

Conferenza Finale del progetto AGRI-KNOWS

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli Mikrokozmos poskusi kroma v prsti

Bando pubblico n. 03/2009: AGRI-KNOWS - Transferimento delle conoscenze in agricoltura
come valore aggiunto per la tutela dell' ambiente

Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS - Prenos znanja v kmetijstvu kot dodana vrednost pri
zaščiti okolja

Axel Di Bert

Nova Gorica, 22 ottobre 2014



2007-2013

cooperazione territoriale europea
programma per la cooperazione
transfrontaliera

Italia-Slovenia

evropsko teritorialno sodelovanje
program čezmejnega sodelovanja

Slovenija-Italija



Investiamo nel
vostro futuro!

Naložba v vašo
prihodnost!

www.ita-slo.eu

Progetto cofinanziato dal Fondo europeo di
sviluppo regionale

Projekt sofinancira Evropski sklad
za regionalni razvoj

Fonti della contaminazione

- Le principali fonti sono i rifiuti delle industrie metallurgiche, della galvanostegia e della concia.
- *Cromatura*: è un processo elettrolitico che fa uso di anidride cromica o acido cromico in soluzioni acquose.
- *Concia delle pelli*: è un processo che utilizza il cromo per rendere imputrescibile una pelle animale. L'agente conciante è il Cr^{3+} che complessa i gruppi carbossilici del collagene.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Cromo trivalente Cr^{3+}

- Questa forma del Cr non presenta una diretta pericolosità ambientale.
- È trattenuto nel suolo per via della sua carica positiva.
- I minerali argillosi infatti adsorbono i cationi grazie ai gruppi ossidrilici terminali (complesso di scambio).
- I cationi con elevata densità di carica positiva sono trattenuti negli strati superficiali.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Cromo esavalente CrO_4^{2-}

- È una forma tossica, cancerogena e mutagena: caratteristiche diverse rispetto alla forma trivalente (oligoelemento).
- Cromati e bicromati sono estremamente mobili in quanto anioni: vengono respinti dalle cariche negative del suolo e percolano fino a raggiungere le falde acquifere.
- Gli organismi vegetali bioaccumulano il cromo che così può entrare nella catena alimentare.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Italia-Slovenia 2007
Slovenija-Italija 2013

Trasformazioni da Cr(VI) a Cr(III)

- *Materiale organico* in fase degradativa genera un ambiente riducente: la forma trivalente è privilegiata.
- *Ioni ferrosi* operano la riduzione e le specie che si formano precipitano facendo diminuire la disponibilità del cromo.
- *Solfuri* sono anch'essi riducenti ma le condizioni ambientali non sempre sono favorevoli per la loro presenza.
- Alcune *specie batteriche* sono capaci di ridurre il cromo.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Trasformazioni da Cr(III) a Cr(VI)

- È il rischio maggiore per l'ambiente e la salute.
- Nel suolo avviene in adeguate condizioni ossidoriduttive, tra cui la presenza di ossidi di manganese.
- Gli ossidi di manganese devono essere amorfi (birnessite) altrimenti la velocità di reazione diminuisce:
$$\text{Cr(III)} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cr(VI)} + \text{Mn}^{2+}$$
- La reazione è limitata dalla precipitazione di idrossidi di cromo idrati sul minerale.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Trasformazioni da Cr(III) a Cr(VI)

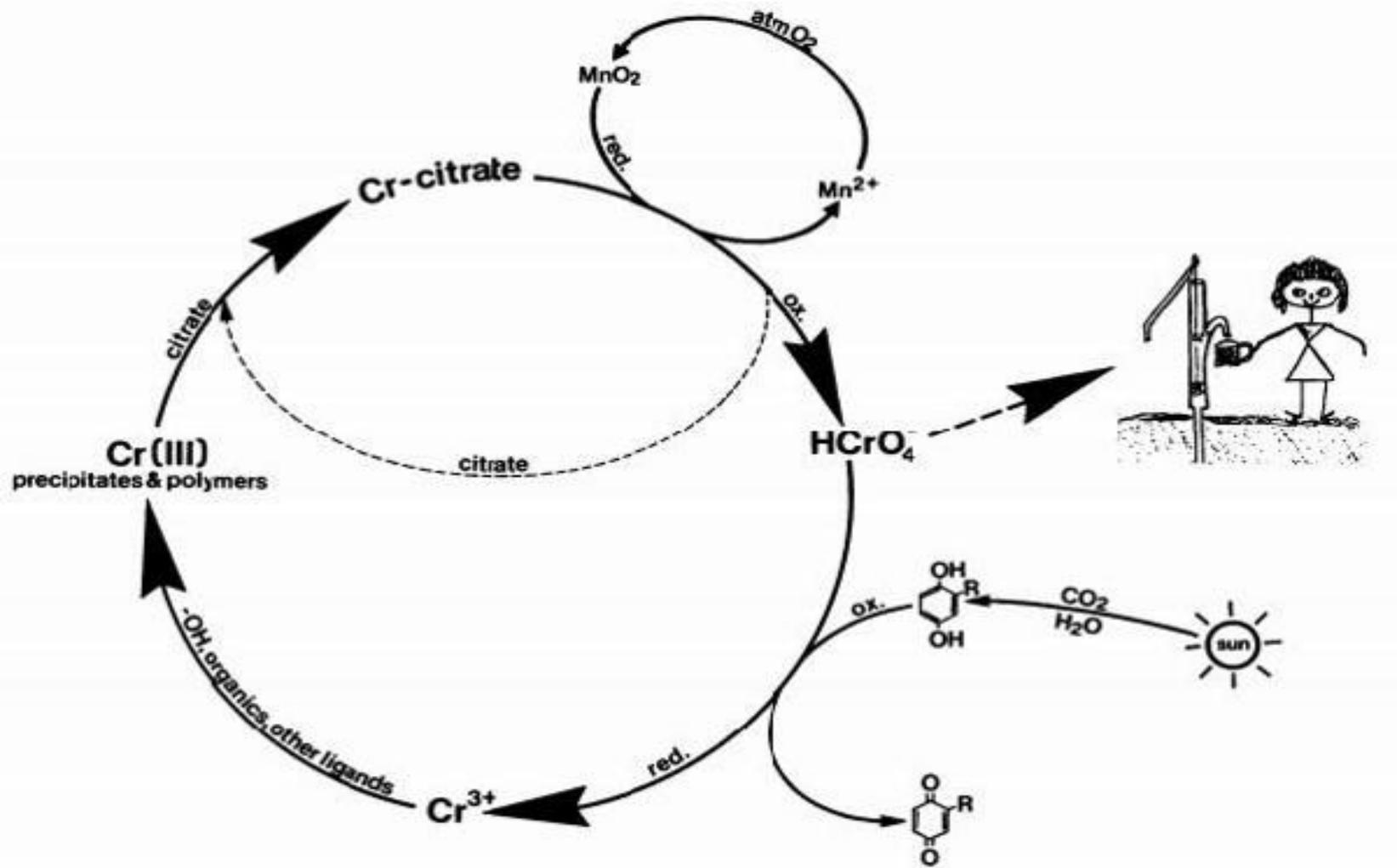
- Sono sufficienti basse concentrazioni di ossidi di manganese per ossidare grandi quantità di cromo trivalente.
- Gli ioni manganese ridotti formano nuovamente l'ossido quando entrano in contatto con l'ossigeno disciolto nell'acqua.
- Si viene ad instaurare un processo ciclico che si osserva nei casi di contaminazione ambientale: il cromo esavalente compare e scompare nel tempo.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Ciclo del cromo



Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti

Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS

Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Esperimenti in microcosmo

- Creazione di un «microcosmo» utilizzando colonne impaccate con suolo per simulare una situazione reale di campo.
- Inquinamento delle colonne con quantità note di cromo e simulazione di precipitazioni.
- Raccolta delle soluzioni percolate dalle colonne e analisi.



Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fasi dell'esperimento

- Prima fase (estate 2013): messa a punto del metodo e formazione sull'allestimento delle colonne, la raccolta degli eluati, le tecniche di conservazione e di analisi dei percolati.
- Seconda fase (a.s. 2013/2014): ripetizione delle tesi sul Cromo + approfondimento delle relazioni che causano le interconversioni tra cromo trivalente ed esavalente: aggiunta di glucosio o acidi umici alle tesi con Cr(VI)

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fase 1

Concentrazione di inquinante

Inquinante	Concentrazione
Cr(III) - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1600 ppm Cr
Cr(VI) - K_2CrO_4	500 ppm Cr
Cr(III) - Ammendante	1600 ppm Cr

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fase 1

Caratterizzazione Ammendante

- Prodotto di scarto ottenuto dalla concia delle pelli (concia al cromo).
- Ricavato dal compostaggio del carniccio separato nella fase di scarnatura delle pelli.
- Utilizzato in agricoltura perché è una fonte di azoto a elevate concentrazioni.

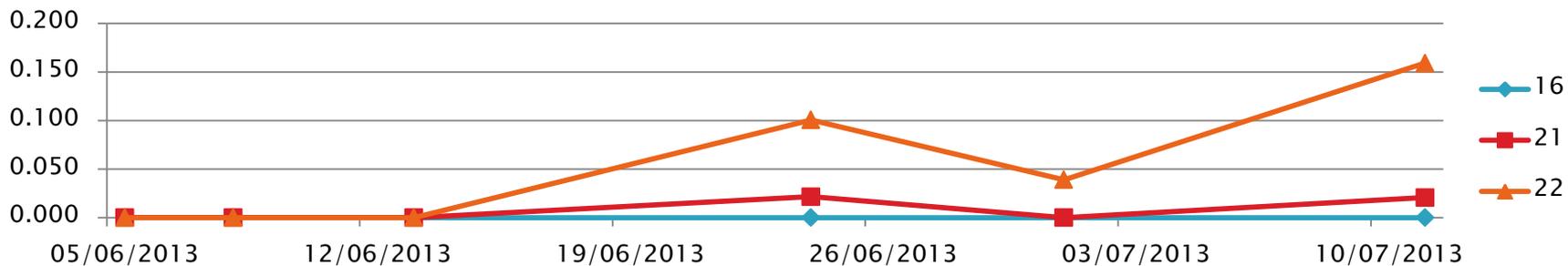
% Cr	Umidità	C tot.	N tot.
4,3%	6,83%	436 g/Kg	128 g/Kg

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014

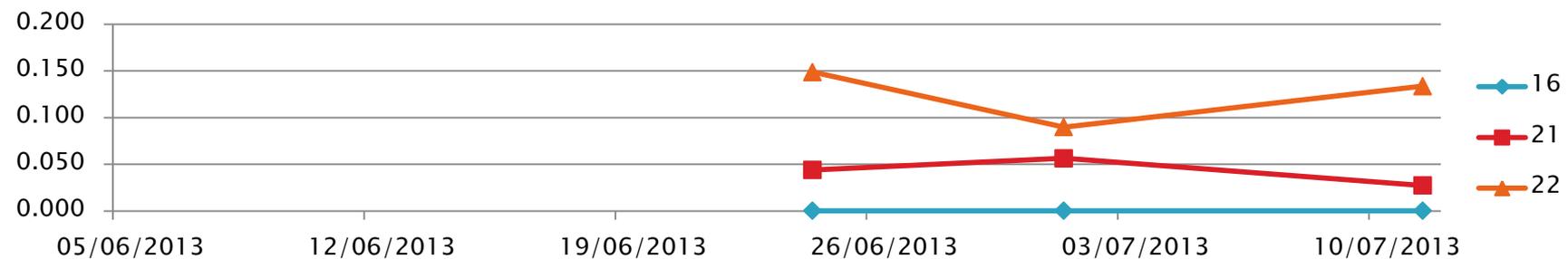


Fase 1 - Risultati ottenuti



Cromo esavalente [mg]

SLO [mg]



Cromo totale [mg]

SLO [mg]

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
 Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
 Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fase 1 - Risultati ottenuti

- Rilascio di cromo rilevato come Cr(VI) e confermato come cromo totale (dalla terza eluizione) da parte di una delle colonne inquinate con ammendante: all'interno si è creato un ambiente ossidante.
- Non vi è riproducibilità dei dati nelle due colonne in doppio: l'ossidazione del cromo richiede condizioni particolari e non sempre prevedibili.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fase 2

Concentrazioni di inquinante

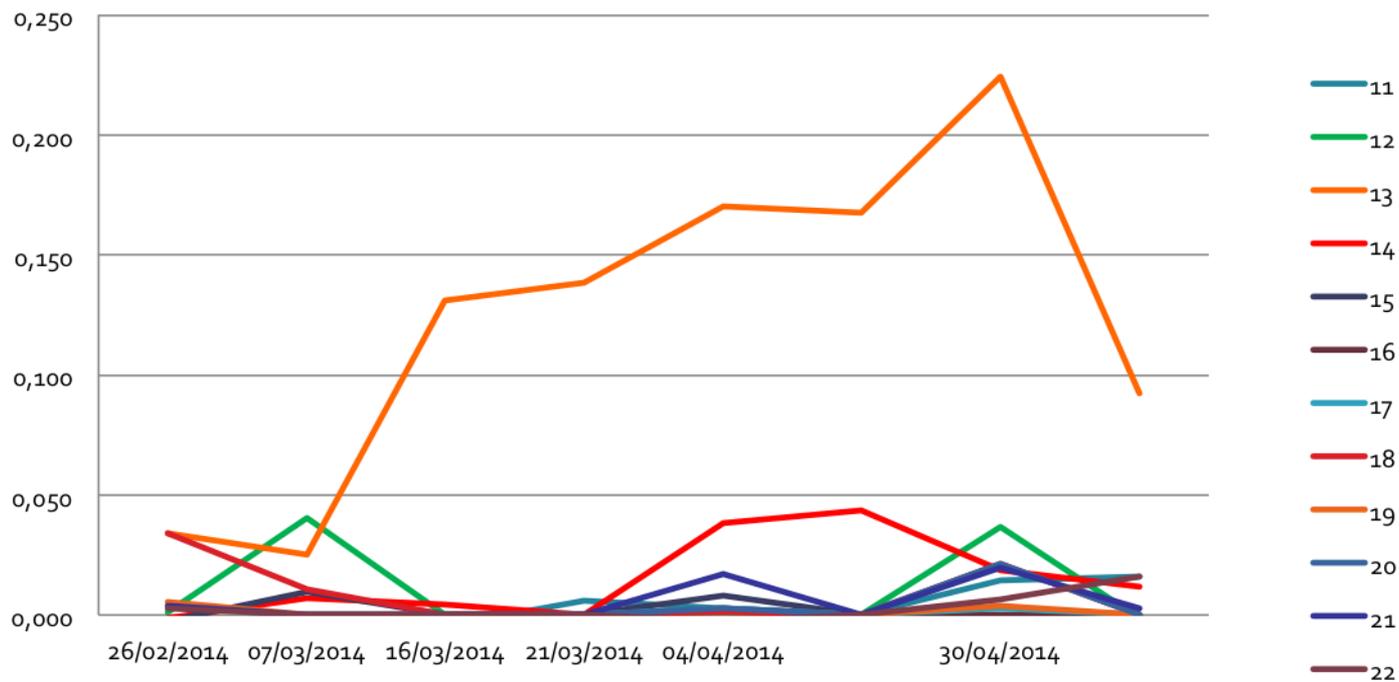
Inquinante	Concentrazione
Cr(III) - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1600 ppm Cr
Cr(VI) - K_2CrO_4	150 ppm Cr
Cr(III) Ammendante	1600 ppm Cr

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fase 2- Risultati ottenuti



Cromo esavalente [mg/L]

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fase 2- Risultati ottenuti

- Le tesi trattate con Cr(VI) hanno da subito evidenziato un'ottima capacità riducente
- Il Cr(VI) non è mai stato rilasciato in concentrazioni significative, nemmeno nella prima eluizione a ridosso dell'avvenuta contaminazione.
- Questo ha reso non significativo lo studio delle tesi con aggiunta di glucosio o di acidi umici, in cui si voleva studiare rispettivamente l'effetto della carica batterica o l'apporto di molta sostanza organica.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Fase 2- Risultati ottenuti

- Registrato nuovamente un significativo rilascio di cromo(VI) da una delle colonne inquinate con cromo (III) e con tracce sono state evidenziate da una delle colonne trattate con ammendante.
- Esperimenti condotti in doppio non hanno dato gli stessi risultati: conferma della specificità e imprevedibilità delle condizioni di ossidazione del suolo.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Conclusioni dello studio

- Si è verificato che in suoli contaminati da Cr(III), in condizioni particolari ma non così rare (nel nostro caso: 3 colonne su 8 considerando le due fasi del lavoro), è avvenuta l'ossidazione del Cr(III) con rilascio di Cr(VI).
- La non riproducibilità degli esperimenti condotti su tesi in doppio o triplo evidenzia una distribuzione apparentemente casuale del fenomeno, riconducibile a condizioni locali da noi non ulteriormente approfondibili.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Italia-Slovenia 2007
Slovenija-Italija 2013

Casistica a livello locale: il caso Cromo Friuli

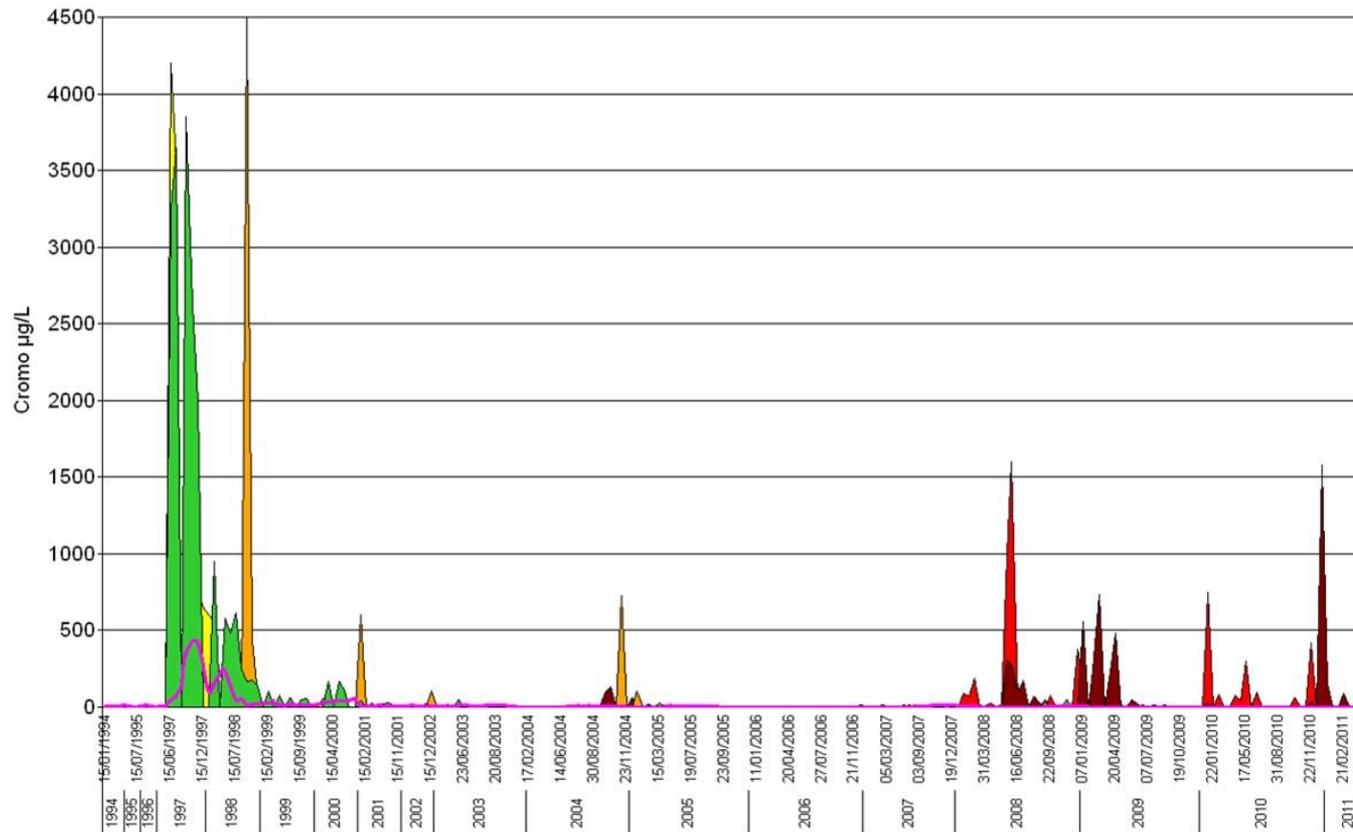
- Pavia di Udine: nel 1985, presso la Cromo Friuli, si verifica un incidente industriale con conseguente inquinamento del suolo.
- 1997: causa per danni biologici e prime evidenze di inquinamento della falda.
- Le analisi su un pozzo ad uso irriguo determinano cromo a concentrazioni di 4 mg/L (limite di 50 µg/L). Elevati livelli di cromo anche nel pozzo di presa dell'acquedotto Friuli centrale.

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



Cr(VI) in diversi pozzi spia (visualizzati con colore diverso)



Concentrazioni di cromo nei pozzi a valle
dell'insediamento di Pavia di Udine

Conferenza finale/Zaključna konferenca

Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli/Mikrokozmos poskusi kroma v prsti
Bando pubblico n. 03/2009/ Javni razpis št. 03/2009: AGRI-KNOWS
Axel Di Bert. Nova Gorica, 22 ottobre 2014



- Si ha una diminuzione della concentrazione di Cr(VI) nel tempo, dovuto alla riduzione a Cr(III), ma si hanno anche degli aumenti periodici in alcuni pozzi della Bassa pianura friulana.
- Questi pozzi non si trovano precisamente sulla linea di falda rispetto a Pavia di Udine: difficile spiegarne la contaminazione come diretto spostamento del Cr(VI) inizialmente sversato.



- Ipotesi: dopo iniziale riduzione del Cr derivante dall'iniziale sversamento, il Cr(VI) rilevato periodicamente deriva dalla sua ri-ossidazione, favorita da certe condizioni del suolo.
- L'ipotesi sembra confermata dallo studio del rapporto isotopico (mediante ICP-MS) del Cromo nelle acque dei pozzi spia (Dipartimento di Fisica - Università di Pisa)



Esperimenti in microcosmo sul comportamento del cromo nei suoli

Nova Gorica, 22 ottobre 2014

Grazie per l'attenzione!
Hvala za vašo pozornost!



Progetto finanziato nell'ambito del Programma per la Cooperazione Transfrontaliera Italia-Slovenia 2007-2013, dal Fondo europeo di sviluppo regionale e dai fondi nazionali
Projekt sofinanciran v okviru Programa čezmejnega sodelovanja Slovenija-Italija 2007-2013 iz sredstev Evropskega sklada za regionalni razvoj in nacionalnih sredstev



Ministero dell'Economia
e delle Finanze



REPUBLIKA SLOVENIJA
SLUŽBA VLADE REPUBLIKE SLOVENIJE ZA RAZVOJ
IN EVROPSKO KOHEZIJSKO POLITIKO



2007-2013

cooperazione territoriale europea
programma per la cooperazione
transfrontaliera

Italia-Slovenia

evropsko teritorialno sodelovanje
program čezmejnega sodelovanja

Slovenija-Italija



**Investiamo nel
vostro futuro!**

**Naložba v vašo
prihodnost!**

www.ita-slo.eu

Progetto cofinanziato dal Fondo europeo di
sviluppo regionale

Projekt sofinancira Evropski sklad
za regionalni razvoj