



DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA

UNIVERSITÀ DI PISA

Convenzione per la caratterizzazione del "KEU" (Kraftanlagen Energie und Umwelttechnik) e studio dei processi di rilascio di inquinanti con particolare riferimento a cromo esavalente

Relazione tecnica: caratterizzazione del KEU

27 febbraio 2023

Il responsabile del progetto per il DST

(Prof. Riccardo Petrini)

## 1. Introduzione

Questa relazione tecnica è relativa alla caratterizzazione del KEU, e riporta le attività svolte ed i risultati ottenuti dal gruppo di lavoro costituito nell'ambito della "convenzione per la caratterizzazione del KEU e studio dei processi di rilascio di inquinanti con particolare riferimento a cromo esavalente".

Le attività ed i risultati relativi al rilascio di inquinanti ed agli impatti ambientali della contaminazione da KEU saranno riportati nella relazione finale, al termine del periodo di sei mesi di proroga delle attività, già approvato.

Il gruppo di lavoro è coordinato dal Dipartimento di Scienze della Terra (DST) della Università di Pisa e comprende personale e laboratori delle seguenti istituzioni e centri di ricerca:

Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa

Dipartimento di Chimica e chimica Industriale, Università di Pisa

CISUP, Università di Pisa

Istituto di Chimica dei Composti Organo Metallici, CNR, Pisa

Istituto per lo studio degli Ecosistemi, CNR, Pisa

Istituto Italiano di Tecnologia, Genova

Elettra Sincrotrone, Trieste

SESAME Synchrotron-Light in the Middle East, Allan (Jordan)

Alsglobal Stable Isotope Laboratory, Lulea (Sweden)

## 2. Campionamenti

*KEU - Impianto Consorzio Aquarno s.p.a.*

Descrizione del campione (sigla)

- KEU\_18: KEU campionato da ARPAT nel capannone di stoccaggio intermedio nel 2018;
- KEU\_21: KEU campionato da ARPAT nel capannone di stoccaggio intermedio nel 2021;
- KEU\_22: KEU campionato da DST nel capannone di stoccaggio intermedio nel 2022;
- KEU\_22-E: campione di fango essiccato, campionato dal DST in uscita dall'essiccatore nel 2022;
- KEU\_22-V: KEU campionato dal DST in uscita dalla vibrocanala e posto in contenitore ermetico nel 2022;
- KEU\_22-V/R: KEU campionato dal DST in uscita dalla vibrocanala e mantenuto esposto alla atmosfera nel 2022;
- KEU\_22-S: KEU campionato dal DST dal silos di stoccaggio nel 2022;
- KEU\_22-F/P e KEU\_22-F/S: campioni di polvere di KEU campionati da Aquarno SpA rispettivamente dai filtri dei cicloni nei forni di pirolisi e sinterizzazione nel 2022; questi campioni non hanno subito il processo di raffreddamento con acqua.
- KEU\_22-F/M: campioni di polveri di KEU campionati da Aquarno SpA dai filtri a maniche nel 2022
- FANGO\_22-BIO: campione di fango biologico all'ingresso dell'impianto di trattamento

campionato dal DST nel 2022;

- FANGO\_22-C/F: campione di fango chimico-fisico all'ingresso dell'impianto di trattamento campionato dal DST nel 2022;

Alcune indicazioni aggiuntive sui campionamenti sono riportate in figura 1

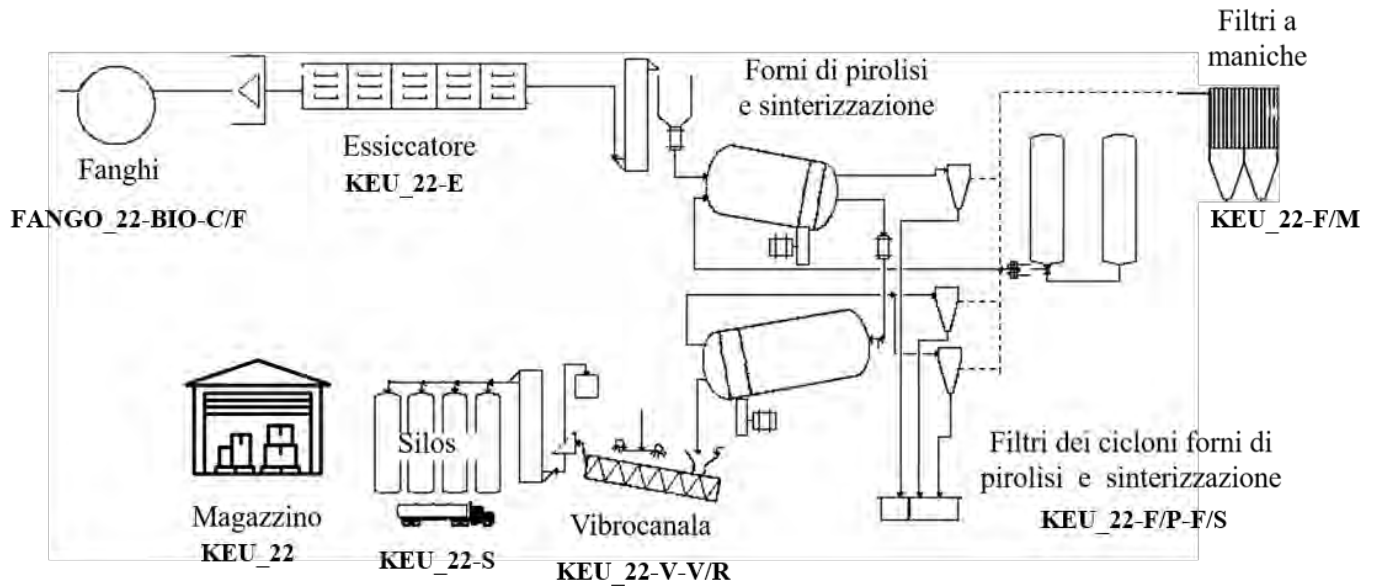


Figura 1. Descrizione sintetica dell'impianto di produzione del KEU con riportate le sigle dei campioni

ed alcune immagini dei campioni in figura 2.



Figura 2a. Da sinistra: Campioni di fango biologico, fango terziario, fango essiccato



*Figura 2b. Campione in uscita dalla vibrocanala, esposto alla atmosfera (KEU\_22-V/R)*

### **3. Analisi a Raggi X**

#### *3.1 Diffrazione a raggi X (XRD)*

Gli spettri di diffrazione di polvere a raggi X (XRD) sono stati ottenuti sia presso i laboratori del DST che presso IIT - Center for Materials Interfaces (CMI@SSSA). Per le analisi, le polveri sono state inserite in capillari di vetro borosilicato 0.5 mm. Gli spettri sono stati ottenuti utilizzando la radiazione Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) e Mo-K $\alpha 1$  ( $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ) su un diffrattometro D2 Phaser e STOE Stadi P equipaggiato con un monocromatore Ge (111) Johansson (STOE & Cie) ed un rivelatore Mythen2 1K (Dectris). L'intervallo  $2\theta$  di scansione è stato  $2-50^\circ$ , con intervalli  $0.03^\circ$  e tempi di conteggio di 12s per step. I dati sono stati preliminarmente interpretati utilizzando WinXPOW (STOE & Cie) e affinamenti Rietveld.

#### *3.2 Microscopia Elettronica a Trasmissione (HR FEG-TEM)*

Alla tecnica TEM è stato aggiunta l'analisi TEM-EDS e SAD (CISUP-UNIFI). L'imaging STEM, TEM-EDS e diffrazione elettronica sono stati eseguiti con un JEOL JEM F200 TEM, operante a 200 kV e dotato di Schottky FEG, rivelatore STEM anulare ad alto angolo di campo scuro (HAADF), rivelatore JEOL SDD EDX ad ampia area e ASI Rivelatore ibrido a singolo elettrone CheeTah. Le mappe EDS sono state acquisite con un'esposizione totale di circa 2 minuti. I pattern di diffrazione elettronica ad anello sono stati acquisiti da aggregati di decine di nanoparticelle contenenti Cr con una lunghezza della telecamera di 250 mm ed esposizione di 0.5 o 1.0 secondi.

#### *3.3 Microscopia Elettronica a Scansione (FEG SEM)*

Lo strumento utilizzato per l'analisi della morfologia dei granuli, la caratterizzazione mineralogica e determinazioni semi-quantitative del chimismo è un SEM FEI Quanta 450 FEG, equipaggiato con un

detector Bruker QUANTAX XFlash Detector 6|10 e QUANTAX EBSD/EDS per mappe composizionali (CISUP-UNIPI).

### 3.4 Spettroscopia di assorbimento X (XAS)

Le analisi XAS sono state effettuate presso Elettra Sincrotrone Trieste.

Gli esperimenti sono stati effettuati utilizzando in monocromatore Si111 con geometria standard 45°/45° sia per misure in modalità trasmissione e fluorescenza, usando rispettivamente un Hamamatsu Si-photodiode S3590-09, 10x10 mm<sup>2</sup>, spessore 300µm e un rivelatore XFlash 5030 SDD (Bruker). Sia i campioni di KEU che gli standard di riferimento sono stati pressati a formare pellets di 7 mm di diametro contenenti il materiale di interesse ed un legante, e quindi posti a sandwich tra due fogli di Kapton e montati su porta campioni di teflon (figura 3)

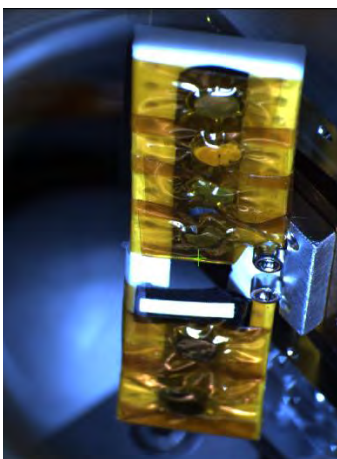


Figura 3. Analisi XAS. Porta campioni

Il monocromatore è stato calibrato prima delle misure XANES usando Cr e Mn metallico. Su tutti i campioni la composizione chimica è stata ottenuta tramite XRF con radiazione di energia 14 keV (tempo di integrazione 120 s). Gli spettri XANES (X Ray Absorption Near Edge Structure) sono stati ottenuti a temperatura ambiente utilizzando 3 secondi per step ad energia variabile da 5 eV a 0.2 eV nella regione near-edge e uno step con k costante di 0.03 Å<sup>-1</sup>. Sono stati ottenuti spettri multipli con lo scopo di aumentare il rapporto segnale/rumore. Oltre ai campioni di KEU sono stati analizzati standard di crocoite, merumite, grimaldiite, cromite, bicromato di potassio. Nei fitting sono stati utilizzati anche gli spettri di riferimento di carburi di cromo. Per le elaborazioni è stato utilizzato il software Athena.

## 4. Esperimenti di invecchiamento accelerato e tecniche analitiche associate

Nota: la vetreria per gli esperimenti di invecchiamento è stata preventivamente pulita con superdecontaminatore, rimasto a contatto con il vetro per almeno 1 notte. Successivamente, è stata lavata con abbondante acqua Milli-Q, quindi con acetone, e lavata nuovamente con abbondante acqua Milli-Q.

#### 4.1 Irraggiamento KEU con lampada MW/UV in sospensione acquosa

I campioni di KEU sono stati trattati in un reattore fotochimico con una lampada coassiale MW/UV senza elettrodi. La configurazione sperimentale costruita per la misurazione in sospensione acquosa è riportata nella figura 4.

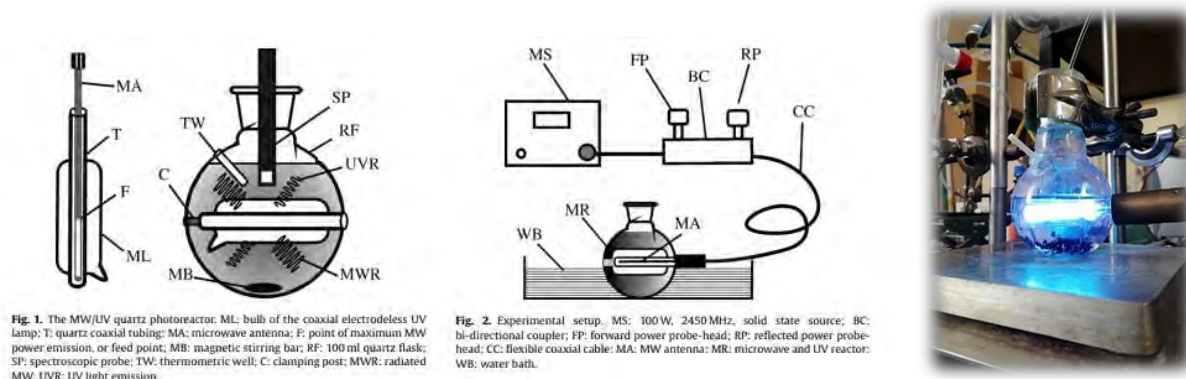


Figura 4. Setup sperimentale del reattore fotochimico con lampada coassiale MW/UV.

Il trattamento è stato eseguito aggiungendo 7 g di KEU a 70 mL di acqua Milli-Q degassata o non degassata, applicando la potenza MW desiderata per 30 minuti, con una velocità di miscelazione di 300 rpm. Sono stati misurati la temperatura iniziale e finale e il pH della sospensione. Il solido è stato filtrato ed essiccato in forno a 60°C per una notte.

#### 4.2 Irraggiamento KEU con lampada MW/UV in flusso d'aria

Un reattore fotochimico che lavora senza solvente è stato specificatamente progettato e costruito per il trattamento dei campioni di KEU, per simulare condizioni simili a quelle di smaltimento in terreni all'aperto esposti alla luce solare e in condizioni di umidità variabile.

Il reattore fotochimico è costituito da una lampada coassiale MW/UV senza elettrodi (tubi di quarzo concentrici di parete 1 mm, type 214 Clear Quartz Tube: UV transmittance 80% @ Wavelength 190 – 290 nm, cutoff @ 160 nm, contenente vapori di mercurio e Ar a bassa pressione), come quella precedentemente descritta per le prove in sospensione acquosa; inoltre è possibile controllare la intensità dell'energia luminosa irradiata con la modulazione della potenza di microonde (la radiazione a MW fornita dall'antenna coassiale produce un plasma a bassa pressione. Non appena la temperatura è tale da aumentare la quantità di vapori di metallo, pochi secondi dopo l'accensione, si ottiene l'emissione prevalente di radiazione UV), l'umidità nel flusso di aria utilizzato e la temperatura. La configurazione sperimentale costruita è riportata nella figura 5.

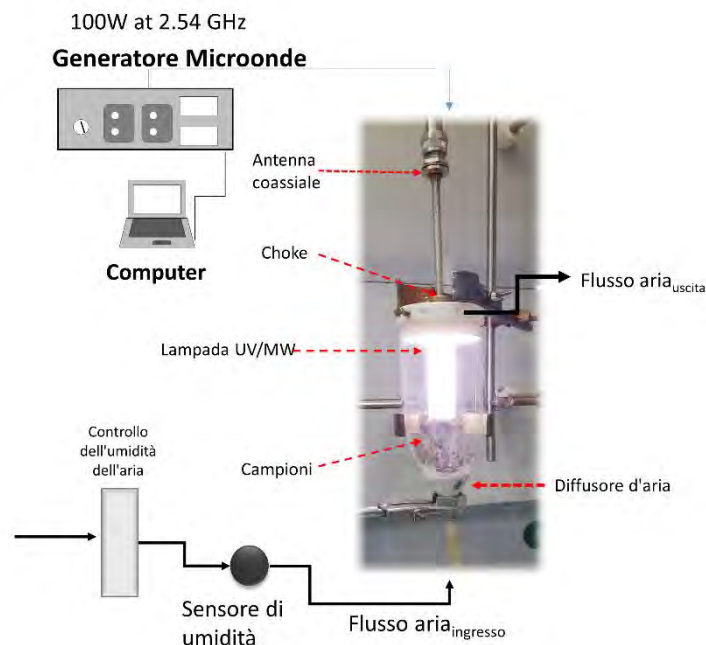


Figura 5. Setup sperimentale del nuovo reattore fotochimico con lampada coassiale MW/UV per il trattamento in secco.

Gli spettri a diverse potenze di microonde sono riportati nella figura 6. L'emissione di radiazione UV avviene per l'eccitazione del mercurio per effetto del campo a MW e produce una linea di emissione a 254 nm e una linea meno intensa (circa il 10%) a 185 nm. Per l'acquisizione dello spettro di emissione delle sorgenti UV nella regione VUV (figura 6-a, a1) (segnale è molto attenuato dovuto l'assorbimento dall'ossigeno ambientale) è stato utilizzato uno spettrometro Avantes, mod. AvaSpec-2048. Gli spettri della figura 6 evidenziano un leggero effetto della potenza a MW sull'emissione della riga a 254 nm mentre l'aumento di potenza a MW ha un effetto maggiore sulla parte di spettro visibile.

Per la valutazione dell'emissione UV a 254 nm è stato utilizzato anche un foto-radiometro, marca DeltaOhm, mod. HD 2102.1, con sonda mod. LP 471 UVC (range spettrale 220 – 280 nm, risoluzione 0.001 W/m<sup>2</sup>). La sonda LP 471 UVC è stata posta a 5 cm dalla sorgente UV e la lettura del foto-radiometro risulta crescente con la potenza a MW: da 1.35 W/m<sup>2</sup> a 70 W a MW fino a 1.8 W/m<sup>2</sup> a 240 W a MW. La sonda LP 471 UVC è stata posta anche alla radiazione solare con una lettura del foto-radiometro di 0.098W/m<sup>2</sup>. Si può quindi stimare che l'irraggiamento UV subito dal campione nelle due ore di esperimento, sia pari ad un irraggiamento solare di circa due settimane.



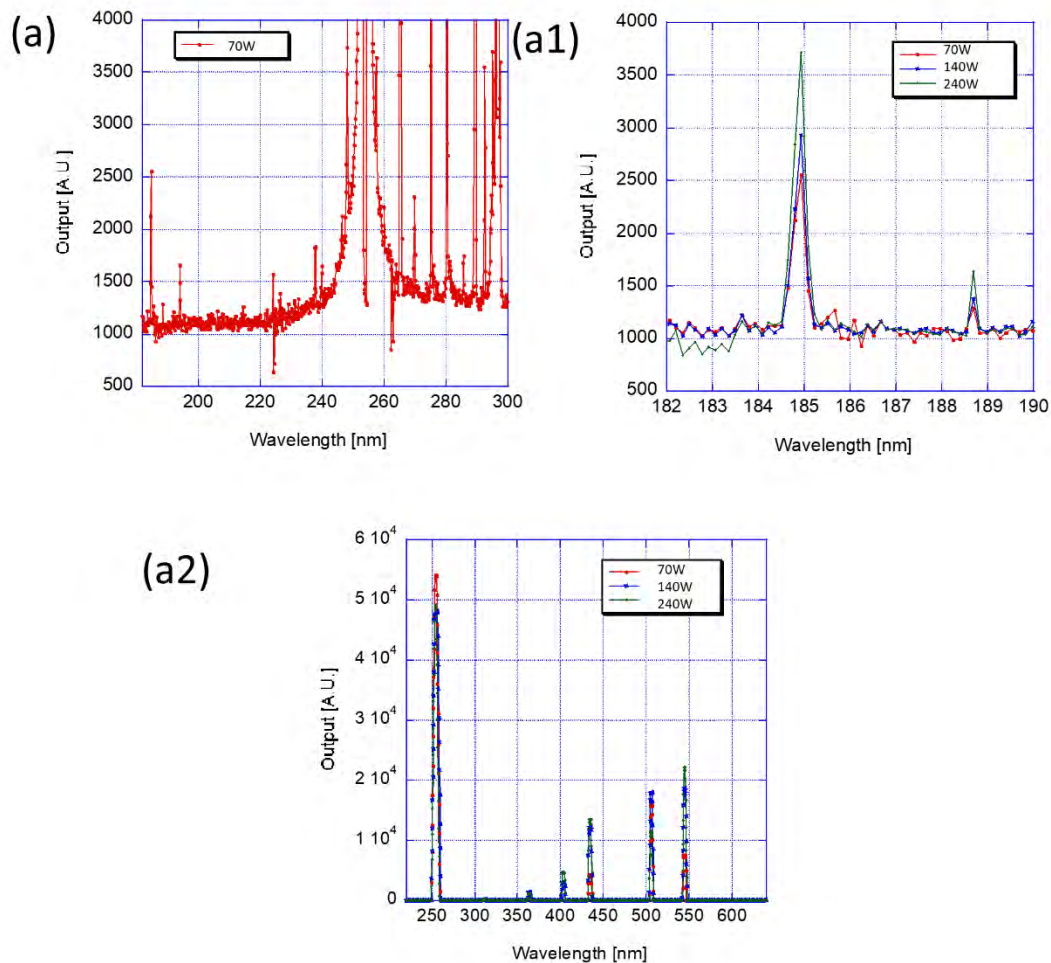


Figura 6. Spettro di emissione a potenza di 70 W (a) e a tre livelli di potenza di MW diversa (a1, a2) della lampada del fotoreattore.

Il trattamento è stato eseguito aggiungendo 2 g di KEU al fotoreattore “solventless” e applicando la potenza MW (100 W) per 120 minuti. Il campione è stato mantenuto in levitazione con un flusso di aria a condizione di umidità controllata. Le condizioni di potenza utilizzate sono state stabilite attraverso prove preliminari del monitoraggio di temperatura nel fotoreattore come riportato nella figura 7.



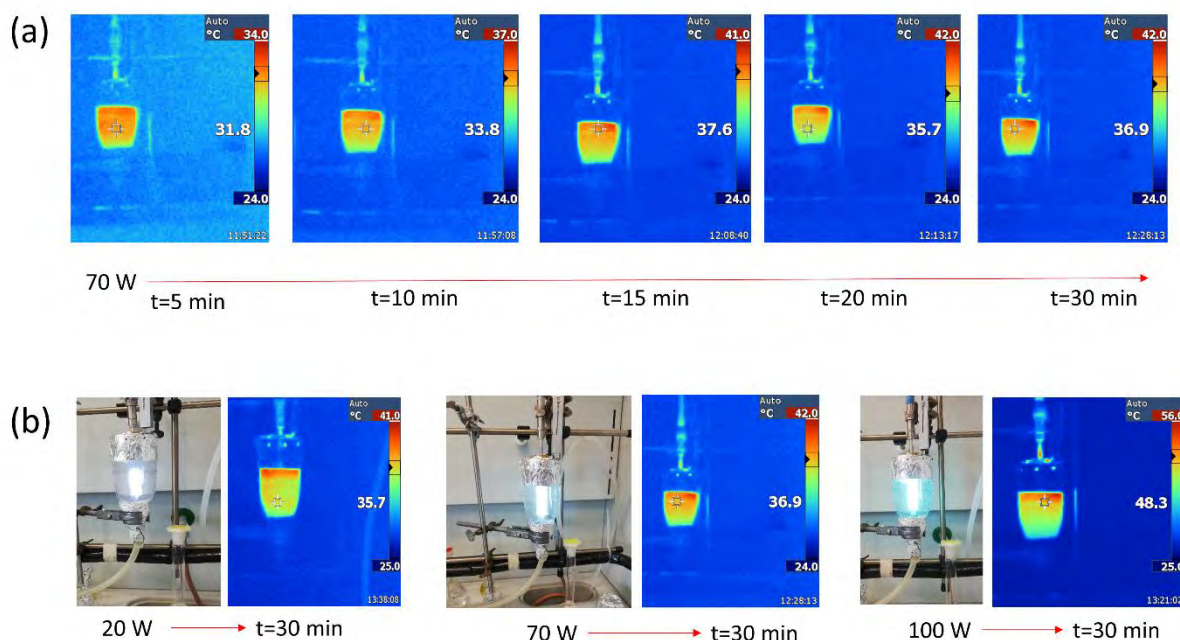


Figura 7. Profili di temperatura nel fotoreattore (a) effetto a diversi tempi di irraggiamento di MW; (b) effetto a potenza diversa dopo 30 min di irradiazione a MW.

#### 4.3 Condizioni di monitoraggio per invecchiamento accelerato in assenza di luce e diversa umidità

L'effetto di invecchiamento sulla stabilità della KEU è stato anche studiato ponendo il KEU in condizioni controllate di umidità e temperatura e monitorandone gli effetti con cadenza mensile. Le condizioni sperimentali sono: condizione A = buio, 25°C umidità relativa (RH)=40-45%; condizioni B: buio, 25°C, RH=70%; condizioni C: buio, 25°C, RH=90%; condizioni D: buio, 70°C (forno). L'umidità relativa del 70% e del 90% è stata ottenuta mantenendo il campione in camera di invecchiamento in presenza di igrostatii realizzati con una soluzione satura di KI (ottenuta mescolando circa 150 g di KI in 100 ml di acqua deionizzata) o una soluzione di KCl saturo (ottenuta mescolando circa 33 g di KCl in 100 ml di acqua).

#### 4.4 Analisi termogravimetriche (TGA) e spettroscopia infrarosso (FTIR)

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state eseguite sui campioni di KEU e sui prodotti sottoposti ad invecchiamento accelerato utilizzando una termobilancia (Q5000IR) dotata di uno spettrofotometro FTIR Agilent Technologies (Cary 640) per l'analisi dei gas evoluti (EGA). Nel caso di misurazioni di TG, circa 9-12 mg di campioni sono stati riscaldati in crogioli Pt, da 25 a 900°C sotto flusso di azoto (10 mL/min) con una velocità di riscaldamento di 10°C/min. La taratura di massa è stata eseguita utilizzando standard di massa certificati, nella gamma 0-100 mg, forniti da TA Instruments. Ciascuna misurazione è

stata ripetuta su tre campioni preparati indipendentemente. Nel caso di misure TG-FTIR, circa 15 mg dei campioni sono stati riscaldati in crogioli Pt, da 25 a 900°C sotto flusso di azoto (30 mL/min) a una velocità di riscaldamento di 20°C/min. Gli spettri TG-FTIR del gas evoluto durante la scansione termica sono stati acquisiti ogni 30 secondi nell'intervallo 600-4000 cm<sup>-1</sup> con una fessura di larghezza 4 cm<sup>-1</sup>. Il banco ottico è stato depurato con azoto per ridurre i segnali di fondo di acqua e anidride carbonica presenti nell'atmosfera. Inoltre, uno spettro di background è stato registrato poco prima di ogni analisi e sottratto agli spettri misurati. Gli spettri TGA sono stati analizzati con il software TA Universal Analysis 2000 (versione 4.5A) e gli spettri FTIR con il software ResPro.

#### 4.5 Tomografia a raggi X (m-CT)

La caratterizzazione tridimensionale (3D) dei campioni è stata eseguita utilizzando uno scanner microtomografico computerizzato a raggi X (Bruker SKYSCAN 1174). La sorgente a raggi X è un tubo a raggi X che opera in un intervallo di tensione di 20-50 kV. Il rivelatore utilizzato è una fotocamera a raggi X digitale 1304x1024 pixel accoppiata a uno schermo scintillatore P43. La risoluzione spaziale è stata impostata a 6.2 µm/pixel, producendo un campo visivo massimo di ~51.32 mm<sup>2</sup>. Gli esperimenti sono stati eseguiti utilizzando un filtro in alluminio da 0,25 mm. Per ogni esperimento è stato impostato un tempo di esposizione di 9,5 secondi/proiezione al passo angolare di 1°C, su un angolo di scansione totale di 180°C, con una media di 4 fotogrammi. La ricostruzione delle immagini è stata eseguita dal server NRecon, applicando l'algoritmo Feldkamp modificato (Feldkamp, 1984). I rendering tridimensionali sono stati elaborati utilizzando il software CT-Vox.

### 5. Estrazione selettiva e determinazione del cromo esavalente dal KEU

Sono state effettuate estrazioni selettive di cromo esavalente sui fanghi, campioni di KEU e campioni di KEU ottenuti dagli esperimenti di invecchiamento tramite sodio carbonato.

La procedura pone particolare attenzione a evitare cambiamenti nello stato di ossidazione del cromo. Sono stati pesati 0.25 g di campione e aggiunti 25 ml di soluzione di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M. Il campione così preparato è stato posto in ebollizione per 15 minuti su piastra scaldante. Il supernatante è stato quindi filtrato a 0.45 µm. Lo ione cromato nel supernatante è stato determinato utilizzando un sistema cromatografico Dionex DX-500 con un rivelatore AD-20 UV-Vis. Per la separazione è stata utilizzata una colonna Hamilton PRP-X-100 (4x250 mm, 5 µm). Dopo l'eluizione è stato formato un complesso di Cr(VI) tramite reazione di derivatizzazione post-colonna con DPC. Le condizioni operative sono:

<b>Eluente</b>	250 mM solfato di ammonio/ 100 mM idrossido di ammonio
<b>Eluente (flow rate)</b>	1 ml/min
<b>Reagente post-solonna</b>	2 mM DPC, 10% metanolo, 1 N acido solforico
<b>DPC (flow rate)</b>	0.5 ml/min
<b>Volume di iniezione</b>	500 µl
<b>Rivelatore</b>	UV/Vis 530 nm

La concentrazione ottenuta è stata riportata a mg/kg di Cr(VI) nel materiale solido di partenza.

## 6. Risultati

### 6.1 Il cromo esavalente nella linea di produzione del KEU

La concentrazione di Cr(VI) nei campioni raccolti nella linea di produzione del KEU è riportata nella tabella seguente

Campione	Cr(VI) (mg/kg)
FANGO_22-C/F	4
FANGO_22-BIO	8
KEU_22-E	36
KEU_22-V	<0.5
KEU_22-S	<0.5
KEU_22	0.5
KEU_22-F/P	0.5
KEU_22-F/S	0.5
KEU_22-F/M	2970
KEU_22-V/R	5400

Come si può notare, il KEU al momento della produzione contiene cromo esavalente in quantità non rilevabili o prossime al limite di rilevabilità analitica (0.5 mg/kg). I fanghi all'ingresso dell'impianto possono contenere Cr(VI) in modeste quantità; parte del cromo trivalente si ossida ad esavalente nella fase di essiccaamento, ma il processo di pirosinterizzazione lo riduce efficacemente limitando effetti ossidativi collaterali. Concentrazioni rilevanti di Cr(VI) si osservano nelle polveri dei filtri a maniche, ma queste vengono successivamente trattate in reattori riducendo il Cr(VI) tramite una soluzione di cloruro ferroso. E' infine da notare che il cromo del KEU nella vibrocanala, forzatamente esposto alla atmosfera a temperatura elevata, si ossida in parte ad esavalente. Questa operazione di sollecitazione alla reazione ossidativa del KEU non avviene nella normale attività della linea di produzione.

### 6.2 Il cromo esavalente nei lisciviati KEU

Una serie di esperimenti di lisciviazione utilizzando acqua Milli-Q sia in modalità *batch* che in colonna mostrano che il KEU rilascia cromo esavalente, nonostante non ne contenga in quantità apprezzabile quando viene prodotto. Il particolare, gli esperimenti in colonna mostrano che il rilascio è quasi immediato, suggerendo che il Cr(VI) sia debolmente legato e facilmente scambiabile (figura 8)

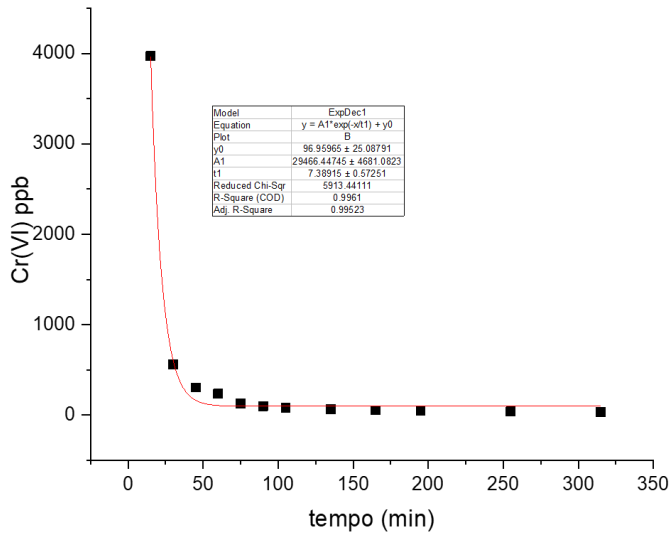


Figura 8. Rilascio di Cr(VI) all'eluato (acqua Milli-Q) in funzione del tempo a pressione costante da parte di 1 g di KEU\_2021. A destra, la colonna.

E' da notare che la velocità di eluizione, a pressione costante dell'eluente, varia nel tempo evidenziando gli effetti della dissoluzione di componenti presenti nel KEU (figura 9). Questo argomento sarà in parte ripreso nella caratterizzazione mineralogica del materiale, dove si evidenziano fasi solubili, ed ha implicazioni sulla risposta del KEU alle acque circolanti una volta posto in ambiente

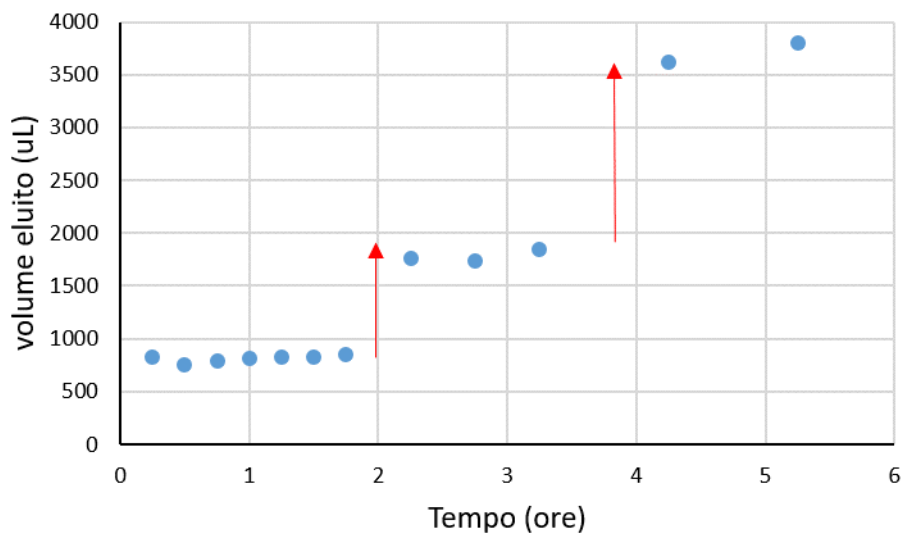


Figura 9. Esempio di risposta del KEU al flusso di eluente (acqua Milli-Q) a pressione costante

Una serie di esperimenti *batch* effettuati con acqua Milli-Q, acqua Milli-Q addizionata con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a simulare possibili componenti di acqua ossigenata nelle precipitazioni meteoriche, acqua Milli-Q addizionata di possibili ioni competitori per i siti di scambio e acqua piovana con i campioni KEU\_18 e KEU\_21, mantenendo 1:10 il rapporto KEU/acqua per tempi diversi, evidenziano che il KEU rilascia quantità variabili di Cr(VI), suggerendo che il cromo esavalente sia distribuito nel KEU in maniera eterogenea. Gli esperimenti non mostrano effetti di ossidazione del cromo contenuto nel KEU ad opera di acqua piovana o acqua addizionata con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nelle proporzioni delle piogge. Evidenze di ossidazione si hanno solo in caso di acqua ossigenata diluita al 3% 10 volumi.

Allo scopo di tracciare i processi ossido-riduttivi, sono stati determinati i rapporti isotopici <sup>53</sup>Cr/<sup>52</sup>Cr nel KEU e nei lisciviati (MC-ICP-MS Neptune Plus, Thermo Fisher. ALS Global, Lulea, Svezia). Il rapporto è espresso convenzionalmente nella notazione  $\delta^{53}\text{Cr}$ , che rappresenta la deviazione per mille del rapporto <sup>53</sup>Cr/<sup>52</sup>Cr misurato nel campione rispetto ad uno standard di riferimento rappresentato da un minerale naturale di cromite. La base interpretativa del metodo è che a processi di ossido riduzione (in particolare fenomeni di riduzione del cromo esavalente) è associata una variazione del rapporto <sup>53</sup>Cr/<sup>52</sup>Cr e quindi del  $\delta^{53}\text{Cr}$ . I dati ottenuti mostrano che il KEU\_21 ha un valore medio  $\delta^{53}\text{Cr} = -0.037 \pm 0.059$ . Un valore prossimo a zero caratterizza il cromo nei prodotti naturali. I valori di  $\delta^{53}\text{Cr}$  del cromo esavalente degli eluati in colonna hanno valori positivi, variabili tra  $+1.752 \pm 0.309$  e  $+1.644 \pm 0.305$ . Poiché durante la riduzione del Cr(VI) a Cr(III) il  $\delta^{53}\text{Cr}$  del Cr(VI) residuo aumenta secondo una relazione tipo Rayleigh, il dato ottenuto sugli eluati indica che il Cr(VI) è rilasciato dal KEU, ma nel momento stesso in cui fluisce trasportato nella matrice solida subisce una riduzione. Dunque, il KEU rilascia cromo esavalente ma al tempo stesso tende a ridurlo fino a quando il Cr(VI) permane in soluzione nella matrice solida. Come vedremo dalla analisi mineralogica questo è attribuibile alla presenza di magnetite nel KEU. Nell'esperimento specifico rappresentato in figura 8, circa il 20% del cromo esavalente si sarebbe ridotto percolando nel KEU.

### 6.3 Invecchiamento del KEU

Come si è detto, linsieme dei dati ottenuti indica che il KEU al momento della produzione non contiene al suo interno cromo esavalente. Questo è evidenziato dalla serie di campioni KEU\_22. Con il procedere del tempo, il KEU tuttavia rilascia cromo esavalente in assenza di ossidanti specifici. Questo è evidenziato dalle prove di lisciviazione dei campioni KEU\_18 e KEU\_21. Si rende quindi necessario verificare gli effetti dell'invecchiamento del materiale sulla formazione di Cr(VI) attraverso gli esperimenti pianificati e descritti in precedenza, considerando il ruolo della radiazione luminosa, dell'ossigeno, della temperatura, della umidità.

#### 6.3.1 Analisi TGA e FTIR

Le analisi termiche effettuate sul KEU\_21 raw e KEU\_21 soggetto a irraggiamento in acqua sono riportate in tabella 1. La numerazione dei campioni fa riferimento alla seguente tabella 2.

Tabella 1. Temperature sperimentali e percentuale di perdita di peso delle fasi di degradazione termica dei campioni con KEU\_21 come materia prima.

Campione	Num. step: Temperatura /°C (Perdita di massa/%)				Residuo 900°C
	1	2	3	4	
KEU_21	43 °C (9.1%)	106 °C (5.2 %)	668 °C (9.4 %)	760 °C (16.9 %)	59.3 %
4	36 °C (2.5 %)	99°C (5.4 %)	703°C (10.7 %)	784 °C (14.8 %)	66.6 %
5	39 °C (2.3 %)	100 °C (5 %)	699 °C (10 %)	782 °C (13.5 %)	69.1 %
10	40°C (2.8%)	97°C (5.3%)	698°C (10.2%)	785°C (16.1%)	65.6 %

Tabella 2. Campioni oggetto di irraggiamento MW (Sezione 4.1)

Nome	Materiale	Solvente per irraggiamento	PotenzaMw, W	Tempo d'irradiazione, min	T iniziale, °C	T finale, °C
KEU 2021	Raw KEU 2021	/	/	/	/	/
KEU 2022	Raw KEU 2022	/	/	/	/	/
1	----	H <sub>2</sub> O	10	30	20.9	28.1
2	KEU_22	H <sub>2</sub> O	10	30	21.7	28.5
3	KEU_22	H <sub>2</sub> O	30	30	22.1	55.5
4	KEU_21	H <sub>2</sub> O	10	30	19.6	32.3
5	KEU_21	H <sub>2</sub> O	30	30	21.7	55.7
6	----	H <sub>2</sub> O disareata	10	30	21.5	33.9
7	KEU_22	H <sub>2</sub> O disareata	10	30	21.6	33.7
8	KEU_22	H <sub>2</sub> O disareata	30	30	21.4	52.7
9	KEU_22	H <sub>2</sub> O	0	30*		
10	KEU_21	H <sub>2</sub> O	0	30*		

\*bianco di controllo con 30 min di tempo senza irraggiamento

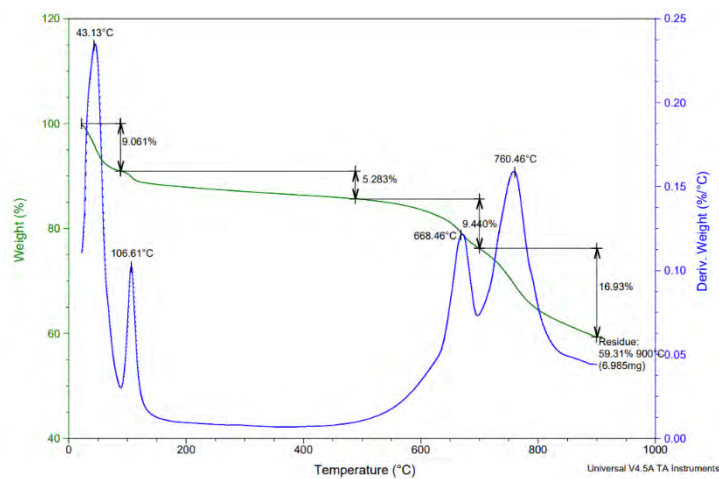


Figura 10. TGA del KEU 2021 raw. Il profilo verde rappresenta la perdita di massa %, mentre il profilo blu la derivata (DTG).

In figura 10 è riportato il profilo TGA del KEU\_21 raw a titolo esemplificativo. Si osserva la presenza di quattro step di perdita di massa, rispettivamente a circa 40°C, 100°C, 700°C e 780°C. Confrontando i



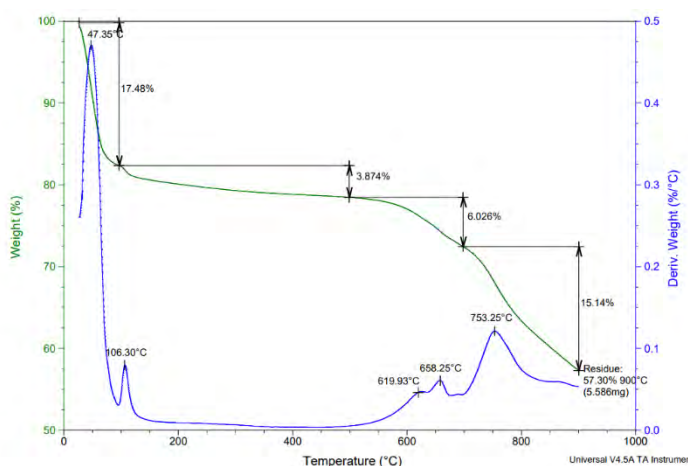
campioni diversamente trattati, si osserva che KEU\_21 raw presenta il primo *step*, ascrivibile alla perdita di umidità, con una perdita di massa % più consistente (circa 9 % vs circa 2-3% dei campioni 4,5,10. Inoltre, si osserva che tutti i campioni ottenuti dopo il trattamento MW/UV presentano una piccola riduzione della temperatura di picco osservata nella DTG nei primi due *step*, e un aumento della temperatura di picco osservata in DTG negli ultimi due *step* (ca 20-30°C più alta rispetto al KEU\_21 raw).

Il trattamento con la lampada MW/UV non sembra alterare significativamente la stabilità termica del materiale (campione 10 vs campioni 4,5).

Un'analisi analoga è stata effettuata sui campioni raw KEU\_22 e KEU\_22 soggetti a irraggiamento MW/UV in diverse condizioni. I risultati sono riportati in tabella 3. Inoltre, il profilo TGA del KEU raw 2022 è riportato in figura 11 a titolo esemplificativo.

*Tabella 3. Temperature sperimentali e percentuale di perdita di peso delle fasi di degradazione termica dei campioni con KEU\_22 come materia prima.*

Campione	Num. step: Temperatura /°C (Perdita di massa/%)				Residuo 900°C
	1	2	3	4	
Keu 2022	47°C (17.4%)	106 °C (3.8%)	658 °C (6%)	753 °C (15.1 %)	57.3 %
2	46°C (2.9%)	101°C (4.3%)	699°C (8.5%)	767 °C (14.7 %)	69.5 %
3	41°C (1.5%)	99 °C (5.5%)	698 °C (7.6 %)	771 °C (13.7 %)	71.6 %
7	38°C (1.7%)	98°C (5.0%)	699°C (7.4%)	770°C (13.9%)	72.0 %
8	35°C (1.6%)	99°C (5.3%)	696°C (6.9%)	770°C (13.6%)	72.4 %
9	38°C (2.1%)	98°C (4.7%)	696°C (7.0%)	777°C (16.3%)	70.1%



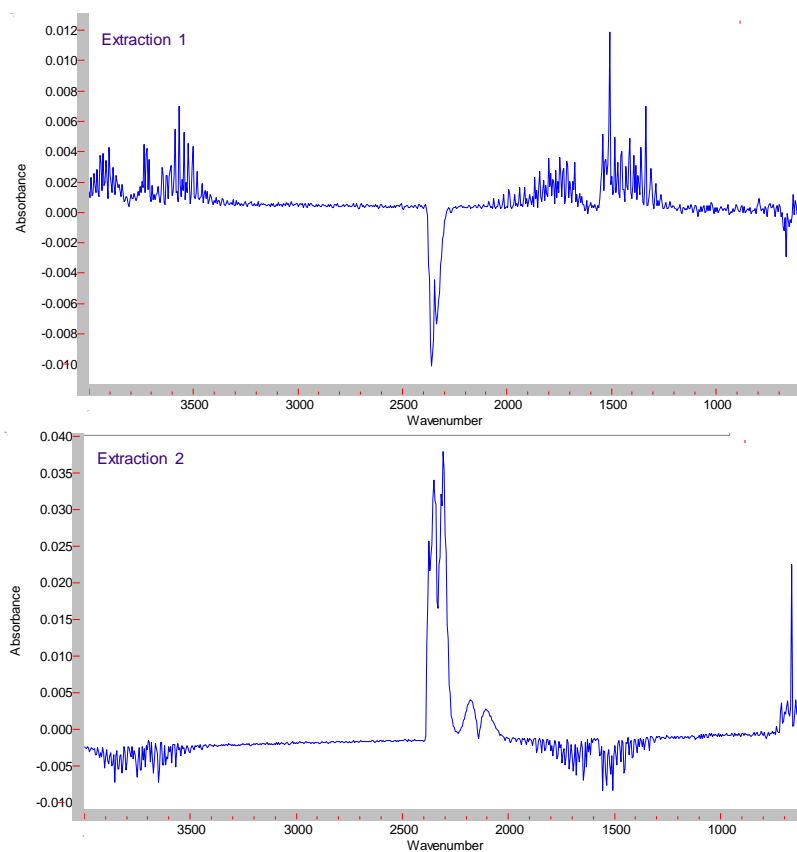
*Figura 11. TGA del KEU\_22 raw. Il profilo verde rappresenta la perdita di massa %, mentre il profilo blu la derivata (DTG).*

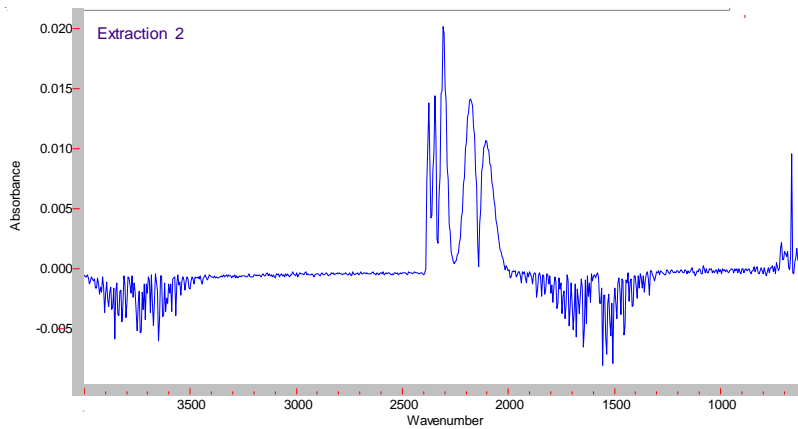
In analogia con il profilo TGA del KEU\_21, si osservano quattro zone di perdita di massa, rispettivamente a circa 40°C, 100°C, 700°C e 780°C. Anche in questo caso, il KEU\_22 raw presenta il primo *step* con una

perdita di massa % più consistente (circa il 17% di KEU\_22 vs. circa il 2-3% degli altri campioni). Tutti i campioni ottenuti dopo il trattamento MW/UV presentano una piccola riduzione della temperatura di picco osservata nella DTG nei primi due *step*, e un aumento della temperatura di picco osservata in DTG negli ultimi due *step* (ca 40°C nel terzo *step* e 20°C nel quarto *step*) rispetto al KEU\_22 raw.

Inoltre, in tutti i campioni provenienti da KEU\_22 si può osservare una spalla a circa 610°C, non presente nei campioni di KEU\_21 e una maggiore perdita di massa nel primo picco di degradazione rispetto a KEU\_21 (rispettivamente 17% e 13%). Confrontando i campioni ottenuti utilizzando acqua disareata o acqua non si notano differenze significative

Ulteriori analisi effettuate tramite TGA-FTIR permettono di identificare la natura dei gas evoluti durante la degradazione termica del campione. In particolare, si osserva che la prima perdita è dovuta alla perdita d'acqua (segnale di stretching e bending rispettivamente a ca 300 cm<sup>-1</sup> e 1500 cm<sup>-1</sup>), mentre a 600°C e 800°C vi è l'evoluzione di CO<sub>2</sub> e CO (segnale di stretching e bending CO<sub>2</sub> rispettivamente a ca 2400 cm<sup>-1</sup> e 700 cm<sup>-1</sup>, e stretching CO a ca 2100 cm<sup>-1</sup>) (figura 12).



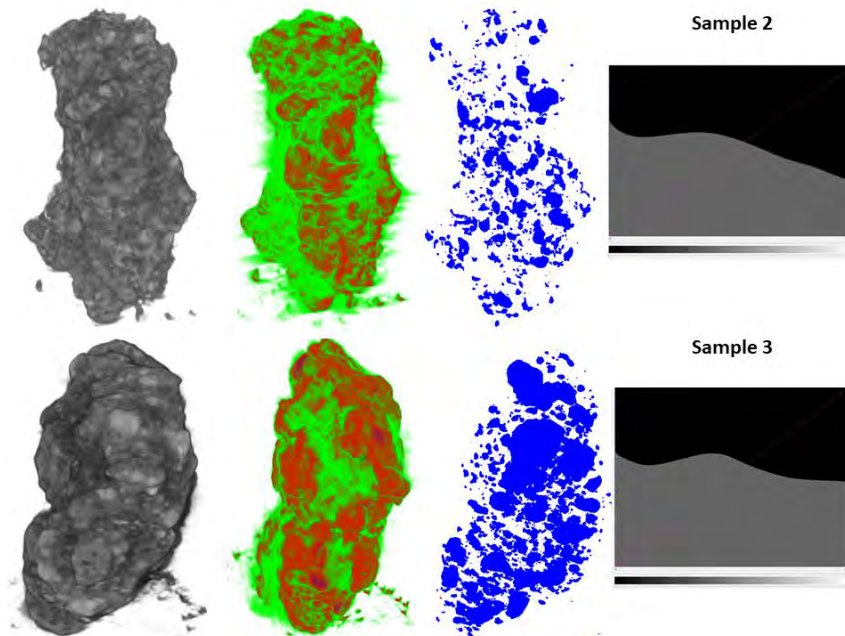


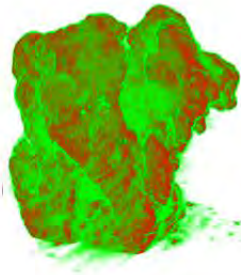
*Figura 12. spettri FTIR dei gas evoluti durante la degradazione termica del KEU 2022 raw alle temperature (dall'alto verso il basso): 100°C, 650°C, 770°C.*

Questi risultati, anche se contribuiscono alla caratterizzazione del KEU, non evidenziano differenze significative tra i campioni KEU\_21 e KEU\_22 e mostrano la stabilità del materiale se sottoposto ad irraggiamento. Non contribuiscono quindi direttamente alla comprensione dei fenomeni legati alla produzione di cromo esavalente nel KEU.

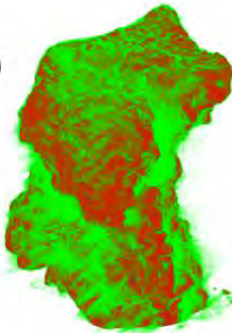
### 6.3.2 Analisi morfologica

Le immagini tridimensionali micro\_CT ottenute sono riportate in figura 13. Per la numerazione dei campioni fare riferimento alla tabella 2.

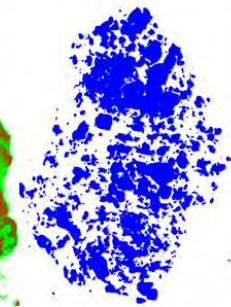
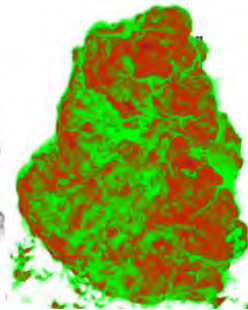




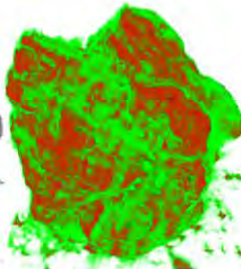
Sample 4



Sample 5



Sample 7



Sample 8



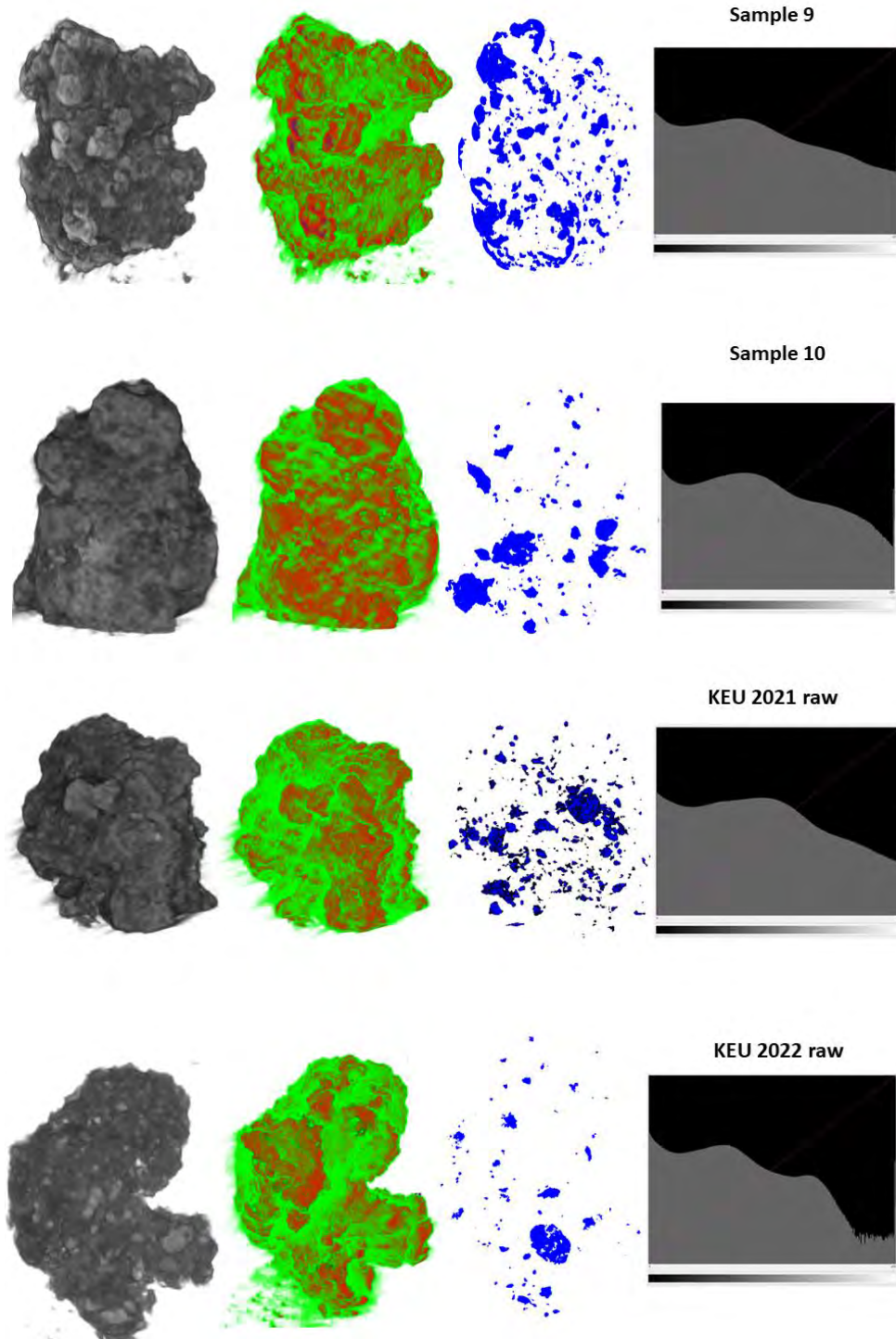


Figura 13. Immagini tridimensionali dei campioni ottenuti con micro-CT. Le immagini in scala di grigi riportano la densità del materiale, in scala crescente dal nero al bianco. Le immagini colorate evidenziano l'area a bassa densità, media densità e ad alta densità, che sono colorate rispettivamente in verde, rosso e blu. Sulla destra è riportato il profilo generale di densità, che indica la quantità di voxel che hanno una certa densità, da 0 (nero, densità relativa minima), a 255 (bianco, densità relativa massima).



Si può notare che il KEU è altamente eterogeneo. In particolare, è possibile distinguere una matrice a bassa densità (in verde, presente soprattutto sulla superficie), in cui ci sono presenti zone ad alta densità (in blu). Inoltre, si osserva che i campioni sottoposti a irraggiamento MW/UV in acqua presentano un numero maggiore di aree ad alta densità, e che le zone ad alta densità aumentano quando è stato effettuato il trattamento usando acqua disareata, e potenze di irraggiamento più alte (campioni 3 e 5).

### 6.3.3. Camere di invecchiamento

I campioni sono stati conservati in diverse condizioni di temperatura e umidità per valutare l'effetto di questi parametri sul contenuto di Cr(VI). I risultati mostrano che tutti i parametri dello stoccaggio (riscaldamento e umidità) hanno portato un aumento del contenuto di Cr(VI) nel campione. In particolare, il livello di umidità sembra avere un impatto elevato. Il monitoraggio è tutt'ora in corso. I termogrammi ottenuti tramite TGA-FTIR al tempo 0 e dopo 3 mesi sono riportati nella figura 14 e nella tabella 4.

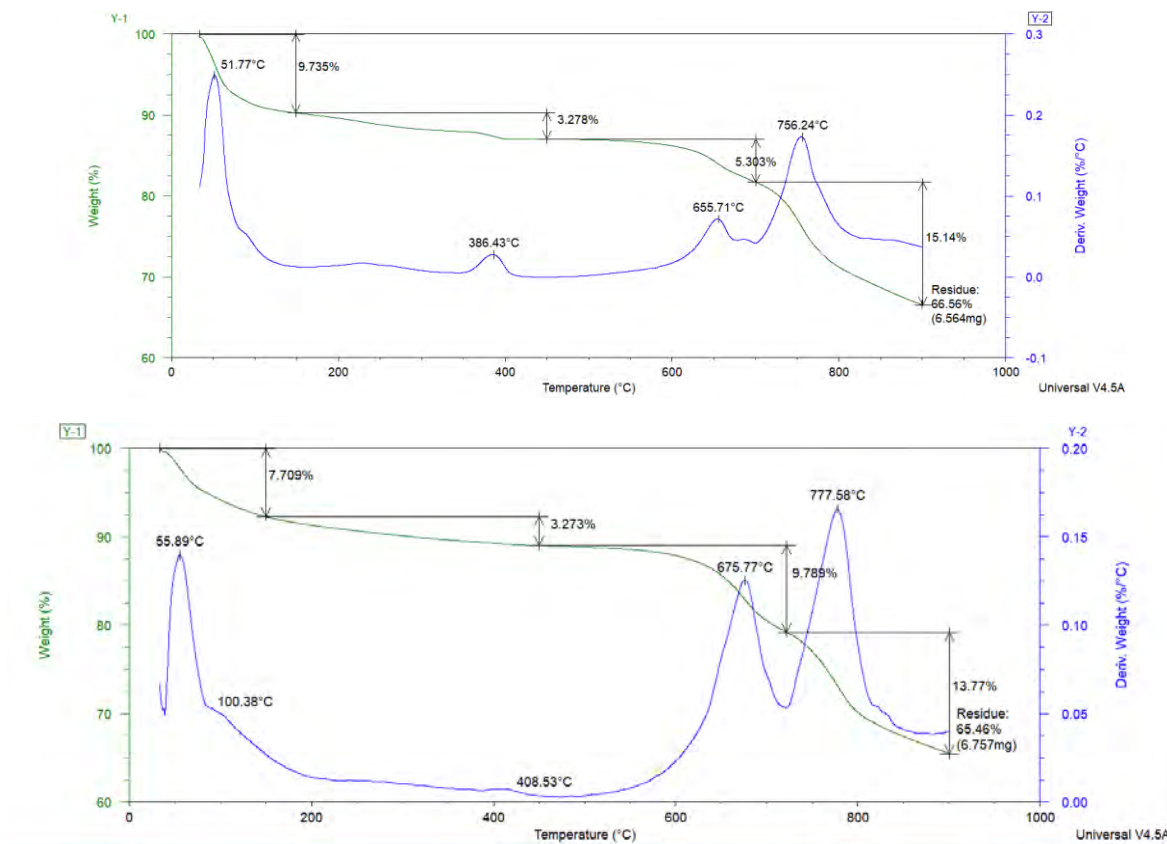


Figura 14. Profili termogravimetrici del KEU\_22-S al tempo 0 (sopra) e dopo 3 mesi di stoccaggio nelle condizioni A (sotto). Il profilo verde rappresenta la perdita di massa %, mentre il profilo blu la derivata (DTG).

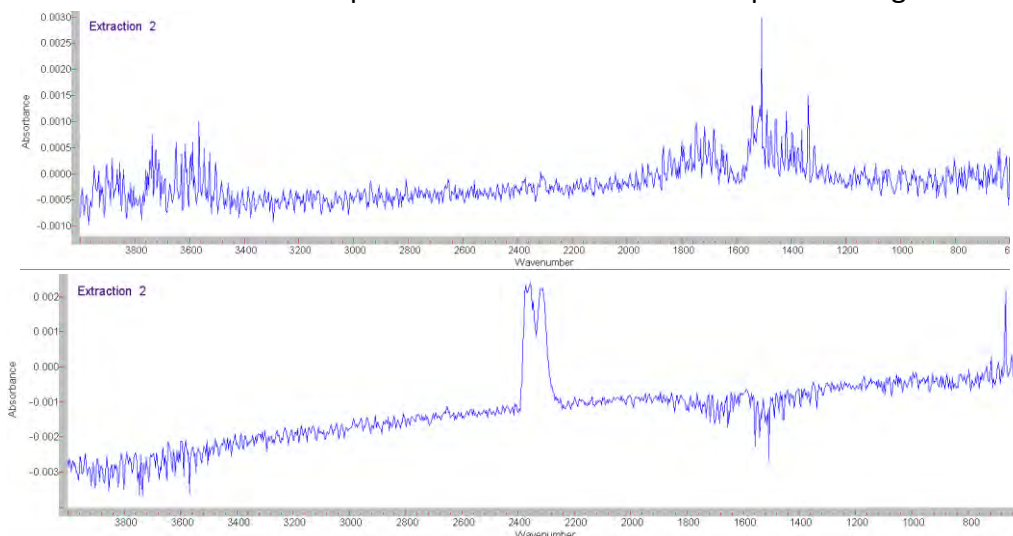


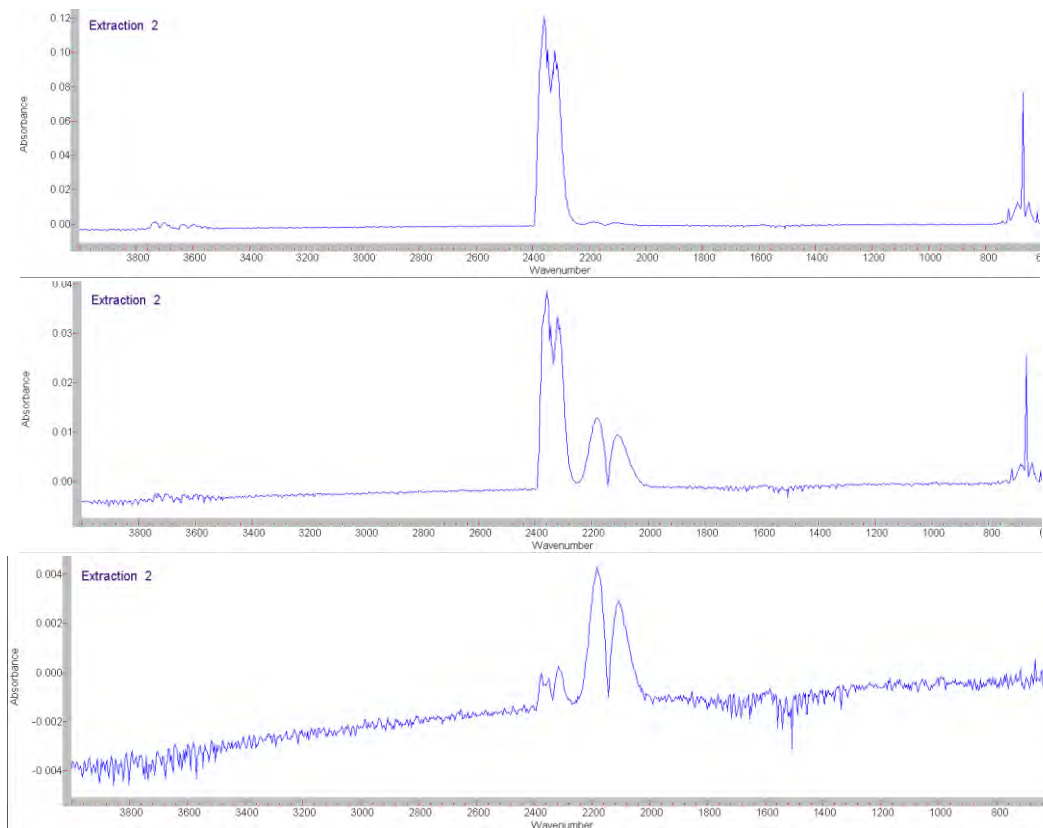
Tabella 4. Temperature sperimentali e percentuali di perdita di massa derivate dall'analisi TG di KEU\_22-S, monitorando la stabilità termica nel tempo in diverse condizioni di calore e umidità.

Tempo	Con d.	Num. Step								Residuo (900°C)
		1 (25-150°C)		2 (150-450°C)		3 (450-700°C)		4 (700-700°C)		
		T (°C)	Perdita di massa (%)	T (°C)	Perdita di massa (%)	T (°C)	Perdita di massa (%)	T (°C)	Perdita di massa (%)	
Tempo 0 <sup>a</sup>		52 ± 1	6,5 ± 0,2	398,4 ± 0,5	3,7 ± 0,3	675 ± 4	6 ± 2	784 ± 11	13,8 ± 0,5	70 ± 1
3 mesi	A <sup>a</sup>	58 ± 3	8 ± 1	407 ± 1	3,1 ± 0,1	676 ± 1	10,1 ± 0,3	776 ± 3	13,7 ± 0,5	66 ± 3
	B	58	7	410	2,7	679	8,4	789	12,9	68
	C	56	7	/	3,5	678	9,6	772	14,1	65
	D	60	3	409	3,4	666	11,1	760	14,2	68

*a: le misure sono state ripetute almeno 3 volte; i valori sono riportati come media ± deviazione standard. Abbiamo considerato questo errore rappresentativo per tutte le seguenti misure.*

I profili termici osservati sono simili a quelli misurati per KEU\_21 e KEU\_22, con l'unica differenza di un picco aggiuntivo osservabile nel profilo della derivata a circa 400°C, che tuttavia interessa solo una piccola quantità di campione (circa 3% di perdita di massa). La variabilità delle temperature di picco osservate nella derivata della TG, in particolare nelle fasi 3 e 4, riflette la disomogeneità del campione. TGA-FTIR ha confermato che la prima perdita di massa è dovuta alla perdita d'acqua, la seconda a una piccola perdita di CO<sub>2</sub>, la terza e la quarta alla perdita di CO<sub>2</sub> e CO (figura 15). Le condizioni di invecchiamento artificiale non hanno quindi alterato sensibilmente il profilo dei gas evoluti.





*Figura 15. Spettri FTIR dei gas evoluti durante la degradazione termica del KEU SILOS dopo 3 mesi in condizioni di stoccaggio A, alle temperature (dall'alto verso il basso): 100°C, 400°C, 660°C, 760°C.*

Dalla tabella 3 è possibile inoltre osservare che tutte le diverse condizioni di stoccaggio hanno portato ad un aumento della perdita di massa della fase 3 (correlata principalmente alla perdita di CO<sub>2</sub>). In aggiunta, lo stoccaggio ad alta temperatura (condizioni D) ha indotto una riduzione della perdita di acqua (perdita di massa inferiore a 150°C) e una diminuzione delle temperature di picco degli step 3 e 4.

E' stata effettuata l'analisi morfologica dei campioni tramite micro-CT per valutare l'eventuale effetto delle diverse condizioni di stoccaggio sulla loro morfologia. I risultati sono riportati nelle figure 16-19.

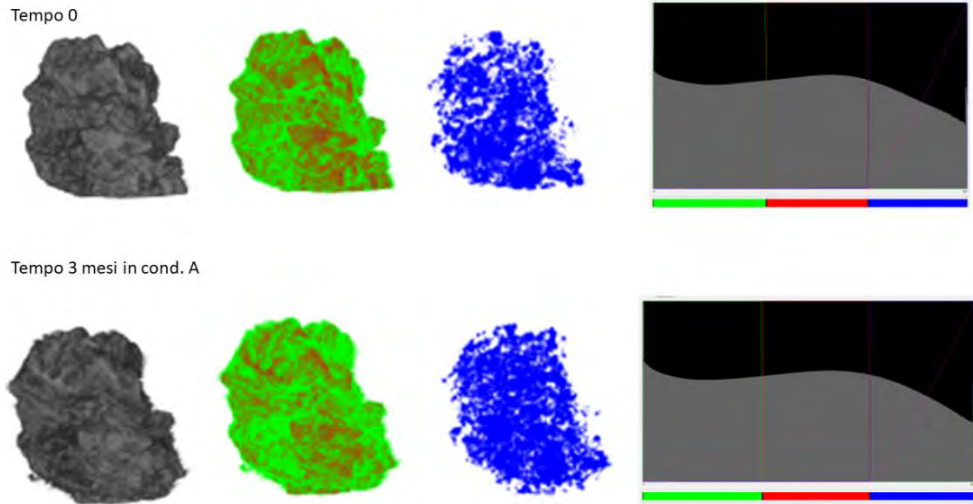


Figura 16. Immagine tridimensionali del campione al tempo 0 e Dopo 3 mesi di stoccaggio in condizioni A. Le immagini in scala di grigi riportano la densità del materiale, in scala crescente dal nero al bianco. Le immagini colorate evidenziano l'area a bassa densità, media densità e ad alta densità, che sono colorate rispettivamente in verde, rosso e blu. Sulla destra è riportato il profilo generale di densità, che indica la quantità di voxel che hanno una certa densità, da 0 (verde, densità relativa minima), a 255 (blu, densità relativa massima).

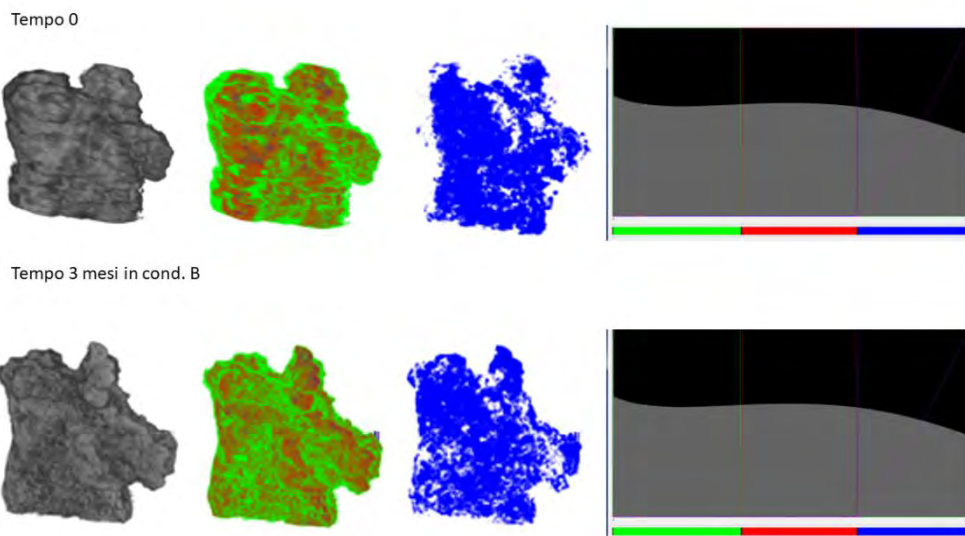


Figura 17. Immagine tridimensionali del campione al tempo 0 e Dopo 3 mesi di stoccaggio in condizioni B. Le immagini in scala di grigi riportano la densità del materiale, in scala crescente dal nero al bianco. Le immagini colorate evidenziano l'area a bassa densità, media densità e ad alta densità, che sono colorate rispettivamente in verde, rosso e blu. Sulla destra è riportato il profilo generale di densità, che indica la quantità di voxel che hanno una certa densità, da 0 (verde, densità relativa minima), a 255 (blu, densità relativa massima).

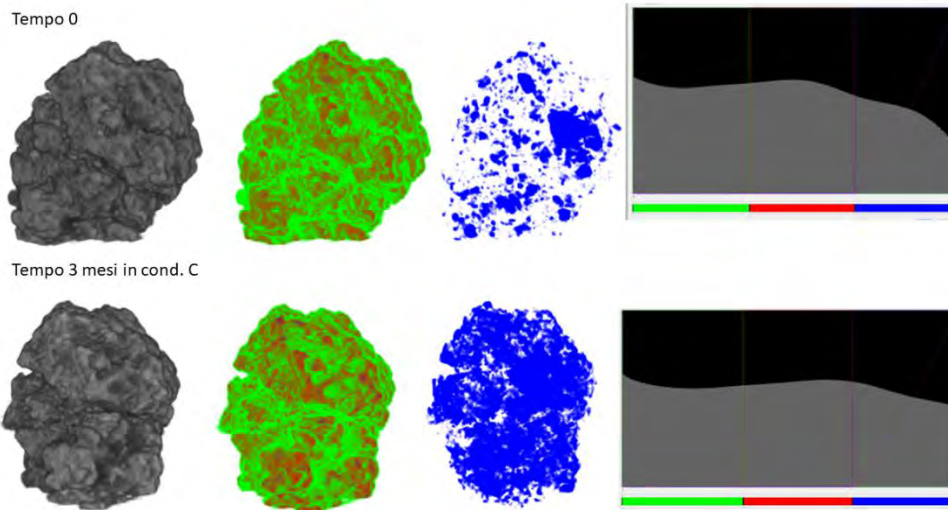


Figura 18. Immagine tridimensionali del campione al tempo 0 e Dopo 3 mesi di stoccaggio in condizioni C. Le immagini in scala di grigi riportano la densità del materiale, in scala crescente dal nero al bianco. Le immagini colorate evidenziano l'area a bassa densità, media densità e ad alta densità, che sono colorate rispettivamente in verde, rosso e blu. Sulla destra è riportato il profilo generale di densità, che indica la quantità di voxel che hanno una certa densità, da 0 (verde, densità relativa minima), a 255 (blu, densità relativa massima).

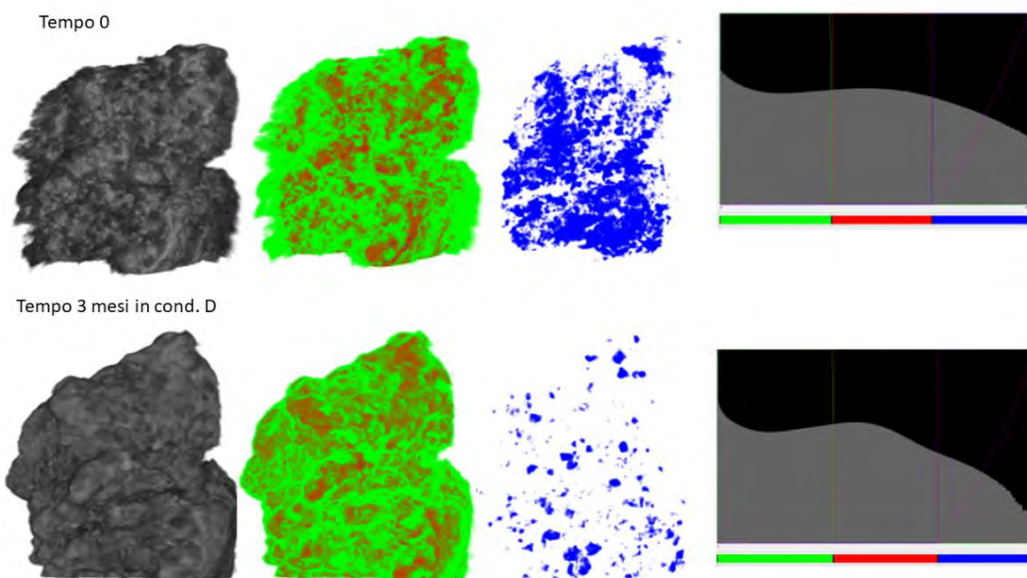


Figura 19. Immagine tridimensionali del campione al tempo 0 e Dopo 3 mesi di stoccaggio in condizioni D. Le immagini in scala di grigi riportano la densità del materiale, in scala crescente dal nero al bianco. Le immagini colorate evidenziano l'area a bassa densità, media densità e ad alta densità, che sono colorate rispettivamente in verde, rosso e blu. Sulla destra è riportato il profilo generale di densità, che indica la quantità di voxel che hanno una certa densità, da 0 (verde, densità relativa minima), a 255 (blu, densità relativa massima).

Dalle immagini si può osservare che i trattamenti A e B non hanno un effetto rilevante sulla morfologia del campione osservata tramite microtomografia a raggi X. Viceversa, per quanto riguarda il trattamento C, si osserva un aumento delle zone ad alta densità dopo 3 mesi di stoccaggio. Probabilmente l'aumento è dovuto all'infiltrazione dell'acqua (umidità) nei pori micrometrici del materiale, essendo il campione in una condizione di umidità relativa del 90%. Nel caso dello stoccaggio in condizioni D si ha l'effetto contrario, ovvero l'alta temperatura fa diminuire col tempo le zone ad alta densità del prodotto, probabilmente perché l'acqua racchiusa all'interno tende ad evaporare. I risultati della camera di invecchiamento relativi alla concentrazione di Cr(VI) nel campione KEU\_22-S, al di sotto del limite di rilevabilità al momento della produzione, evidenziano la progressiva trasformazione del Cr(III) a Cr(VI) nel materiale, in funzione del tempo. Questi risultati sono riassunti graficamente nella figura 20.

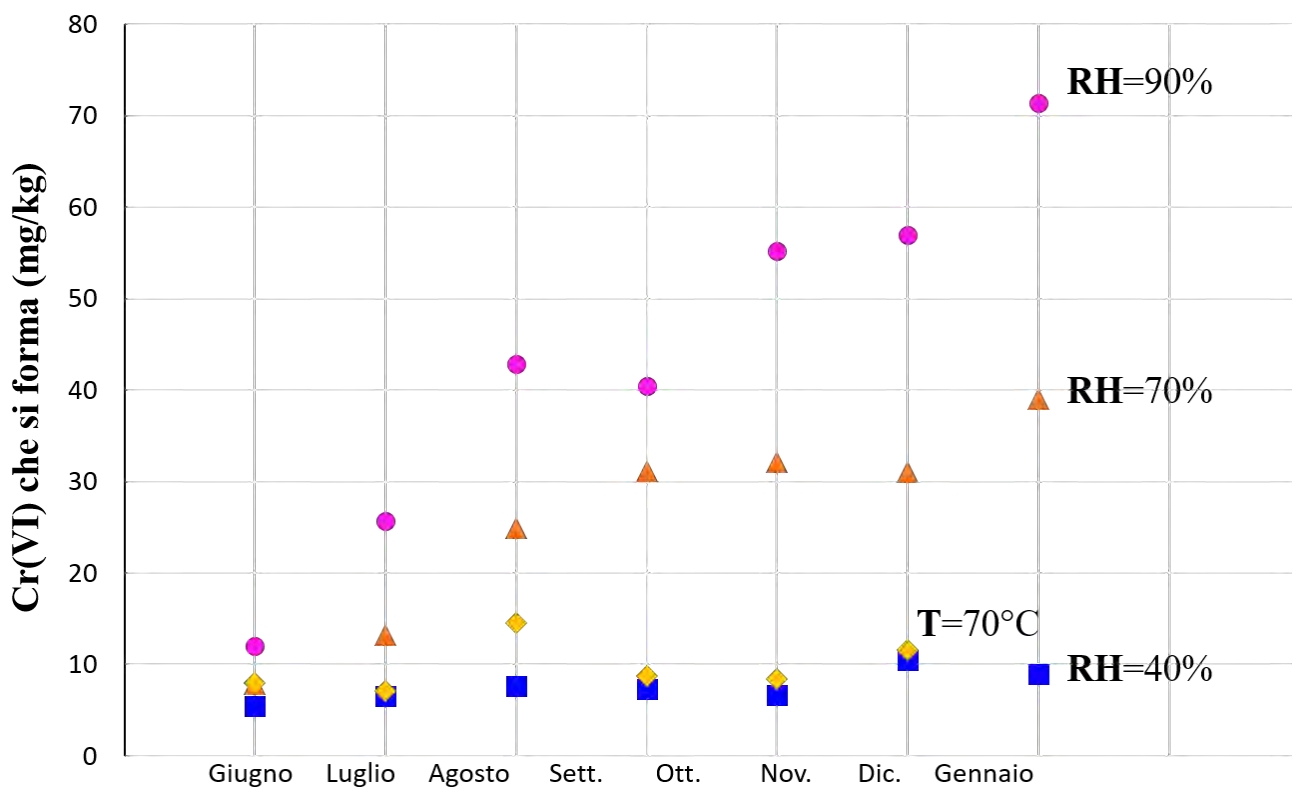


Figura 20. Andamento di formazione del Cr(VI) nel KEU\_22-S nel tempo (in mg/kg) alle diverse condizioni (vedi testo)

Dalla figura 20 si nota come la produzione di cromo esavalente aumenti all'aumentare della umidità relativa. Si notano gli effetti trascurabili della temperatura, almeno fino a 70°C. È importante notare che in assenza di ossigeno atmosferico il processo di ossidazione del Cr(III) non si verifica. Sulla base dei dati disponibili, la cinetica di ossidazione di formazione del Cr(VI) nel campione KEU\_22-S è dell'ordine di 0.7 mg/kg di KEU/mese.

I dati fino a qui ottenuti mostrano quindi che il KEU è un materiale stabile per una serie di

caratteristiche, che non risente in maniera significativa di effetti di irraggiamento, ma che in condizioni di umidità relativa elevata e presenza di ossigeno subisce trasformazioni con produzione di cromo esavalente nella sua struttura.

## **7. Fenomeni di ossidazione del cromo nel KEU con l'invecchiamento**

### *7.1 Morfologia e indicazioni mineralogiche di chimismo e distribuzione del cromo*

Il campione KEU\_22-S si presenta sotto forma di particelle porose (figura 21), come già evidenziato in dettaglio dalla analisi microtomografica, costituite da una matrice carboniosa a grana fine su cui si accrescono diverse fasi cristalline, spesso concentrate in plaghe. L'estrema eterogeneità del campione e la grana fine dei cristalli non favoriscono un'analisi statistica esaustiva. I punti analisi chimici insistono spesso su più fasi a causa della dimensione ridotta dei grani. Per queste ragioni non si può stabilire una solida differenza fra i vari campioni KEU\_22 presi in esame, che vengono nel seguito descritti in maniera aggregata.

Per l'analisi EDS sono stati considerati gli elementi Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Br e I. Fra questi, gli elementi di gran lunga più abbondanti sono Fe e Ca. Sono relativamente abbondanti anche S, Si, Mg e Cl. Il Cr è presente in tutti i campioni, con concentrazioni molto variabili su scala micrometrica. Si segnalano anche tenori rilevanti di Br e I (rispettivamente fino al 10% e al 4% in massa relativa sul singolo punto analisi).

Come sarà evidenziato anche dalle con le analisi XRD, Le fasi cristalline più abbondanti sono la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), gli ossidi/idrossidi di Fe (solitamente con abito planare o prismatico e con crescita radiale, probabilmente maghemite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o goethite  $\text{FeOOH}$ ) e i solfati di Ca ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Sono altresì presenti in quantità subordinata cloruro di sodio (NaCl, halite), silicati (soprattutto quarzo,  $\text{SiO}_2$ ), ossidi di titanio e fasi non identificate di Na e Si.

Il Cr è presente con tenori fino al 20% in massa normalizzata sul singolo punto analisi. La sua distribuzione è generalmente localizzata e non sembra seguire nessuno degli elementi principali. Una certa correlazione sembra invece essere presente con il P, che tuttavia è relativamente molto meno abbondante. I punti analisi ricchi in cromo provengono generalmente da aggregati submicrometrici di grani tondeggianti ad alta riflettanza (alta densità). A seguito di queste osservazioni appare probabile che il Cr formi perlopiù fasi proprie, non correlate con gli elementi principali tipo Fe o Ca. Queste osservazioni sono rappresentate dalle immagini delle figure 22-27.



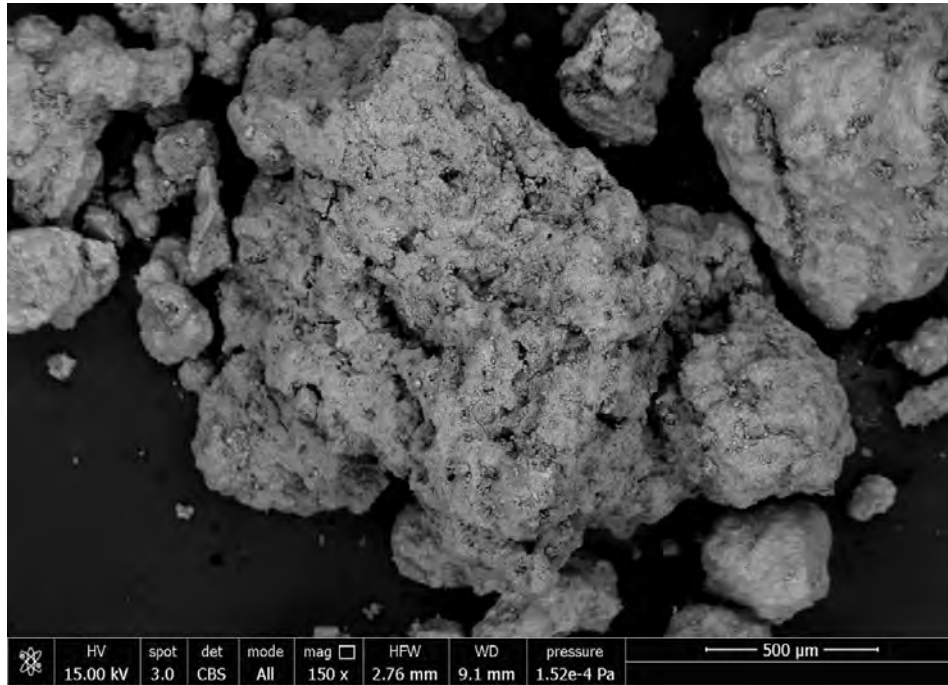


Figura 21. Aspetto tipico di un aggregato di keu. La matrice amorfa è carboniosa e su di essa crescono cristalli di varia composizione e dimensione, spesso concentrati in plaghe.

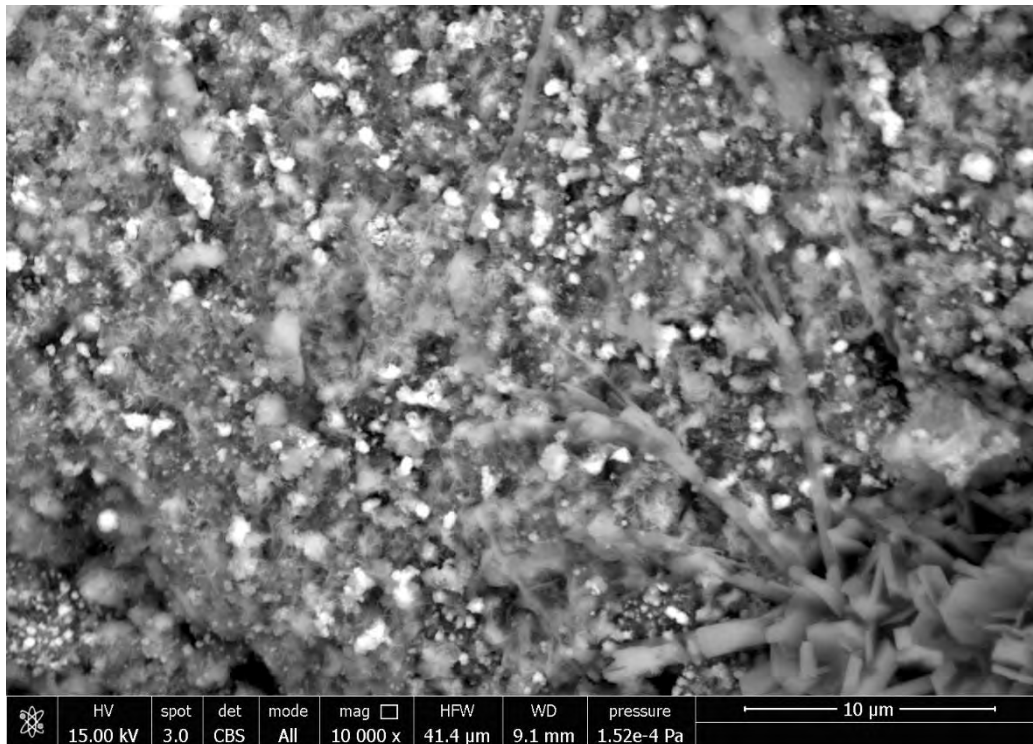


Figura 22. Ingrandimento di una plaga ricca in cristalli posta sulla superficie di un aggregato di keu. La fase con abito a placchette esagonali in basso a destra è calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). I grani a più alta riflettanza sono ossidi/idrossidi di ferro. Sono presenti anche cristalli di solfati di Ca.

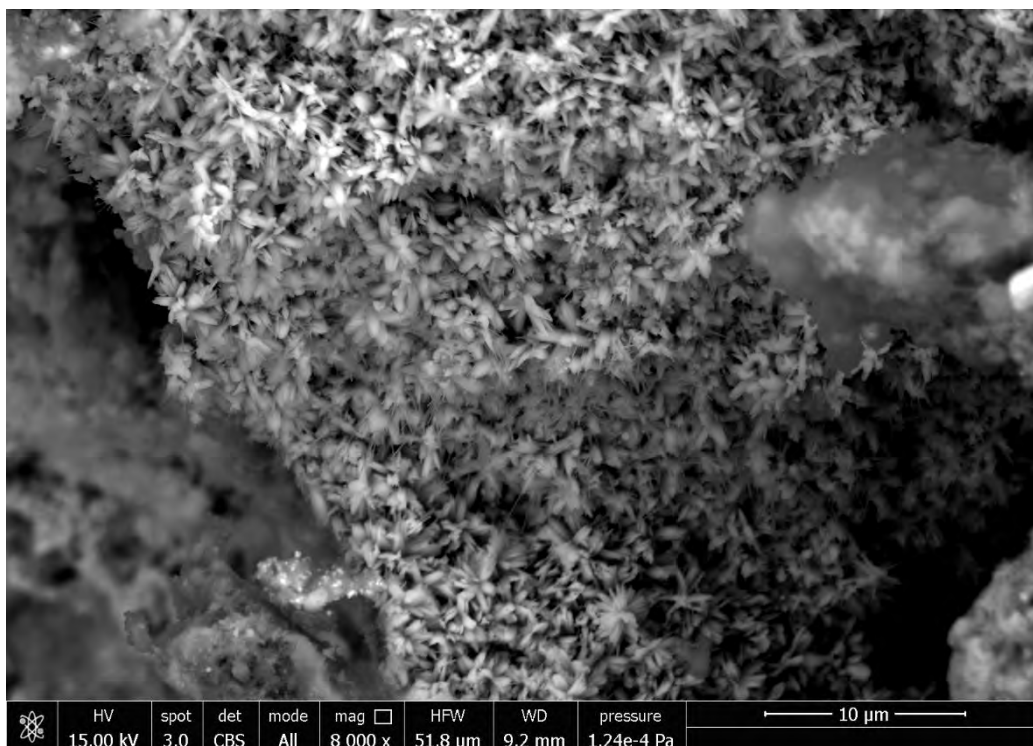


Figura 23. Ingrandimento di una plaga costituita da cristalli di ossidi/idrossidi di Fe con abito prismatico o tabulare e crescita radiale.

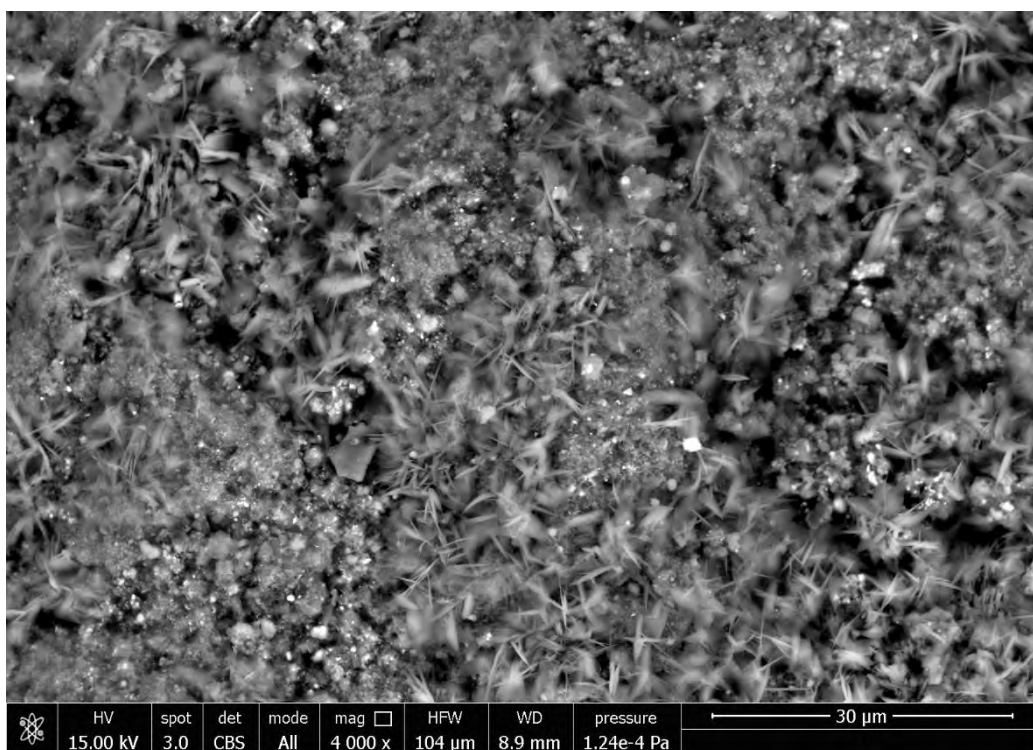


Figura 24. Ingrandimento di una plaga costituita da cristalli tabulari di solfati di gesso, da calcite e da piccoli grani ad alta riflettanza di ossidi/idrossidi di Fe. Campione KEU\_22

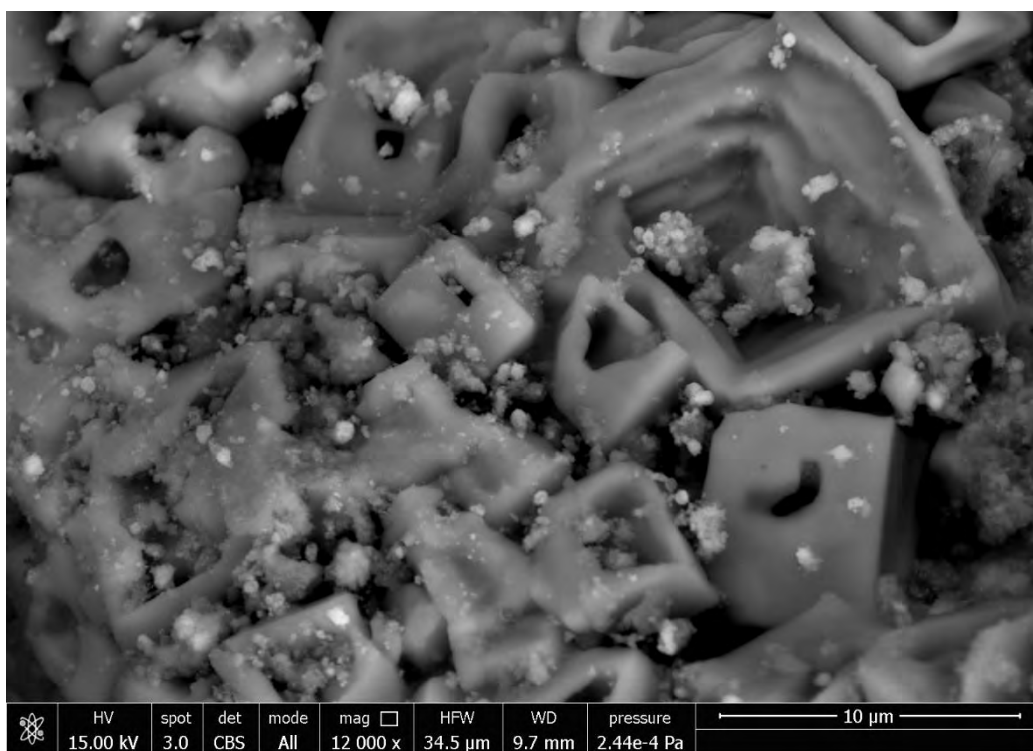


Figura 25. Ingrandimento di una plaga costituita da cristalli con inter-crescite concave di cloruro di sodio (NaCl), su cui sono presenti grani submicrometrici di ossidi/idrossidi di Fe. Campione KEU\_22-V

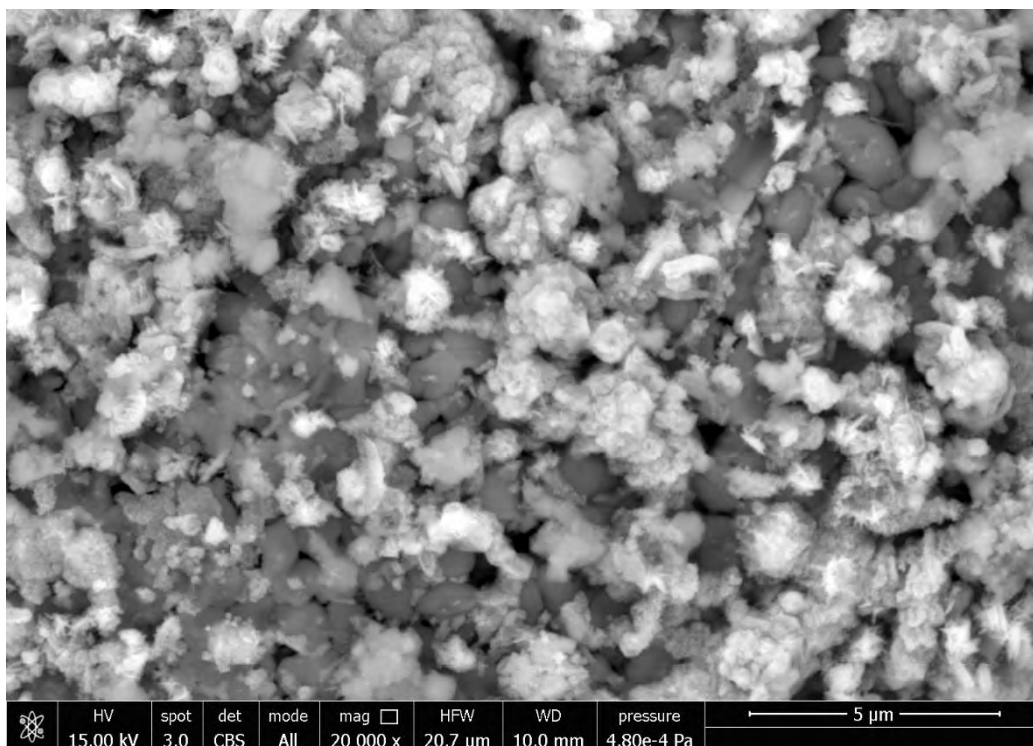


Figura 26. Ingrandimento di una plaga costituita da cristalli di calcite e da rosette di cristalli di ossidi/idrossidi di Fe. Campione KEU\_22-V

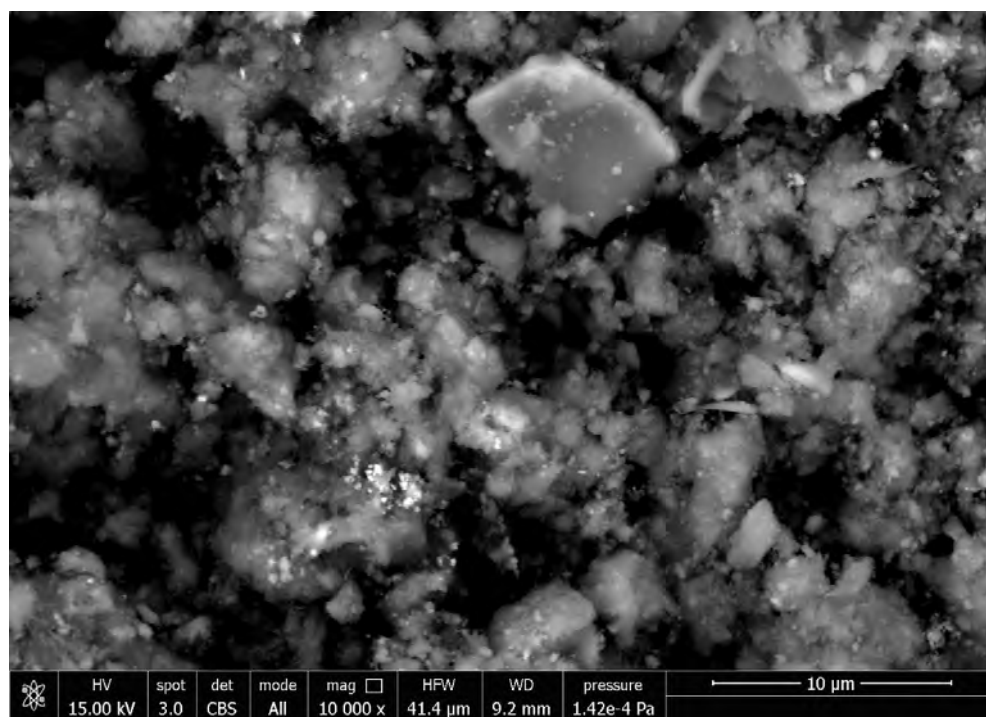


Figura 27. Ingrandimento di una plaga costituita da un'associazione complessa di ossidi/idrossidi di ferro, calcite, solfuri e silicati. I piccoli grani ad alta riflettanza in basso al centro sono ricchi in Cr (12% in massa normalizzata per il singolo punto analisi EDS). Campione KEU\_22-S

## 7.2 Mineralogia del KEU

I risultati delle analisi XRD sono sintetizzati di seguito. Le analisi XRD mostrano che il campione essiccato (KEU\_22-E) contiene come fasi cristalline calcite, tracce di quarzo, feldspato, e idrossidi di Fe (goethite) (figura 28)

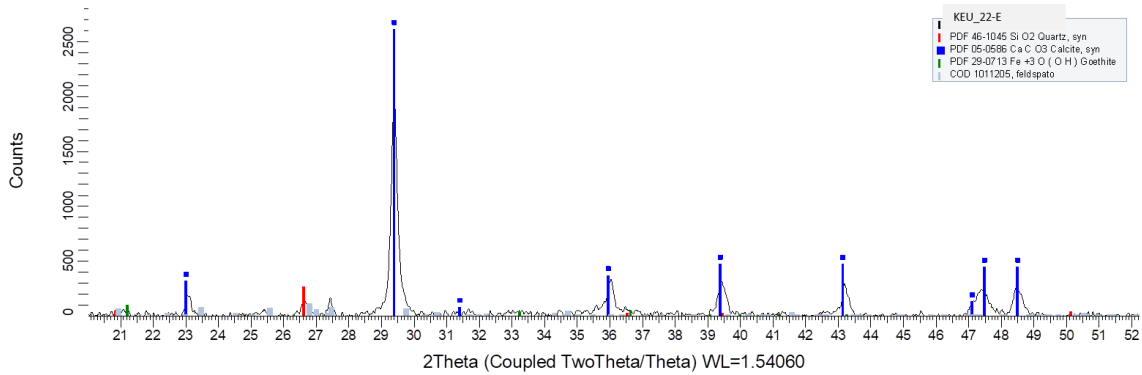


Figura 28. Analisi XRD del campione KEU\_22-E, e spettro indicizzato

Gli spettri XRD dei campioni KEU\_18 e KEU\_21 evidenziano la cristallizzazione di una serie di fasi minerali formate dopo essiccamento a seguito del processo di pirointerizzazione, come evidenziato nelle figure 29-30

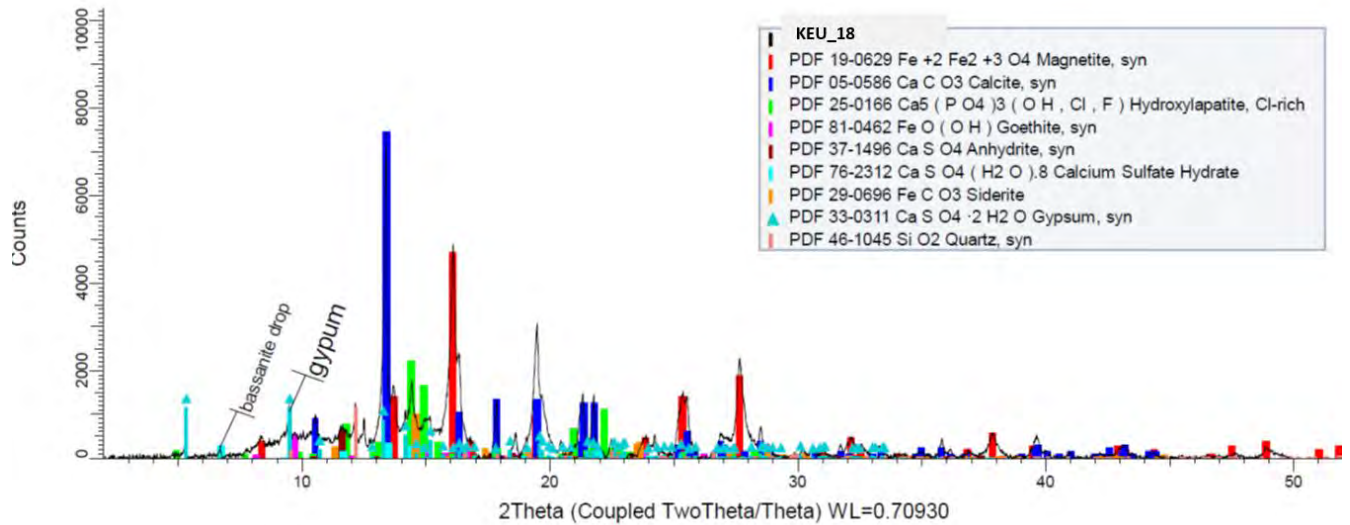


Figura 29. Analisi XRD del campione KEU\_18, e spettro indicizzato

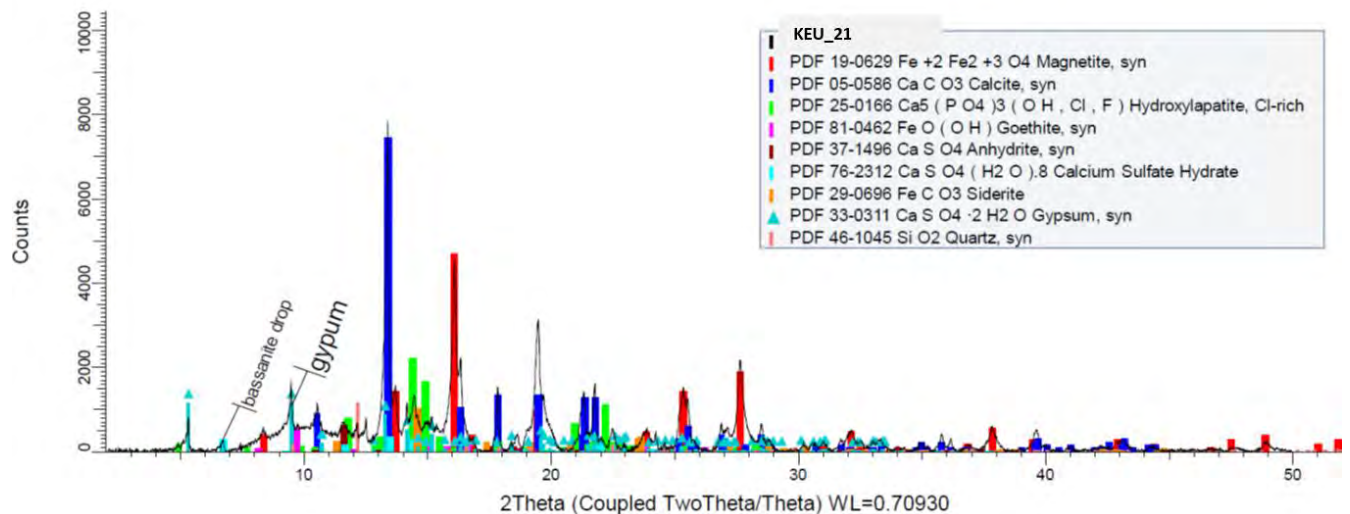


Figura 30. Analisi XRD del campione KEU\_21, e spettro indicizzato

La sovrapposizione degli spettri XRD per i campioni KEU\_18 e KEU\_21 mostra che questi hanno una mineralogia molto simile (figura 31); tra le varie fasi mineralogiche è da segnalare la presenza di magnetite, che può ospitare cromo in sostituzione di Fe(III) nella sua struttura. A questa scala di indagine non è possibile verificarlo.



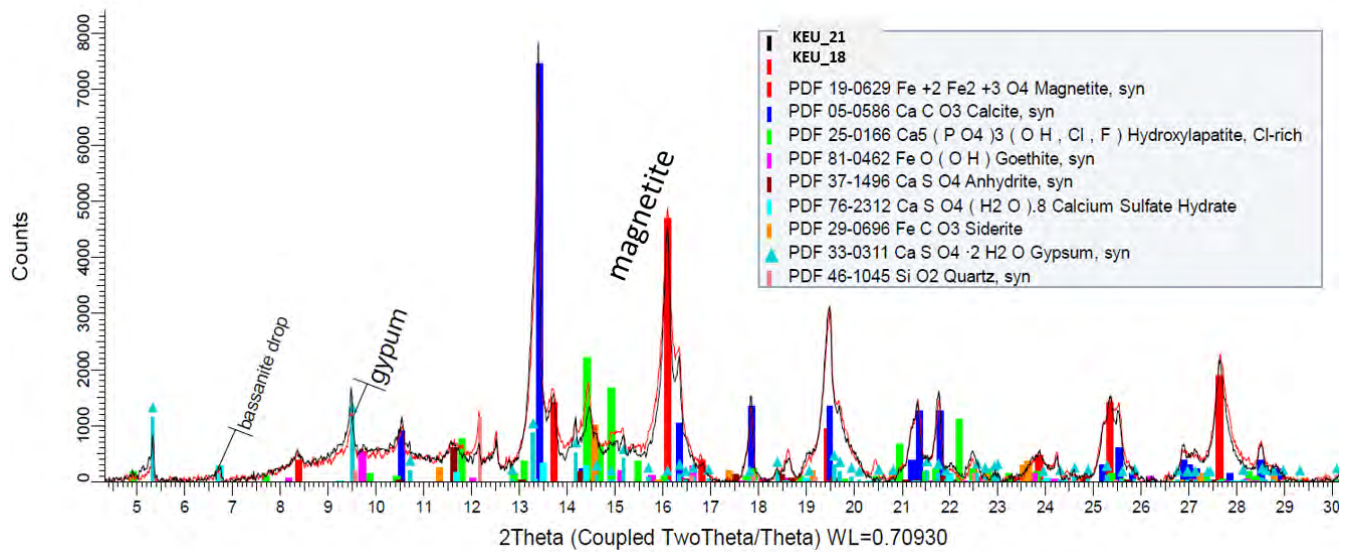


Figura 31. Confronto tra gli spettri XRD dei campioni KEU\_18 e KEU\_21, per evidenziarne la similitudine. Il picco relativo alla magnetite, in particolare, è indicato

Un tipico diffrattogramma del campione KEU\_22 è riportato in figura 32. Oltre alla magnetite, le fasi cristalline principali al momento della produzione sono rappresentate da calcite, halite, quarzo, gesso, omongwaite.

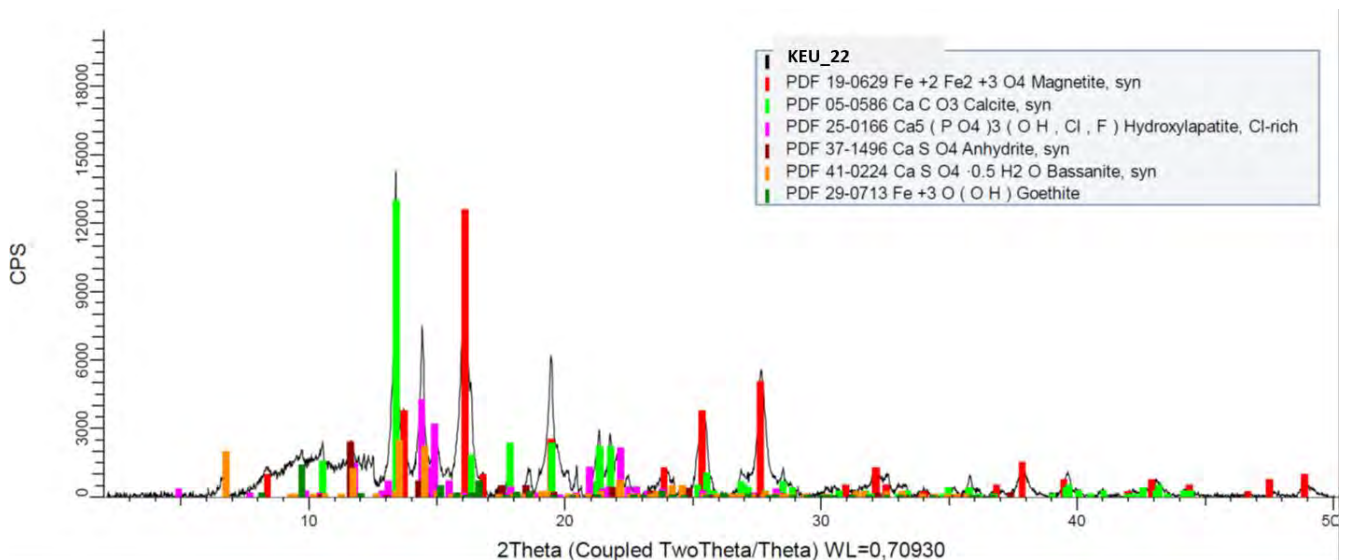


Figura 32. Tipico spettro XRD del campione KEU\_22, indicizzato

L'insieme delle fasi mineralogiche presenti nei campioni analizzati è riportata schematicamente nella tabella seguente

Fasi minerali	KEU_22-E	KEU_22-V	KEU_22-V/R	KEU_22-S	KEU_22
Calcite	X	X	X	X	X
Halite		X	X	X	X
Quarzo	X	X	X	X	
Gesso				X	
Anidrite			X	X	
Oldhamite		X	X		
Omongwaite				X	
Goethite	X	X	X		X
Magnetite		X		X	X
Maghemite			X		
Marcasite				X	X
Portlandite				X	X

E' da notare una certa variabilità nei solidi cristallini che si formano.

Una osservazione rilevante riguarda il confronto tra gli spettri XRD del campione di KEU che ha subito il processo di raffreddamento con acqua (KEU\_22) e le polveri di KEU dei filtri dei cicloni nei forni di pirolisi e sinterizzazione (KEU\_22-F/P e KEU\_22-F/S rispettivamente) non raffreddate con acqua. Le differenze sono evidenziate nelle figure 33-34

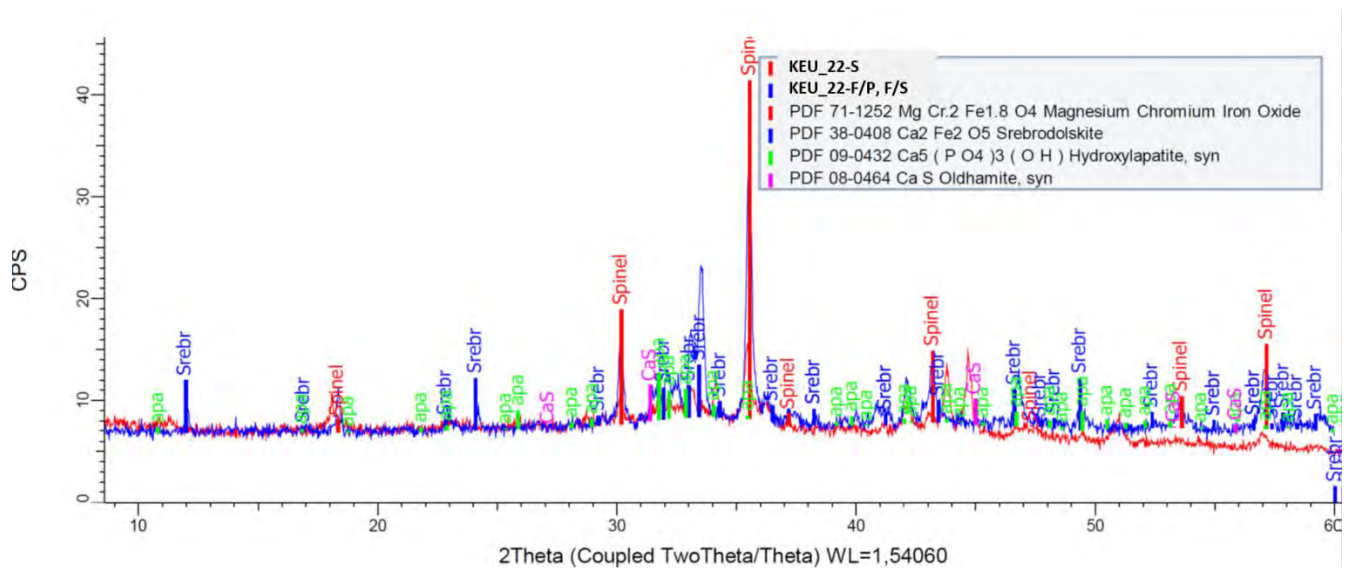


Figura 33. Sovrapposizione degli spettri XRD per il campione KEU\_22 e KEU\_22-F/P ed F/S (equivalenti). Le differenze evidenziano gli effetti del raffreddamento con acqua sulla mineralogia del KEU

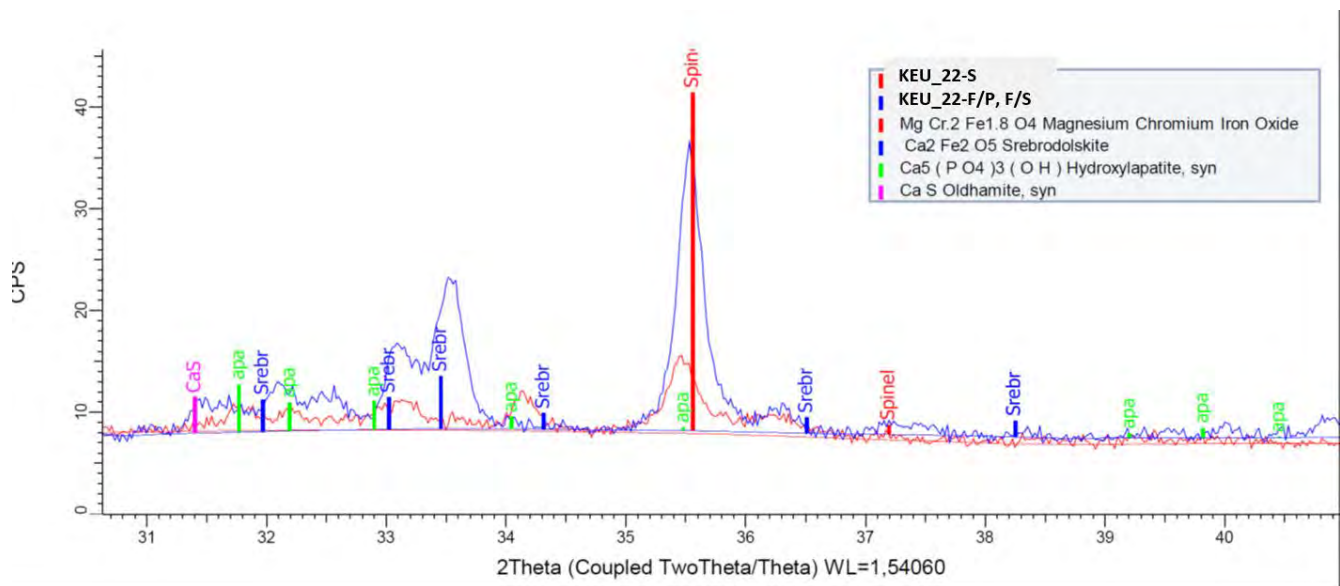


Figura 34. Dettaglio della figura 33, si nota in particolare la presenza di srebrodolskite ( $Ca_2Fe^{3+}_2O_5$ ) nel campione derivato direttamente dai forni, che scompare nel KEU dopo idratazione

I dati evidenziano in particolare come nel campione non raffreddato con acqua sia presente una maggiore abbondanza di spinello e sia presente srebrodolskite. Entrambe queste fasi cristalline possono ospitare cromo (vedi di seguito) e sono stabili nelle condizioni ambientali. Dopo l'interazione con i fluidi durante il processo di raffreddamento con acqua la natura mineralogica del KEU cambia per fenomeni di alterazione, che riguardano probabilmente lo spinello ma in particolare la srebrodolskite (e.g. Berryman et al., J. Env. Sci. 2015, 27, 266-275), che può rilasciare cromo rendendolo disponibile per formare nuove fasi mineralogiche di alterazione (ad esempio, nella ipotesi,  $CrOOH$ . Vedi di seguito). Gli spettri XAS raccolti a Cr K-edge per i campioni KEU\_21 e KEU-22 sono riportati in figura 35.

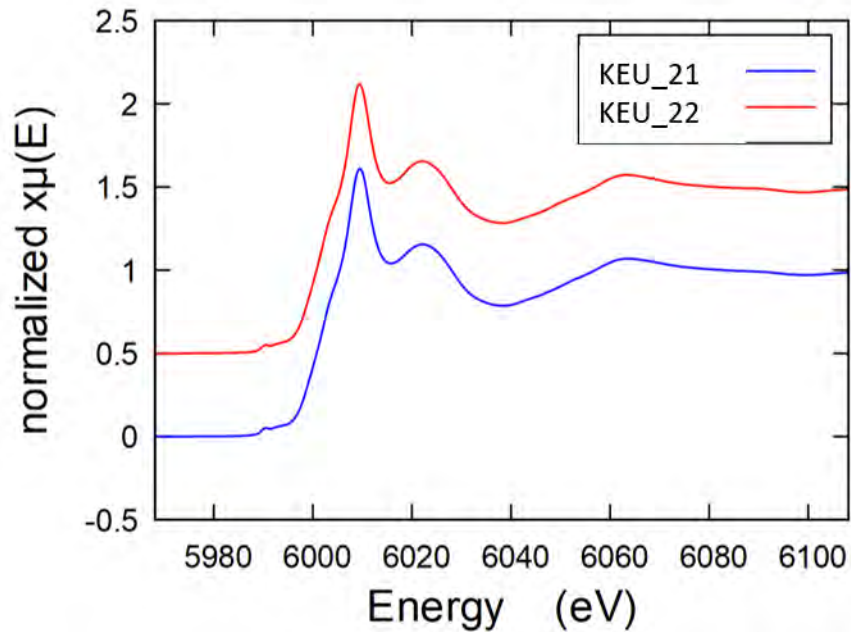


Figura 35. Spettri normalizzati per i campioni KEU\_21 e KEU\_22

Come si può osservare, gli spettri dei due campioni sono identici; l'assenza di un picco nell'area pre-edge dello spettro indica che il cromo è prevalentemente nella forma trivalente e che il Cr(VI), se presente, è inferiore allo 0.5% del totale (limite di rilevabilità del metodo). Infatti, sulla base degli spettri relativi a composti di cromo di riferimento (figura 36), al Cr(VI) è associato un segnale pre-edge a circa 5993 eV, assente nel KEU\_21 e KEU\_22.

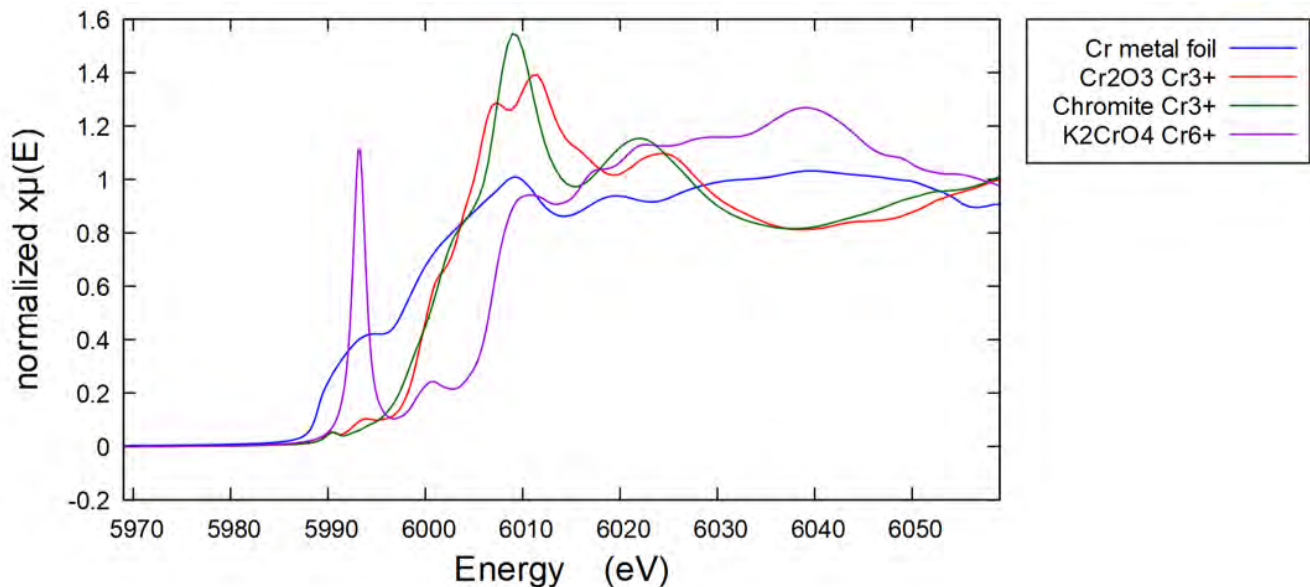


Figura 36. Spettri normalizzati per composti di riferimento contenenti cromo



I dati sperimentali sono infatti simulati in maniera soddisfacente tramite un fitting considerando solo i segnali di specie di Cr(III) (figura 37)

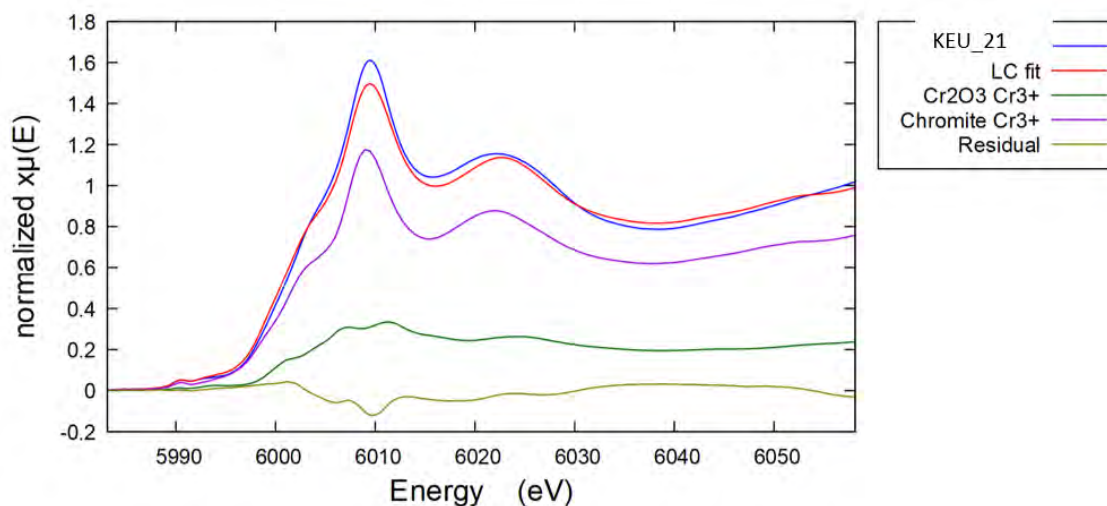


Figura 37. Esempio di fitting (linea rossa) ottenuto tramite analisi LCF dello spettro del campione KEU\_21 (linea blu) usando  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (linea verde) e cromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) (in viola) come composti di riferimento

Il confronto tra gli spettri di una serie di campioni di KEU è illustrato in figura 38

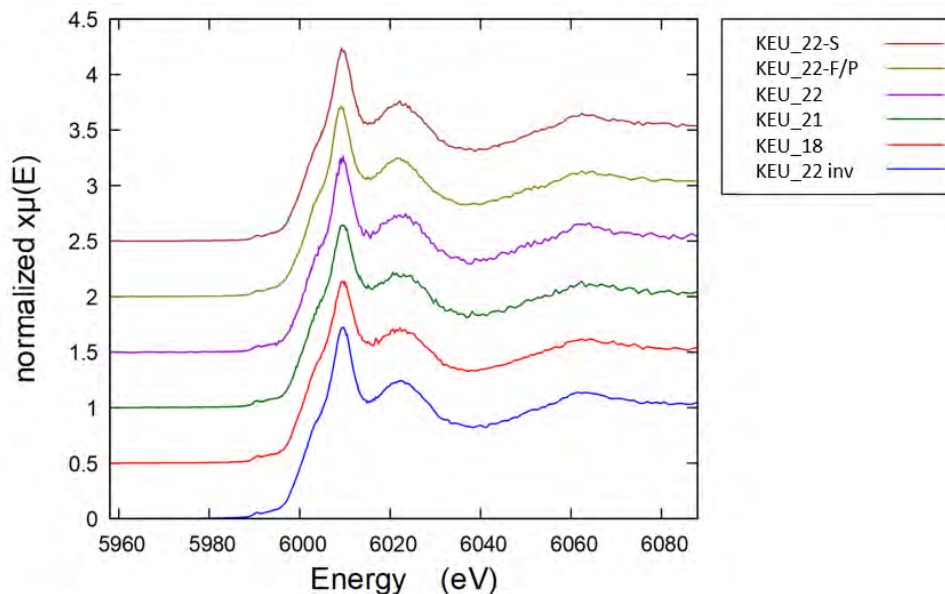


Figura 38. Confronto tra gli spettri di diversi campioni di KEU; da notare che i campioni KEU\_18, KEU\_21 e KEU\_22-S, raffreddati con acqua, non differiscono a questa scala di indagine dal campione KEU\_22-F/P, che non ha subito raffreddamento. Inoltre, i processi di invecchiamento del KEU in condizioni di umidità elevata non mostrano effetti visibili (campione KEU\_22 inv in legenda)

Tutti gli spettri mostrano una caratteristica comune, attribuibile a composti di cromo nella forma trivalente. I risultati del fitting sono riportati nella tabella seguente

Campione	Chromite FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cr <sup>3+</sup>	Cr(CO) <sub>6</sub> <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup>	Grimaldite α-CrO(OH) Cr <sup>3+</sup>	Cr(O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2</sup> Cr <sup>3+</sup>	Merumite <sup>3</sup> Cr <sup>3+</sup>	CrO <sub>2</sub> <sup>1</sup> Cr <sup>4+</sup>	Crocoite PbCrO <sub>4</sub> Cr <sup>6+</sup>	Lópezite K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sup>6+</sup>	CrO <sub>3</sub> Cr <sup>6+</sup>
KEU_22 XAFS <sup>4</sup>	81 (7)		6*		13 (7)					
KEU_21 XAFS <sup>4</sup>	75 (6)		6*		19 (5)					
KEU_21	64 (5)		25 (16)		11 (4)					
KEU_18	64 (4)		25 (15)		11 (4)					
KEU_22	65 (10)		25*		10 (8)					
KEU_22-F/P	61 (11)				5 (9)					
KEU_22-S	78 (8)		16*		6 (7)					

<sup>1</sup>Da Ould-Chikh et al. (2014).

<sup>2</sup>Da Wells et al. (2014).

<sup>3</sup>Composto da 67% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eskolaite) + 23% β-CrOOH (Guyanaite; Cheng et al. 2016).

<sup>4</sup>Raccolto alla beamline nel marzo 22

\*errore > ±15.

Come si può notare le analisi nel loro insieme confermano che il cromo è presente in fasi stabili tipo spinello. Tuttavia, non è possibile escludere la presenza di idrossidi di cromo nei prodotti raffreddati con acqua, anche se queste indagini lasciano solo aperta questa possibilità. Questo aspetto importante sarà circostanziato dalle analisi TEM riportate di seguito.

### 7.3 Fasi di cromo

I dati ottenuti tramite diffrazione a raggi X hanno permesso di definire la mineralogia che caratterizza il KEU, evidenziando in particolare la presenza di fasi del gruppo dello spinello che possono rappresentare i principali minerali contenenti cromo. Questo è stato confermato tramite le indagini XAS che mostrano che il cromo è nella forma trivalente in fasi tipo spinello, ma lasciano anche aperta la possibile presenza di idrossidi di cromo (CrOOH).

Le analisi al TEM evidenziano che i campioni KEU\_22, KEU\_22-V e KEU\_22-S sono costituiti da particelle di dimensioni da pochi nanometri ad alcune centinaia di nanometri. I campioni appaiono molto simili e verranno descritti nel seguito in maniera aggregata.

Il materiale appare estremamente eterogeneo per quanto riguarda sia la composizione chimica sia la morfologia delle particelle. La correlazione fra immagini STEM e mappe EDS mostra le seguenti fasi, in parte a conferma delle analisi XRD e SEM:

- Particelle di ossidi/idrossidi di ferro, con dimensioni molto variabili. Le particelle più grandi hanno un aspetto massivo, mentre le particelle più piccole formano generalmente degli aggregati policristallini.
- Carbonato di calcio, calcite (CaCO<sub>3</sub>).
- Solfati di calcio (CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O).
- Cloruro di sodio (NaCl, halite).



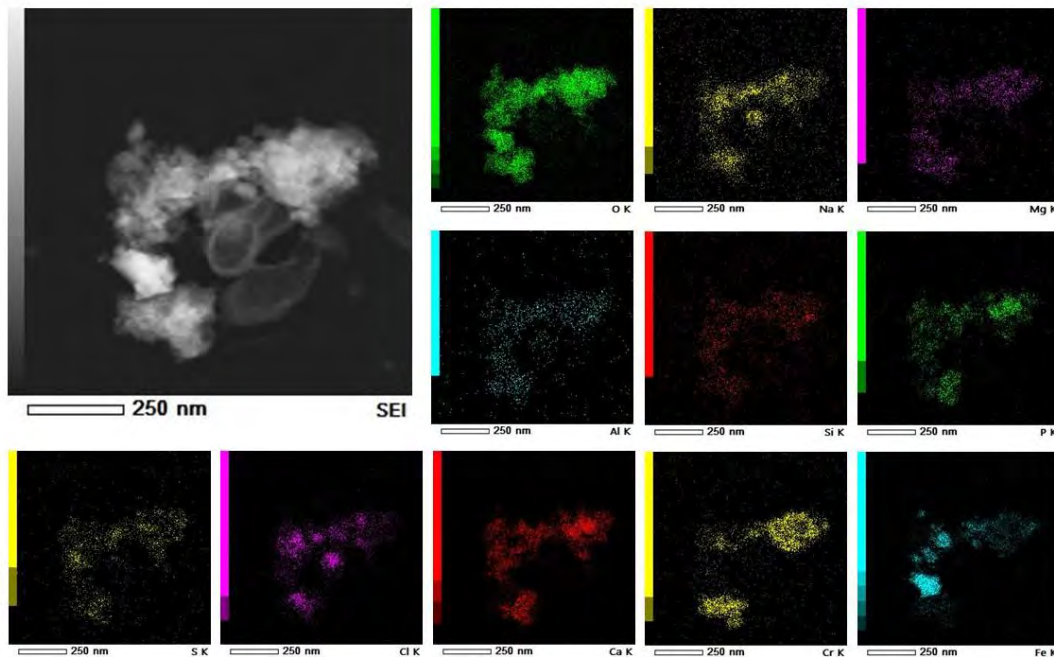
- Fosfato di calcio, probabilmente apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$ .
- Silicati, tra cui quarzo, miche e probabilmente feldspati.
- Rari ossidi di titanio con abito allungato, probabilmente rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

Si evidenziano in particolare:

- Aggregati porosi di ossidi/idrossidi di cromo. Talvolta associati a ossidi/idrossidi di Fe.

Gli aggregati porosi di ossidi/idrossidi di cromo sono costituiti da grani con morfologia fortemente anisotropa, tipo flake. Tali aggregati possono essere isolati, oppure ammassati sulle superfici di particelle più grandi. In particolare gli aggregati di ossidi/idrossidi di cromo sembrano concentrarsi in prossimità degli aggregati nanocristallini di ossidi/idrossidi di ferro oppure sulle superfici dei fosfati di calcio. Tuttavia, sembra che in generale la distribuzione del Cr sia indipendente da quella degli altri elementi, compreso il Fe, ovvero che il Cr si concentri in fasi esclusive di ossidi/idrossidi, piuttosto che sostituire altri elementi nelle fasi a granulometria maggiore.

Queste osservazioni sono rappresentate nelle mappe STEM-EDS riportate nelle figure 39-41, a titolo di esempio



*Figura 39. Mappa STEM-EDS sul campione KEU\_22-V, a titolo di esempio. Il Cr si concentra in aggregati di flake nanocristallini, solo in parte sovrapponibili con gli ossidi/idrossidi di Fe. Si riconoscono anche aree con fosfati di calcio e cloruri di sodio.*

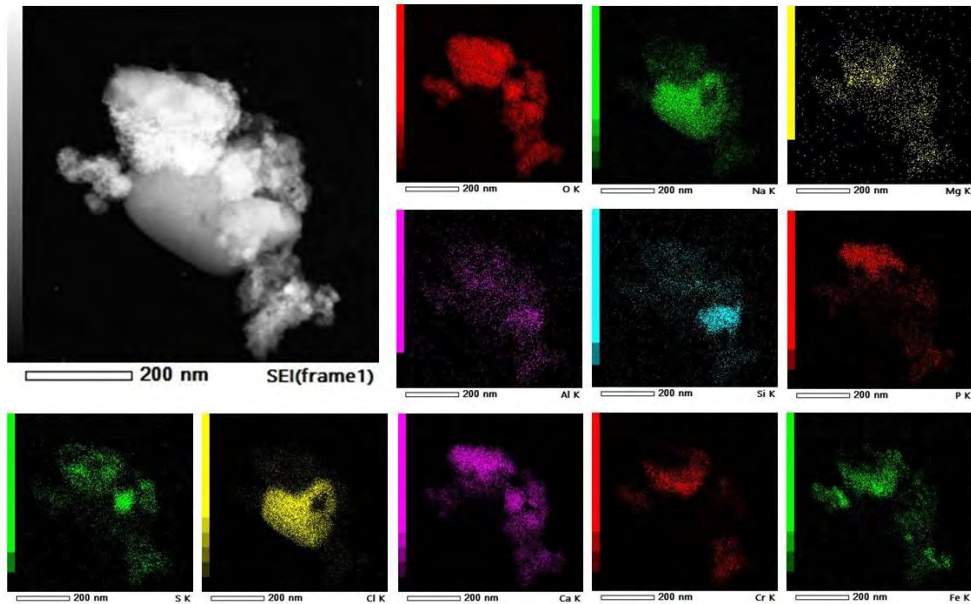


Figura 40. Mappa STEM-EDS sul campione KEU\_22-V, a titolo di esempio. Il Cr si concentra in aggregati di flake nanocristallini, solo in parte sovrapponibili con gli ossidi/idrossidi di Fe. L'aggregato più importante fa da corona ad una grande particella di fosfato di calcio. Si riconoscono anche aree con cloruri di sodio, solfati di calcio, carbonati di calcio e silicati.

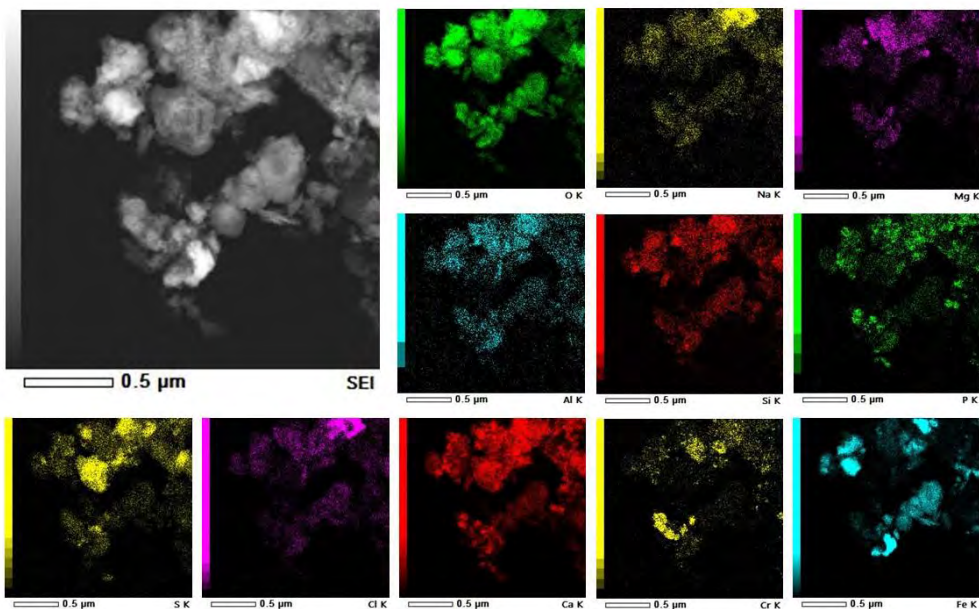


Figura 41. Mappa STEM-EDS sul campione KEU\_22, a titolo di esempio. Il Cr si concentra in aggregati di flake nanocristallini ben riconoscibili e chiaramente distinti dagli ossidi/idrossidi di Fe. Vi è invece una certa sovrapposizione con alcune particelle di fosfato di calcio. Si riconoscono anche aree con cloruri di sodio, solfati di calcio e silicati.

I flake contenenti Cr sono troppo piccoli per ottenere dati di diffrazione elettronica da cristallo singolo. Pattern SAED, provenienti da aree policristalline di circa 400 nm di diametro, rivelano una diffrazione ad anelli più o meno definita, con distanze interplanari di 4.5, 2.5, 2.4, 1.9, 1.5 e 1.4 Å. Tali distanze sono consistenti con molti dei riflessi più importanti di  $\alpha$ -CrOOH (grimaldiite) (figura 42), anche se il riflesso (003) a 4.5 Å appare relativamente debole. Questo sarebbe consistente con una forte anisotropia morfologica dei flake, poco sviluppati lungo la direzione  $c^*$ , ed eventualmente con un forte disordine strutturale nella stessa direzione.

All'interno dell'errore e delle incertezze sperimentali, connesse soprattutto con il primo riflesso a 4.5 Å, questa diffrazione ad anelli potrebbe essere consistente anche con una struttura cubica tipo spinello. Da notare che in natura non si trova tuttavia uno spinello costituito da solo ossido di Cr.

Quando sono presenti anche ossidi/idrossidi di Fe, questi producono tipicamente diffrazioni policristalline con anelli discontinui, indice di una cristallinità superiore rispetto a quella degli ossidi/idrossidi di Cr.

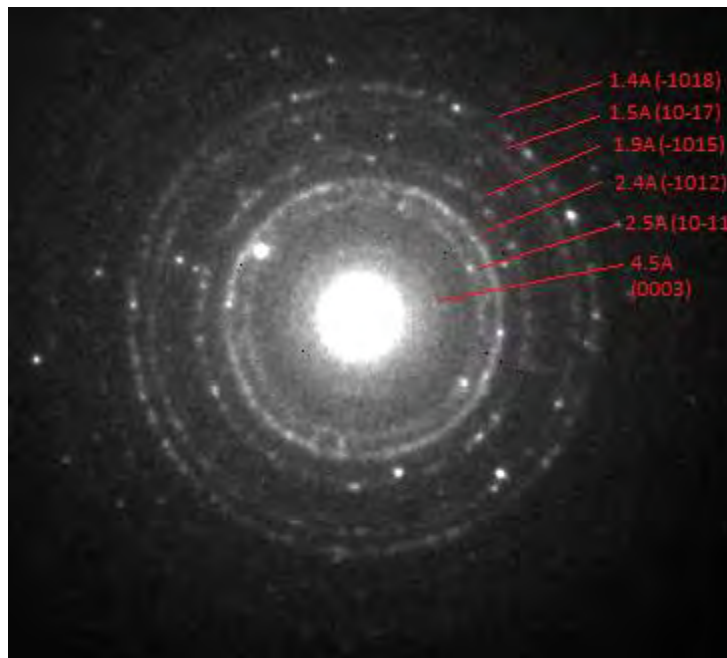


Figura 42. Diffrazione ad anelli ottenuta da un aggregato policristallino di ossidi/idrossidi di Cr. Gli anelli sono stati indicizzati usando la cella della grimaldiite ( $\alpha$ -CrOOH).

#### 7.4 La questione della grimaldiite ( $\alpha$ -CrOOH)

Come si è detto, gli spettri XAS sui campioni KEU\_22-F/P e KEU\_22-F/S, polveri nei filtri dei cicloni dei forni di pirolisi e sinterizzazione, che non hanno subito raffreddamento con acqua, non evidenziano differenze con i prodotti KEU che hanno subito raffreddamento. Anche il chimismo delle polveri e del KEU all'uscita dall'impianto è identico, come evidenziato dalla figura 43

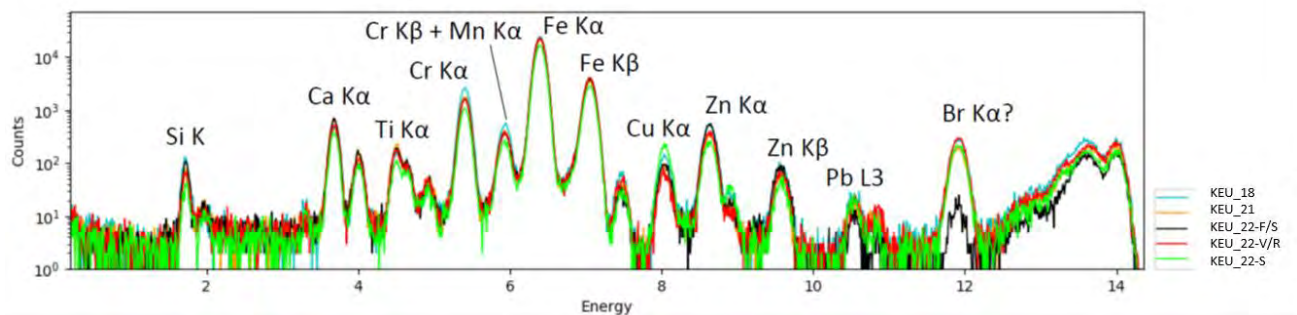


Figura 43. Confronto degli spettri XRF con evidenziate le principali linee di fluorescenza

Viceversa, le analisi XRD evidenziano che il processo di raffreddamento con acqua influenza in maniera invasiva la mineralogia del KEU. Questo aspetto è confermato e dettagliato dalle analisi TEM sui campioni KEU\_22-F/P e KEU\_22-F/S, che appunto non hanno subito raffreddamento idratazione. I due campioni appaiono molto simili e pertanto verranno descritti nel seguito in maniera aggregata.

I campioni sono costituiti da particelle di dimensioni da pochi nanometri ad alcune centinaia di nanometri, ma la frazione granulometrica maggiore è decisamente preponderante, con grani omogenei che arrivano talvolta a superare il micrometro.

Nel suo complesso, il materiale appare ancora eterogeneo per quanto riguarda sia la composizione chimica sia la morfologia delle particelle. La correlazione fra immagini STEM e mappe EDS mostra le seguenti fasi:

- Grani massivi con dimensioni fino ad alcune centinaia di nanometri, contenenti perlopiù Fe e O. Questi grani possono ospitare quantità variabili di Cr, fino ad un rapporto Fe:Cr di 1:1. Anche Mg e Al possono essere presenti in quantità subordinata.
- Carbonato di calcio, calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).
- Solfati di calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).
- Cloruro di sodio (NaCl, halite).
- Fosfato di calcio, probabilmente apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$ .
- Grani di grandi dimensioni contenenti Ca, Fe e O come elementi preponderanti. Talvolta possono includere quantità variabili di Cr e Al.
- Silicati di aspetto isotropo, talvolta contenenti importanti quantità di Ca. Potrebbe trattarsi di 'ortosilicati di calcio' ( $\text{CaO} \cdot n(\text{SiO}_2)$ ).
- Silicati laminari contenenti Al e Ca, forse fillosilicati.
- Particelle ed aree ricche in zolfo.
- Particelle ricche in magnesio. Potrebbe trattarsi di ossidi di magnesio o di magnesio metallico.
- Rari ossidi di titanio.
- Particelle di ossidi/idrossidi di Cr, di dimensioni da alcuni nanometri a poche decine di nanometri. Queste particelle talvolta possono contenere anche Fe, P o Na. Talvolta sono



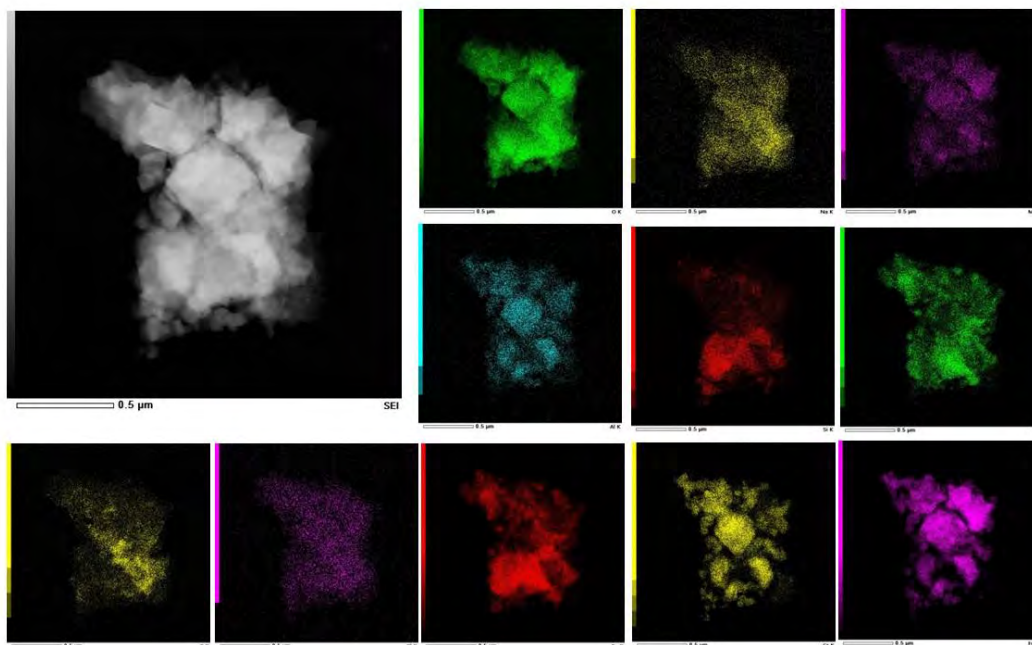
riconoscibili degli aggregati porosi costituiti da flake, altre volte sembra di riconoscere piccole particelle con morfologia isotropa.

La diffrazione elettronica rivela che i grani massivi contenenti Fe, O e Cr come elementi maggiori sono cristalli singoli con una cella tipo spinello (cubica a facce centrate, con  $a \approx 8.3 \text{ \AA}$ ). Questa struttura è consistente con i minerali magnetite  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ , maghemite  $\text{Fe}^{3+}_{3-x}\text{O}_4$ , cromite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$ ), magnesio-cromite ( $\text{Mg}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$ ), spinello s.s. ( $\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}_2\text{O}_4$ ). Anche se una stima statistica tramite TEM è affetta da numerosi bias sperimentali, è verosimile che la grande maggioranza del Cr nel campione sia presente all'interno di questa fase.

La diffrazione elettronica rivela che i grani massivi contenenti Fe, Ca, O e Cr sono cristalli singoli con una cella ortorombica primitiva con  $a \approx 5.4$ ,  $b \approx 14.8$ ,  $c \approx 5.6 \text{ \AA}$ , consistente con srebrodolskite ( $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$ ). Anche se notevolmente più rari rispetto alle fasi tipo spinello, anche questi grani possono ospitare molto Cr in funzione delle loro grandi dimensioni. Queste osservazioni sono evidenziate nelle figure 44-47.

La diffrazione elettronica sulle particelle più piccole rivela un pattern policristallino ad anelli consistente con  $\alpha$ -CrOOH (grimaldiite) o con una cella tipo spinello. Queste particelle sono tuttavia poco frequenti e coinvolgono volumi di campione molto ridotti.

Rispetto ai campioni KEU\_22-V, KEU\_22-S e KEU\_22 in questi campioni il Cr è ospitato all'interno di cristalli più grandi, sostituendo il Fe in fasi tipo stabili spinello o tipo srebrodolskite. La grimaldiite, se presente, è in quantità molto modeste rispetto ai campioni raffreddati con acqua.



*Figura 44. Mappa STEM-EDS sul campione KEU\_22-F/P. Il Cr si concentra in grandi particelle perlopiù composte da Fe e O. Il Cr e il Fe hanno un'evidente correlazione anche con Mg e Al. Si riconoscono anche aree con silicati di calcio e fosfati di calcio.*

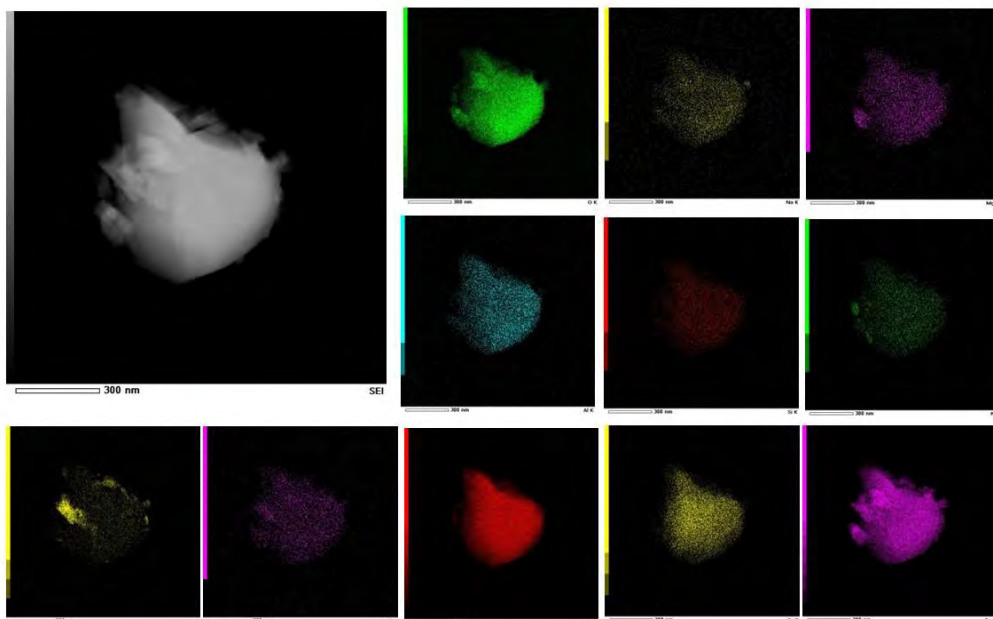


Figura 45. Mappa STEM-EDS sul campione KEU\_22-F/P. Il Cr si concentra in una grande particella di srebrodolskite assieme a O, Ca, Fe e Al. Si osservano anche aree ricche in zolfo.

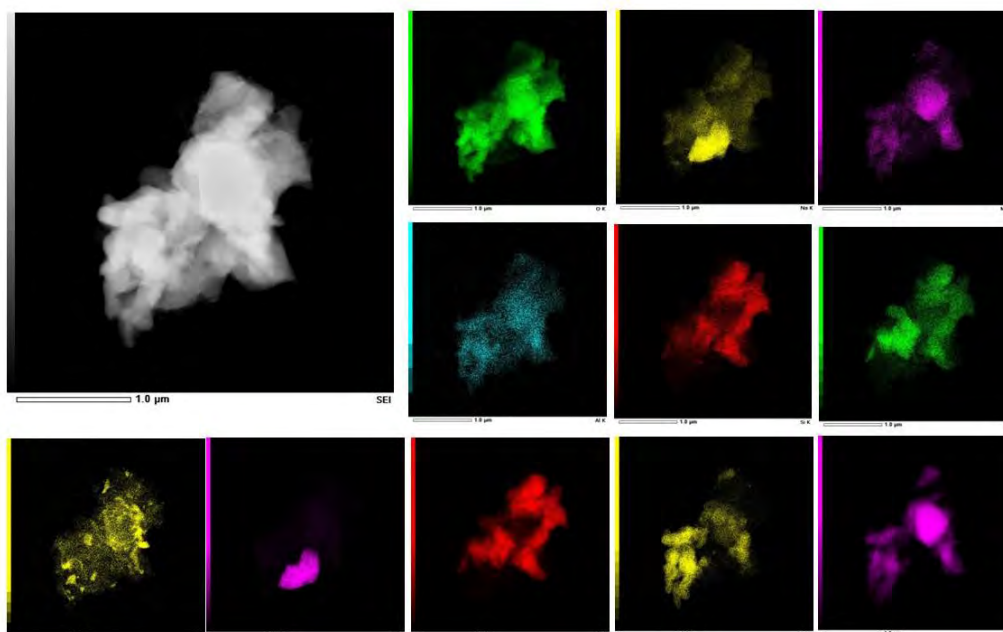
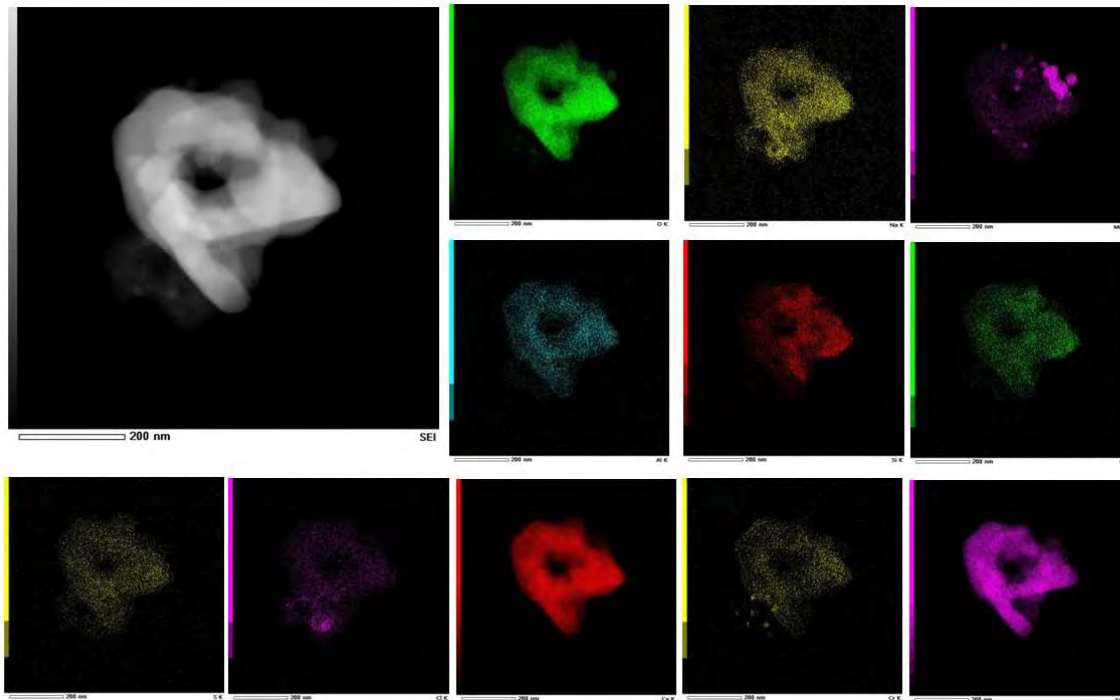


Figura 46. Mappa STEM-EDS sul campione KEU\_22-F/S. Il Cr si concentra in particelle ricche in Fe e O, assieme a Mg e Al. una grande particella assieme a O, Ca, Fe e Al grandi particelle perlopiù composte da ossidi/idrossidi di Fe. Si riconoscono anche aree con cloruri di sodio, fosfati di calcio, silicati di calcio e particelle ricche in zolfo.

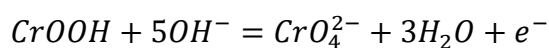




*Figura 47. Mappa STEM-EDS sul campione KEU\_22-F/S. Il Cr si concentra in particelle nanometriche senza seguire l'andamento degli altri elementi. Le particelle più grandi sono srebrodolskite. Si riconoscono anche particelle molto ricche in Mg.*

### 7.5 Il ruolo della grimaldiite $CrOOH$ nella ossidazione del cromo presente nel KEU

I composti  $CrOOH$  e  $Cr(OH)_3$ , debolmente solubili in acqua, sono generalmente considerati stabili in condizioni ambientali (e.g. Kim et al., Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 2219-2225; Cheng et al., Geomicrobiology J. 2016, 33, 948-953), se si esclude la reazione di  $Cr(OH)_3$  con  $MnO_2$  e nel sistema  $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3/MnO_2$  (e.g. Pan et al., ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 357-365). A questo proposito è da notare che analisi XAS considerando Mn K-edge evidenziano la presenza nel KEU di Mn nello stato di ossidazione Mn(II) e Mn(III), e non  $MnO_2$ . Riguardo la stabilità di idrossidi di cromo, un recente studio pubblicato in letteratura (Liu et al., RSC Adv., 2020, 10, 27775) ha preso in esame i possibili processi di ossidazione del cromo trivalente ad esavalente in  $CrOOH$  e  $Cr(OH)_3$ . I risultati della applicazione di calcoli ab-initio tramite DFT DFT e dati sperimentali evidenziano che sia  $CrOOH$  che  $Cr(OH)_3$  possono essere ossidati in aria attraverso l'adsorbimento di  $O_2$  in ambiente alcalino. Dallo studio risulta che il fenomeno è anche dipendente dalla orientazione dei cristalli di idrossido di cromo, e che  $CrOOH$  ha la minore stabilità in aria, se confrontato con  $Cr(OH)_3$ . I risultati sottolineano che l'ossidazione è molto favorita in condizioni alcaline. La reazione è del tipo:



I valori di  $\Delta G$  di reazione progressivamente più negativi all'aumentare del pH indicano che la reazione è appunto favorita in condizioni alcaline (pH 11.5 – 14).

La tendenza di CrOOH alla ossidazione in condizioni alcaline osservata da Liu et al., 2020, è illustrata nella figura 48.

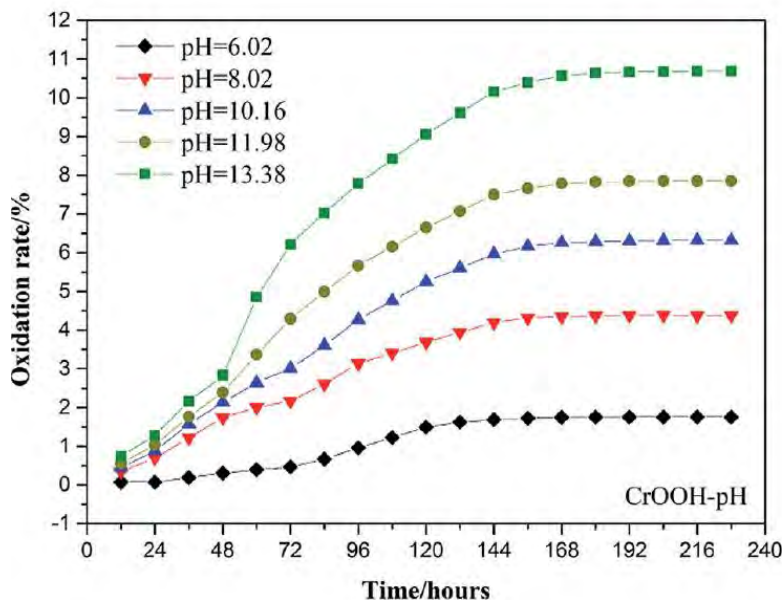


Figura48. Cinetica di ossidazione di CrOOH in funzione del pH (da Liu et al., 2020)

E' da notare che il KEU genera condizioni alcaline, e questo favorirebbe l'ossidazione del Cr presente nel CrOOH (grimaldiite). E' dunque possibile che sia questa fase responsabile della ossidazione del Cr(III) a Cr(VI) osservata nel KEU in condizioni di umidità e presenza di ossigeno. La caratterizzazione del KEU evidenzia che CrOOH si forma essenzialmente a seguito del raffreddamento con acqua. Questa osservazione è in accordo qualitativo con la formazione di CrOOH in natura ed in esperimenti di sintesi, che avviene in condizioni idrotermali (e.g. Shpachenko et al., *Geochem. Int.* 2006, 44, 681-689). Una verifica empirica è stata ottenuta dal confronto degli effetti di invecchiamento nella formazione di Cr(VI) sul campione KEU\_22 e KEU\_22-F/P ed -F/S, considerando che questi ultimi non sono stati raffreddati con acqua. I risultati dopo invecchiamento di due mesi in condizioni di umidità relativa 90% e ossigeno atmosferico sono illustrati nella figura 49

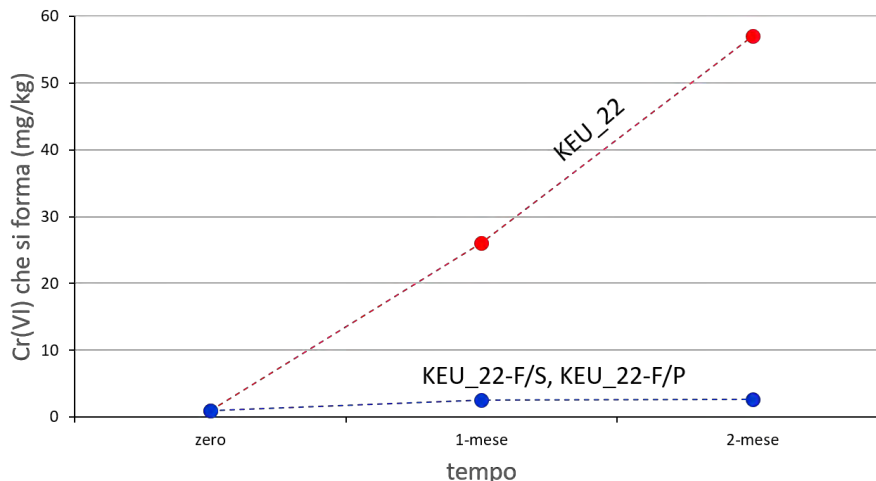


Figura 49. Effetti dell'invecchiamento sulla formazione di Cr(VI) nei campioni di KEU raffreddati con acqua (KEU\_22, simboli rossi) e non raffreddati con acqua (KEU\_22-F/S e KEU\_22-F/P, simboli blu).

Dalla figura si nota come nei campioni di KEU non raffreddati con acqua e non contenenti quantità apprezzabili di CrOOH la formazione di Cr(VI) nel tempo sia trascurabile. E' necessario sottolineare che questi risultati sono da intendersi come preliminari, e ulteriori studi e verifiche sono necessarie.

## 8. Conclusioni

I risultati ottenuti, relative alla caratterizzazione del KEU, permettono di trarre queste considerazioni conclusive sintetiche:

- Il KEU contiene cromo esclusivamente nella forma trivalente al momento della produzione
- Il cromo trivalente è in fasi Fe-Cr tipo spinello, srebrodolskite e in idrossidi CrOOH tipo grimaldiite
- Dati di letteratura riportano che presenza di ossigeno atmosferico e in condizioni alcaline il cromo trivalente del CrOOH si ossida ad esavalente
- In questa ipotesi, il CrOOH presente nel KEU è la fase responsabile che trasforma il KEU da materiale inerte a sorgente di cromo esavalente
- Questo è confermato dagli esperimenti di invecchiamento
- Il CrOOH si forma essenzialmente nella fase di raffreddamento con acqua del KEU dopo pirolisi e sinterizzazione
- I prodotti di sinterizzazione prima del raffreddamento con acqua sono caratterizzati da scarsa/assente grimaldiite ed il cromo trivalente è contenuto esclusivamente in fasi stabili, resistenti alla ossidazione ed alla alterazione nelle tipiche condizioni ambientali
- Ulteriori studi sono comunque necessari per verificare questa ipotesi ed in particolare per approfondire i processi che portano alla formazione di CrOOH e le trasformazioni mineralogiche associate alla idratazione