Lisbeth M. Ottosen,
Pernille E. Jensen
Department of Civil Engineering
Technical University of Denmark
Achille De Battisti,
Sergio Ferro
Dipartimento di Chimica
Università di Ferrara
fre@unife.it

ELETTRO-RISANAMENTO DI SUOLI CONTAMINATI DA METALLI PESANTI

Per il recupero di suoli a granulometria fine, contaminati da metalli pesanti, l'approccio elettrocinetico appare essere la sola possibilità d'intervento.
I metalli pesanti tendono infatti ad adsorbirsi sulla frazione fine del terreno, che presenta la maggiore area superficiale.

Se si forza una soluzione a fluire attraverso il suolo, mediante un incremento di pressione, questa scorrerà nei pori più grandi; viceversa, il flusso elettro-osmotico, legato al campo elettrico, concentra la propria azione nelle micro-porosità, dove è minore la resistenza del mezzo, andando ad agire nelle zone dove gli ioni metallici risultano preferenzialmente localizzati. Da un lato, il metodo elettrocinetico di disinquinamento risulta particolarmente efficace quando applicato a suoli finemente dispersi; dall'altro, sono questi i casi in cui le tecnologie di *pump-and-treat* e di *soil washing* risultano impraticabili o impossibili da usare. I metodi di risanamento elettrocinetico stanno riscotendo crescente interesse alla luce dei promettenti risultati ottenuti tanto su scala di laboratorio, come dei pochi test-pilota e delle azioni in scala reale. Il lavoro che segue illustra i principi della tecnologia e riporta alcuni dei risultati ottenuti da test di laboratorio ed applicazioni reali.

Principio del metodo

Il movimento degli ioni in una soluzione elettrolitica, sotto effetto di un campo elettrico applicato, va sotto il nome di elettromigrazione; anioni e cationi si muovono verso l'anodo e il catodo, rispettivamente. Lo stesso si verifica quando il campo elettrico interessa un suolo umido, invece di

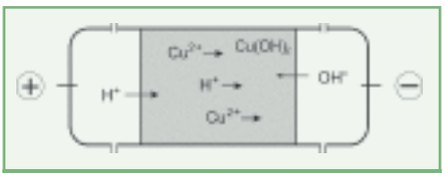


Fig. 1 - Principio di funzionamento del metodo di risanamento elettrocinetico di un suolo

una soluzione elettrolitica; tuttavia, il movimento degli ioni nel suolo è influenzato dalla dimensione delle particelle. È di fondamentale importanza che le specie da mobilizzare si trovino presenti come specie cariche disciolte nella soluzione che imbibisce le porosità, o nel doppio strato elettrico.

Una rappresentazione schematica di una cella di laboratorio per test elettrocinetici è mostrata in Figura 1. Gli elettrodi sono sistemati in comparti separati, da ambo i lati di un compartimento centrale in cui è posto il campione di suolo umido. Nei comparti elettrodici laterali viene fatta circolare una opportuna soluzione elettrolitica.

Nella maggior parte dei suoli inquinati, i metalli pesanti sono adsorbiti alle pareti delle particelle di suolo; occorre allora un preventivo desorbimento, affinché la mobilitazione possa aver luogo. Il desorbimento degli ioni è spesso ottenibile a seguito dei processi che hanno luogo all'anodo. Il passaggio di una corrente continua attraverso elettrodi inerti immersi in soluzione acquosa determina l'elettrolisi dell'acqua: all'anodo, l'ossidazione dell'acqua genera protoni (1); al catodo, la riduzione produce ioni ossidrile (2). Gli ioni H^+, soggetti al campo elettrico, penetrano nel suolo e determinano il desorbimento degli ioni metallici; è importante evitare l'analogo fenomeno al catodo, dove gli ossidrili potrebbero provocare la precipitazione degli ioni metallici o un loro maggiore adsorbimento (a seguito dell'alcalinizzazione dell'ambiente):

Anodo:

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ (1)

Catodo:

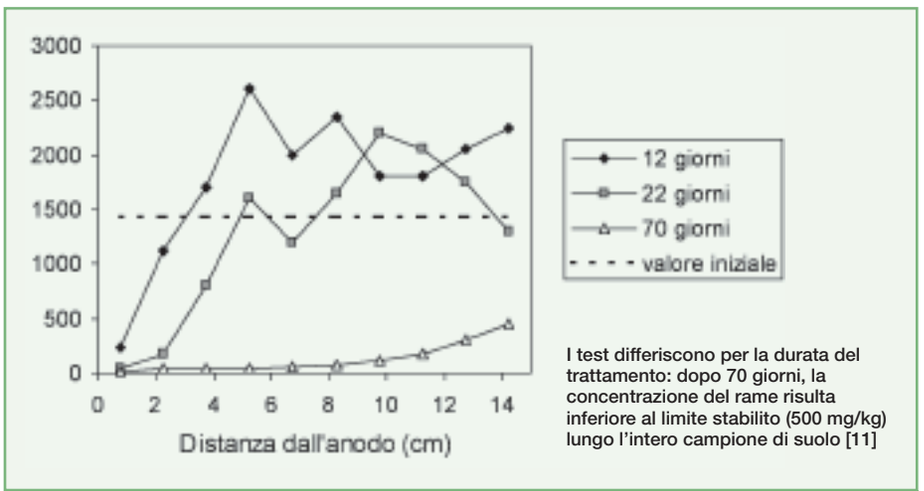
$4H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$ (2)

I processi elettrodici appena descritti possono influenzare significativamente il pH del suolo (Acar *et al.,* 1990; Probstein, Hicks, 1993). Inoltre, i metalli pesanti presenti nel suolo sono rimossi dalla zona a basso pH, ma si accumulano in corrispondenza ad un salto di pH. È possibile aumentare l'acidità della soluzione del comparto catodico, allo

Tab. 1 - Test di laboratorio inerenti il trattamento di suoli diversi, contaminati da metalli pesanti

	Valore iniziale (mg/kg)	Rimozione (%)	Suolo (inquinante addizionale)	Agente di desorbimento	Rif.
As	1.764	100	Sabbia marnosa (45% Fe)	NaClO	[8]
	900	90	Sabbia marnosa (agenti protettivi per legno)	NH_3	[9]
Cd	319	99	Sabbia argillosa	-	[7]
	358	~100	Sabbia	EDTA	[19]
Cr	221	91	Sabbia argillosa		[7]
	8.400	43	Sabbia marnosa (agenti protettivi per legno)	Citrato d'ammonio	[12]
Cu	20.000	93	Sabbia (11% carbonati)	NH_3	[10]
	520	96	Limo argilloso, Taiwan	HCl	[16]
Hg	334	67	Sabbia argillosa	-	[7]
	90	86	Frazione <2 mm (residui soda-cloro)	I_2/I^-	[17]
Ni	227	85	Sabbia argillosa	-	[7]
	56	91	Limo fluviale	-	[7]
Pb	1.000	97	Sabbia argillosa fine	HCl	[18]
	1.200	99	Argilla morenica	-	[14]
Zn	901	94	Limo fluviale	-	[7]
	1.430	99	Sabbia (industria accumulatori)	-	[4]

scopo di neutralizzare gli ioni ossidrile generati all'elettrodo. Anche l'uso di membrane a scambio cationico (in grado di prevenire il passaggio degli anioni) per separare il suolo dal comparto catodico è un espediente realizzabile (Ottosen *et al.*, 1997; de Lara *et al.,* 2005). Un esempio di trattamento è mostrato in Figura 2: su un suolo contaminato da rame, sono stati condotti tre diversi esperimenti, cambiando la durata della prova. Dopo 12 giorni, la regione di suolo localizzata nei pressi del comparto anodico appare ripulita, ma il rame rimosso si è accumulato a circa 5 cm di distanza, presumibilmente dove il fronte acido ha arrestato la propria corsa. Ventidue giorni di trattamento non modificano significativamente il quadro, mentre dopo 70 giorni l'intero campione presenta un contenuto in rame inferiore a 500 mg/kg (valore limite imposto dalla legislazione danese).



I test differiscono per la durata del trattamento: dopo 70 giorni, la concentrazione del rame risulta inferiore al limite stabilito (500 mg/kg) lungo l'intero campione di suolo [11]

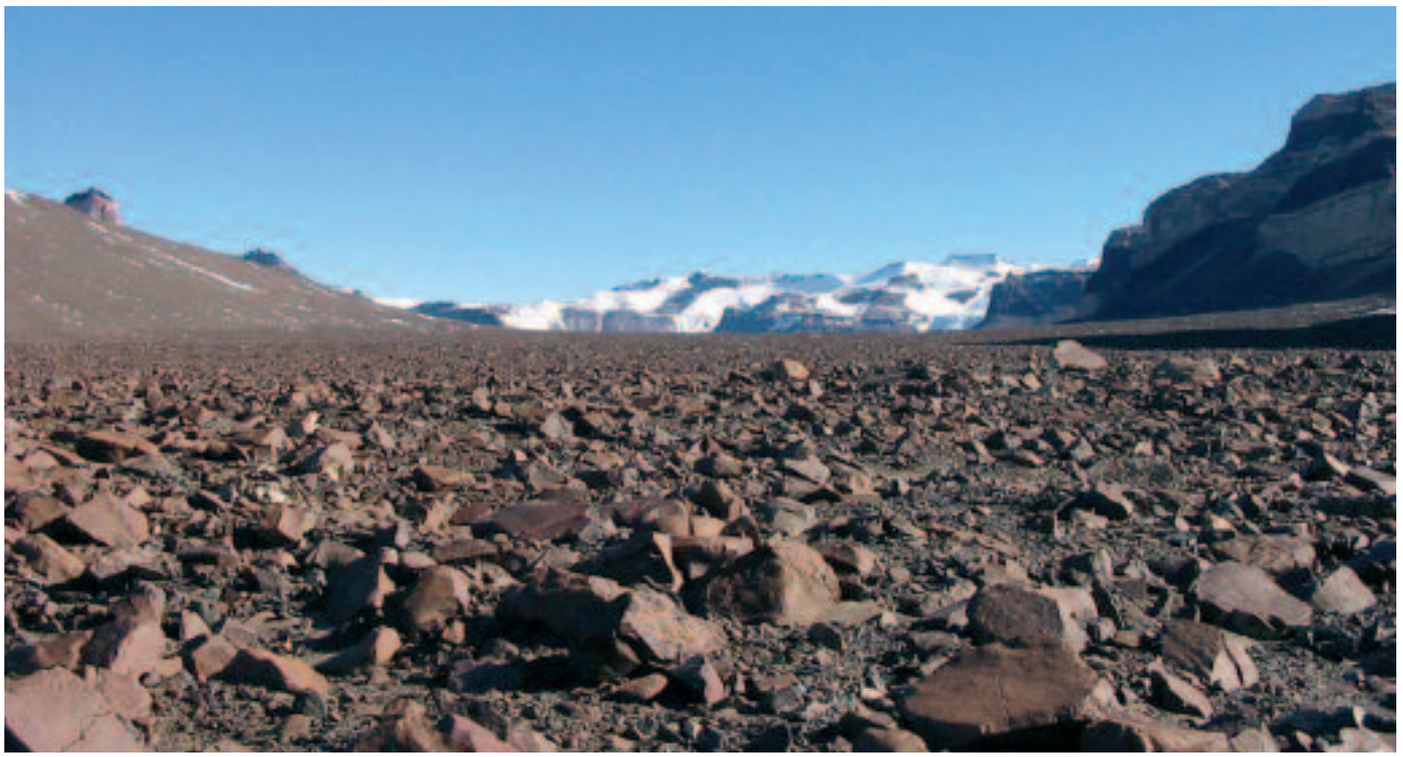
Fig. 2 - Rimozione elettrocinetica del rame da un suolo

Uso di soluzioni elettrolitiche per aumentare l'effetto del trattamento

Il fattore chiave per un intervento di risanamento efficace è identificabile nel desorbimento (o nella dissoluzione) dei metalli da rimuovere, prima o durante il processo. Il fronte acido che si sviluppa nel comparto anodico aiuta a mobilizzare la maggior parte degli ioni metallici, ma in alcuni casi risulta utile (o necessario) l'uso di agenti complessanti, allo scopo di facilitare il desorbimento delle specie. Si possono individuare alcune situazioni particolarmente problematiche: (1) lo ione metallico è scarsamente solubile; (2) il suolo contiene componenti ad alto potere tamponante; (3) il processo è reso più complicato dalla contemporanea presenza di più metalli inquinanti. In tali casi, può essere necessario l'uso di soluzioni in grado di aumentare l'effetto del trattamento elettrocinetico; ovviamente, la soluzione non deve apportare sostanze tossiche nel suolo. Secondo Yeung *et al.,* la selezione dell'adatto coadiuvante va fatta sulla base del tipo di suolo e della tipologia di contaminante.

Tab. 2 - Trattamenti elettrocinetici in scala-pilota (N.R. = non riportato)

	Valore iniziale (mg/kg)	Risultati	Tipologia del suolo	Applicazione	Energia consumata (kWh/ton)	Rif.
Pb Cu	300-5.000 500-1.000	Riduzione del 70% Riduzione dell'80%	Torba	*in situ* 70x3 m	38	[7] [6]
Zn	2.410	1.620	Suolo argilloso	*in-situ* 15x16 m	160	[7] [6]
As	110	Risanamento di 2/3 dell'area trattata	Argilla	*in-situ* 10x10 m e 10x15 m	N.R.	[6, 7]
Cd	2-74	<1-40	Fango	70x40 m	N.R.	[6]
Cr Cd	180-1.100 5-20	78% suolo pulito 70% suolo pulito	Suolo salmastro	*in-situ* 64 m^3	200 kWh/m^3	[3]



Analisi dei risultati di laboratorio

Test di laboratorio hanno mostrato come l'approccio elettrocinetico permetta di rimuovere i metalli pesanti dai suoli inquinati; la ricerca svolta è da considerarsi relativamente vasta ed ha interessato tanto suoli contaminati "ad hoc" che campioni reali.
La maggior parte degli esperimenti è stata effettuata con matrici argillose (caolinite), ed i risultati ottenuti sono stati promettenti: rimozioni variabili dall'85 al 100% sono state raggiunte nel caso di inquinamento da Cd, Co, Ni e Sr (concentrazioni iniziali comprese tra 395 e 1.084 mg/kg, Pamukcu and Wittle, 1992). Questi dati, ottenuti su materiale argilloso puro, portano a concludere che il trattamento di suoli reali, a granulometria fine, possa essere verosimilmente ancor meno problematico.
Alcuni risultati di laboratorio sono riportati in Tabella 1. La selezione dei dati è stata fatta in modo da considerare metalli diversi, e suoli di differente natura; in generale, la rimozione dei contaminanti appare significativa.

Azioni su scala-pilota e su campo

L'approccio elettrocinetico può essere applicato *in situ* oppure *on site* (sul posto). Secondo Lageman, il trattamento *on site* è preferibile quando: a) il contaminante non può essere portato in soluzione ad un pH di 4-5; b) il suolo contiene oggetti metallici o isolanti; c) il contaminante è presente in concrezioni o sotto altre forme solide (ad esempio, residui di pittura). In tali casi, è consigliabile trattare il suolo prima dell'applicazione elettrocinetica. Lageman effettuò le prime azioni *in situ*, in Olanda, verso la fine degli anni Ottanta; ad oggi, tuttavia, solo pochi risultati risultano disponibili, e provengono prevalentemente da interventi dei primi anni Novanta, effettuati dalla Geokinetics. In seguito, l'attenzione è stata

Electro-remediation of Heavy Metal Polluted Soils

ABSTRACT

For remediation of fine grained heavy metal polluted soils there is only one option, electro-remediation, in which an applied electric field is used as cleaning agent. In a heavy metal polluted soil, the heavy metals tend to adsorb mainly in the fine fraction due to the large surface area.

indirizzata a suoli inquinati da sostanze organiche, ma pare che diverse installazioni siano tuttora in corso per la rimozione di metalli pesanti. Ovviamente, i dati ottenuti da applicazioni su campo sono più attendibili di quelli prodotti in celle di laboratorio, ma la loro divulgazione è al momento molto limitata. I risultati riportati in Tabella 2 mettono in risalto le potenzialità del trattamento reale.

Conclusioni

I metodi di risanamento elettrocinetico appaiono particolarmente adatti al trattamento di suoli a granulometria fine, difficilmente affrontabili con altre metodologie. I risultati ottenuti in laboratorio hanno mostrato l'efficacia del metodo nel caso di suoli argillosi; ulteriore aspetto peculiare della tecnologia proposta è la possibilità di rimuovere metalli pesanti da depositi naturali eterogenei. A seguito dei fenomeni di doppio strato, la resistenza elettrica di un'argilla è inferiore a quella di una sabbia: la corrente elettrica tende ad attraversare le frazioni più fini, che costituiscono i siti di preferenziale adsorbimento per i metalli pesanti; ne segue che il campo elettrico applicato agisce più efficacemente proprio nelle zone di maggiore inquinamento.

Il metodo non mostra limitazioni legate alla tipologia del suolo e le conoscenze oramai disponibili consentono, a fronte del preventivo ottenimento di pochi parametri caratterizzanti, di ottimizzare il trattamento a seconda del suolo e della tipologia di inquinante inorganico da rimuovere.

Sono state eseguite, e sono tuttora in corso, azioni su scala pilota e su campo; talvolta è possibile applicare il metodo *in situ* ma, a seconda delle caratteristiche della matrice solida inquinata e dell'ambiente circostante, può essere conveniente trattare il suolo *on site*.

Bibliografia

[1] Y.B. Acar *et al., Transportation Research Record,* 1990, **1228,** 23.

[2] R. De Lara *et al., Industrial & Engineering Chemistry Research,* 2005, **44,** 400.

[3] D.B. Gent *et al., Journal of Hazardous Materials,* 2004, **110,** 53.

[4] J.B. Jensen *et al., Environmental Technology,* 1994, **15,** 1077.

[5] R. Lageman, Theory and Praxis of Electro-reclamation, NATO/CCMS Study. Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater. Copenhagen, Denmark, 8-9 May, 1989.

[6] R. Lageman, *Environmental Science & Technology,* 1993, **27,** 2648.

[7] R. Lageman *et al., Chemistry & Industry,* 1989, Sept. 1989, 585.

[8] I. Le Hécho *et al., Environmental Technology,* 1998, **19,** 1095.

[9] L.M. Ottosen *et al., Environmental Technology,* 2000, **21,** 1421.

[10] L.M. Ottosen *et al., Contaminated Soil,* Thomas Telford, London, 1998, 471.

[11] L.M. Ottosen *et al., Environmental Science & Technology,* 1997, **31,** 1711.

[12] L.M. Ottosen, A. Villumsen, Elektrodialytisk rensning af jord fra træimprægneringsgrunde. Report for Miljøstyrelsen (Danish EPA), Miljøprojekt 626. In Danish, 2001.

[13] S. Pamukcu, J.K. Wittle, *Environmental Progress,* 1992, **11,** 241.

[14] A.J. Pedersen, P.E. Jensen, Electrodialytic remediation of Pb contaminated soil - Effects of soil properties and Pb dis tribution, Proc. of the 2nd Symp. on Heavy metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation, ISBN 87-987461-0-3, 1999, 171.

[15] R.F. Probstein, R.E. Hicks, *Science,* 1993, **260,** 498.

[16] J.-G. Sah, L.Y. Lin, *J. Environ. Sci. Health,* 2000, **A35,** 1117.

[17] P. Suèr, T. Lifvergren, *J. Environ. Eng.,* 2003, **129,** 441.

[18] R.C. Videro *et al., Separation Science & Technology,* 1998, **33,** 1833.

[19] J.S.H. Wong *et al., Journal of Hazardous Materials,* 1997, **55,** 61.

[20] A.T. Yeung *et al., Journal of Hazardous Materials,* 1997, **55,** 221.