



LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI

DR. MARCO BASCAPE', ENVIRONLAB



IL RUOLO DEL CHIMICO NELLE BONIFICHE AMBIENTALI

22 SETTEMBRE, 2017 17:00-17:30

RemTech Expo 2017 (20, 21, 22 Settembre) FerraraFiere

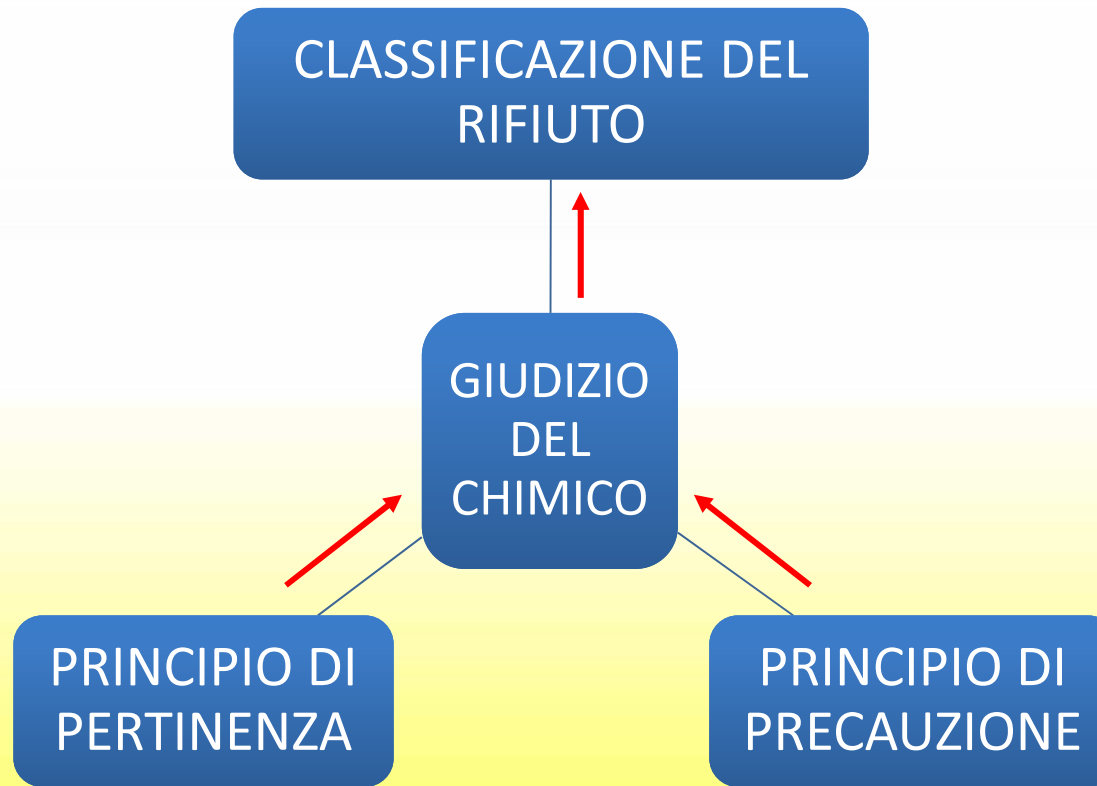
www.remtechexpo.com

Ferrara Fiere Congressi, Ferrara

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI

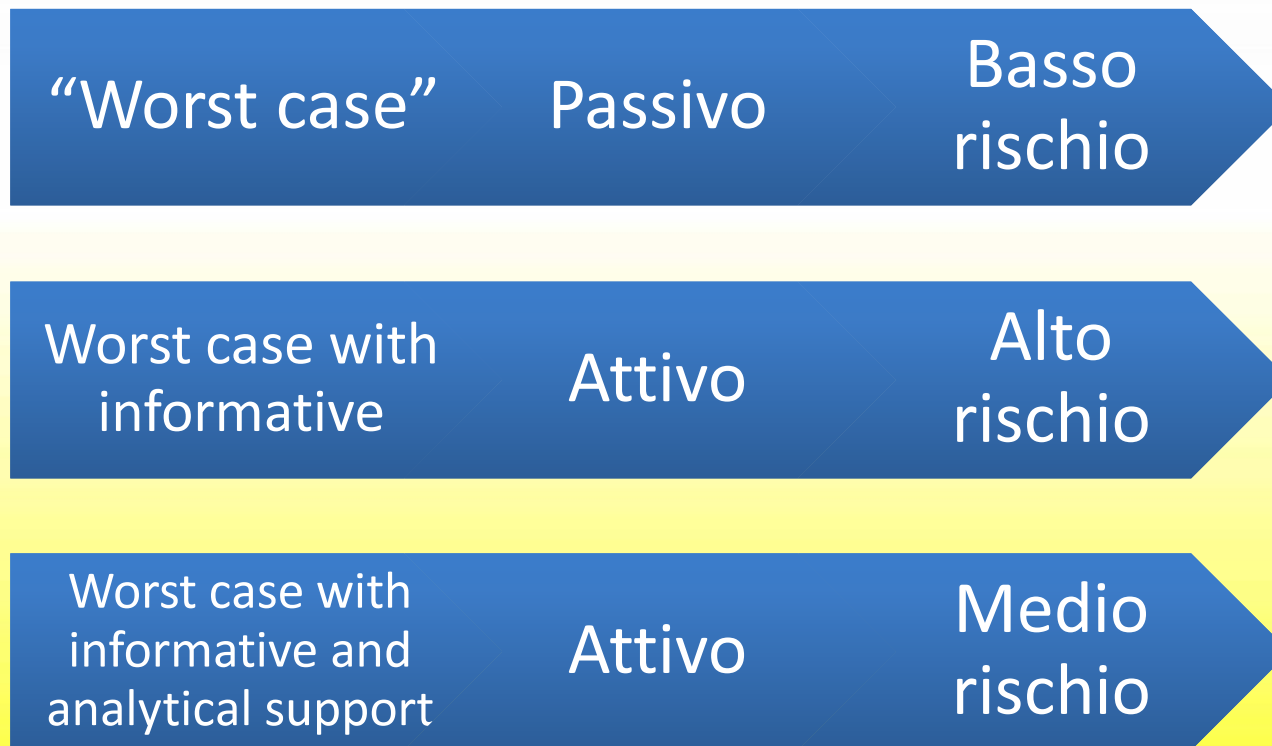
- Speciazioni di matrici liquide:
 - Esistono metodi collaudati ed applicati
- Speciazioni di matrici solide:
 - applicate storicamente ai suoli, e negli ultimi anni anche per la distinzione mineralogica dei rifiuti

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI SOLIDE: RIFIUTI



LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI SOLIDE: RIFIUTI

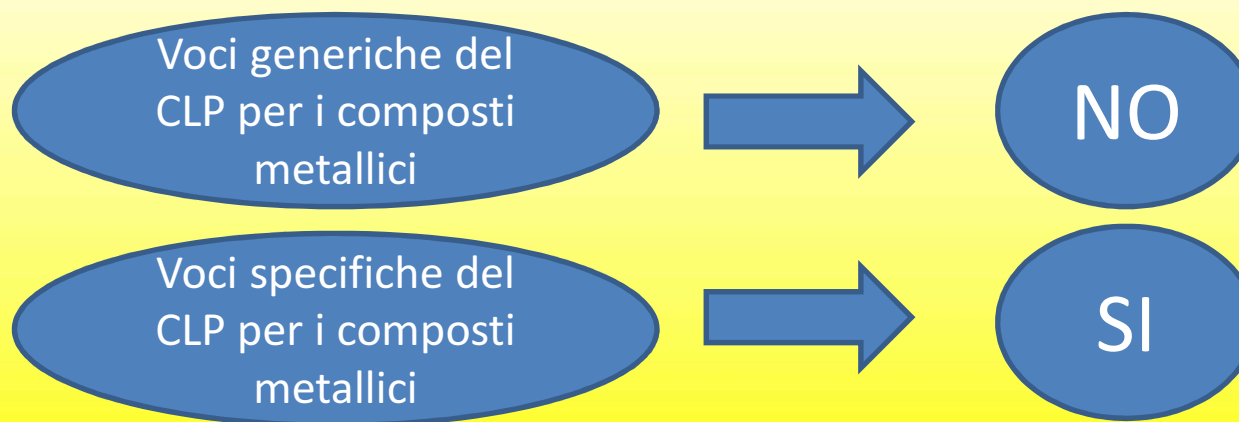
Il ruolo del chimico



Criticità della classificazione dei rifiuti contenti metalli pesanti

- Classificazione del rifiuto è effettuata secondo i criteri del Reg 1357/14, applicando i criteri del CLP
- Nel CLP sono raccolte le «sostanze pericolose» e ad esse associate le indicazioni di pericolo
- Analisi dei metalli porta alla quantificazione dell'elemento totale

Quando la speciazione è necessaria



Criticità della classificazione dei rifiuti contenti metalli pesanti

Esempi di voci generiche estratte da CLP:

Index No	International Chemical Identification	Classification	
024-017-00-8	Chromium (VI) compounds, with the exception of barium chromate and of compounds specified elsewhere in this Annex	Carc. 1B Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H317 H400 H410
033-002-00-5	arsenic compounds, with the exception of those specified elsewhere in this Annex	Acute Tox. 3 * Acute Tox. 3 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H331 H301 H400 H410
034-002-00-8	selenium compounds with the exception of cadmium sulphoselenide and those specified elsewhere in this Annex	Acute Tox. 3 * Acute Tox. 3 * STOT RE 2 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H331 H301 H373 ** H400 H410
048-001-00-5	cadmium compounds, with the exception of cadmium sulphoselenide (xCdS.yCdSe), reaction mass of cadmium sulphide with zinc sulphide (xCdS.yZnS), reaction mass of cadmium sulphide with mercury sulphide (xCdS.yHgS), and those specified elsewhere in this Annex	Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H332 H312 H302 H400 H410
082-001-00-6	lead compounds with the exception of those specified elsewhere in this Annex	Repr. 1A Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * STOT RE 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H360Df H332 H302 H373 ** H400 H410

Criticità della classificazione dei rifiuti contenti metalli pesanti

Esempio di metallo con solo voci specifiche estratto da CLP:

Index No	International Chemical Identification	CAS No	Classification	
030-001-00-1	zinc powder - zinc dust (pyrophoric)	7440-66-6	Pyr. Sol. 1 Water-react. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H250 H260 H400 H410
030-001-01-9	zinc powder - zinc dust (stabilised)	7440-66-6	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H400 H410
030-003-00-2	zinc chloride	7646-85-7	Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H314 H400 H410
030-012-00-1	aluminium-magnesium-zinc-carbonate-hydroxide	169314-88-9	Aquatic Chronic 4	H413
030-013-00-7	zinc oxide	1314-13-2	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H400 H410

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI RIFIUTI: «worst case, approach»

Classificazione di un rifiuto costituito da terre e rocce da scavo »Guidance on the classification and assessment of waste» Technical Guidance WM3-2015 Table 3.3

Determinand	Units	Result	"Worst Case" compound	% conc. of worst case	Hazard Class ² and Category	Hazard Statement	Related Hazardous Property
Cyanide (total)	mg/kg	320	sodium cyanide.	0.06%	Acute Tox. 2 * Acute Tox. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H330 ³ H310 H300 ³ H400 H410 EUH032	HP6 HP6 HP6 HP14 HP14 HP12
Arsenic	mg/kg	530	diarsenic trioxide	0.07%	Carc. 1A Acute Tox. 2 * Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350 H300 ³ H314 H400 H410	HP7 HP6 HP8 HP14 HP14
Cadmium	mg/kg	782	cadmium carbonate	0.08% (Note 1)	Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1 (Carc. 1B)	H332 ³ H312 ³ H302 ³ H400 H410 (H350) ⁴	HP6 HP6 HP6 HP14 HP14 (HP 7)
Copper	mg/kg	400	copper(I) oxide	0.05%	Acute Tox. 4 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H400 H410	HP6 HP14 HP14
Lead	mg/kg	1620	lead sulphate	0.16% (Note 1)	Repr. 1A Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * STOT RE 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1 (Carc. 2)	H360Df H332 ³ H302 ³ H373 ^{**3} H400 H410 (H351) ⁴	HP10 HP6 HP6 HP5 HP14 HP14 HP7
Nickel	mg/kg	297	nickel carbonate	0.06%	Carc. 1A Muta. 2 Repr. 1B STOT RE 1 Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Resp. Sens. 1 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H341 H360D ^{***} H372 ^{**} H332 ³ H302 ³ H315 H334 H317 H400 H410	HP7 HP11 HP10 HP5 HP6 HP6 HP4 HP13 HP13 HP14 HP14
Zinc	mg/kg	1446	zinc oxide	0.18%	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H400 H410	HP14 HP14

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DEI RIFIUTI

worst case with information approach

- Un esempio concreto del ruolo attivo del chimico è ben descritta nel seguente documento:

Considerazioni sulla presenza di composti di zinco e rame in rifiuti costituiti da ceneri pesanti da termovalorizzatori RSU.*

- Conclusioni: Si esclude la presenza di Cu(1) e di ZnO.

*Fonte: Gruppo di lavoro "Rifiuti" Ordine dei Chimici di Brescia

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI

True speciation

IUPAC definition:

- *The specific form of an element, such as, its electronic or oxidation state, complexation, molecular structure or isotopic composition.*
- *The distribution of an element amongst defined chemical species in a system.*
- *Analytical procedures for identifying and/or measuring the quantities of one or more individual chemical species in a sample.*
 - Metodi specifici per alcuni parametri (p.e. Cr VI, Composti stannorganici)
 - Metodiche di screening in (SEM, XRF, XRD)
 - Metodiche di Estrazioni Sequenziali

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI






- Estrazioni sequenziali applicate storicamente ai terreni e sedimenti:

«Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals – A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson

- Studio della mobilità del metallo, passando da:
 - Frazione scambiabile
 - Frazione carbonatica
 - Frazione adsorbite su ossidi di ferro e manganese
 - (reducible fraction)
 - Frazione legata alla sostanza organica (oxidable fraction)
 - Frazioni residuali finali

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI

Estrazione Sequenziale di Tessier e s.m.

- 1° frazione  Sali solubili
- 2° frazione  Carbonati
- 3° frazione  Idrossidi
- 4° frazione  Solfuri
- 5° frazione  Ossidi

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI

Estrazione Sequenziale «BCR» ⁽¹⁾ a tre stadi

- 1° frazione corrisponde alle prime due della Tessier l'estrazione avviene in acido acetico
- *Per le restanti frazioni le soluzioni estraenti sono sostanzialmente quelle della Tessier*
- *L'approccio varia però da matrice a matrice quando applicato ai rifiuti ⁽²⁾*

(1) BCR= protocollo estrattivo armonizzato dal Community Bureau of Reference of the Commission of the European Communities

(2) The Potential of Sequential Extraction in the Characterisation and Management of Wastes from Steel Processing: A Prospective Review [Kiri J. Rodgers](#), [Andrew Hursthouse](#) and [Simon Cuthbert](#) 2015

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DEI RIFIUTI

True speciation

- Approccio integrato del Study Report pubblicato da INERIS
*Waste Hazardousness Assessment – Proposition of methods –
DRC-13-136159-0417A*
- Ricostruzione delle fasi mineralogiche della sostanza con:
 - estrazioni sequenziali (sostanzialmente simili alla Tessier)
 - Estrazioni parziali (metalli assimilabili e biodisponibili)
 - Estrazioni e saggi a differenti pH in soluzione (metodo CEN/TS 14429 e CEN TS 14997)
- Per quest'ultimo approccio metodologico disponibile software LeachXS (scaricabile gratuitamente)
- Metodo EPA 1313

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI

Speciazioni Tessier, BCR e EPA 1313 specificità e limitazioni

- Metodiche ben collaudate ma dispendiose
- Ricostruzione delle fasi mineralogiche della sostanza in relazione alla modalità di lisciviazione
- Funziona bene per suoli e sedimenti ed in genere sulle matrici a forte componente inorganica
- Applicata ai rifiuti deve essere fortemente «aggiustata» per renderla efficace
- Adattamenti già disponibili nell'ottica di un ricollocamento ambientale
- *Studi effettuati c/o Environ-Lab per ottenere uno strumento di conferma analitica nell'approccio ragionato alla classificazione del rifiuto*

LA SPECIAZIONE DEI METALLI FINALIZZATA ALLA CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI

- Sviluppo di metodica, criteri:
 - Tipologia specifica di rifiuto (p.e.adattabilità a rifiuti a componente organica)
 - Specifico elemento metallico
 - Funzionale alla classificazione

LA SPECIAZIONE DEI METALLI NELLA CARATTERIZZAZIONE DI MATRICI AMBIENTALI

- Estrazione sequenziale mirata alla valutazione del Nichel metallico (composto con H351)
- Estrazione sequenziale mirata alla valutazione dell' Ossido rameoso (composto con H410)

Determination of inorganic nickel compounds in the particulate matter of emissions and workplace air by selective sequential dissolutions

*A. Profumo, G. Spini, L. Cucca, M. Pesavento - Talanta 61 (2003) 465-472
- Dipartimento Chimica generale e inorganica di Pavia*

- 3 Frazioni, passando da:
 - Frazione solubile
 - Frazione «mirata» (Ni metallico/Cu₂O)
 - Frazione residuale finale

LA SPECIAZIONE DEI METALLI FINALIZZATA ALLA CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI

Composto	Frazione	Classificazione attribuita	Indicazioni di pericolo
nickel sulfate	Frazione 1 solubile Estraente: acqua deionizzata	Carc. 1A Muta. 2 Repr. 1B Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * STOT RE 1 Skin Irrit. 2 Resp. Sens. 1 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H341 H360D *** H332 H302 H372 ** H315 H334 H317 H400 H410
nickel dichloride			
Nickel metallico	Frazione 2 Estraente: 2% di FeCl ₃ in HCl (0,1M)	Carc. 2 STOT RE 1 Skin Sens. 1	H351 H372 ** H317
nickel solfuro WORST CASE	Frazione 3 Residuale Nickel ossidi, solfuri, altri H350	Carc. 1A Muta. 2 STOT RE 1 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H341 H372 ** H317 H400 H410

LA SPECIAZIONE DEI METALLI FINALIZZATA ALLA CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI

Composto	Frazione	Classificazione attribuita	Indicazioni di pericolo
Cloruro di rame	Frazione 1 solubile	Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2	H302 H315 H319
Solfato di Rame	Estraente: acqua deionizzata	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1 WORST CASE: solfato di rame	H400 H410
Ossido rameoso Cu ₂ O	Frazione 2 Estraente: 1M di cloruro di ammonio	Acute Tox. 4 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H400 H410
Rame metallico	Frazione 3 Residuale	NON PERICOLOSO	-

Tabella con dati salienti delle prove di validazione in corso

	Matrice	Conc. Teorica mg/Kg	Conc. ottenuta mg/Kg Prova A	Conc. ottenuta mg/Kg Prova B	Conc. media	RSD %	Recupero %
Speciazione Nichel	Lim. Nichel	1000000	986300	1132000	1059150	9,7	105,9
	Sabbia Po	10680	11540 *	8201 *	10817	21,6	101,3
Speciazione Rame	Std Cu ^I (Cu ₂ O)	1000000	964800	1023000	993900	4,1	99,4
	Std misto CU ⁰ +Cu ^I	170000	159556	131984	145770	13,3	85,7
	Suolo bonifica	50000	34386	45245	39816	19,3	79,6
	Rifiuto inerte (grafite)	7450	5823	7229	6526	15,2	87,6

*** Prova in triplo, terzo dato: 12710 mg/kg**

LA SPECIAZIONE DEI METALLI FINALIZZATA ALLA CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI

- Criteri di validazione metodiche, in mancanza di Campioni riferimento:
 - Per tipologia specifica di rifiuto
 - Prove con materiali di riferimento
 - Tal quali
 - Aggiunti a materiale inerte
 - Aggiunti in matrice
- Assicurazione qualità del dato
 - Analisi in doppio
 - Analisi del bianco in matrice
 - Creazione di un campione di riferimento (LCS)/ aggiunta in matrice di materiale di riferimento