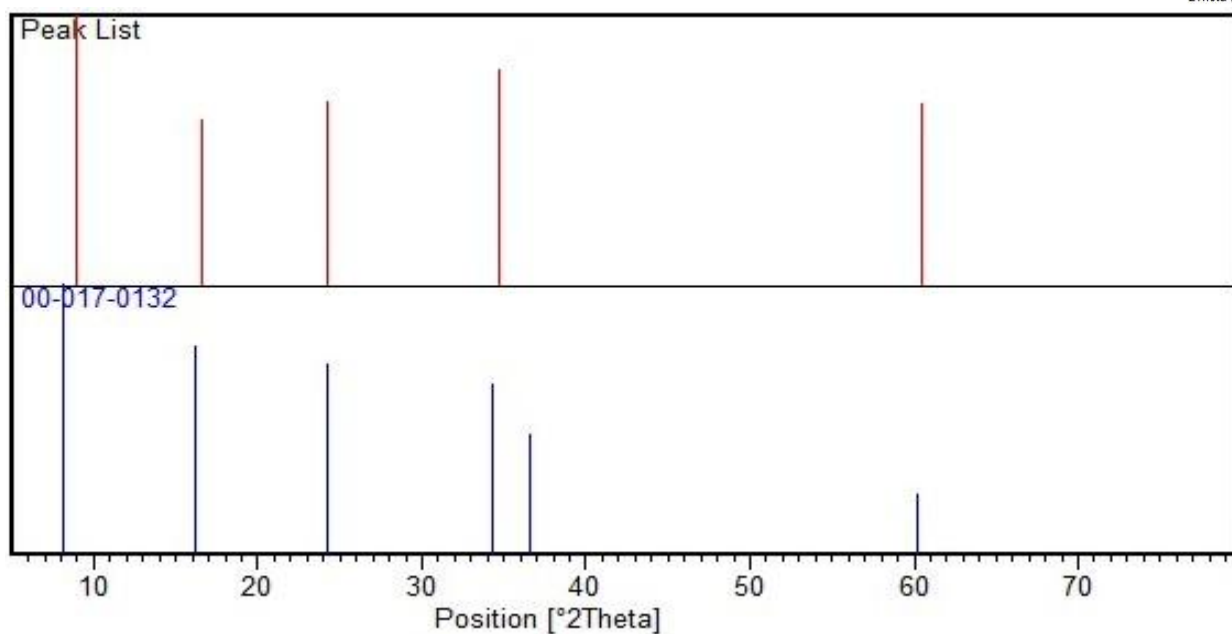
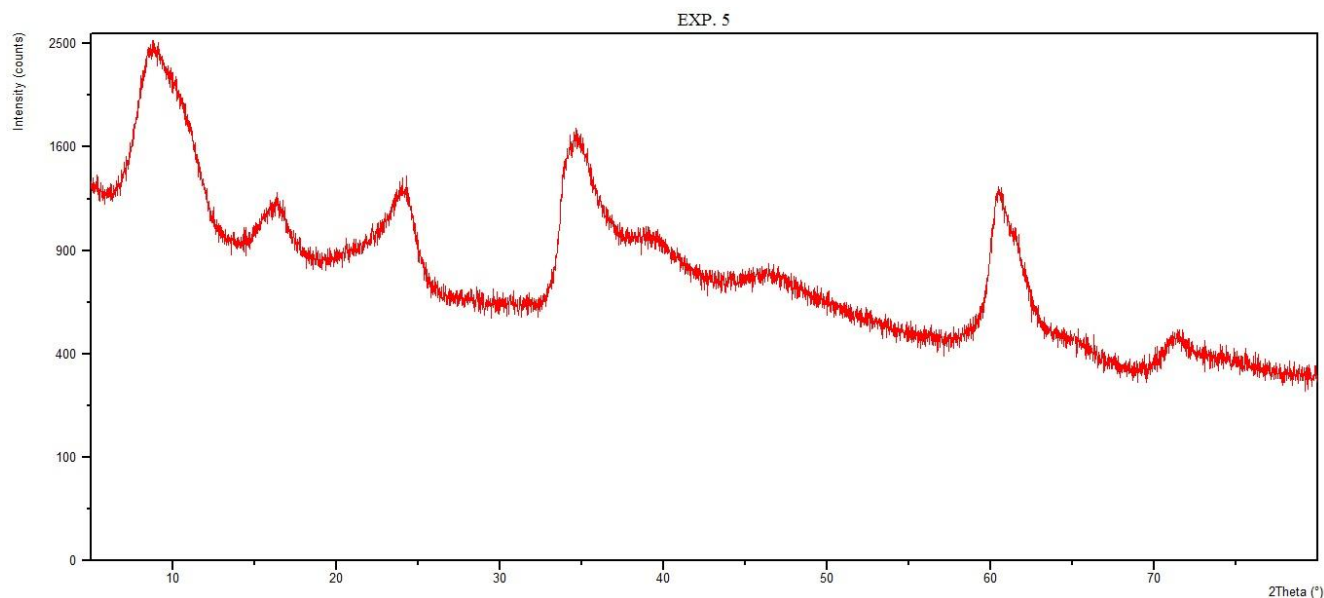
Peak list

Pos.[°2Th.]	Height[cts]	FWHM[°2Th.]	d-spacing[Å]	Rel.Int.[%]
10.0204	581.73	0.9282	8.82022	100.00
16.4505	213.77	0.3742	5.38425	36.75
20.7840	248.70	0.8150	4.27038	42.75
24.3110	208.17	0.0708	3.65824	35.78
28.5613	137.43	0.6414	3.12277	23.62
33.7792	417.42	0.5712	2.65137	71.76
60.2331	384.57	0.6528	1.53519	66.11
71.1588	138.40	0.0233	1.32392	23.79

Pattern List

Visible	Ref.Code	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	00-017-0	Woodwardite	0.000	1.978	$\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$
*	00-045-0	Woodwardite, zincian	0.000	1.994	$(\text{Zn,Cu})_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Esperimento 5:



Peak List

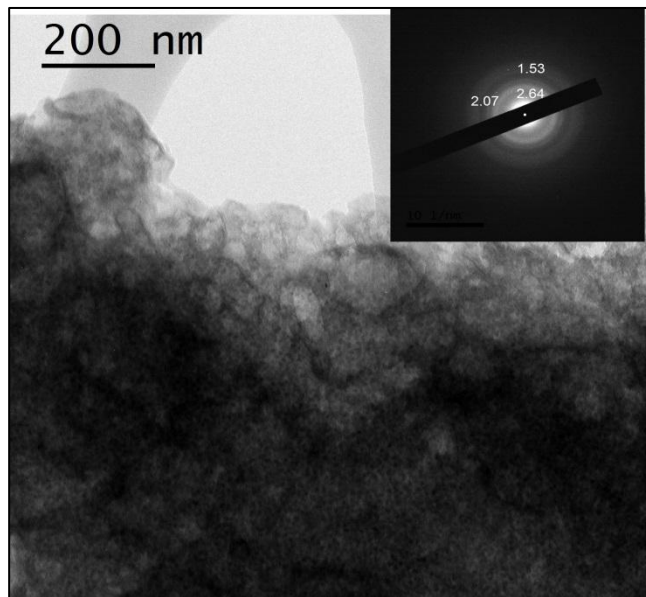
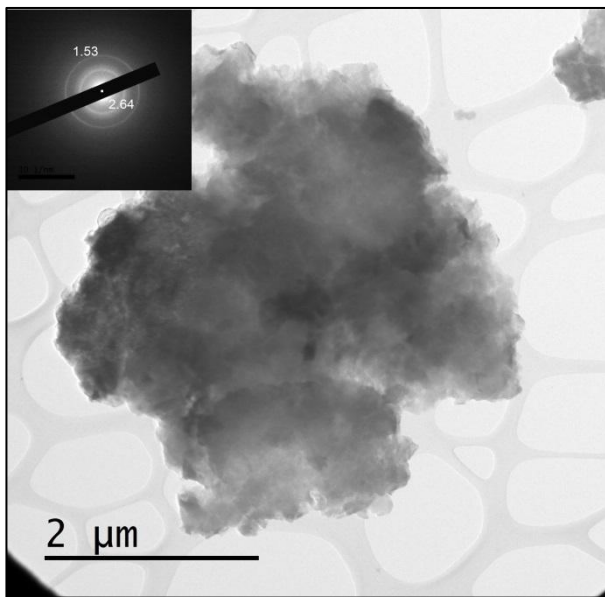
Pos.[°2Th.]	Height[cts]	FWHM[°2Th.]	d-spacing[Å]	Rel.Int.[%]
8.7310	541.40	0.0200	10.11971	100.00
16.5733	137.49	0.9792	5.34465	25.40
24.2143	300.60	1.0714	3.67263	55.52
33.9817	336.72	1.1424	2.63603	62.20
60.2683	369.44	0.7344	1.53438	68.24
71.4100	108.69	0.0200	1.31988	20.08

Pattern List

Visible	Ref.Code	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	00-017-0	Woodwardite	0.000	1.012	$\text{Cu}_4 \text{Al}_2 (\text{SO}_4) (\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$

APPENDICE B: Analisi TEM

Esperimento 1:



Immagini Bright Field con SAED corrispondenti

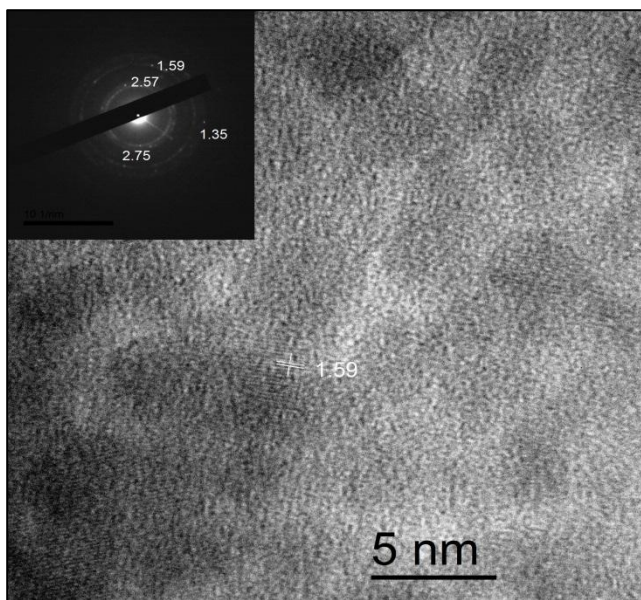
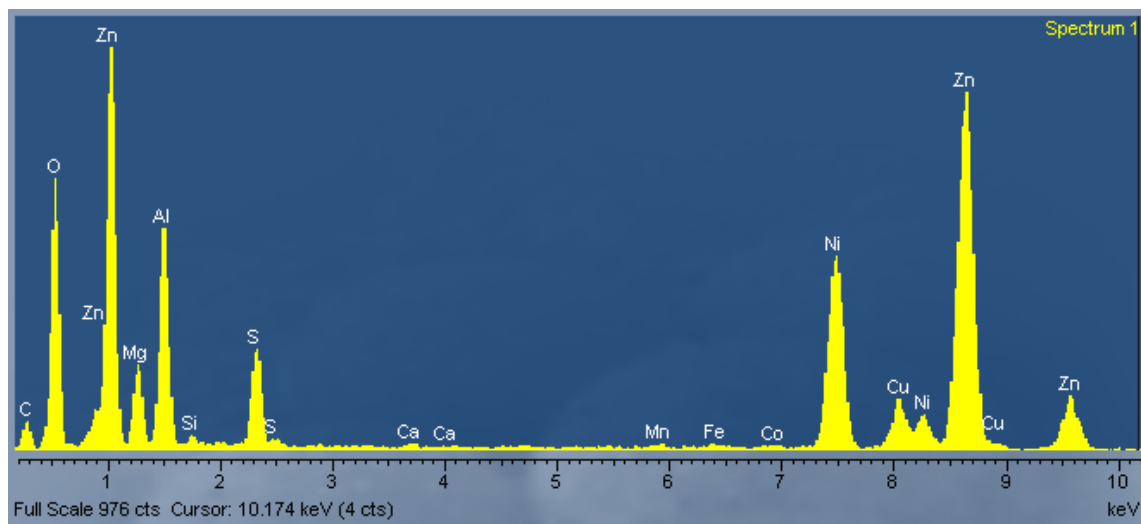
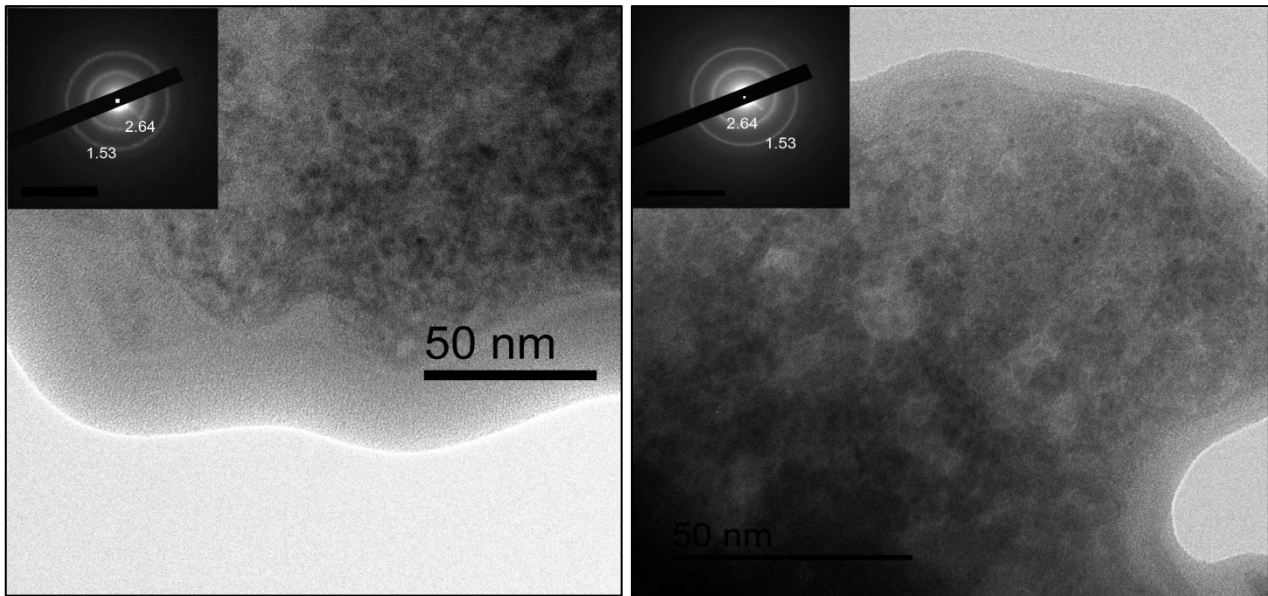


Immagine Bright Field con SAED corrispondente e evidenza di Lattice Fringe con distanza interplanare di 1.59 nm

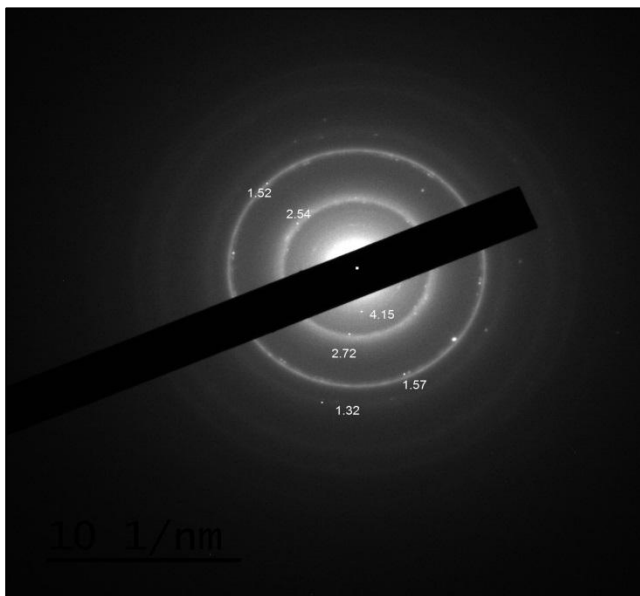
Spettro EDS



Esperimento 2

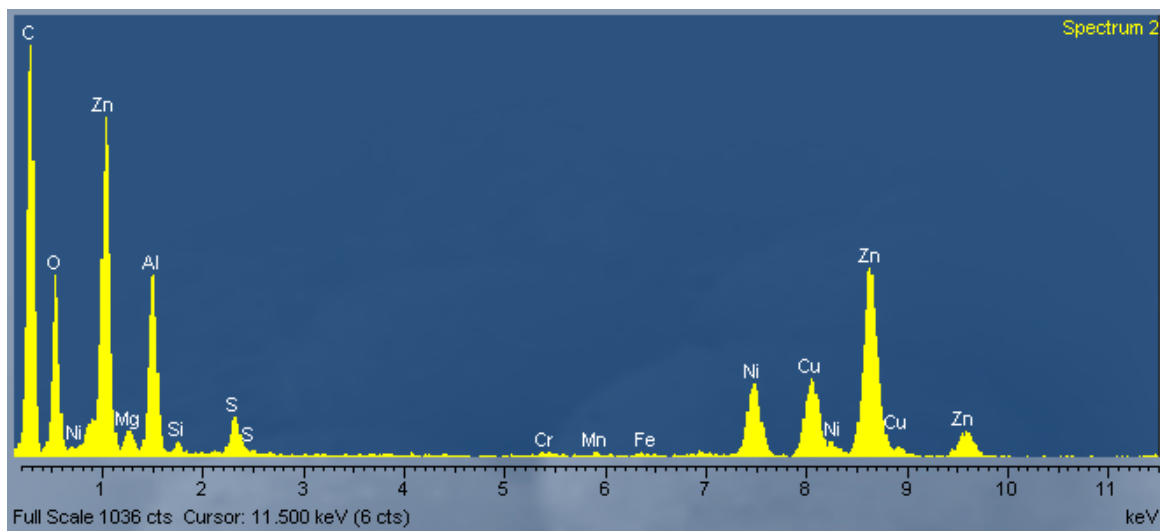


Immagini Bright Field con SAED corrispondenti



Anelli Debye-Scherrer con evidenza di alcuni spot

Spettro EDS



Esperimento 3

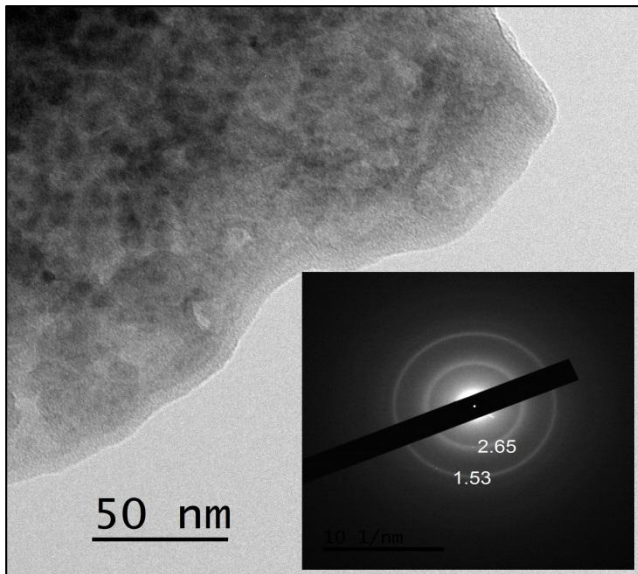


Immagine Bright Field con SAED corrispondente

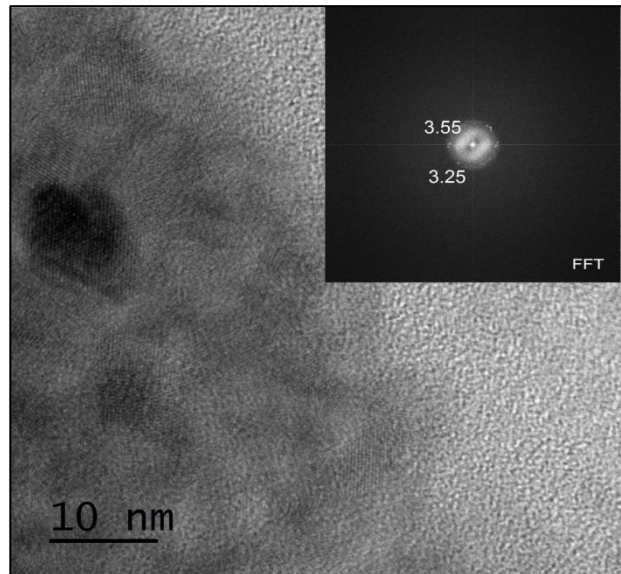


Immagine Bright Field con FFT corrispondente

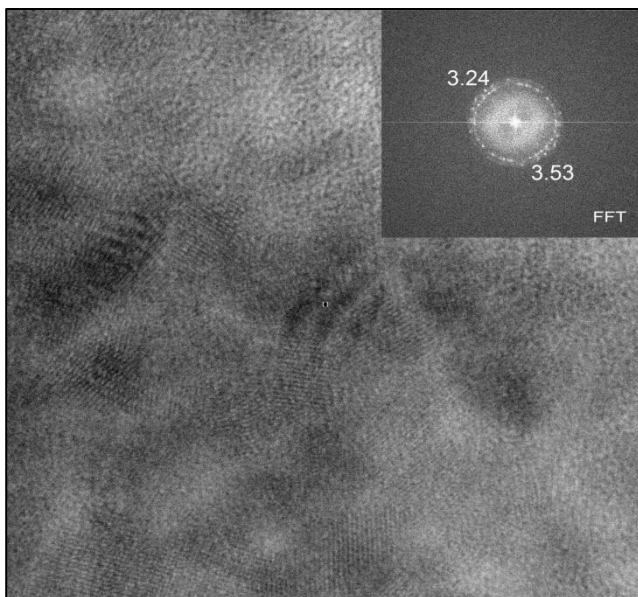


Immagine Bright Field con FFT corrispondente

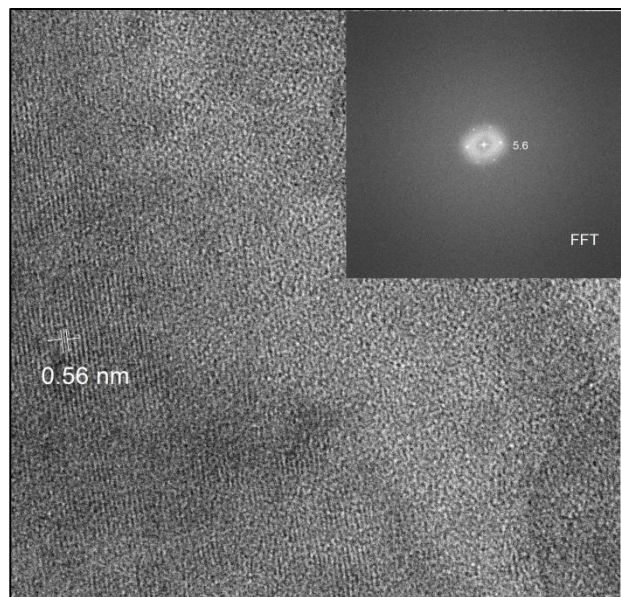
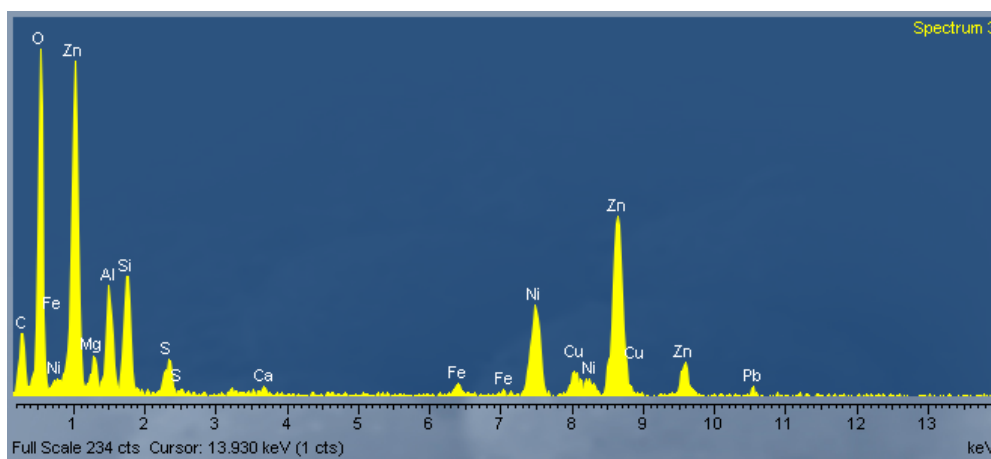
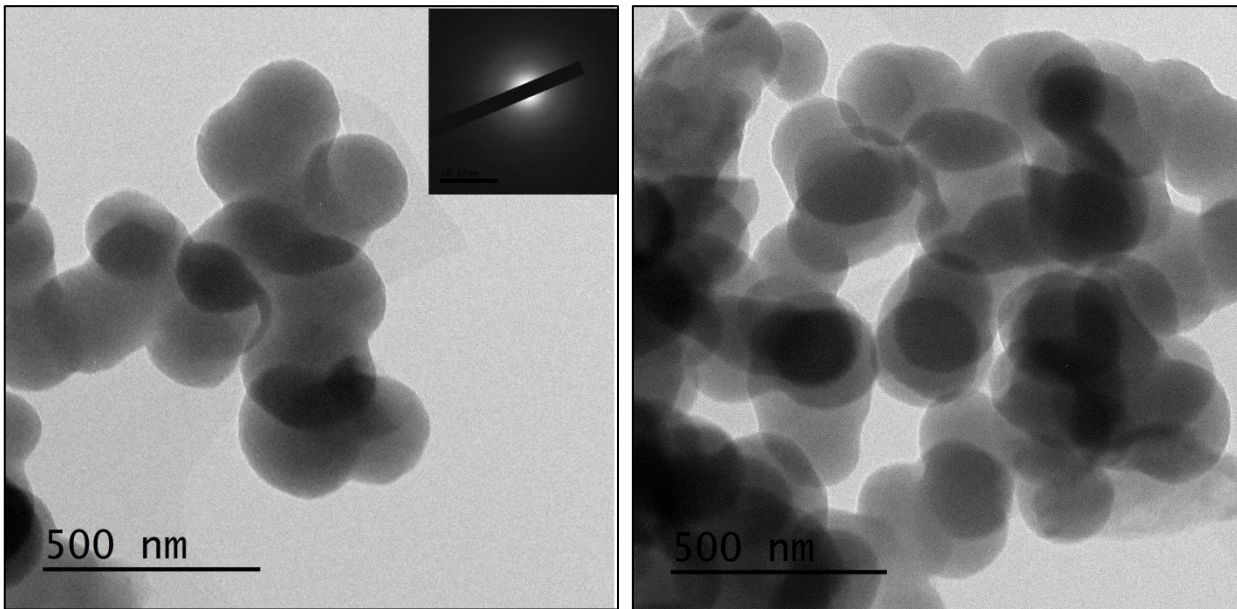


Immagine Bright Field con FFT corrispondente ed evidenza di Lattice Fringes con distanza interplanare di 0.56 nm

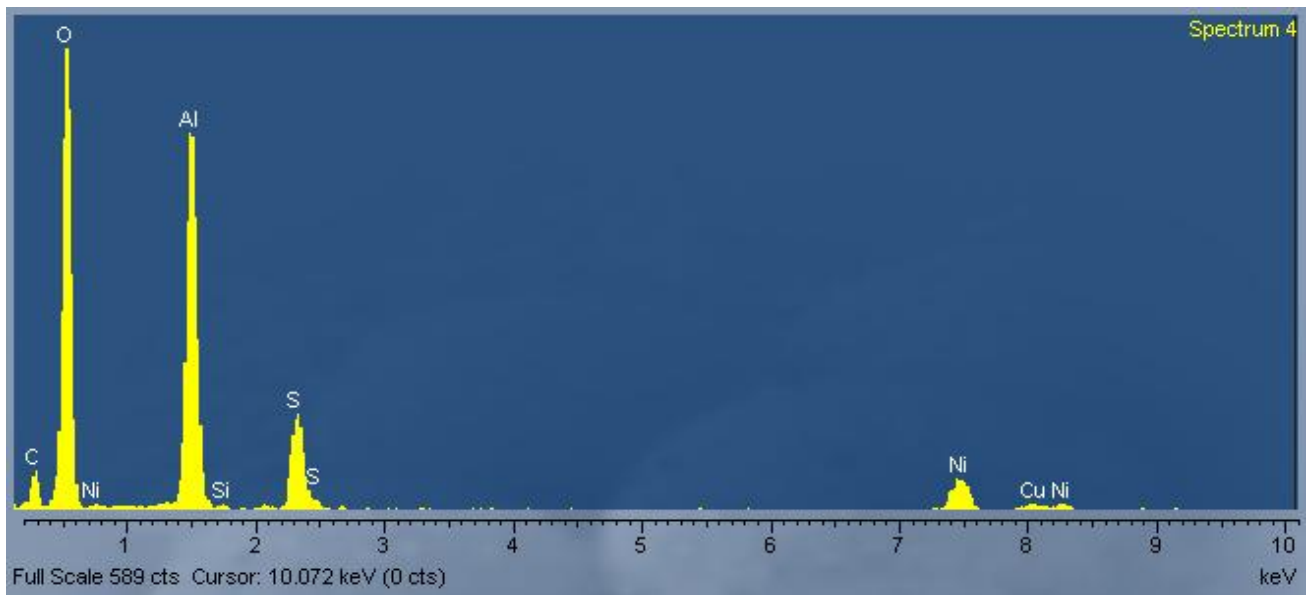


Spettro EDS

Esperimento 4



Immagini Bright Field (difficoltà nel riconoscere pattern di diffrazione)



Spettro EDS

Esperimento 5

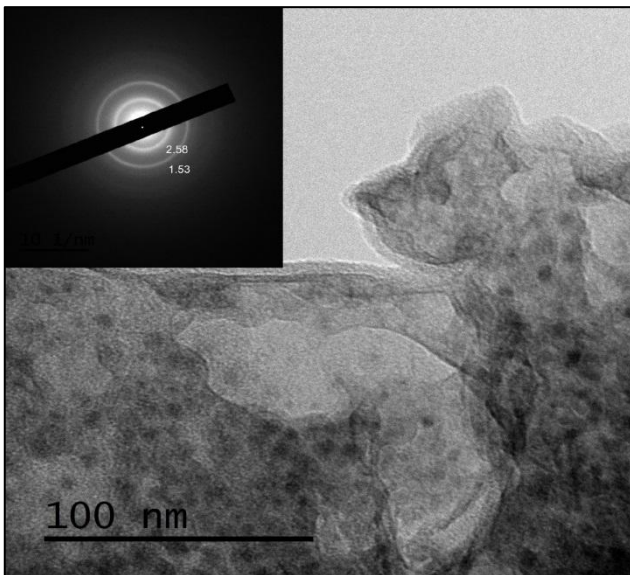


Immagine Bright Field con SAED corrispondente

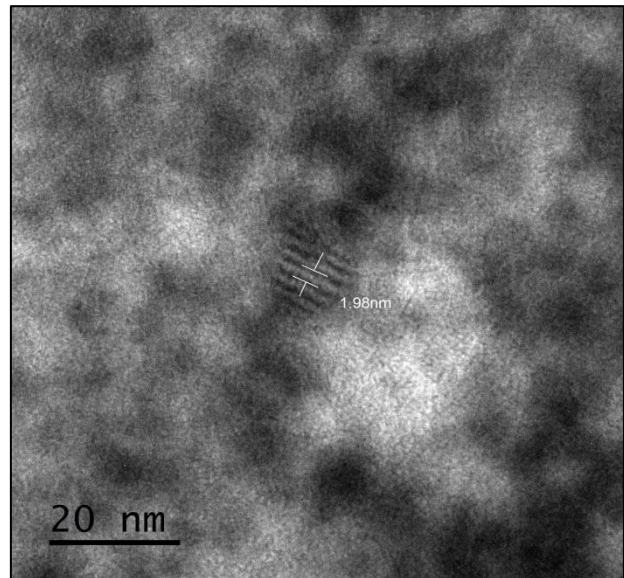
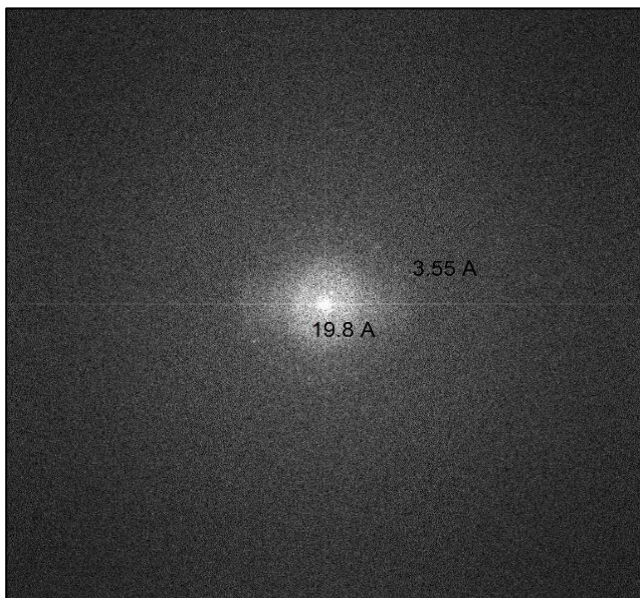
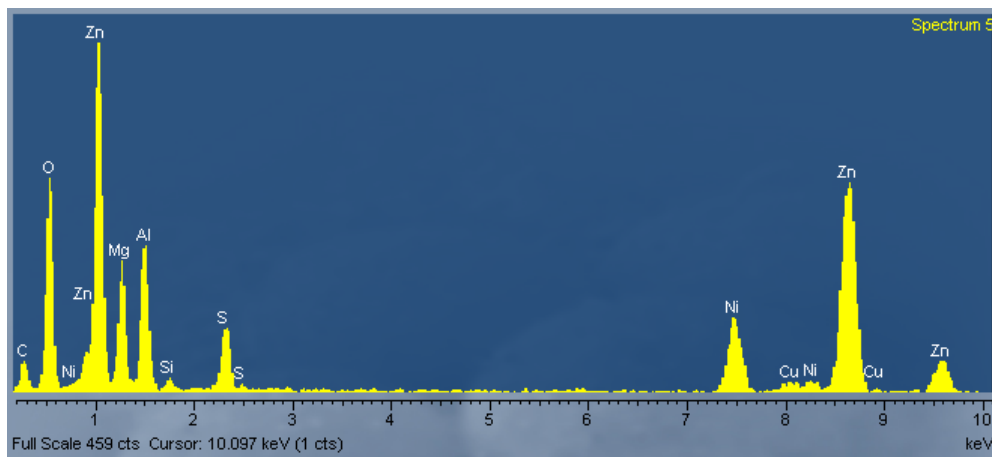


Immagine Bright Field con evidenza di Lattice Fringes con distanza interplanare di 1.96 nm



FFT corrispondete all'immagine di destra



Spettro EDS

Bibliografia

Allada R.K., Navrotsky A., Thompson B.H., Casey W. H.: **Thermochemistry and Aqueous Solubilities of Hydrotalcite- Like Solids**, Science **296** (2002) 721–723.

Alvarez - Ayuso E., Nugteren H. W.: **Emission reduction of aluminium anodising industry by production of $Mg^{2+}Al^{3+} - SO_4^{2-}$ hydrotalcite-type compound**, Chemosphere 62 (2006) 55 –162.

Ardau C., Cannas C., Fantauzzi M., Rossi A., Fanfani L.: **Arsenic removal from surface waters by hydrotalcite-like sulphate minerals: field evidences from an old mine in Sardinia, Italy**, N. Jb. Miner. Abh. **188/1** (2011) 49–63.

Ardau C.,*, Frau F., Ricci P. C., Lattanzi P.: **Sulphate-arsenate exchange properties of Zn-Al layered double hydroxides: preliminary data**, An International Journal of Mineralogy, crystallography, geochemistry, ore deposits, petrology, volcanology, 80 – 2 (2011), 339-349

Ardau C., Frau F., Dore E., Lattanzi P.: **Molybdate sorption by Zn–Al sulphate layered double hydroxides**, Applied Clay Science 65-66 (2012) 128–133

Ardau C., Frau F., Lattanzi P.: **New data on arsenic sorption properties of Zn–Al sulphate layered double hydroxides: Influence of competition with other anions**, Applied Clay Science 80–81 (2013) 1–9.

Ardau C., Frau F., Lattanzi P.: **Antimony Removal from Aqueous Solutions by the Use of Zn-Al Sulphate Layered Double Hydroxide**, Water Air & Soil Pollution (2016) 227 – 344.

Cavani F., Trifirò F., Vaccari A.: **Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications**, Catalysis Today 11 (1991) 173-301.

Contini E., Garbarino C., Tocco S.: **Inertizzazione dei “fanghi rossi” delle discariche di Monteponi mediante processo termico. Risultati e caratteristiche dei prodotti di risulta**, Atti della Facoltà di Ingegneria 42 (1999) 129 – 135.

Crepaldi E. L., Pavan P. C., Valim J. B.: **Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides**, J. Braz. Chem. Soc. 11 (2000) 64 – 70.

Dutta P. K., Robins D. S.: **Pyrene sorption in organic-layered double-metal hydroxides**, Langmuir 10 (1994) 1851–1856.

Evans D. G., Duan X.: **Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine**, Chem. Commun. (2006) 485–496 |

Ferreira O. P., De Moraes S. G., Duràn N., Cornejo L., Alves O. L.: **Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds**, Chemosphere 62 (2006) 80–88.

Fogg A. M., Williams G. R., Chester R., O'Hare D.: **A novel family of layered double hydroxides—[MAl₄(OH)₁₂](NO₃)₂*xH₂O (M = Co, Ni, Cu, Zn)**, J. Mater. Chem. 14 (2004) 2369 – 2371

Gardner C. R.: **Potential and limitations of drug targeting: an overview**, Biomaterials 6 (1985), 153–160.

Goh K.H., Lim T. T., Dong Z.: **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review**, Water Research 42 (2008) 1343 – 1368.

IGEA S.P.A.: **Piano di investigazione iniziale dell'area mineraria di Campo Pisano. Piano stralcio Area Vasta Rio San Giorgio. Relazione Tecnica**, (2010).

Jayashree R. S., Vishnu Kamath, P.: **Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells**, J. Power Sourc. 107 (2002) 120–124.

Kooli F., Kosuge K., Tsunashima A.: **New Ni- Al – Cr and Ni – Al – Fe Carbonate Hydrotalcite – like Compounds: Syntesis and Characterization**, Journal of Solid State Chemistry 118 (1995) 285 – 291.

Lazaridis N.K., Hourzemanoglou A., Matis K. A.: **Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part II: the case of arsenates**, Chemosphere 47 (2002) 319 – 324.

Li, F., Duan, X.: **Applications of layered double hydroxides**, Struct. Bond. 119 (2005) 193–223.

Newman, S.P., Jones, W.: **Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests**, New J. Chem. 22 (1998) 105–115.

Okamoto H., Morimoto K., Anraku S., Sato T., Yoneda T.: **A novel remediation method learnt from natural attenuation process for Cu and Zn bearing wastewater**, Clay Science 14 (2010) 203–210.

Palmer S. J., Soisonard A., Frost R. L.: **Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio**, Journal of Colloid and Interface Science 329 (2009) 404–409.

Park M., Choi C. L., Seo Y. J., Yeo S. K., Choi J., Komarneni S., Lee J. H.: **Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide**, Applied Clay Science 37 (2007) 143–148.

Rahman M. B. A., Basri M., Hussein M. Z., Idris M. N. H., Rahman R. N. Z. R. A., Salleh A. B.: **Immobilisation of lipase from Candida rugosa on layered double hydroxides of Mg/Al and its nanocomposite as biocatalyst for the synthesis of ester**. Catal. Today 93–95 (2004) 405–410.

Seron A., Delorme F.: **Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 1088–1090.

Van Der Ven L., Van Gemert M. L. M., Batenburg L. F., Keern J. J., Gielgens L. H., Koster T. P. M., Fischer H. R.: **On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizers in polyvinylchloride**, Appl. Clay Sci. 17 (2000) 25–34.

Wong F., Buchheit R. G.: **Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings**, Progress in Organic Coatings

Ringraziamenti:

Un sentito ringraziamento

*al Prof. Franco Frau per l'aiuto e la disponibilità in questi anni di lavoro;
alla Sig.ra Stefania Ballain e tutto il personale dell'AUSI per la cordialità e la pazienza;
alle Prof.sse Maria Isabel Villaescusa Gil, Nuria Fiol e al Prof. Jordi Poch per l'aiuto nei mesi della mia permanenza a Girona;
alla Prof.ssa Giovanna Agrosi per le analisi TEM e la sua enorme disponibilità;
alla Prof.ssa Martina Piredda per le analisi CHNS;
ad Elisabetta, Daniela, Carla e Francesca per il loro grande aiuto in laboratorio e per i loro consigli sempre utili;
a Miriam, Claudio, Marco, Andrea, Mauro e Marina per il sostegno e l'aiuto in questi anni.*

Un ringraziamento speciale

Alla mia famiglia, ad Andrea, a Claudia e a tutti gli amici che mi hanno sostenuto in questi anni. Per la fiducia che da sempre ripongono in me, per avermi incoraggiato e dato la forza di affrontare ogni nuova sfida del mio cammino.

Grazie

