



Università degli Studi della Calabria

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica e dei Materiali
SCUOLA DI DOTTORATO " PITAGORA " IN SCIENZE INGEGNERISTICHE

Tesi

**Trattamento delle acque contenenti Arsenico mediante
Distillazione a Membrana**

Settore Scientifico Disciplinare CHIM07 – Fondamenti chimici delle tecnologie

Supervisori

Ch.mo Prof. Enrico DRIOLI

Dott. Ing. Alessandra Criscuoli

Il Coordinatore del Corso di Dottorato

Ch.mo Prof. Raffaele MOLINARI

Candidata

Patrizia Bafaro

Ciclo XXIV

A.A. 2010-2011

Indice

Introduzione.....	3
Capitolo 1 – Il problema dell’arsenico nelle acque e le tecniche di rimozione.....	7
1.1. L’arsenico: caratteristiche generali.....	9
1.2. L’arsenico nelle acque: il caso più eclatante ed esteso di avvelenamento collettivo nella storia dell’umanità.....	12
1.3. Tecnologie per la rimozione dell’Arsenico dalle acque.....	22
1.3.1 Ossidazione.....	23
1.3.2 Coagulazione e filtrazione	26
1.3.2.1 Meccanismi di rimozione.....	27
1.3.3 Trattamenti di adsorbimento	28
1.3.4 Trattamenti a scambio ionico.....	31
1.3.5 Trattamenti di addolcimento chimico.....	33
1.3.6 Trattamenti a membrana.....	34
1.4 Smaltimento dei rifiuti.....	41
1.4.1 Correnti liquide di scarto.....	42
1.4.2 Rifiuti solidi	42
1.4.3 Corrente concentrata in arsenico.....	44
1.5 Altre considerazioni di progetto e di costo.....	46
1.6 La Distillazione a Membrana: generalità.....	47
1.7 La Distillazione a Membrana per il trattamento delle acque contenenti Arsenico	55

Capitolo 2 – Materiali e metodi.....	57
2.1 Impianto sperimentale.....	58
2.2 Caratteristiche generali delle membrane impiegate nelle prove di VMD.....	62
2.2.1 Membrane piane.....	63
2.2.2 Membrane a fibre	66
2.3 Moduli a membrana	68
2.3.1 Conformazione dei moduli piani e calcolo di Reynolds.....	68
2.3.2 Moduli a fibre.....	75
2.4 Preparazione dell'alimentazione e procedura di analisi..	84
2.5 Prove sperimentali.....	85
Capitolo 3 – Risultati e discussioni.....	86
3.1 Modulo circolare.....	87
3.1.1 Membrana PP 0,2 μm	87
3.1.2 Membrana PP 0,45 μm	95
3.1.3 Membrana PVDF 0,2/PP.....	97
3.1.4 Membrana PVDF 0,2/PTFE.....	99
3.1.5 Confronto tra i risultati ottenuti col modulo circolare	101
3.2 Modulo rettangolare.....	104
3.2.1 Membrana PP 0,2 μm	104

3.2.1 Confronto tra i risultati ottenuti col modulo rettangolare.....	106
3.3 Confronto Modulo circolare/modulo rettangolare.....	108
3.4 Moduli a fibre.....	109
3.4.1 Sistema in flusso.....	109
3.4.2 Confronto moduli piani/modulo a fibre in flusso...	115
3.4.3 Sistema a fibre immerse.....	117
3.4.4 Confronto tra i risultati ottenuti con i moduli a fibre rispettivamente in flusso e immerse.....	123
3.5 Risultati ICP-OES.....	128
Conclusioni.....	129
Bibliografia.....	133

Introduzione

La contaminazione da arsenico delle acque, in special modo di quelle sotterranee, interessa, al giorno d'oggi, numerosi Paesi al Mondo.

Il problema è particolarmente sentito in Bangladesh e Bengala Occidentale, in India, dove la concentrazione di arsenico nelle acque supera, a volte, 1 mg/l.

La US Environmental Protection Agency (EPA), che individua e regola i contaminanti presenti nell'acqua destinata al consumo umano che possono avere effetti negativi sulla salute, nel 1975 sotto la Safe Drinking Water Act (SDWA), ha stabilito, per l'arsenico, un livello massimo di concentrazione (MCL) pari a 0,05 mg/l. Poiché si è visto che anche concentrazioni di arsenico nelle acque inferiori a tale valore provocano, comunque, gravi effetti sulla salute, nel 2001, il limite è stato ulteriormente abbassato a 0,01 mg/l (EPA, 2001). A partire dal 23 gennaio 2006, tutte le comunità devono rispettare questa normativa [1].

Risulta, così, evidente l'importanza di sviluppare tecnologie efficaci per la rimozione di questo elemento dalle acque, che permettano di rientrare nei limiti imposti dalla legislazione vigente.

Le tecnologie attualmente in uso risultano più efficienti nel trattamento delle acque contenenti arsenico pentavalente piuttosto che arsenico trivalente. Pertanto, in presenza di As(III), è necessario prevedere uno stadio di pre-ossidazione a monte per convertire l'As(III) in As(V), con conseguente aumento della complessità dell'impianto, dei costi, del consumo di additivi chimici (ozono, perossido di idrogeno, cloro) utilizzati come agenti ossidanti e con riduzione della sicurezza dell'impianto. Ciascuna tecnica di trattamento presenta, inoltre, alcune peculiarità, quali la necessità di rigenerazione (nel caso in cui si ricorra a

resine scambiatrici o a materiali adsorbenti) o l'esigenza di smaltire i fanghi prodotti (se viene impiegato, ad esempio, il processo di coagulazione/filtrazione).

Col presente studio si vuole mettere a punto una tecnologia alternativa ai metodi tradizionali, che consenta di ottenere concentrazioni di arsenico, nelle acque contaminate, rientranti nei limiti stabiliti dalla normativa corrente.

La tecnica ricercata dovrà essere semplice e a ridotto impatto ambientale, per poter essere applicata nei Paesi poveri del mondo, da parte di coloro che ne hanno più bisogno.

È stata, così, effettuata un'analisi critica delle diverse tecnologie attualmente disponibili per il trattamento delle acque contenenti arsenico ed è stata individuata la Distillazione a Membrana come possibile tecnica alternativa. Studi riportati in letteratura mostrano che la Distillazione a Membrana a Contatto Diretto (DCMD), ha permesso di ottenere un permeato privo di arsenico, pur partendo da acque contaminate da As (III), senza richiedere uno stadio di pre-ossidazione. D'altra parte, i flussi trans-membrana ottenibili a basse temperatura del feed (tra 20 e 40°C), sono troppo bassi per un'implementazione su scala reale.

La possibilità di lavorare efficientemente in un basso range di temperatura del feed risulta essere particolarmente interessante per un'implementazione della tecnologia in Paesi poveri come il Bangladesh, dove è importante operare con bassi consumi energetici e dove sono limitati i periodi soleggiati per un eventuale utilizzo dell'energia solare.

Nella presente ricerca si è scelto, quindi, di operare con la distillazione a membrana sotto vuoto, al fine di aumentare i flussi di distillato ottenibili a basse temperature di alimentazione e, dunque, la capacità

dell'impianto. È stato, quindi, realizzato l'impianto da laboratorio ed è stata testata e verificata l'efficacia di tale configurazione, esaminando l'influenza di parametri operativi come la temperatura, la portata, la concentrazione di alimentazione sul flusso del permeato e sulla separazione ottenuta.

Successivamente, si è proceduto all'ottimizzazione del sistema in termini di flussi. Sono state studiate le prestazioni di diverse membrane (di differente spessore, porosità, dimensione dei pori, tipo di polimero, ecc.) e le varie possibili configurazioni dei moduli. Le membrane utilizzate sono state sia piane che a fibre. Le configurazioni dei moduli piani analizzate sono state con alimentazione tipo "cross flow" e longitudinale mentre, per i moduli a fibre, sono state investigate la configurazione con alimentazione in flusso e quella immersa.

È stata, quindi, identificata la configurazione ottimale per una possibile implementazione della tecnica proposta, in Paesi poveri come il Bangladesh.

Capitolo 1

*Il problema dell'Arsenico nelle acque e
le tecniche di rimozione*

Se l'acqua può essere considerata una risorsa rinnovabile grazie a numerosi meccanismi, quali, ad esempio, i passaggi attraverso strati del terreno con capacità filtranti, che contribuiscono a liberarla da sostanze inquinanti, alla capacità di autodepurazione c'è un limite. In realtà, anche senza l'intervento dell'uomo, sono sempre esistite aree in cui le caratteristiche dell'acqua non erano esattamente salubri, ma, negli ultimi anni, il problema dell'inquinamento delle acque interne e costiere a causa di scarichi di sostanze, effettuati direttamente o indirettamente dall'uomo, si va facendo sempre più rilevante. Le conseguenze sono tali da mettere in pericolo la salute umana, nuocere alle risorse viventi e all'ecosistema.



Figura 1.1 - Cascate Vittoria (Zambia).

Le fonti più tipiche di inquinamento sono gli scarichi e i percolati derivanti da processi produttivi, dalle pratiche agricole ed in generale dall'urbanizzazione.

Anche la deposizione di inquinanti dall'atmosfera contribuisce sensibilmente alla contaminazione dei corpi idrici. La compromissione dell'ecosistema è, in realtà, il risultato finale di una sommatoria di eventi, difficilmente identificabili singolarmente, che agiscono in modo cumulativo e sinergico in associazione al continuo utilizzo di risorse naturali. Il potenziale inquinante di un composto dipende dalla quantità immessa nel corpo idrico, dalla resistenza alla degradazione e dalle caratteristiche tossicologiche.

1.1 L'arsenico: caratteristiche generali

L'Arsenico è un elemento poco abbondante, ma ampiamente diffuso in piccole concentrazioni come impurezza, in diversi minerali. In alcuni suoi composti, è noto all'uomo fin dall'antichità; menzionato tra i medicinali da Ippocrate (400 a. C.), pare sia stato isolato come elemento già nel XIII sec., ad opera di Alberto Magno.

L'arsenico elementare si trova in due diverse forme solide; gialla e grigia/metallica (Fig. 1.2), le cui densità relative sono rispettivamente 1,97 e 5,73 g/cm³.

Nella sua forma allotropica stabile in aria secca a temperatura ambiente, l'arsenico grigio ha l'aspetto di un metallo color acciaio, fragile, romboedrico e ha proprietà semimetalliche.



(a)



(b)

Figura 1.2 - L'arsenico nelle sue due principali forme allotropiche:

(a) grigia; (b) gialla.

L'arsenico metallico è abbastanza reattivo: inizia a ossidarsi a circa 200°C dando fosforescenza, e brucia a circa 400°C con formazione di fumi bianchi di triossido (As_4O_6). In aria umida si ossida superficialmente annerendo anche a freddo; non è attaccato dall'acqua, dagli acidi non ossidanti e dalle soluzioni alcaline diluite, ma è attaccato da acido nitrico, acqua regia e altri ossidanti formando generalmente acido arsenico, e dalle soluzioni concentrate bollenti degli idrossidi alcalini. Si combina facilmente con gli alogeni, con zolfo e con molti non-metalli; con i metalli, anche quando non forma arseniuri, da leghe in genere molto fragili.

L'arsenico giallo, a molecola tetraedrica (As_4), è stabile solo a basse temperature.

L'arsenico ed alcuni suoi composti sublimano, passando direttamente dalla fase solida a quella aeriforme.

Allo stato di vapore tale elemento esiste nella forma molecolare As_4 tetraedrica.

I minerali più importanti che lo contengono sono i solfoarseniuri come l'arsenopirite (Fig. 1.3a), i solfuri orpimento (Fig. 1.3b) e realgar (Fig. 1.3c). L'ossido arsenolite ha importanza esclusivamente scientifica. Raramente l'arsenico esiste allo stato nativo (Fig. 1.3d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.3 - L'arsenico nelle sue forme minerarie più importanti:

(a) Arsenopirite; (b) Orpimento; (c) Realgar) e (d) l'arsenico nativo.

L'arsenico può essere rinvenuto in natura sia in forme organiche che inorganiche.

Tra i vari stati di ossidazione che può presentare, quelli più importanti sono -3, +3 e +5.

L'arsenico elementare (stato di ossidazione 0), molto raro, non è solubile in acqua mentre i sali arsenicali sono più o meno solubili in funzione del pH e dell'ambiente ionico.

In condizioni riducenti, lo stato di valenza +3, As(III), è la forma dominante mentre la valenza +5, As(V), è la forma più stabile in condizioni ossidanti.

1.2 L'arsenico nelle acque: il caso più eclatante ed esteso di avvelenamento collettivo nella storia dell'umanità

Nel mondo sono numerosi gli acquiferi che presentano concentrazioni di arsenico superiori ai limiti consentiti dalla legislazione vigente.

La figura 1.4 mostra la distribuzione delle regioni contaminate da arsenico, la fonte di tale elemento e il numero di persone a rischio di esposizione cronica.

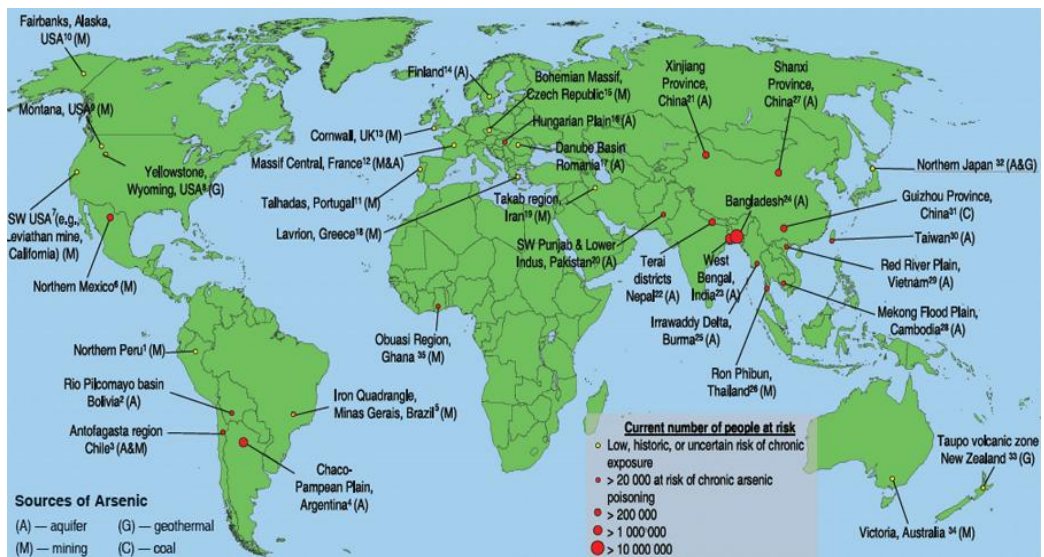


Figura 1.4-Regioni contaminate da arsenico: distribuzione mondiale (2008) [2].

Nell'Asia del Sud, ogni giorno, 140 milioni di persone bevono acqua contaminata dall'arsenico. Bangladesh e Bengala Occidentale (India) sono le regioni maggiormente colpite da questo problema (si stimano 20 milioni di persone esposte in Bengala, mentre in Bangladesh circa 57 milioni di persone bevono acqua da pozzi con concentrazioni di arsenico al di sopra del limite massimo di 50 ppb stabilito dallo Stato del Bangladesh). La figura 1.5 mostra la mappa demografica delle aree inquinate e i livelli di contaminazione in questi Paesi.

GROUNDWATER ARSENIC CONTAMINATION

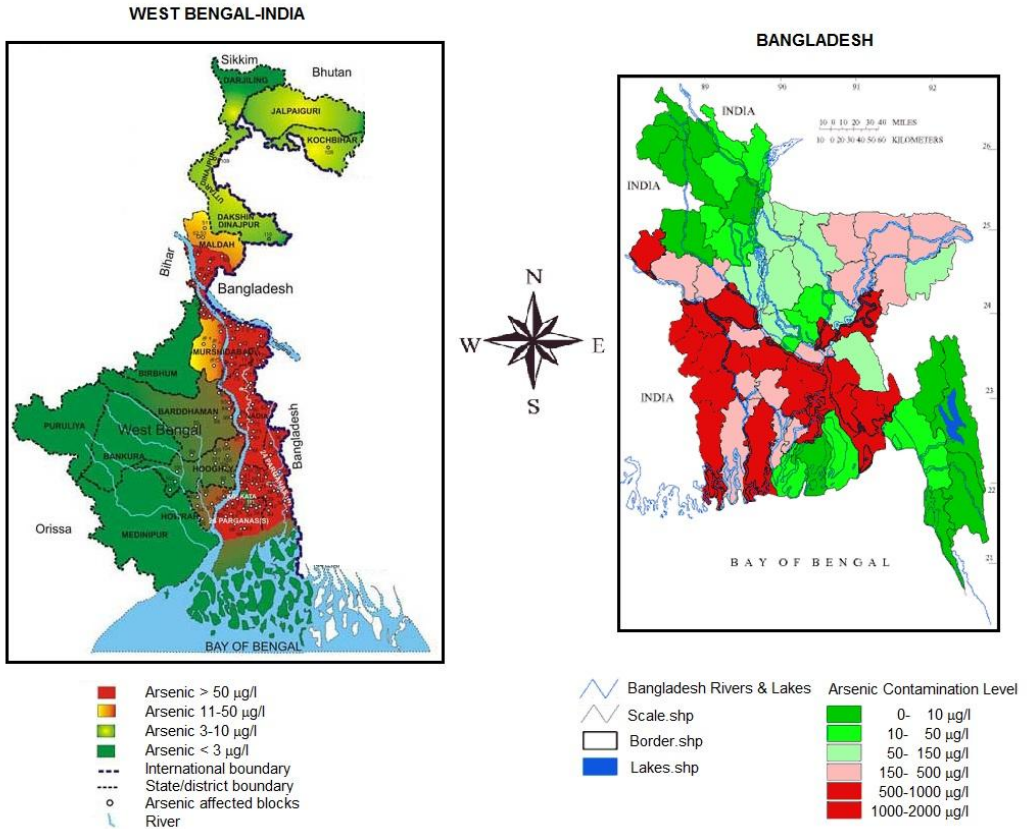


Figura 1.5 - Mappa demografica indicante le aree inquinate da arsenico e livello di contaminazione nel Bengala occidentale e nel Bangladesh [3], [4].

Mediamente, solo dal 35% dei pozzi artesiani presenti in questi paesi, scaturisce acqua sicura per la salute, ossia con concentrazione di As inferiore a 10 ppb, limite stabilito dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) (Fig. 1.6).

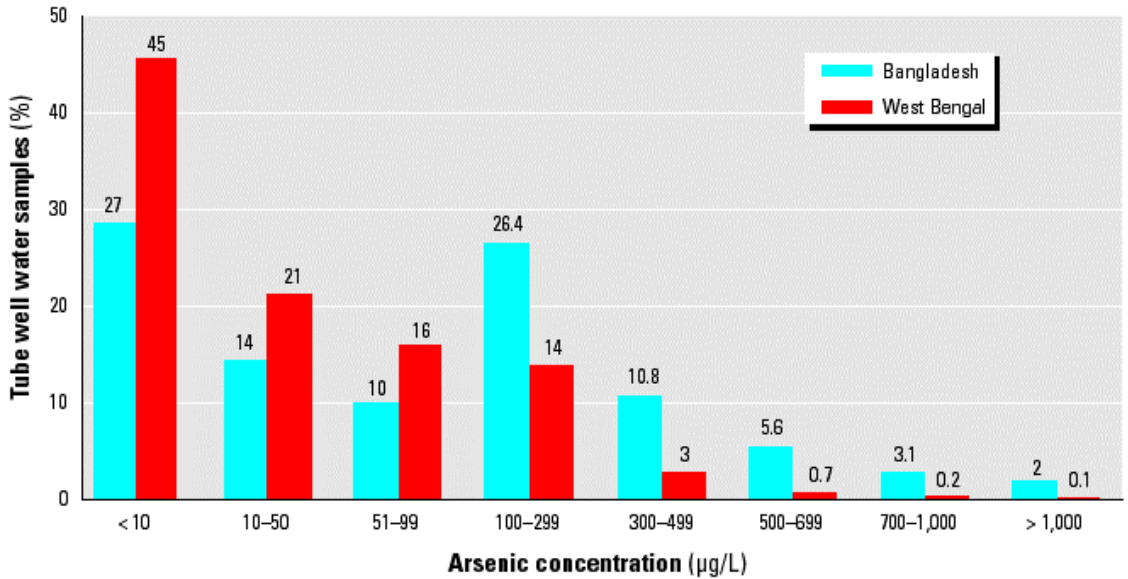


Figura 1.6 - Confronto tra la percentuale di campioni d'acqua a differenti concentrazioni di arsenico in Bangladesh e Bengala occidentale [5].

In Bangladesh, le bocche dei pozzi da cui sgorga acqua sicura per la salute sono colorate di verde, mentre le bocche rosse contraddistinguono i pozzi contenenti acque contaminate (Fig. 1.7).

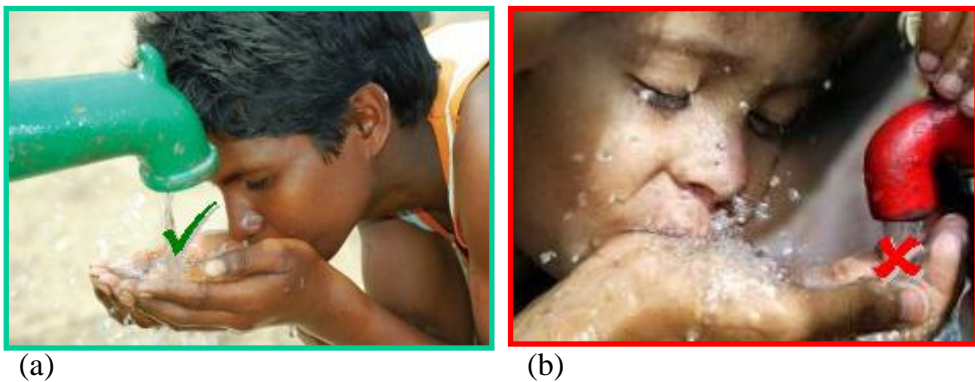


Figura 1.7 - Bangladesh: acqua che sgorga da un pozzo sicuro (a) e da uno contaminato da arsenico (b).

Il corpo umano contiene 3-4 mg di arsenico e la quantità cresce al crescere dell'età. L'OMS indica, come dose tollerabile, 2 µg di As al giorno, per chilogrammo di peso corporeo; così, man mano che diminuisce il peso dell'individuo, il rischio aumenta e si fa particolarmente preoccupante per i bambini e per i più poveri delle zone rurali del Bangladesh, il cui basso indice di massa corporea riflette il carente stato nutrizionale.

L'arsenico inorganico (quello più tossico), sia trivalente che pentavalente, viene rapidamente e quasi completamente assorbito a livello polmonare e, subito dopo l'ingestione, dall'apparato gastrointestinale, distribuendosi in quasi tutti gli organi e attraversando facilmente anche la barriera placentare.

Una volta assorbito, tale elemento, tende ad accumularsi in particolare nei capelli e negli altri tessuti ricchi di cheratina.

Rispetto all'arsenico inorganico, i composti di arsenicali organici sono generalmente considerati poco assorbibili, meno tossici e più facilmente escreti.

La tabella 1.1 presenta i dati, raccolti tra la popolazione del Bengala Occidentale e del Bangladesh, relativi alle quantità di As presenti nelle urine, nei capelli, nelle unghie e nella pelle. La normale quantità di arsenico nei capelli è compresa tra 80 e 250 µg/Kg, nelle unghie tra 430 e 1080, mentre, normalmente, il contenuto nelle urine può variare tra 5 e 40 µg al giorno. La presenza di 100 µg/day è indizio di avvelenamento acuto e sub-acuto.

Tabella 1.1 - Contenuto di As rilevato, tra le popolazioni del Bangladesh e Bengala occidentale, nelle urine e nei tessuti ricchi di cheratina [5]

Parametro	Urine ($\mu\text{g/l}$) ^a		Capelli ($\mu\text{g/Kg}$) ^b		Unghe ($\mu\text{g/Kg}$) ^c		Pelle ($\mu\text{g/Kg}$) ^d	
	Bengala occidentale	Bangladesh	Bengala occidentale	Bangladesh	Bengala occidentale	Bangladesh	Bengala occidentale	Bangladesh
N° campioni	9795	1043	7135	3332	7381	3321	165	373
Media	180	495	1480	4050	4560	9250	6820	5730
Massimo	3147	3086	20340	28060	44890	79490	1550	53300
Minimo	10	24	180	280	380	260	1280	600
Mediana	115	302	1320	2490	3870	6740	4460	4800
Deviazione standard	268	493	1550	4040	3980	8730	4750	9790
% campioni con As > normale	89	95	57	81,2	83	93,7	-	-

^aRange di normale escrezione di As nelle urine 5-40 $\mu\text{g/day}$.

^bRange di livello normale di As nei capelli 80-250 $\mu\text{g/kg}$.

^cRange di livello normale di As nelle unghie 430-1080 $\mu\text{g/kg}$.

^dNon sono presenti in letteratura valori normali di As nella pelle.

A causa dell'assenza di sintomi, l'avvelenamento da arsenico passa spesso inosservato: ciò che non provoca dolore non viene percepito come pericoloso.

Tale disastro ambientale, che, secondo alcuni, è fra i più grandi degli ultimi decenni, cinquanta volte superiore a quello di Chernobyl (a parere del Prof. Richard Wilson dell'Università americana di Harvard) [6], provoca effetti mortali che impiegano lungo tempo a manifestarsi. Così, dei bengalesi che vivono nelle aree rurali e che sono esposti a livelli pericolosi di arsenico, solo una piccola parte potrà mai dimostrare di essere malato. L'arsenico che contamina le acque dei paesi menzionati è prevalentemente di origine naturale, e viene rilasciato dai sedimenti nelle acque di falda a causa delle condizioni anossiche del sottosuolo.

Il problema legato all'utilizzo di acque contaminate da arsenico, affonda le sue radici nel tentativo di combattere problemi di salute acuti, quali malattie gastrointestinali e mortalità infantile, che si manifestavano in quella regione tropicale, e che erano legati all'utilizzo dell'acqua.

Si riteneva di poter fronteggiare queste calamità utilizzando non più acque superficiali, microbiologicamente contaminate, ma acque sotterranee, non esposte a questo tipo di infestazione. Tali acque sotterranee hanno, così, cominciato ad essere utilizzate dopo l'avvio da parte di organizzazioni non governative occidentali di un grande programma di pozzi per ricavare acqua potabile: nel corso degli ultimi decenni, sono stati installati circa quattro milioni di pozzi per utilizzare le acque sotterranee da strati di falda superficiale, in genere inferiore a 200 metri di profondità (UNICEF, 1999), per evitare l'uso di acque di superficie contaminate da batteri; ma i test sull'acqua di falda per l'arsenico non vennero effettuati [7].

Lo sfruttamento delle acque sotterranee da questi pozzi come acqua potabile e per irrigazione ha messo in movimento l'arsenico [8], presente in forma minerale, con il risultato di un inquinamento delle falde freatiche con l'arsenico naturalmente presente nel terreno.

Anche altre zone asiatiche (Taiwan), Messico, Cile, Argentina, devono fare i conti con concentrazioni preoccupanti di tale inquinante (fino a 4000 µg/l) e si pensa che molti altri paesi del sudest asiatico, come Vietnam, Cambogia e Tibet, abbiano ambienti geologici sotterranei tali da provocare alta concentrazione di arsenico nelle acque.

Negli anni Ottanta alcuni epidemiologi individuarono il delta del Gange-Brahmaputra come zona a grave rischio per gli avvelenamenti da arsenico. Successivamente, gli scienziati indicarono con certezza

l'origine della contaminazione nella catena dell'Himalaya, che cela ambienti ricchi di arsenico e rilascia sedimenti avvelenati nelle acque dei grandi fiumi alimentati dai suoi ghiacciai: il Mekong, il Gange-Brahmaputra, l'Irawaddi e il Fiume Rosso [9].

L'arsenico che fuoriesce dai sedimenti provenienti dall'Himalaya viene trasportato dai fiumi ad una profondità di due, massimo tre piedi dalla superficie. Qui si scioglie nell'acqua e scende fino alla falda acquifera che alimenta i pozzi locali [9].

In effetti l'arsenico non si scioglie da solo. Scorre nei fiumi himalayani intrappolato in particelle di ruggine (ossido di ferro). Quando nei pressi del delta le acque si "inabissano", passando in diversi strati di terreno, anche le particelle di ruggine vanno a finire sottoterra, creando un ambiente anaerobico, senza ossigeno.

Alcuni batteri, che di solito usano l'ossigeno per respirare, in ambiente anaerobico sopravvivono sfruttando anche altri elementi chimici, come il ferro e l'arsenico. Ed è quello che fanno qui, metabolizzandoli e restituendoli in una forma che si dissolve nell'acqua. Sono i batteri, dunque, i responsabili della trasformazione dell'arsenico "solido" in una soluzione solubile in acqua [9].

Nelle acque di falda, l'arsenico è presente in composti inorganici e può essere sia in forma trivalente (arsenito) che pentavalente (arsenato) come idrolizzato degli acidi arsenioso ed arsenico.

Nelle acque di sottosuolo, è predominante la forma trivalente, mentre l'arsenico nelle acque superficiali si trova soprattutto in forma pentavalente.

Se disciolto in acqua, questo elemento non ha odore, sapore o colore e, per stabilirne la presenza, sono necessarie analisi di laboratorio.

L'arsenico, una volta sciolto, per raggiungere la falda che alimenta i pozzi di acqua potabile e contaminarla impiega 100 anni. Ciò esclude ogni umana responsabilità, perché nei paesi menzionati un secolo fa si era ben lontani da qualsivoglia cenno di sviluppo industriale.

L'elevata tossicità di tale inquinante, fortemente dipendente dalla forma chimica in cui si trova (l'arsenico pentavalente è meno tossico di quello trivalente) fa sì che l'OMS abbia imposto un valore massimo di arsenico nelle acque potabili di 10 µg/l.

Livelli di arsenico superiori ai limiti consentiti possono provocare seri danni per la salute umana: iperpigmentazione, cancro alla pelle (con comparsa di macchie nere e noduli sui palmi di mani e piedi), alle vie nasali, alla vescica, al fegato, ai reni e ad altri organi interni, disturbi cardio-vascolari, polmonari, neurologici, endocrini (e. g. diabete) ed altro [10-12].

Anche in Italia l'arsenico, pur non essendo un problema largamente diffuso, è presente nelle acque sotterranee soprattutto in Lombardia, Veneto, Trentino Alto Adige, Emilia Romagna, Toscana, Lazio e Campania. In Lombardia le zone più colpite sono quelle della pianura padana a ridosso del fiume Po e Oglio, nelle province di Lodi, Cremona, Mantova e Brescia. La contaminazione da arsenico in alcuni dei pozzi destinati ad uso umano in queste zone varia dai 10 ai 200 ed oltre µg/l [13].

Poiché è impossibile curare la contaminazione da arsenico perché, una volta assorbita, la sostanza resta nell'organismo, risulta fondamentale rendere sicure per la sopravvivenza umana le sorgenti d'acqua disponibili.

Sono state avanzate varie proposte per risolvere una simile situazione tra cui:

- l'installazione di filtri per fermare l'arsenico;
- il trattamento delle acque di superficie nel punto di utilizzo o a livello di comunità;
- l'utilizzo di acqua piovana in alcune aree in cui le precipitazioni sono sufficienti e disponibili tutto l'anno. L'acqua piovana, tuttavia, può subire contaminazioni microbiologiche e può richiedere qualche forma di trattamento per garantire la sua sicurezza;
- lo scavo di pozzi in zone sicure: falde acquifere più profonde sono risultate prive di arsenico e potrebbero essere utilizzate per l'accesso all'acqua potabile. Rimangono, tuttavia, significative preoccupazioni sulla possibilità di contaminazione indiretta di tali falde da arsenico che potrebbe "colare" da falde acquifere poco profonde.

Ciascuna possibile opzione per l'ottenimento di acqua potabile priva di arsenico, presenta problemi nella sua attuazione su ampia scala. I costi di capitale e i costi connessi con il funzionamento e la manutenzione di ogni possibile alternativa devono essere attentamente valutati.

Nelle aree povere del pianeta, la sostituzione di sorgenti di acqua contaminate e destinate al consumo umano con sorgenti sicure e facilmente reperibili può non essere possibile durante parte o durante l'intero anno oppure può essere eccessivamente costosa. Così, la rimozione dell'arsenico dalle acque può costituire, una possibilità di rifornimento di acqua potabile di vitale importanza per le popolazioni più bisognose, colpite da tale problema.

Tale inquinante non può essere distrutto, può solo essere trasformato in forme differenti o combinato con altri elementi per essere convertito in composti insolubili.

Risulta, pertanto, indispensabile ricercare appropriate tecniche di trattamento e sviluppare efficienti metodi per la rimozione spinta dell'arsenico presente nelle acque. Le nuove tecnologie, da valutare e sviluppare, dovranno permettere una riduzione significativa dei costi associati con il basso contenuto massimo di arsenico consentito nelle acque destinate al consumo umano.

1.3 Tecnologie per la rimozione dell'Arsenico dalle acque

Storicamente, le più comuni tecnologie per la rimozione dell'arsenico, sono state la coagulazione con sali metallici e l'addolcimento con calce. A volte i processi di coagulazione non sono capaci di portare le quantità di arsenico nelle acque ai bassi livelli imposti dalla normativa. Ne risulta che, nel tempo, siano state sviluppate o adattate varie tecnologie alternative, capaci di ridurre in tracce le quantità di arsenico presenti nelle acque. Queste tecnologie avanzate comprendono le resine a scambio ionico, l'adsorbimento su allumina attivata e i metodi a membrana come l'osmosi inversa e la nanofiltrazione. A tali processi si possono aggiungere quei sistemi che sfruttano l'attività di alcuni microrganismi [14, 15].

In termini di rendimento, i processi sopra indicati sono più efficaci sull'arsenico pentavalente che su quello trivalente, perciò, all'interno del sistema è quasi sempre da prevedere un comparto ossidativo.

1.3.1 Ossidazione

La maggior parte delle tecnologie per la rimozione dell'arsenico, risulta essere più efficace nel rimuovere l'inquinante nella sua forma ossidata (As V) perché, come mostra la figura seguente, nel campo di pH tipico delle acque di falda, l'As (III) si presenta come H_3AsO_3 , mentre, per gli stessi valori di pH, l'As (V) si ritrova principalmente nelle forme H_2AsO_4^- ed HAsO_4^{2-} , che, a differenza della precedente, sono ionizzate e quindi caratterizzate da una maggiore facilità di rimozione [15, 16].

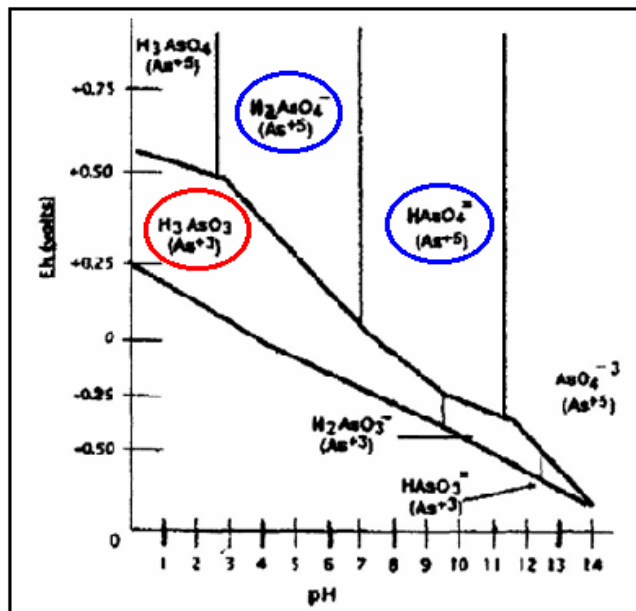


Figura 1.8 - Specie dell'Arsenico in acqua in condizioni standard (25 °C e 1 atm) [17].

L'ossidazione dell'arsenico con aria è molto lenta (il tempo necessario è dell'ordine delle settimane) e, l'aggiunta di composti chimici, consente di ottenere rapidamente l'ossidazione dell'arsenito in arsenato, in un ampio range di condizioni. Solitamente, perciò, l'ossidazione dell'arsenito si ottiene tramite l'aggiunta di agenti chimici ossidanti a base di cloro o attraverso l'utilizzo di ozono, permanganato di potassio, perossido di idrogeno, reattivo di Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), e, in misura minore, dei raggi ultravioletti [15], che possono catalizzare la reazione di ossidazione dell'arsenito in presenza di altri ossidanti, come l'ossigeno. L'impiego diretto degli UV dà luogo ad un'ossidazione lenta, che, però, può essere catalizzata dalla presenza di solfito [18], ioni ferrici [17] o citrato [19].

L'utilizzo di composti chimici ha, però, anche conseguenze nocive.

Il cloro, infatti, è un ossidante rapido ed efficace, ma può reagire con la materia organica e produrre sottoprodotti come trialometani.

Il permanganato ossida l'arsenite, insieme con Fe(II) e Mn(II), ma può dare un effetto batteriostatico.

La tabella che segue riporta i principali vantaggi e svantaggi legati all'utilizzo dei diversi agenti ossidanti:

Tabella 1.2 - Principali vantaggi e svantaggi dei diversi agenti ossidanti [20]

Agenti	Vantaggi	Svantaggi
Aria/O ₂	L'agente ossidante è facilmente reperibile ovunque e non è inquinante	L'ossidazione è lenta e i costi e le apparecchiature aggiuntive necessarie per aumentare la velocità fanno aumentare i costi fissi e i costi operativi
O ₃	L'agente ossidante viene prodotto al momento del suo utilizzo, il che riduce l'esposizione all'ozono	L'ozono è un noto agente inquinante e il sistema di ossidazione ha elevati costi operativi e di manutenzione
H ₂ O ₂	L'agente ossidante è una soluzione sicura che può essere dosato manualmente o automaticamente	La reazione di ossidazione può essere troppo lenta per un uso pratico e la soluzione ossidante può perdere la capacità ossidativa
Cl ₂ liquido	La reazione di ossidazione è molto veloce ed efficace	È difficile stoccare l'ossidante o trasportarlo e le parti del sistema possono essere degradate per corrosione
ClO ⁻	La reazione di ossidazione è relativamente veloce ed è molto efficace	Le parti del sistema possono essere degradate per corrosione e la soluzione ossidante può perdere la sua capacità ossidativa nel tempo
MnO ₄ ⁻	L'agente ossidante è una soluzione sicura che può essere dosata manualmente o automaticamente	La reazione di ossidazione dà luogo a un composto di manganese solido che può interferire col sistema
Fe ³⁺ o Mn ⁴⁺	Il sistema prevede che gli stadi di ossidazione e filtrazione siano combinati in un'unica unità	I composti di Fe(III) possono idrolizzare e formare solidi gelatinosi che possono intasare il letto di ossidazione/filtrazione
Reattivo di Fenton	La velocità di ossidazione è maggiore che con H ₂ O ₂ e la soluzione ossidante è più stabile	L'errore operativo nel miscelare il composto di Fe(II) con l'H ₂ O ₂ può inficiare i risultati

1.3.2 Coagulazione e Filtrazione

Vengono sfruttate le proprietà coagulanti dei sali di ferro (come il cloruro ferrico o il solfato di ferro) e di alluminio (come allume) che, una volta disciolti in acqua, portano alla formazione di ossidrossidi amorfi, denominati rispettivamente HAO (Hydrous Aluminium Oxide) ed HFO (Hydrous Ferric Oxide), capaci di rimuovere l'arsenico attraverso i meccanismi della precipitazione diretta e soprattutto della coprecipitazione [15, 21]. Questi idrossidi metallici formano fiocchi che si legano ad altri fiocchi e inglobano molti solidi disciolti e materiale particolato. Se l'acqua è dolce e di bassa alcalinità, può essere necessario correggere l'alcalinità per garantire la formazione dei fiocchi. A volte vengono aggiunti polimeri o sostanze colloidali, quali argille, per migliorare la flocculazione e la sedimentazione [22]. Cheng e altri hanno mostrato che l'aggiunta di 2-4 mg/l di polimero cationico permette di ridurre di due terzi la dose di coagulante, pur mantenendo una buona rimozione di arsenico [23]. Per migliorare l'efficienza di rimozione dell'arsenico e per ridurre il volume dei fanghi generati, possono, quindi, essere utilizzati polimeri o argille. I fanghi di solito non vengono rigenerati, ma smaltiti direttamente.

In condizioni ottimali, su scala di laboratorio, è possibile ottenere una rimozione di arsenico molto elevata (99%), sia con sali di ferro che di alluminio, con concentrazioni residue di arsenico inferiori a 1 µg/l [23], mentre su scala industriale l'efficienza di rimozione scende a valori compresi tra il 50 e il 90%.

1.3.2.1 Meccanismi di rimozione

Tre sono i meccanismi che intervengono durante il processo di coagulazione e di filtrazione [24]:

- Precipitazione con formazione di composti insolubili, $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ o $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$;
- Coprecipitazione;
- Adsorbimento dell'arsenico sulla superficie degli idrossidi metallici insolubili.

Questo trattamento offre, quindi, la possibilità di ottenere lo sviluppo, sul materiale filtrante, di idrossidi metallici insolubili, capaci di catturare l'arsenico rimasto in fase solubile attraverso l'instaurazione di legami elettrostatici. Oltre a questa ulteriore possibilità di rimozione, è stata dimostrata, nel corso di numerosi studi [15, 21], la necessità di predisporre, a valle della vasca di coagulazione, un comparto di filtrazione in grado di trattenere la frazione colloidale degli HFO e degli HAO e, quindi, del carico su di essi adsorbito. Hering et al. [21] hanno dimostrato che l'efficienza di rimozione dell'arsenato, per un processo di coagulazione e sedimentazione, è del 30%, mentre sale al 96% nel caso in cui si preveda a valle uno stadio di filtrazione con un filtro da 1,0 μm . Solo miglioramenti marginali sono stati ottenuti riducendo la dimensione del filtro a 0,1 μm . Nelle applicazioni pratiche, in alcuni impianti la rimozione dell'arsenico migliora prevedendo due fasi di filtrazione.

I tre meccanismi menzionati, in generale, possono contribuire indipendentemente a rimuovere i contaminanti in soluzione. Nel caso della rimozione dell'arsenico, la precipitazione diretta non gioca un ruolo

importante, al contrario di quanto avviene per la coprecipitazione e l'adsorbimento.

L'efficienza di rimozione dell'As(V) è maggiore rispetto a quella dell'As(III) perciò, per questo trattamento, è opportuno prevedere uno stadio di pre-ossidazione dell'As(III) ad As(V) mediante aggiunta di Cloro o diossido di manganese. Infatti, mentre l'efficienza di rimozione, senza pre-trattamento, varia tra il 10 e l'80%, l'aggiunta di Cl₂ al sistema, fa sì che si possa raggiungere fino al 100% di rimozione (l'efficienza, in questo caso, varia tra l'87 e il 100%) [25].

Il trattamento di coagulazione e filtrazione è in grado di rimuovere dall'acqua, oltre all'arsenico, molti costituenti sospesi e disciolti quali ferro, manganese, fosfati e fluoruri. Inoltre consente una significativa riduzione negli odori, nei colori e nella potenziale formazione di trialometani. Tuttavia, le condizioni ottimali per la rimozione dei diversi costituenti variano e le condizioni di coagulazione per la rimozione di arsenico possono non essere ottimali per la rimozione di altri componenti come fosfati e fluoruri.

1.3.3 Trattamenti di Adsorbimento

Un materiale ampiamente utilizzato, in questo tipo di trattamento, è l'**Allumina Attivata (AA)**. Essa è una forma granulare dell'ossido di alluminio (Al₂O₃), con area superficiale interna molto alta (200-300 m²/g) e, quindi, con un elevato numero di siti dove può avvenire l'adsorbimento.

Quando l'acqua passa attraverso una colonna impaccata di allumina attivata, le impurità presenti nell'acqua, compreso l'arsenico, vengono adsorbite sulla superficie dei grani di AA. Man mano la colonna si satura, prima nella zona a monte e, successivamente, il fronte saturo avanza verso il basso, fino a comprendere l'intera altezza della colonna.

Gli impianti ad AA sono solitamente caratterizzati da rendimenti pari al 95% sia per l'As(III) che per l'As(V) [13, 14, 25]. Le condizioni operative ottimali prevedono una fase preossidativa ed un pH compreso tra 5,6 e 6,0; in queste condizioni si è in grado di sfruttare al massimo le potenzialità di selettività dell'AA, la quale adsorbe le diverse forme ioniche nel seguente ordine:



Si nota che l'unico ione in competizione con l'As(V) è l'idrossido (contenibile operando a pH leggermente acidi), mentre sono ben di più quelli con un'affinità maggiore dell'As(III).

L'AA necessita, però, di elevati tempi di contatto e si satura velocemente.

I letti di AA, una volta esausti, possono essere rigenerati per contatto del mezzo con una soluzione al 4% in soda caustica, NaOH. La rigenerazione può avvenire in batch o mediante una corrente che attraversa la colonna. Ne risulta un'elevata contaminazione delle acque reflue da arsenico e soda caustica. La soda caustica residua viene lavata via e il mezzo adsorbente viene neutralizzato con una soluzione al 2% in acido solforico [26].

Durante la fase rigenerativa, si ha una perdita del 30-40% del volume del letto, cosicchè, nella definizione dei costi, oltre a quelli relativi allo smaltimento delle soluzioni rigeneranti esauste, va anche preventivata una sostituzione totale del letto filtrante all'incirca ogni tre rigenerazioni [27].

L'AA non è l'unico materiale adsorbente impiegabile nella rimozione dell'arsenico. La ricerca si è, pertanto, orientata verso lo sviluppo di materiali come il **Granular Ferric Hydroxide (GFH)**, sviluppato da Technical University (Berlino, Germania), che ha il vantaggio di non necessitare di una fase preossidativa ed è poco sensibile al pH. Il GFH, è un adsorbente selettivo per l'arsenico e presenta una capacità di adsorbimento superiore a quella dell'AA. L'unità di adsorbimento richiede la rimozione del ferro, come pretrattamento, per evitare l'intasamento del letto filtrante. I fautori del processo sostengono che quest'ultimo abbia una capacità di rimozione di arsenico molto elevata e che idrossido ferrico granulare spento prodotto sia atossico [25].

Il punto debole di questa tecnologia è costituito dal costo, che si aggira intorno ai 4000 \$/tonn [14].

Esistono, inoltre, materiali che sfruttano le proprietà adsorbenti del ferro, come le sabbie rivestite con ossidi di ferro, Iron Oxide Coated Sand (IOCS), che però sembrano più sensibili al pH, allo stadio di ossidazione dell'Arsenico, alla presenza di ioni competitivi e al tempo di contatto [28].

Proprietà simili a quelle delle IOCS sono riscontrabili nelle sabbie verdi al manganese, sopra menzionate, ma, rispetto alle IOCS, richiedono un maggiore tempo di contatto e, per ottenere rendimenti elevati, devono operare in campo acido.

In generale, il principale svantaggio legato all'impiego del processo di adsorbimento è lo smaltimento sia del mezzo esausto che dell'acqua di scarico prodotta durante la rigenerazione/pulitura della colonna [25]. Un volume corrispondente al 2% dell'acqua prodotta, viene utilizzato per la rigenerazione e per l'eliminazione dello sporco reversibile della colonna d'adsorbimento. Inoltre, dopo alcuni riutilizzi, il mezzo deve essere sostituito, a causa dello sporco irreversibile e dell'eccessiva usura e il suo smaltimento è spesso problematico [25].

1.3.4 Trattamenti a scambio ionico

La rimozione dell'arsenico dalle acque può essere ottenuta anche tramite l'impiego di sistemi a scambio ionico con resine sintetiche a base forte. Il processo è simile a quello dell'AA, ma il mezzo è una resina sintetica con capacità di scambio ionico meglio definite.

Tali resine sono, però, in grado di esercitare il loro potere depurativo soltanto sui composti ionizzati dell'inquinante e cioè soltanto nei confronti dell'arseniato.

Le equazioni di scambio con arsenico e rigenerazione con soluzione di sale comune come agente rigenerante sono le seguenti:



dove R è la resina a scambio ionico.

La rimozione dell'As(V) è relativamente indipendente dalla sua concentrazione iniziale e dal pH, nel range 6,5-9, mentre risente della presenza di ioni competitivi, così che l'impiego di tale tecnologia di trattamento risulta sconveniente per valori dei solidi totali disciolti superiori a 500 mg/l e per elevate concentrazioni dello ione solfato e nitrato poiché i solfati e i nitrati vengono scambiati prima dell'arsenico. Inoltre, il rendimento del processo viene ridotto anche dalla presenza di forme ossidate di Ferro e Manganese: esse, infatti, combinandosi con l'arsenico, formano complessi non polarizzati sui quali il trattamento a scambio ionico non ha effetto [14]. Gli ossidi di ferro e manganese possono, altresì, intasare il letto riducendo la velocità di filtrazione ed impedendo il contatto tra l'arsenico e la resina [15].

L'efficienza del processo di scambio ionico migliora radicalmente se viene prevista una preossidazione di As(III) ad As(V), ma l'eccesso di ossidante spesso deve essere rimosso prima dello scambio ionico, al fine di evitare danni per resine sensibili.

L'impiego delle resine a scambio ionico presenta il vantaggio di poterle rigenerare senza che il letto perda capacità adsorbente. Lo sviluppo di resine specifiche, per la sola rimozione di arsenico, può rendere il processo particolarmente interessante.

Resta, comunque, la necessità di provvedere ad un corretto stoccaggio e smaltimento del rigenerante esausto.

1.3.5 Trattamenti di addolcimento chimico

L'arsenico può essere rimosso dalle acque anche tramite addolcimento chimico con calce. Quest'ultima porta alla formazione di precipitati come il carbonato di calcio, l'idrossido di magnesio e l'idrossido di ferro [14], in grado di rimuovere l'arsenico. Il rendimento di questo processo è correlato, in modo significativo, al valore del pH (sono preferibili valori intorno a 11, come mostra la Figura 1.9) e alla presenza o meno di uno stadio preossidativo [27]. Inoltre, l'elevata quantità di coagulanti richiesta (800-1200 mg/l) e il conseguente quantitativo di fanghi prodotto, oltre ai problemi che l'operare a valori così alti di pH comporta, rendono questa tecnica particolarmente onerosa e consigliabile solo nel caso in cui l'impianto sia già predisposto per un trattamento mirato all'abbattimento della durezza [14].

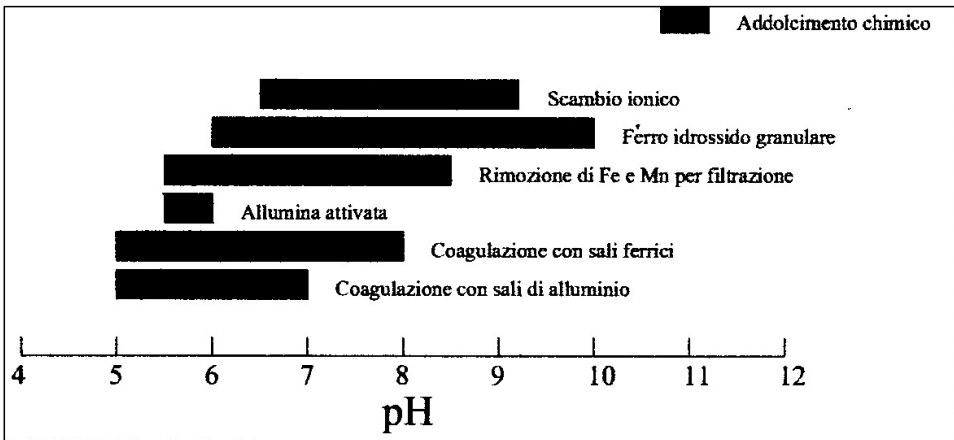


Figura 1.9 - Valore di pH ottimale per i diversi processi di trattamento dell'arsenico [29].

1.3.6 Trattamenti a membrana

Le operazioni a membrana sono metodi percorribili per rimuovere un'ampia gamma di contaminanti dalle acque.

Le membrane sintetiche sono selettivamente permeabili: la loro struttura è tale da permettere il passaggio di alcune molecole o specie ioniche, mentre altre sono trattenute.

Si distinguono due classi:

- a bassa pressione (10-30 psi) (microfiltrazione, MF, e ultrafiltrazione, UF);
- ad alta pressione (75-250 psi) (nanofiltrazione, NF, e osmosi inversa, RO).

Dalla figura che segue si nota che le membrane da RO ed NF sono appropriate per la rimozione dell'arsenico disciolto, le cui dimensioni rientrano nel range degli ioni metallici.

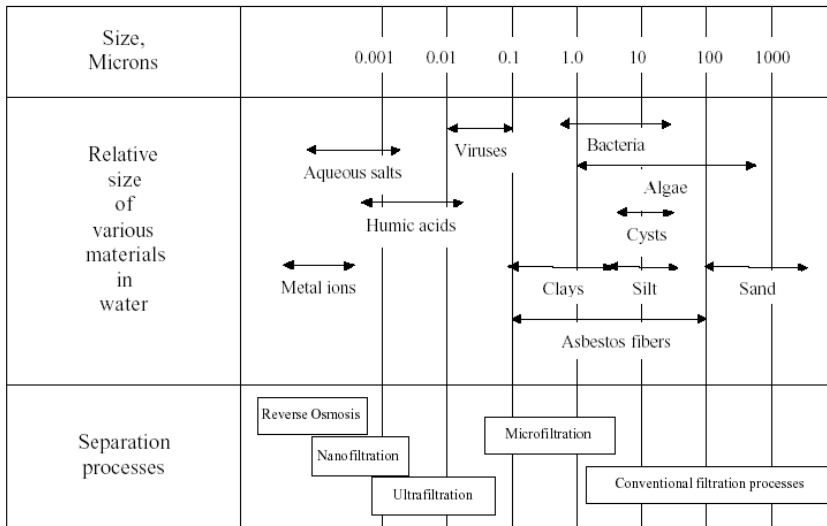


Figura 1.10 - Dimensione dei pori di varie membrane e dimensione di materiali soggetti a filtrazione [30].

Nei processi di NF ed RO, al fine di limitare l'intasamento delle membrane, queste ultime operano con l'alimentazione che lambisce longitudinalmente la superficie della membrana. Di solito è possibile ottenere elevati recuperi (80-90%) utilizzando unità a membrana in serie. Nel tempo, è stata sviluppata una generazione di membrane di RO e NF meno costose, operanti a pressioni più basse, capaci di garantire flussi più alti. Waypa et al. [31] hanno dimostrato, ad esempio, che alcune membrane possono operare a pressioni variabili tra 40 e 400 psi.

La capacità di recupero, nei processi di NF ed RO, dipende dalla pressione osmotica.

Nell'osmosi inversa, la contropressione necessaria per ottenere la separazione deve essere superiore a quella osmotica diretta (teoricamente $> 80\text{KPa}/1000\text{mg/l TDS}$).

La rimozione delle sostanze, in questo caso, avviene principalmente per diffusione chimica.

Con l'osmosi inversa, l'arsenico è rimosso in qualsiasi forma esso sia presente (organica o inorganica) contemporaneamente alle altre specie ioniche mono e bivalenti, purché sia nella forma ossidata. Così, si è in grado di trattenere dal 90 al 99% % dell'As (V) in un range di pH compreso tra 6 e 9, mentre Chan & Dudeney [31] sono riusciti ad allontanare solo il 20-55% dell'As (III), come mostra la figura che segue.

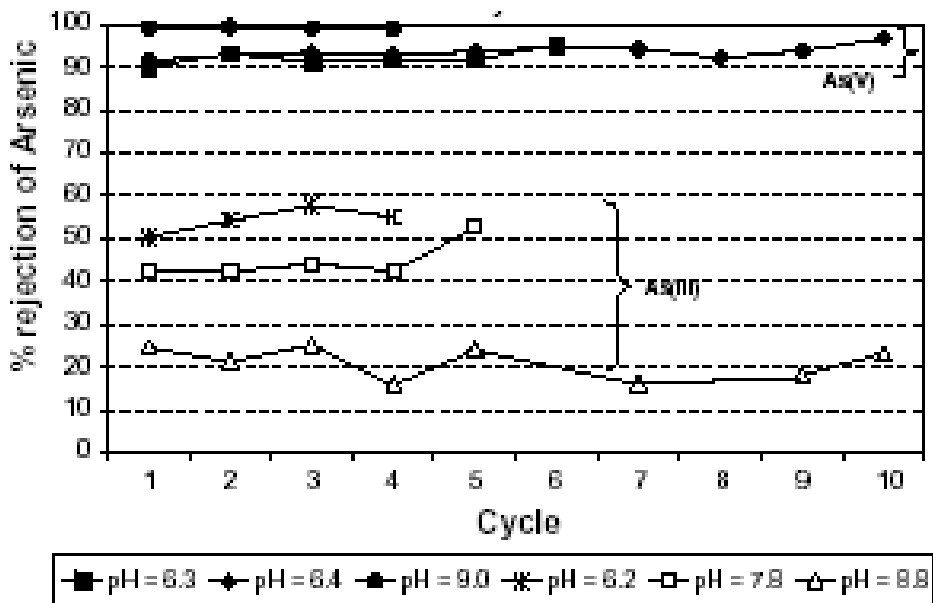


Figura 1.11 - Reiezione (%) di As(III) e As(V) mediante RO [31].

Variando il tipo di membrana, è possibile ottenere efficienze di rimozione dell'arsenito variabili tra il 60 e l'85% [8]. Kang et al. [33] hanno constatato che può essere rimosso fino al 90% di arsenito, ma a valori di pH pari a 10.

Così, a pH neutro, l'efficienza di rimozione dell'arsenato è molto elevata, mentre è notevolmente più bassa l'efficienza di rimozione dell'arsenito [31].

La differenza tra la reiezione di As(III) e quella di As(V) è dovuta al fatto che l'arsenite esiste come molecola neutra (H_3AsO_3) a pH 3-9, mentre l'arsenato esiste in forma anionica ($H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$) allo stesso range di pH [32-34]. Le specie neutre $H_3AsO_3^0$ (As^{+3}) passano più facilmente attraverso la membrana rispetto alle specie $HAsO_4^{2-}$ (As^{+5})

poiché la carica repulsiva, presente sulla membrana, non porta ad una riduzione delle concentrazioni di As^{+3} vicino la membrana stessa [35].

Una serie di test, atti a valutare la performance di diversi moduli a membrana di RO, condotti a Park City, Utah, USA, su acqua sotterranea contaminata da arsenico, prevalentemente nella forma pentavalente e con concentrazione media totale intorno a $60 \mu\text{g/l}$, hanno mostrato una rimozione media di arsenico del 97-98% [36-38].

La NF, rispetto alle tecniche tradizionali di RO, richiede meno energia [39]. Xia et al. [39] hanno studiato la capacità di reiezione dell'arsenico da parte di processi di NF. La figura che segue mostra la reiezione dell'arsenico al variare della sua concentrazione nel feed.

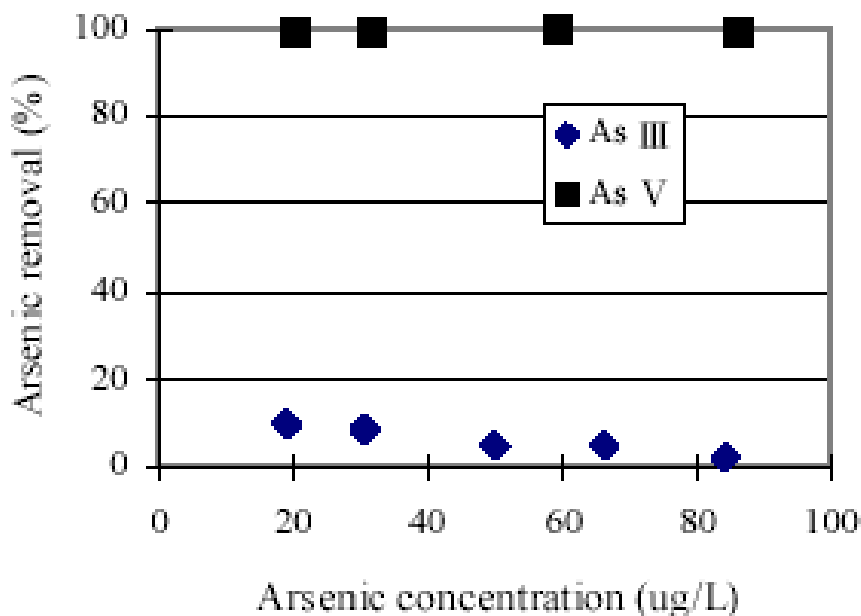


Figura 1.12 - Rimozione di arsenico al variare della concentrazione nel feed in processi di NF [39].

La differenza tra la capacità di rimozione dell'As(III) e quella dell'As(V) è sostanziale: la reiezione di As(V) mediante membrane di NF, per concentrazioni di arsenico nel feed comprese tra 20 e 90 ug/l, variano tra il 90 e il 100%, mentre viene rimosso meno del 10% di As(III). Gli autori considerano anche l'effetto del pH sulla capacità di rimozione dell'arsenico da parte delle operazioni di NF.

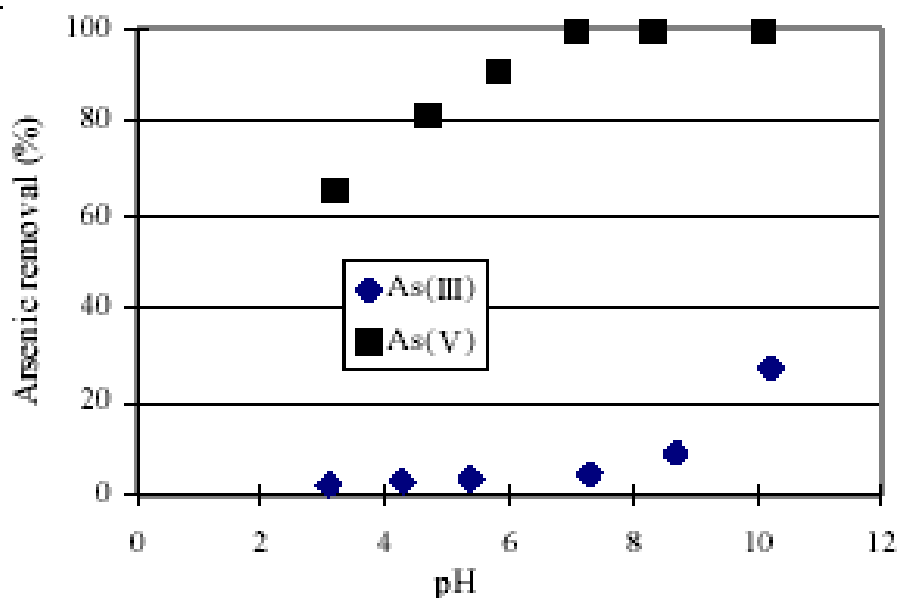


Figura 1.13 - Effetto del pH sulla rimozione di As in processi di NF [38].

La reiezione di arsenico cresce al crescere del pH e la rimozione di arsenato è maggiore di quella di arsenito, in un range di pH compreso tra 3 e 10. In particolare, risulta significativo l'aumento della reiezione dell'arsenato col pH. Ciò è dovuto al fatto che, al crescere del pH, l'As(V) passa da ione monovalente a bivalente e la velocità di rimozione degli ioni bivalenti è maggiore rispetto a quella degli ioni monovalenti

[12]. A partire da valori di pH pari a 7, la reiezione dell'arsenito subisce una crescita rapida perché, se è vero che la maggior parte dell'arsenito, per pH 3-7, è presente come soluto neutro, è anche vero che a pH maggiori è presente come anione monovalente, ossia le specie cambiano da H_3AsO_3 ad H_2AsO_3^- ed acquistano una maggiore capacità di essere rimosse [39]. Tale capacità rimane, tuttavia, troppo bassa, anche per valori di pH pari a 10, per poter trovare un'applicazione pratica.

Le operazioni a membrana viste (RO e NF), risultano, dunque, efficienti prevalentemente per la rimozione di As(V).

La tabella 1.3 riassume le principali caratteristiche delle diverse tecniche usate per la rimozione dell'arsenico.

Tabella 1.3 - Principali proprietà delle tecniche di rimozione dell'arsenico

Tecnica	Principali Caratteristiche	Preossidazione As(III)	Riferimenti
Coagulazione / filtrazione	<p>Richiede alti contenuti di ferro nelle acque da trattare o l'aggiunta di sali di ferro.</p> <p>Precipitazione di fanghi rossi in seguito all'ossidazione del Fe(II) a Fe(III) e successiva coprecipitazione dell'Arsenico.</p> <p>Necessità di Filtrazione.</p> <p>Elevati costi di gestione.</p>	Consigliabile	[21, 25]
Scambio ionico	<p>Funziona bene per alte concentrazioni di sali disciolti.</p> <p>Elevati costi di investimento.</p> <p>Difficoltà di smaltimento/rigenerazione delle sostanze scambiatrici</p>	SI	[14, 15]
Adsorbimento	<p>Elevati rendimenti di rimozione dell'arsenico.</p> <p>Sostituzione tot del letto filtrante ogni 3 rigenerazioni.</p> <p>Difficoltà smaltimento solidi esausti.</p>	NO	[25, 27]
Addolcimento chimico	<p>Rendimento fortemente dipendente dal pH.</p> <p>Elevata produzione di fanghi</p>	Consigliabile	[14, 27]
Osmosi inversa	<p>Pretrattamenti per garantire elevate qualità delle acque in ingresso.</p> <p>Elevate pressioni.</p> <p>Produzione di acqua totalmente demineralizzata.</p>	SI	[12, 25, 31]
Nanofiltrazione	<p>Simili alla RO, ma con minori pressioni</p>	SI	[25, 31]

1.4 Smaltimento dei rifiuti

Tutti i metodi di rimozione menzionati producono una corrente ricca in arsenico, che dovrà essere smaltita in modo sicuro. Inoltre, alcune delle tecniche sopra descritte impiegano, durante il processo o nella fase di rigenerazione del mezzo, ulteriori prodotti chimici; lo smaltimento di questi materiali, potenzialmente pericolosi, dovrà essere considerato durante la progettazione di qualsiasi sistema di rimozione dell'arsenico.

Gli scarichi di residui liquidi, provenienti dagli impianti di trattamento delle acque contenenti arsenico, devono essere conformi ai requisiti previsti da "Underground Injection Control (UIC)" Env-Ws 1500. Tali residui devono essere testati, trattati e smaltiti nel rispetto di queste regole. Sono vietati scarichi di acque reflue di controlavaggio nelle acque superficiali o nel terreno se i contenuti di arsenico negli scarichi sono superiori ai livelli presenti nell'ambiente circostante.

La tabella che segue riporta le principali correnti di scarto provenienti dalla purificazione delle acque contenenti arsenico.

Tabella 1.4 - Principali correnti di scarto provenienti dalla purificazione delle acque contaminate da arsenico

Correnti residue: Solido/Liquido	
Correnti Liquide residue:	Solidi residui:
Acqua di controlavaggio	Resine spente
Acqua di risciacquo	Mezzi filtranti spenti
Neutralizzazione di acque acide	Membrane spente
Concentrato	Fanghi

1.4.1 Correnti liquide di scarto

La rigenerazione dell'allumina attivata e delle resine a scambio ionico dà luogo a correnti liquide di scarto che possono essere troppo acide, caustiche, saline o ricche in arsenico per lo smaltimento semplice.

L'arsenico può essere isolato da questo tipo di rifiuti liquidi attraverso la coagulazione e filtrazione.

I rifiuti liquidi risultanti avranno bassi livelli di arsenico, ma potranno richiedere ulteriore correzione del pH per lo smaltimento sicuro.

Il brine rigenerante delle resine a scambio ionico può essere troppo concentrato in sali per lo smaltimento sicuro in superficie, ma una volta rimosso l'arsenico attraverso la coagulazione, il rigenerante può essere riutilizzato.

1.4.2 Rifiuti solidi

Una varietà di solidi ricchi in arsenico possono essere generati nei processi di rimozione di tale elemento dalle acque. I più comuni comprendono filtri saturati e fanghi quali gli ossidi di ferro o di alluminio idrati (HFO e HAO). I livelli di arsenico nei rifiuti dipenderanno dalle concentrazioni nella corrente d'acqua da purificare, ma possono raggiungere diverse centinaia mg/kg di peso secco. A seconda dei costi, potrebbe essere economico smaltire i filtri saturi, piuttosto che rigenerarli.

I mezzi adsorbenti devono essere rimossi e scartati come rifiuti solidi pericolosi o rigenerati in loco con una soluzione caustica rigenerante. Se

vengono rimossi e smaltiti come rifiuti solidi, deve essere effettuato il test per l'arsenico utilizzando la Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) e devono essere rispettati altri parametri imposti per la discarica di rifiuti solidi. La TCLP stabilisce che la concentrazione di arsenico deve essere inferiore a 5 mg/L per poter essere considerato un rifiuto non pericoloso. Se il supporto di adsorbimento viene rigenerato "on-site", lo smaltimento dei residui liquidi concentrati deve rispettare i requisiti imposti nell'ambito della tecnologia di scambio anionico. Se il supporto viene rigenerato "off-site", i mezzi rigenerati devono essere certificati sotto NSF/ANSI standard 61 per il loro riutilizzo nel trattamento dell'acqua potabile [40].

Nel considerare le possibilità di smaltimento, va valutata la stabilità dei solidi contenenti arsenico. Se tale elemento tende a percolare fuori dai solidi dopo lo smaltimento, può essere necessario un impianto di smaltimento di rifiuti pericolosi appositamente costruito, o prevedere trattamenti supplementari per immobilizzare l'arsenico. Se, al contrario, l'arsenico è strettamente associato al materiale solido e non tende a percolare, tali rifiuti potranno essere smaltiti insieme con altri rifiuti solidi urbani.

Numerosi ricercatori hanno condotto prove sui fanghi derivanti dalla rimozione di arsenico per coagulazione con sali Al e Fe. I prodotti di lisciviazione presentano livelli di arsenico compresi tra 0.009 e 1,5 mg/l [41], valori ben di sotto del livello corrente richiesto per la classificazione come rifiuti pericolosi. Tali studi suggeriscono che con gli HAO e HFO utilizzati per la rimozione di arsenico, i fanghi risultanti non richiedono alcun trattamento speciale. Nessuna informazione è

attualmente disponibile sui fanghi provenienti dall'addolcimento con calce o dalle resine a scambio ionico.

1.4.3 Corrente concentrata in arsenico

La corrente concentrata in arsenico può contenere molte impurità come piombo, ferro e selenio. Spesso può risultare antieconomico rimuovere questi elementi e l'arsenico viene stoccato come rifiuto.

In generale, tre sono le opzioni disponibili per il trattamento delle correnti concentrate in arsenico:

- concentrazione e contenimento;
- diluizione e dispersione;
- incapsulamento del materiale.

Ci sono due grossi inconvenienti associati con la prima opzione: costo e problemi di sicurezza.

C'è poco interesse commerciale ad investire in impianti e tecnologie per il recupero di arsenico e suoi composti poichè vi è un mercato molto limitato per i componenti recuperati. Solo nel caso in cui la purezza dell'arsenico sia superiore a circa il 95%, tale elemento può essere economicamente recuperato per l'utilizzo principalmente nella produzione del conservante arsenicale per legno, arseniato di rame cromato (CCA) e arseniato ammoniacale rame-zinco (ACZA).

Un altro settore che ha visto aumentare l'utilizzo di arsenico è l'industria elettronica. Arsenico metallico ad alta purezza, 99,9999% o superiore, viene utilizzato nella fabbricazione di arseniuro di gallio cristallino, un materiale semiconduttore utilizzato nei circuiti optoelettronici, nei computer ad alta velocità e in altri dispositivi elettronici. Tutte le altre

aree di utilizzo dell'arsenico, come ad esempio la fabbricazione di prodotti chimici agricoli, hanno visto una costante diminuzione della domanda.

Vi sono, inoltre, problemi di sicurezza associati allo stoccaggio di arsenico in forma concentrata e, eventualmente, terribili conseguenze associate a eventuali incidenti nel punto di stoccaggio.

La seconda opzione offre la possibilità di combinare insieme numerose correnti di scarto in modo da diluire i contaminanti pericolosi, superando, così eventuali limiti normativi. Tuttavia, questo non rappresenta una vera e propria soluzione tecnica alla contaminazione da arsenico, ma semplicemente una soluzione legislativa. L'esposizione a lungo termine a basse concentrazioni di arsenico pone, inoltre, gravi problemi di salute, incluso il rischio maggiore di cancro alla pelle e vari carcinomi interni.

Una possibile opzione per trattare i rifiuti di arsenico è rappresentata dall'incapsulamento dei materiali contaminati, solitamente attraverso tecniche di solidificazione/stabilizzazione e smaltimento dei rifiuti trattati in discariche sicure.

La pericolosità di alcuni rifiuti viene spesso smorzata miscelando tali sostanze all'interno di materiali solidi stabili come vetro, mattoni o cemento. Rifiuti estremamente ricchi in arsenico, come le ceneri di carbone, sono stati stabilizzati con successo mediante solidificazione in laterizio o cemento. Con la tecnologia dell'incapsulamento e fissazione (o Solidificazione/Stabilizzazione), rifiuti solidi o liquidi pericolosi o potenzialmente tali vengono trasformati in sostanze non o meno pericolose prima dello smaltimento in discarica, evitando così lo scarico nell'ambiente.

L'U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) non esclude l'uso di solidificazione/stabilizzazione (S/S) per il trattamento dei concentrati di arsenico, particolarmente inorganici. Tuttavia, data la vasta gamma di caratteristiche chimiche dei concentrati di arsenico, US EPA raccomanda che il suo uso sia determinato caso per caso.

Esistono varie possibilità di fissazione dell'arsenico [42]: fissazione con

- Cemento Portland [43, 44];
- Cemento Portland e ferro (II) [45];
- Cemento Portland e ferro (III) [45];
- Cemento Portland e calce [46];
- Cemento Portland, ferro e calce [47, 48];
- Cemento Portland e ceneri leggere [49, 50];
- Cemento Portland e silicati [49].

Quando l'arsenico viene bloccato all'interno di mattoni, c'è il rischio che una sua parte volatilizzi durante la cottura dei mattoni stessi ed, eventualmente, contaminare l'aria e l'acqua.

Oltre a questi studi di S/S, è stato anche studiato lo smaltimento dei rifiuti di arsenico per incorporazione in scorie e per incapsulamento all'interno di polimeri [51, 52].

1.5 Altre considerazioni di progetto e di costo

Nel considerare i sistemi di trattamento dell'arsenico, il costo di smaltimento dei rifiuti liquidi e solidi, provenienti dal processo di trattamento stesso, devono essere considerati, a pieno titolo, come parte della progettazione del metodo di trattamento, prima della sua

approvazione o installazione. A seconda del tipo e della forma di scarto generato, i costi possono variare considerevolmente tra un'opzione e un'altra. Correnti di scarto diverse hanno differente caratterizzazione chimica, diversi requisiti di smaltimento e di trasporto, differenti costi. La frequenza con cui i liquidi ed i solidi devono essere eliminati è un altro elemento che influenza notevolmente i costi poiché, per molte discariche, le tasse di smaltimento sono basate su un peso minimo ed i costi di trasporto sono spesso significativi [40]. La frequenza di smaltimento degli scarti liquidi e solidi è anche funzione della capacità di stoccaggio presso l'impianto di trattamento, come pure della qualità dell'acqua greggia, del pH e di potenziali ioni interferenti. La progettazione di qualsiasi processo di trattamento che richieda l'utilizzo di agenti ossidanti forti (come ad esempio il cloro), acidi o basi forti, dovrebbe comprendere appropriati controlli di perdite e di sicurezza e formazione per garantire la corretta sicurezza dei dipendenti, nonché la tutela dell'ambiente.

1.6 La Distillazione a Membrana: generalità

Rappresenta una promettente tecnica, alternativa ai processi di separazione convenzionali come la Distillazione e l'Osmosi Inversa.

I principali **vantaggi** della MD, rispetto agli altri processi di separazione, sono costituiti da [53]:

- più basse temperature operative, rispetto alla distillazione convenzionale (tipica $T_{\text{feed}}=30-60$ °C);
- più basse pressioni operative rispetto ai convenzionali processi di separazione a membrana (RO, MF, UF);

- ridotta interazione chimica tra la membrana e le soluzioni di processo;
- minori esigenze riguardanti le proprietà meccaniche della membrana;
- minore spazio occupato dal vapore rispetto alla distillazione convenzionale;
- 100% teorico di separazione dei composti non volatili.

Tale operazione permette l'impiego di energia a basso costo e/o alternativa, come l'energia solare e l'energia geotermica. Tuttavia, dal punto di vista industriale, non ha ancora trovato larga applicazione a causa di barriere, non del tutto superate, quali:

- flusso di permeato relativamente basso rispetto alle altre tecniche di separazione quali l'osmosi inversa;
- caduta del flusso di permeato a causa degli effetti di polarizzazione, prevalentemente per temperatura, dello sporciamento della membrana e del totale o parziale "bagnamento" dei pori;
- necessità di progetto "ad hoc" della membrana e del modulo;
- consumi energetici variabili per ciascuna configurazione di distillazione a membrana.

In un processo di MD, una soluzione acquosa calda, viene posta a contatto con un lato (lato feed o retentato) di una membrana microporosa idrofoba. La natura idrofoba della membrana fa sì che la soluzione acquosa non penetri nei pori, ma è bloccata dal lato feed della membrana, in corrispondenza dell'imbocco dei pori. Si viene a creare, così, un'interfaccia liquido-vapore all'ingresso di ciascun poro. La membrana non agisce, pertanto, come una barriera selettiva, ma la separazione è

basata sull'equilibrio tra le fasi. I composti volatili evaporano, diffondono e/o vengono trasportati per convezione attraverso i pori della membrana, condensano e vengono rimossi dal lato opposto del sistema (lato permeato o distillato), mentre il 100% (teorico) degli ioni, delle macromolecole e degli altri componenti non volatili vengono trattenuti [54-58].

La forza spingente dell'operazione è rappresentata dalla differenza di pressione parziale ed il metodo specifico utilizzato per realizzare tale gradiente caratterizza ciascuna delle quattro configurazioni base di MD.

Nel caso più comune, noto come Direct Contact Membrane Distillation (DCMD), il lato permeato della membrana é costituito da un fluido condensante (spesso acqua distillata/purificata) che è in diretto contatto con la membrana. In alternativa, il solvente vaporizzato può essere raccolto su una superficie condensante che può essere separata dalla membrana tramite un"air gap" (AGMD). Infine, nei casi di Sweeping Gas Membrane Distillation (SGMD) e di Vacuum Membrane Distillation (VMD), la condensazione del permeato avviene all'esterno del modulo, in un condensatore posto a valle del modulo stesso.

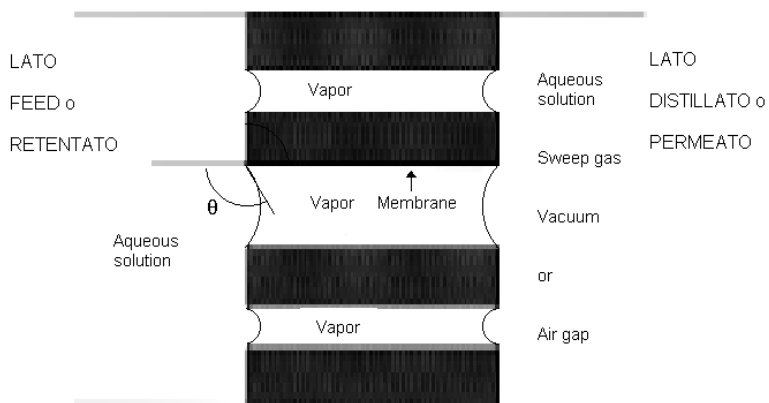


Figura 1.14 - Schema generale del processo MD [59].

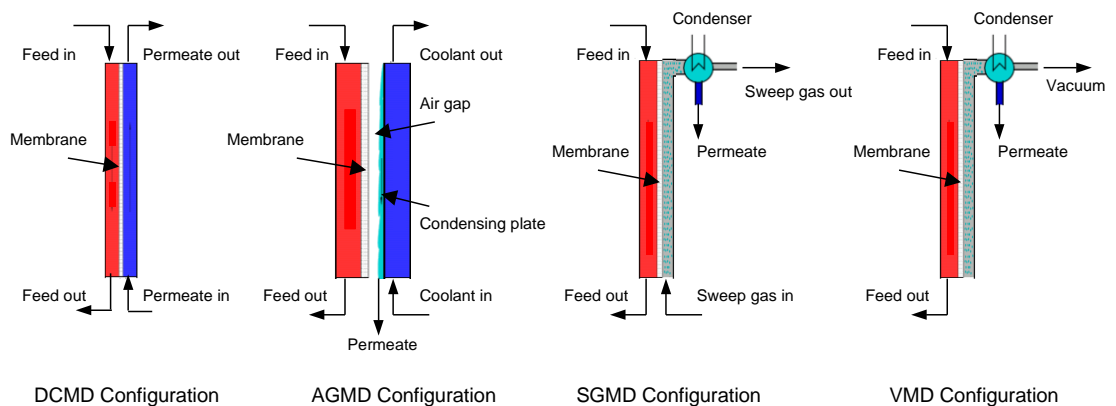


Figura 1.15 - Diversi tipi di configurazioni di MD [60].

Sia nella configurazione SGMD che in quella VMD, la condensazione delle molecole volatili evaporate, avviene fuori dal modulo a membrana. Poiché nella DCMD lo stadio di condensazione è contenuto all'interno del modulo, quest'ultima configurazione, per la semplicità operativa, risulta essere la più studiata.

D'altro canto, la VMD esibisce i flussi di permeato più alti e il calore trasferito per conduzione attraverso la membrana è praticamente trascurabile. Tuttavia, poiché in questa configurazione è applicato il vuoto lato permeato e il flusso di permeato è tanto maggiore quanto più bassa è la pressione del permeato stesso, il rischio di “bagnamento” dei pori della membrana è più elevato.

Nella MD, il flusso di massa attraverso la membrana è accompagnato da trasporto di calore [61].

Due sono i meccanismi responsabili del trasporto di calore attraverso la membrana [62, 63]:

- conduzione attraverso il materiale che costituisce la membrana e il gas all'interno dei pori della membrana, Q_C ;
- trasporto del calore di vaporizzazione associato col flusso di vapore, Q_V .

La figura che segue costituisce una rappresentazione schematica del tipico profilo di temperatura e del calore coinvolto nei processi di DCMD.

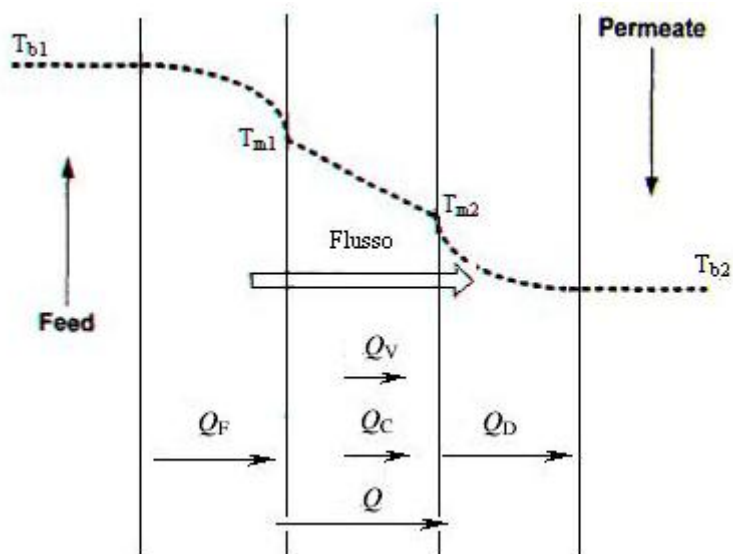


Figura 1.16 - Profili di Temperatura e calore trasferito nella DCMD.

In distillazione a membrana esiste il fenomeno della polarizzazione per temperatura che è causata dal fatto che le temperature alla superficie della membrana siano differenti da quelle del bulk misurate nel feed e nel distillato. Tale fenomeno, se non ben controllato, fa sì che ci siano perdite significative nella forza spingente. Quando la concentrazione del feed è elevata, la polarizzazione per concentrazione si aggiunge alla

polarizzazione per temperatura e riduce ulteriormente la forza spingente imposta e, quindi, il flusso [64-66].

La polarizzazione per temperatura viene quantificata col coefficiente τ (si veda figura 1.16) [55, 64, 66, 67].

$$\tau = \frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{b1} - T_{b2}}$$

dove T_{m1} e T_{m2} sono le temperature alla superficie della membrana rispettivamente lato caldo e lato freddo, mentre T_{b1} e T_{b2} sono rispettivamente le temperature nel bulk del feed e della soluzione permeata [64].

La polarizzazione per temperatura può essere ridotta ottimizzando le condizioni operative (ad esempio, portate maggiori consentono di ridurre il profilo di temperatura, a causa della maggiore turbolenza che si viene a creare) e la progettazione dei moduli.

In condizioni stazionarie, la quantità di calore trasferito alla e dalla superficie adiacente la membrana (Q_F e Q_D rispettivamente), è uguale alla quantità di calore trasferito all'interno della membrana ($Q_V + Q_C$) [55, 63].

$$Q_F = \alpha_F (T_{b1} - T_{m1})A = Q_D = \alpha_D (T_{m2} - T_{b2})A = Q_C + Q_V = Q \quad (1.6.2)$$

dove α_F e α_D sono i coefficienti di trasporto di calore per convezione rispettivamente lato feed e lato distillato.

Il calore trasferito per conduzione attraverso la membrana è dato da:

$$Q_c = \frac{k_m}{\delta} (T_{m1} - T_{m2}) \quad (1.6.3)$$

$$k_m = (1 - \varepsilon)k_s + \varepsilon k_g \quad (1.6.4)$$

in cui k_m , k_s e k_g sono, rispettivamente, la conducibilità termica della membrana, della matrice solida e del gas nei pori.

Il calore associato al trasporto di vapore può essere calcolato come segue:

$$Q_v = J \cdot \lambda \quad (1.6.5)$$

dove J è il flusso di vapore e λ è il calore latente di vaporizzazione.

Nella distillazione a membrana la natura della forza spingente, unitamente al carattere idrofobo della membrana, permette la completa reiezione di soluti non volatili come macromolecole, specie colloidali, ioni, etc.

La MD può essere, così, applicata alla separazione dalle acque di tali componenti non volatili, alla rimozione di tracce di componenti organici volatili (benzene, cloroformio, tricloroetilene) o all'estrazione di altri componenti organici come alcoli da soluzioni acquose diluite [60]. Tale operazione si presta, pertanto, al trattamento di acque inquinate, per convertirle in acqua pura, concentrando le soluzioni acquose di partenza e ottenendo un permeato contenente le sole sostanze volatili della soluzione e un retentato nel quale si raccolgono le sostanze non volatili.

Le principali applicazioni investigate della distillazione a membrana sono riassunte nella seguente tabella:

Tabella 1.5 - Principali applicazioni studiate con MD

Applicazione	Riferimento
Dissalazione delle Acque	[68-71]
Trattamento di acque di scarico	[72]
Trattamento di alimenti oleosi (oily feeds)	[73]
Trattamento di Acido Umico	[74, 75]
Concentrazione di succhi di frutta	[76]
Concentrazione di liquidi alimentari (succo pomodoro)	[77]
Concentrazione di emulsioni olio-acqua	[78]
Concentrazione di acidi “ <i>minerali</i> ” (fosforico, solforico, idroclorico, nitrico) e organici (citrico)	[79]
Concentrazione di liquidi radiattivi	[80]
Recupero di aromi e fragranze	[81]
Trattamento di Acque radiattive	[82]
Trasformazione e recupero di Energia	[63, 83]

1.7 La Distillazione a Membrana per il trattamento delle acque contenenti Arsenico

In letteratura esistono pochi lavori sull'applicazione della tecnica al trattamento di acque contaminate da arsenico.

Drioli e Macedonio [84] hanno testato la performance del processo di DCMD utilizzando un modulo capillare commerciale (Microdyn, Germania) in polipropilene, con area pari a $0,1 \text{ m}^2$, 40 fibre e densità di impaccamento del 70%. Sono state alimentate correnti con contenuti di As(V) nel range 0,34-1,2 ppm. I flussi ricavati erano dell'ordine di $0,7 \text{ kg/m}^2\text{h}$ a una temperatura di $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Il permeato ottenuto era del tutto privo della sostanza tossica.

Qu et al. [85] hanno condotto uno studio sperimentale sulla rimozione di arsenico mediante DCMD, usando membrane capillari, realizzate dagli autori stessi, aventi rapporto tra diametro esterno e diametro interno ($d_{\text{out}}/d_{\text{in}}$) pari a 1,0/0,8, porosità dell'80%, raggio medio dei pori di $0,15 \text{ }\mu\text{m}$ e spessore di $0,2 \text{ mm}$. Gli esperimenti sono stati condotti rispettivamente con soluzioni di As(III) e As(V) molto concentrate.

I risultati hanno dimostrato che il processo di DCMD ha un'efficienza di rimozione dell'arsenico superiore al 99,95%, più alta dei processi di RO e NF. La DCMD mostra capacità di rimozione anche per soluzioni di arsenico altamente concentrate e permette di ottenere un permeato con concentrazioni di As(III) e As(V) inferiori al limite imposto di $10 \text{ }\mu\text{g/l}$ per feed contenenti As(III) e As(V) fino a 40 e 2000 mg/l rispettivamente.

È stato ottenuto un flusso massimo di permeato di $20,90 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$, operando ad una temperatura di $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tale processo può rappresentare, perciò, una valida alternativa ai trattamenti convenzionalmente usati per la rimozione dell'arsenico dalle acque. Dagli studi effettuati risulta, infatti, in grado di rimuovere efficacemente sia l'As(III) che l'As(V), non richiedendo, pertanto, uno stadio di pre-ossidazione. Tuttavia, come già riportato precedentemente, i flussi ottenuti operando in DCMD e a temperature contenute, sono troppo bassi per proporre un'implementazione della tecnica (alle temperature considerate in questo studio, comprese tra 20 e 40 °C, i flussi trans-membrana risultano di solito variabili tra 0.8 e 4 kg/(m²h)).

Scopo del presente lavoro è, pertanto, quello di applicare la Distillazione a Membrana nella configurazione sotto vuoto (VMD) al trattamento di acque contenenti arsenico, col fine di verificarne l'efficacia (è importante che, anche operando sotto vuoto, non si ritrovi arsenico lato permeato) e di ottimizzarla per l'ottenimento di flussi trans-membrana accettabili (intorno a 8-10 kg/(m²h)) anche operando a basse temperature di alimentazione.

È stata scelta la configurazione sotto vuoto, poiché tale configurazione, rispetto alle altre di MD, consente di ottenere flussi di permeato più elevati, unitamente ad una migliore efficienza di evaporazione [86,87].

Infatti, l'applicazione del vuoto lato permeato consente di migliorare il trasporto di massa attraverso la membrana. La configurazione VMD unisce due vantaggi: una perdita di calore per conduzione molto bassa e una ridotta resistenza al trasporto di massa. Pertanto, questo processo permette di raggiungere più elevati gradienti di pressione parziale e quindi flussi più elevati, rispetto alle altre configurazioni MD.

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Impianto sperimentale

L'attività sperimentale ha previsto la realizzazione di due tipi di impianto: uno, utilizzato per la conduzione degli esperimenti in flusso, con ricircolo della soluzione da trattare all'interno del modulo a membrana (piano o a fibre) ed uno utilizzato immergendo il modulo a fibre all'interno della soluzione stessa.

Nel sistema in flusso, durante gli esperimenti, la soluzione di alimentazione, contenente arsenico, viene a contatto con la membrana idrofoba, grazie ad una pompa centrifuga che preleva la soluzione madre e la invia al modulo. Nel caso del modulo a fibre, l'alimentazione viene inviata all'interno delle stesse.

Il controllo della portata della soluzione trattata viene realizzato tramite un flussimetro ASA, posto a valle della pompa di alimentazione e a monte del modulo a membrana. La pressione di alimentazione è misurata mediante apposito manometro.

Il vuoto lato permeato, viene effettuato per mezzo di un'apposita pompa ed il grado di vuoto lato permeato è registrato mediante appropriato vacuometro. La temperatura - mantenuta costante grazie alla presenza di un bagno termostatico che viene attraversato dalla soluzione, prima che questa entri in contatto con la membrana - viene monitorata all'ingresso e all'uscita del modulo tramite due termocoppie. L'accuratezza di rilevazione di queste ultime è pari a $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Il vapore viene condensato all'interno di una trappola da vuoto, immersa in azoto liquido, contenuto in un "dewar flask", e posizionata tra il modulo a membrana e la pompa da vuoto.

La figura 2.1 mostra una foto (in cui è montato un modulo a fibre) e la schematizzazione dell'impianto in flusso.



- | | | |
|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1. Serbatoio Feed | 2. Pompa di alimentazione | 3. Bagno termostatico |
| 4. Flussimetro | 5. Manometro | 6. Modulo a membrana |
| 7. Termocoppie | 8. Vacuometro | 9. Trappola da vuoto |
| 10. Pompa da vuoto. | | in azoto liquido |

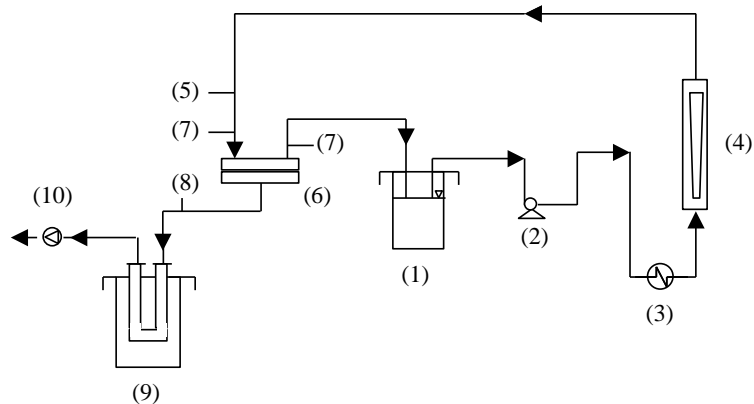


Figura 2.1 - Foto e Schema dell'impianto sperimentale per VMD con soluzione in flusso.

Nell'impianto con modulo immerso, a differenza di quello in flusso, non c'è ricircolo della soluzione madre contenente arsenico all'interno dell'impianto, ma la soluzione stessa è contenuta all'interno di beaker e ivi rimane per l'intera durata di ciascuna prova.

Non è richiesta, pertanto, la presenza di una pompa centrifuga di alimentazione.

La temperatura della soluzione trattata viene mantenuta costante tramite una camicia termostata e misurata lungo le fibre, mediante una termocoppia immersa nel tank che contiene la soluzione stessa.

Anche nella configurazione immersa, il vuoto, operato all'interno delle fibre, è realizzato tramite apposita pompa ed il grado di vuoto lato permeato registrato mediante vacuometro.

Un "dewar flask" contenente azoto liquido e posto a valle del modulo a membrana e a monte della pompa da vuoto, anche in questo caso, ospita la trappola da vuoto all'interno della quale viene convogliato il vapore condensante.

La figura 2.2 mostra l'impianto di VMD realizzato per le prove con modulo a fibre immerse.



- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| 1. Serbatoio Feed termostato | 2. Modulo a fibre |
| 3. Termocoppia | 4. Vacuometro |
| 5. Trappola da vuoto in azoto liquido | 6. Pompa da vuoto |

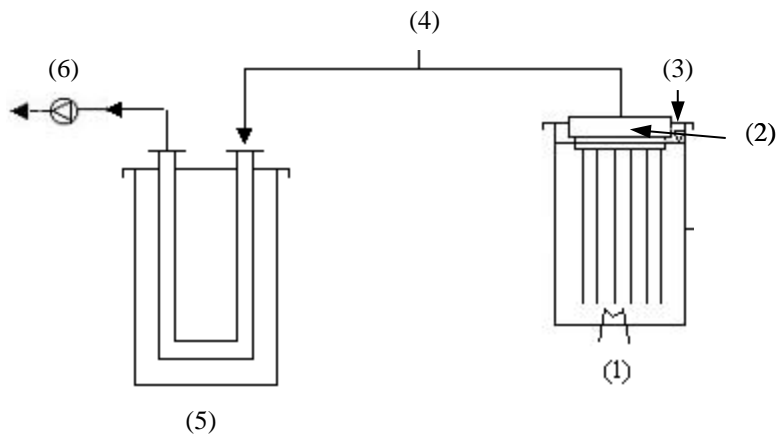


Figura 2.2 - Foto e Schema dell'impianto sperimentale per VMD con modulo a fibre immerse.

La stima dei flussi, J , attraverso la membrana viene ottenuta valutando la variazione di peso della trappola da vuoto, all'interno della quale è convogliato il distillato, tra la fine e l'inizio di ciascun test.

$$J = \frac{m_d}{A \cdot t} [=] \frac{Kg}{m^2 \cdot h} \quad (2.1.1)$$

dove m_d è la massa di distillato [=] Kg

A è l'area superficiale della membrana [=] m^2

t è il tempo dell'esperimento [=] h

2.2 Caratteristiche generali delle membrane impiegate nelle prove di VMD

Nella conduzione degli esperimenti, sono state utilizzate **membrane piane** (*flat sheet*) e **membrane a fibre capillari** microporose ed idrofobe.

Nella pratica industriale, le membrane piane consentono una facile manutenzione grazie alla loro struttura di supporto, composta da piatti accatastati in serie (*Staked Plate, Plate and Frame*), i quali richiedono, però, notevole quantità di materiale e, dunque, elevati costi di produzione per realizzarli.

D'altra parte, il principale vantaggio legato all'utilizzo delle membrane capillari è quello di poter lavorare con elevati rapporti area superficiale/volume.

2.2.1 Membrane piane

Per gli esperimenti condotti all'interno di moduli piani, sono state impiegate quattro diverse membrane commerciali microporose idrofobiche, aventi le caratteristiche riportate in Tabella. Nella Tabella 2.1 viene anche inserito il rapporto delle proprietà delle membrane ($\varepsilon \times d_p / \delta$), che rappresenta una sorta di coefficiente di trasporto.

Tabella 2.1 - Proprietà delle membrane piane

Membrana	PP 0.2 (M1)	PP 0.45 (M2)	PVDF 0.2 /PP (M3)	PVDF 0.2 /PTFE (M4)
Materiale della membrana	PP	PP	PVDF	PVDF
Materiale del supporto	NON Supportata	NON Supportata	PP	PTFE
Dimensione dei pori (d_p), μm	0,2	0,45	0,2	0,2
Spessore dello strato attivo (δ), μm	91	170	60	35
Spessore totale, μm	91	170	254	47
Porosità (ε), %	70	75	70	70
$(\varepsilon \times d_p / \delta) \times 10^3$	1,54	1,98	2,33	4,00

Le membrane PP 0,2 e PP 0,45 sono in polipropilene ed hanno struttura uniforme in quanto simmetriche.

La PVDF 0,2/PP e la PVDF 0,2/PTFE sono membrane asimmetriche, composite, caratterizzate da una struttura comprendente un supporto poroso (*sublayer*) sul quale è posto uno strato (lo *skin*) che determina, quasi totalmente, le caratteristiche di flusso e di separazione della membrana nel suo insieme. Entrambe le membrane PVDF sono in

Polivinilidenfluoruro, con supporto in polipropilene, per la PVDF/PP, e in politetrafluoroetilene (teflon), per la PVDF/PTFE.

Tutte le membrane hanno porosità intorno al 70%, tranne la PP 0,45 che presenta una porosità pari a circa il 75%.

La morfologia delle membrane, è stata esaminata mediante microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM) e vengono riportate di seguito le foto realizzate lato skin e lato supporto. È stata analizzata anche la sezione trasversale delle membrane a fibre. A tale scopo, la fibra è stata congelata e fratturata in azoto liquido.

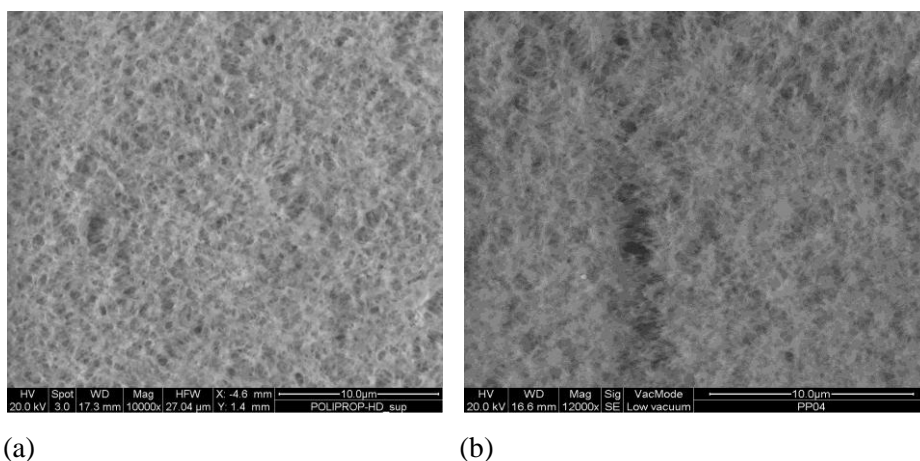
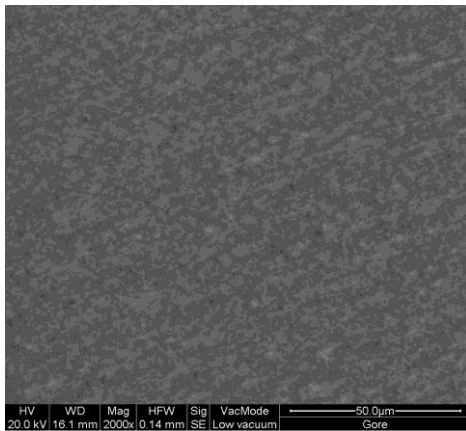
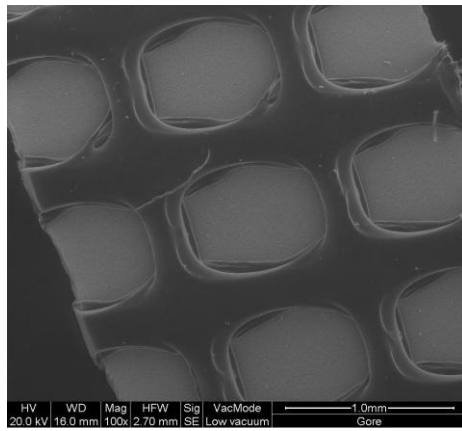


Figura 2.3 - Immagini al S.E.M. delle membrane PP 0,2 µm e PP 0,45 µm:

(a) PP 0,2 µm; (b) PP 0,45 µm.



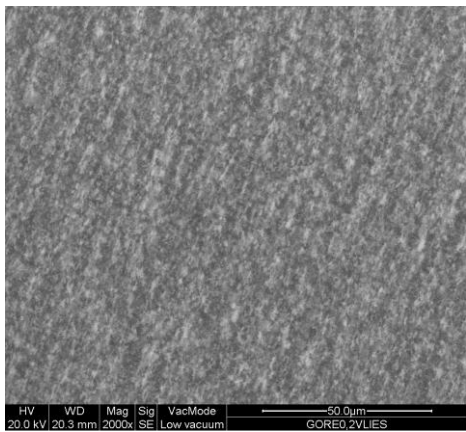
(a)



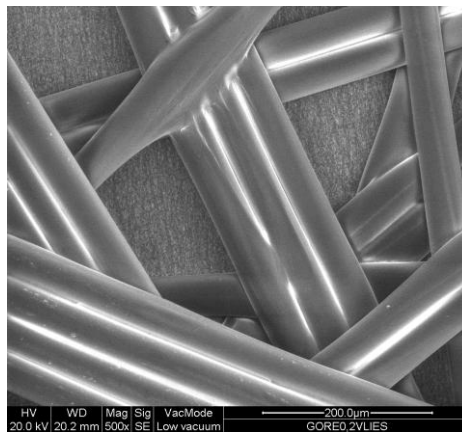
(b)

Figura 2.4 - Immagini al S.E.M. della membrana PVDF 0,2/PP:

(a) lato skin; (b) lato supporto.



(a)



(b)

Figura 2.5 - Immagini al S.E.M. della membrana PVDF 0,2/PTFE:

(a) lato skin; (b) lato supporto.

Dalla figura 2.3 si nota come la struttura della membrana PP 0,45 sia più aperta rispetto alle membrane con valore di diametro dei pori nominale intorno a $0,2 \mu\text{m}$.

2.2.2 Membrane a fibre

Le membrane a fibre utilizzate in questo lavoro sono in polipropilene, con un diametro dei pori di circa $0,2 \mu\text{m}$, porosità del 70% e spessore intorno a $50 \mu\text{m}$.

Tabella 2.2 - Proprietà delle membrane a fibre capillari

Membrana	PP 0.2
Materiale della Membrana	PP
Dimensione dei pori (d_p), μm	0,2
Diametro esterno fibre ($d_{\text{out}, f}$), cm	0,19
Diametro interno fibre ($d_{\text{in}, f}$), cm	0,18
Spessore, μm	50
Porosità (ε)	0,7

In figura 2.6 sono riportate le immagini al S.E.M. della fibra capillare utilizzata nelle prove sperimentali condotte con i moduli a fibre.

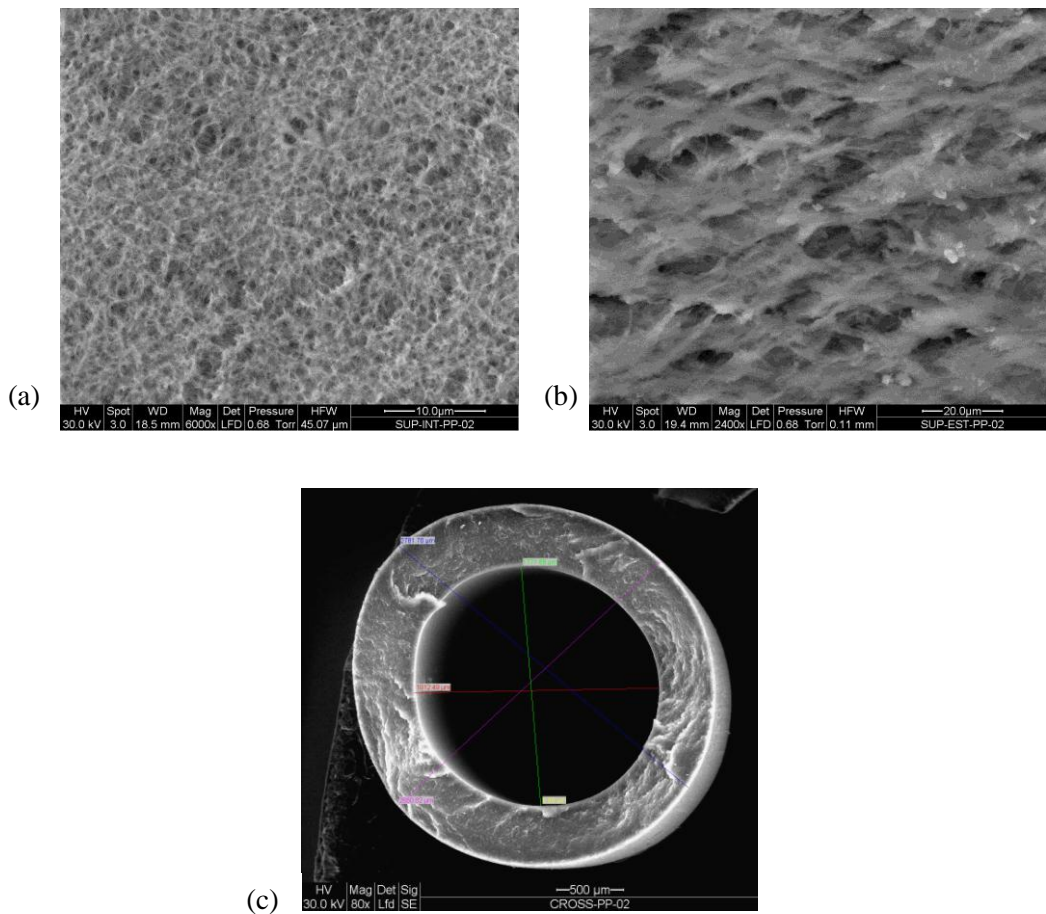


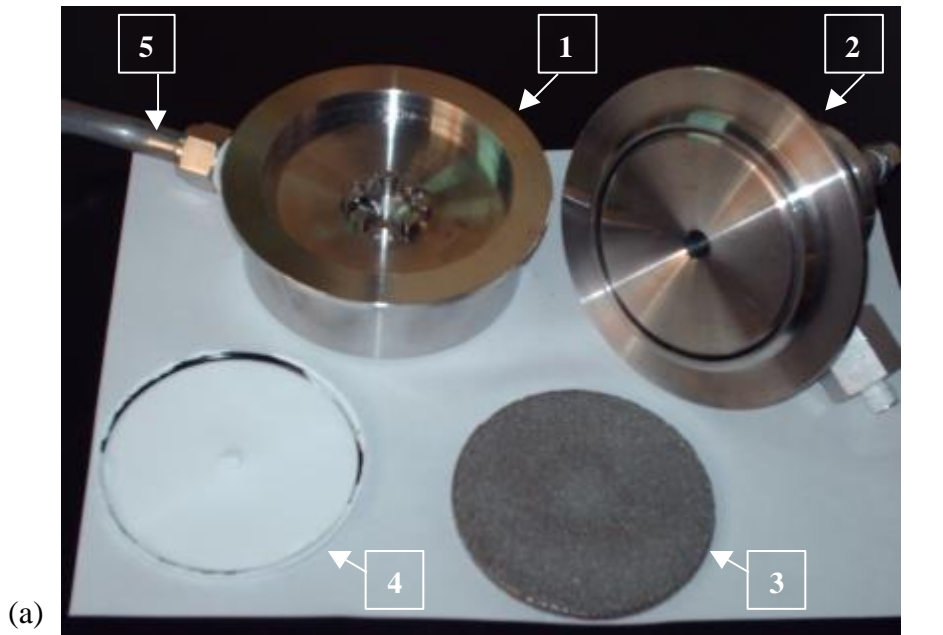
Figura 2.6 - Immagini al S.E.M. della membrana a fibra capillare PP 0,2 μm:
 (a) Superficie interna; (b) Superficie esterna; (c) Sezione trasversale.

2.3 Moduli a membrana

Nella conduzione degli esperimenti, sono stati impiegati due **moduli piani**, aventi tra loro uguale area superficiale delle membrane, e dieci **moduli a fibre capillari**, cinque dei quali nella configurazione in flusso e cinque nella configurazione immersa. Tutti i moduli a fibre capillari utilizzati sono stati realizzati in laboratorio.

2.3.1 Conformazione dei Moduli piani e calcolo del numero di Reynolds

I due moduli piani impiegati in questo studio presentano, rispettivamente, forma circolare e forma rettangolare. Le figure 2.7-2.9 ne mostrano le ritrazioni fotostatiche e le rispettive schematizzazioni.



(a)

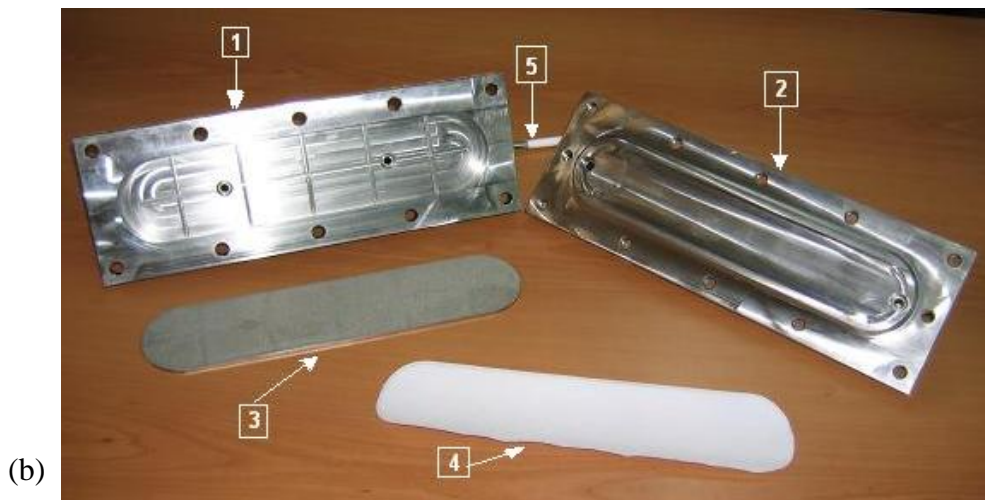
1. Parte inferiore del modulo

2. Parte superiore del modulo

3. Supporto in acciaio sinterizzato

4. Membrana con guarnizione

5. Tubo di aspirazione



(b)

Figura 2.7 - Moduli piani utilizzati, all'interno dei quali è alloggiata la membrana: a) cella circolare; b) cella rettangolare.

Nella cella circolare, il feed, inviato dall'alto al centro della membrana, impatta perpendicolarmente la sua superficie, irradia su di essa, si dirige verso la periferia e si raccoglie in un canalino che lo convoglia verso il condotto di uscita del retentato (Fig. 2.8).

La conformazione della cella rettangolare, invece, fa sì che il feed sia alimentato lateralmente alla membrana stessa, la lambisca tangenzialmente e il retentato fuoriesca dall'estremità della membrana opposta al punto di ingresso della soluzione da trattare (Fig. 2.9).

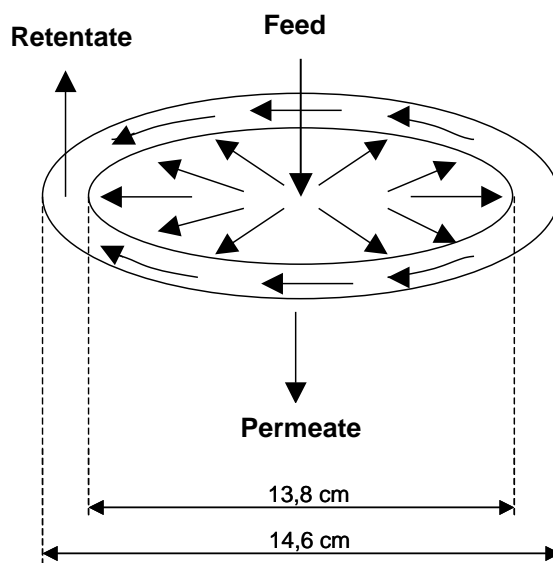


Figura 2.8 - Schematizzazione del percorso seguito dal feed all'interno della cella circolare.

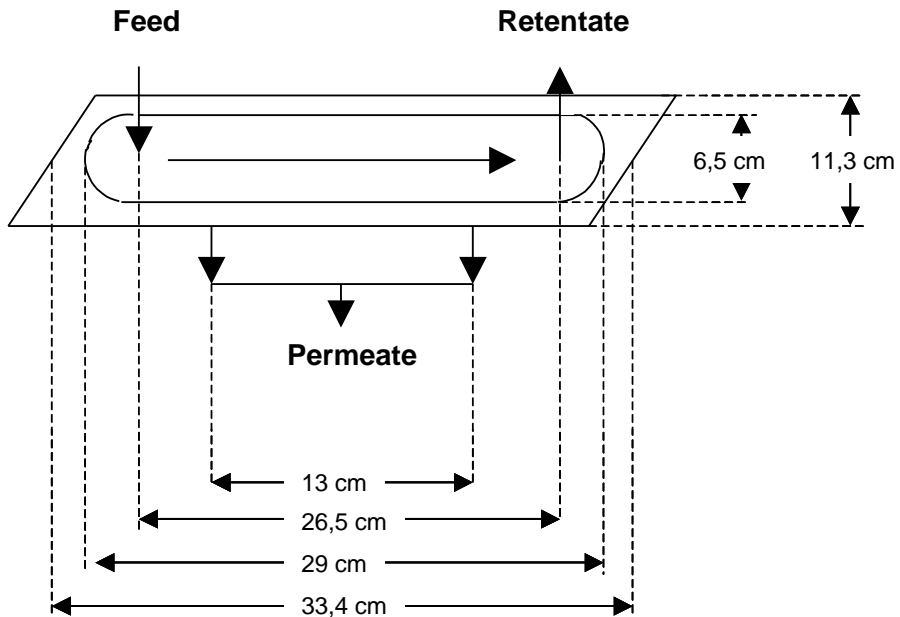


Figura 2.9 - Schematizzazione del percorso seguito dal feed all'interno della cella rettangolare.

I due moduli piani operano a parità di area superficiale di membrana ($\cong 180 \text{ cm}^2$).

L'impiego dei due diversi moduli piani ha reso possibile lo studio dell'influenza della diversa fluidodinamica sul processo.

Per entrambi, è stato calcolato il numero di Reynolds mediante la formula:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D_e}{\mu}; \quad (2.3.1.1)$$

dove ρ e μ sono rispettivamente la densità e la viscosità del fluido, D_e è il diametro equivalente della sezione attraversata dal fluido stesso e v è la sua velocità in corrispondenza della sezione di passaggio, A:

$$v = \frac{Q}{A}; \quad (2.3.1.2)$$

Q è la portata volumetrica della soluzione da trattare.

Nel caso del modulo circolare, la sezione di passaggio è stata definita come media aritmetica della sezione massima di passaggio e di quella minima, considerate di geometria rettangolare e rispettivamente date da (si veda la figura 2.10):

$$A_{\max} = D_{\max} \times H; \quad (2.3.1.3)$$

$$A_{\min} = D_{\min} \times H; \quad (2.3.1.4)$$

Analogamente, il diametro equivalente è dato dalla media aritmetica di un diametro equivalente massimo e di uno minimo:

$$D_{e,\max} = \frac{4A_{\max}}{P_{\max}}; \quad (2.3.1.5)$$

$$D_{e,\min} = \frac{4A_{\min}}{P_{\min}}; \quad (2.3.1.6)$$

dove P_{\max} e P_{\min} sono i due perimetri bagnati massimo e minimo, definiti come segue:

$$P_{\max} = 2 \times (D_{\max} + H); \quad (2.3.1.7)$$

$$P_{\min} = 2 \times (D_{\min} + H). \quad (2.3.1.8)$$

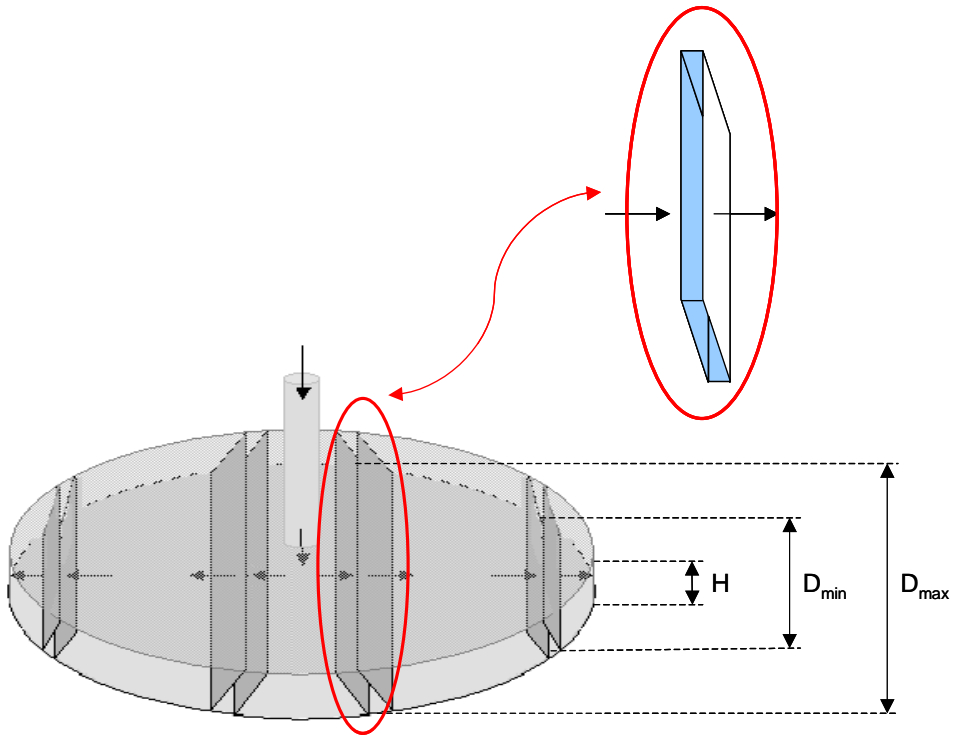


Figura 2.10 – Schematizzazione del percorso del feed e calcolo di Reynolds nel modulo circolare.

Per quanto concerne il modulo rettangolare, la sezione di passaggio del fluido e il perimetro bagnato, che compaiono nella definizione di diametro equivalente, sono dati rispettivamente da:

$$S = a \times b \equiv A \quad (2.3.1.9)$$

$$P = 2 (a + b) \quad (2.3.1.10)$$

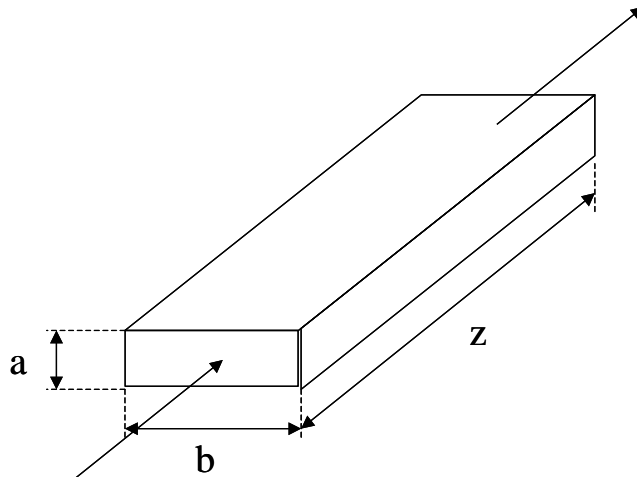


Figura 2.11 – Schematizzazione del percorso del feed e calcolo di Reynolds nel modulo rettangolare.

2.3.2 Moduli a fibre

La tabella 2.3 riporta le caratteristiche dei moduli a fibre esaminati.

È possibile notare come sei dei dieci moduli a fibre considerati, presentino uguale area superficiale di membrana rispetto ai moduli piani, mentre gli altri quattro (due in flusso e due immersi) abbiano, rispettivamente, superficie doppia e tripla.

Tabella 2.3 - Caratteristiche dei moduli a fibre capillari

A, cm ²	N _f	L _f , cm	Modulo	Configurazione	Modulo	Configurazione
180	49	6	1 _F	In flusso	1 _I	Fibre immerse
180	25	12	2 _F	In flusso	2 _I	Fibre immerse
180	17	18	3 _F	In flusso	3 _I	Fibre immerse
360	33	18	4 _F	In flusso	4 _I	Fibre immerse
540	49	18	5 _F	In flusso	5 _I	Fibre immerse

dove

A è l' area superficiale di membrana;

N_f è il numero di fibre;

L_f è la lunghezza delle fibre.

Anche nel caso dei moduli a fibre, è stata calcolato il numero di Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{\rho v d_{m,f}}{\mu} \quad (2.3.2.1)$$

dove v è la velocità del fluido all'interno del modulo,

$$v = \frac{Q}{A_{TOT, int f}} \quad (2.3.2.2)$$

Q è la portata volumetrica della soluzione da trattare,

$A_{TOT, int f}$ è l'area interna della sezione trasversale di tutte le fibre che costituiscono il singolo modulo.

Le figure 2.12 e 2.13 mostrano i tre moduli usati nella configurazione in flusso di lunghezza pari rispettivamente a 6, 12 e 18 cm, in fase di realizzazione.

Alle estremità di ciascuno dei moduli realizzati, ciascuna fibra è stata posizionata facendola passare attraverso un disco in tetrapak e bloccandola mediante parafilm. Una colata di colla bicomponente ha consentito di fissare definitivamente le fibre alle due estremità del modulo.

Una volta indurita la colla da entrambi i lati del singolo modulo, è stato rimosso il materiale in eccesso (tetrapak, parafilm e pezzi di fibra superflui).



Figura 2.12 - Moduli a fibre usati nella configurazione in flusso in fase di realizzazione.



Figura 2.13 - Moduli a fibre usati nella configurazione in flusso in fase di realizzazione (sezione trasversale).

Dalla figura 2.14 è possibile osservare la fase di rimozione delle parti difibre in eccesso, durante la realizzazione dei moduli.



Figura 2.14 - Realizzazione modulo a fibre: rimozione materiale in eccesso.

La figura 2.15 mostra la disposizione delle fibre nei moduli da 25 e 49 fibre.

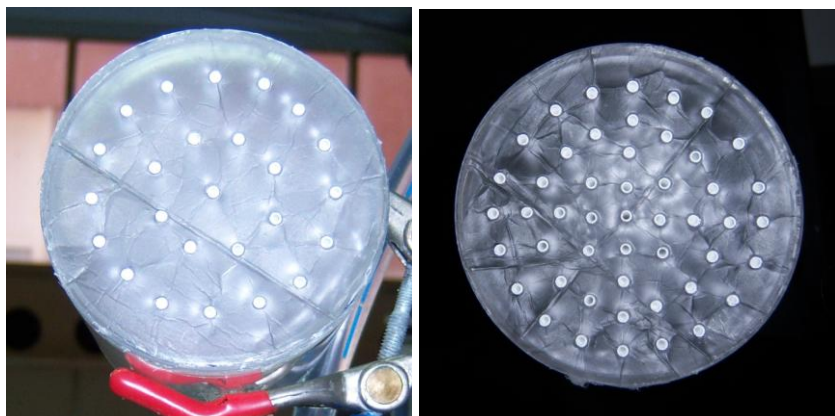


Figura 2.15 - Disposizione delle fibre nei moduli da 25 e 49 fibre.

Il modulo avente $A=360 \text{ cm}^2$, $L_f=18 \text{ cm}$ ed $N_f=33$ è stato ottenuto a partire da quello $A=540 \text{ cm}^2$, $L_f=18 \text{ cm}$ ed $N_f=49$ (una volta testato quest'ultimo), chiudendo 16 fibre con silicone.

La figura 2.16 mostra la sezione trasversale del modulo così ottenuto. In nero sono rappresentate le fibre tappate.

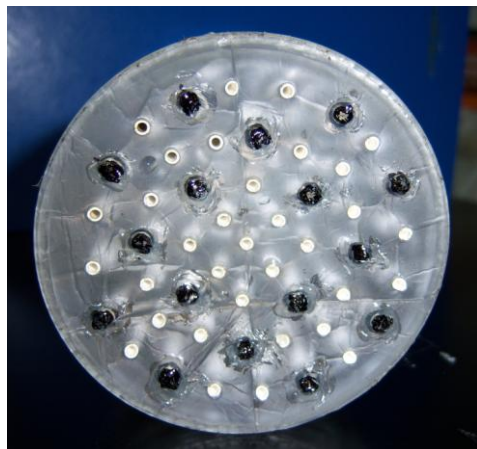


Figura 2.16 - Sezione trasversale modulo 33 fibre ($A=360 \text{ cm}^2$; $L=18 \text{ cm}$).

Infine, a partire da quest'ultimo modulo (dopo gli opportuni test) è stato ottenuto il modulo avente $A=180 \text{ cm}^2$, $L_f=18 \text{ cm}$ ed $N_f=17$, chiudendo 16 fibre con silicone.

La figura 2.17 mostra la sezione trasversale del modulo così ottenuto. In rosso-blu e in nero sono rappresentate le fibre tappate.

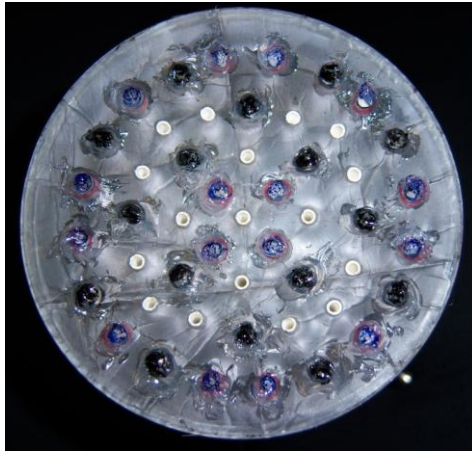


Figura 2.17 - Sezione trasversale modulo 17 fibre ($A=180 \text{ cm}^2$; $L=18 \text{ cm}$).

La figura 2.18 mostra uno dei moduli a fibre utilizzati per le prove in flusso di VMD.



1. Ingresso soluzione

2. Uscita retentato

3. Tubo di aspirazione del permeato

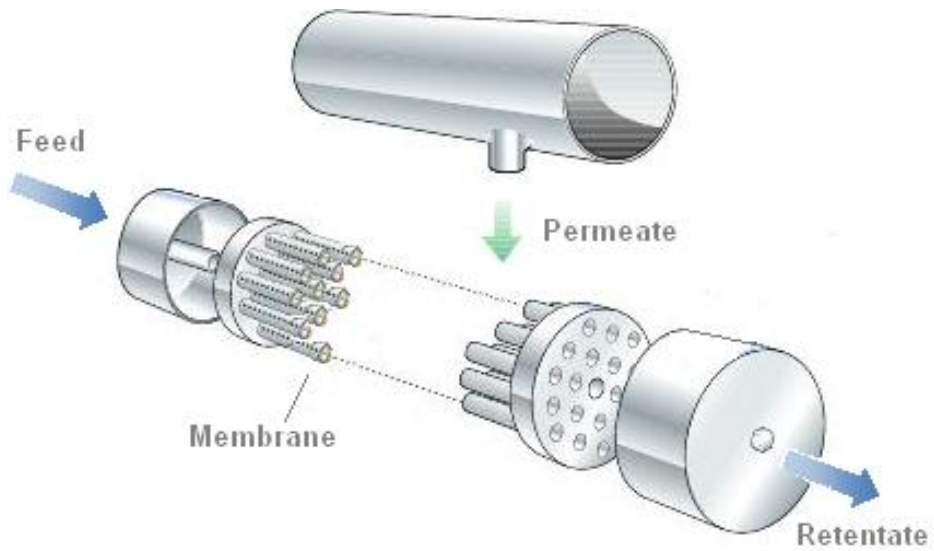


Figura 2.18 - Foto e schema di un modulo a fibre usato nella configurazione in flusso.

La figura 2.19 mostra i moduli a fibre immerse durante la loro realizzazione. La procedura seguita è stata uguale a quella già impiegata per la realizzazione dei moduli utilizzati nella configurazione in flusso. La sola differenza tra i due tipi di moduli consiste nel fatto che, i moduli da utilizzare nella configurazione immersa non presentano uno shell all'interno del quale sono contenute le fibre, ma, le fibre stesse, vengono ancorate tramite colla ad una sola estremità del modulo mentre dall'altro lato una retina in plastica garantisce un equo distanziamento delle fibre stesse. Ciascuna di queste ultime, in corrispondenza della sua estremità libera, è stata chiusa mediante silicone.



Figura 2.19 - Moduli a fibre immerse in fase di realizzazione.

La figura 2.20 mostra uno dei moduli a fibre immerse realizzati.



Figura 2.20 - Modulo a fibre immerse.

2.4 Preparazione dell'alimentazione e procedura di analisi

Le soluzioni di As(III) sono state preparate operando le opportune diluizioni su soluzioni di As(III) a 1000 ppm, acquistate da Sigma-Aldrich, mentre le soluzioni di As (V) sono state ottenute a partire da ossido di arsenico tri-idrato ($\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) al 98%, della Sigma-Aldrich. Per preparare le soluzioni è stata impiegata sia acqua distillata che acqua di rete, spillata localmente.

I permeati sono stati analizzati mediante l'uso di ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry), mostrato in figura 2.21, il cui limite minimo di rilevazione dell'arsenico è di 10 ppb.

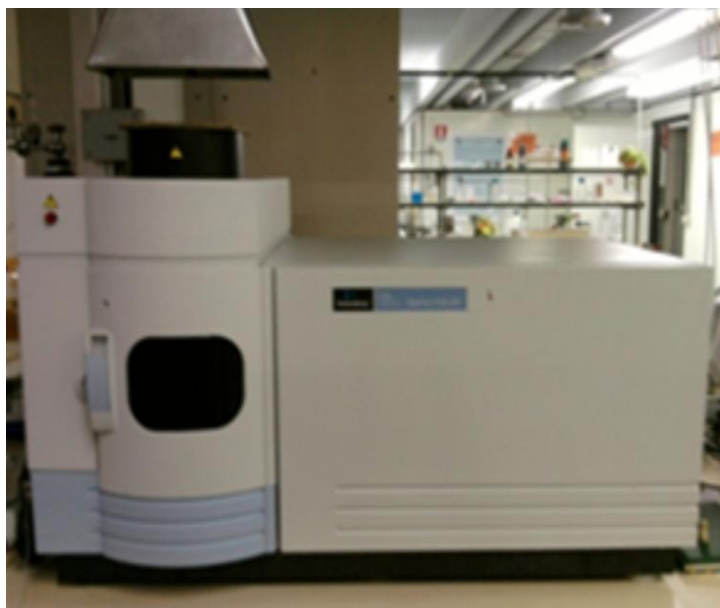


Figura 2.21 - Spettrometro a emissione ottica ICP-OES Optima 2100 DV (Perkin Elmer).

2.5 Prove sperimentali

I test sperimentali di VMD sono stati effettuati sui diversi moduli preparati al variare dei seguenti parametri:

- concentrazione delle soluzioni;
- temperatura delle soluzioni;
- portate delle soluzioni (Reynolds).

Sono stati, inoltre, condotti test sperimentali, al variare del tipo di soluzione:

- soluzioni di As(III) in acqua distillata;
- soluzioni di As(V) in acqua distillata;
- soluzioni di As(III) +As(V) in acqua distillata;
- soluzioni di As(III)+As(V) in acqua di rete, al fine di investigare l'eventuale influenza di altri elementi normalmente presenti nell'acqua sulle prestazioni del sistema.

La pressione lato vuoto è stata fissata a 10 mbar e le temperature operative scelte non hanno superato i 40°C, al fine di lavorare con bassi consumi energetici.

Prima dei test con le soluzioni contenenti arsenico, i moduli sono stati caratterizzati mediante test con acqua distillata e sono stati, così, raccolti i dati relativi ai flussi di permeato ottenibili con i diversi moduli e con le varie membrane.

Ciascun esperimento è stato ripetuto almeno tre volte per garantire la riproducibilità del risultato.

La variazione massima registrata è stata del $\pm 2\%$.

Capitolo 3

Risultati e discussioni

Vengono descritti di seguito i risultati ottenuti dallo studio del comportamento delle quattro membrane piane esaminate, montate, rispettivamente, all'interno della Cella Circolare e di quella Rettangolare e quelli relativi ai moduli a fibre.

3.1 Modulo Circolare

Sono stati esaminati gli effetti sui flussi della temperatura operativa e di Reynolds all'interno del modulo, alimentando acqua distillata.

3.1.1 Membrana PP 0,2 μm

Osservando la figura 3.1, è possibile notare quanto sia piccola la variazione dei flussi al variare del numero di Reynolds, se confrontata con la crescita registrata all'aumentare della temperatura.

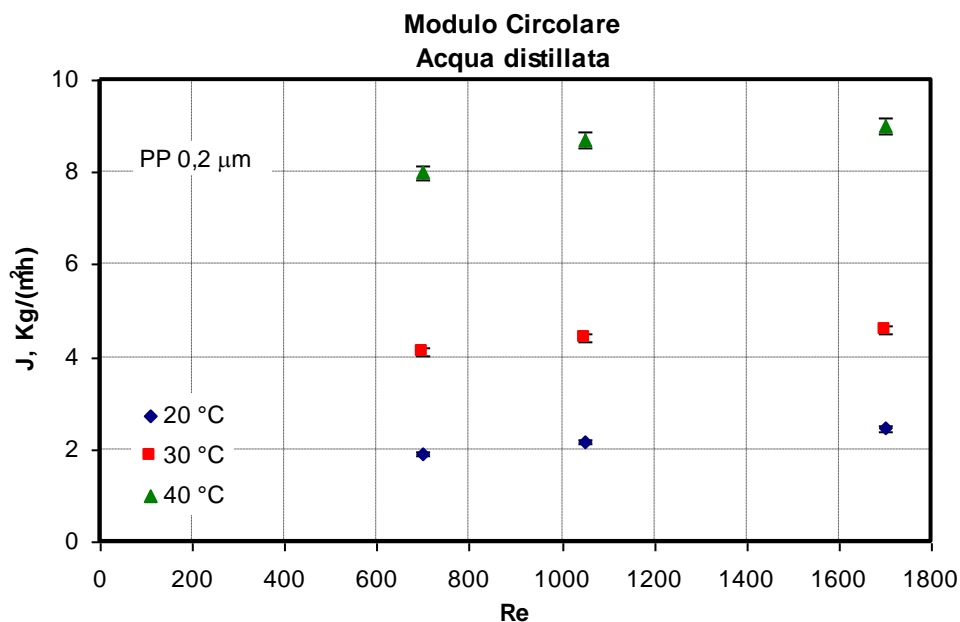


Figura 3.1 - Andamento del flusso di permeato al variare di Reynolds.

La crescita del flusso di permeato al crescere del numero di Reynolds è dovuta alla riduzione dello strato limite alla superficie della membrana che comporta una riduzione della “*polarizzazione per temperatura*” con conseguente aumento della forza spingente e, perciò, del flusso. Il fenomeno della polarizzazione per temperatura, consistente nel fatto che le temperature alla superficie della membrana sono differenti da quelle del bulk, se non ben controllato, può far sì che la forza spingente diminuisca in maniera significativa.

La riduzione dello strato limite alla superficie della membrana, al crescere di Reynolds, quindi, la crescita di temperatura sulla superficie della membrana, lato feed, fa sì che aumenti la differenza di tensione di vapore utile e che cresca la forza spingente della diffusione del vapore attraverso i pori. Si verifica, così, un aumento del flusso di permeato. All’aumentare del numero di Reynolds si riduce, inoltre, il tempo di residenza della corrente nel modulo e la sua caduta di temperatura tra ingresso ed uscita, con conseguente aumento della forza spingente. Pertanto, ottimizzando le condizioni operative (maggiori Reynolds consentono di ridurre il profilo di temperatura) e progettando opportunamente i moduli è possibile ridurre la polarizzazione per temperatura. Nel caso specifico si nota un effetto di Reynolds sul flusso fino a valori intorno a 1000: ad un ulteriore aumento di Reynolds, l’incremento in termini di flusso è quasi trascurabile, ad indicare un’assenza di controllo fluidodinamico.

La rapida crescita dei flussi registrata all’aumentare della temperatura (si veda anche Fig. 3.2) dipende dal fatto che la tensione di vapore segue un andamento esponenziale man mano che cresce la temperatura stessa.

Il flusso di permeato, J, per unità di area superficiale della membrana, cresce all'aumentare della differenza di tensione di vapore, ΔP , tra i due lati della membrana .

$$J=K \cdot \Delta P \quad [88] \quad (3.1.1)$$

dove K dipende da proprietà della membrana quali il materiale e la morfologia (porosità, tortuosità, dimensione dei pori, ecc.).

In condizioni di pressione costante lato vuoto, la tensione di vapore lato feed cresce al crescere della temperatura, quindi cresce la forza spingente del processo.

Infatti, la dipendenza della tensione di vapore del solvente dalla temperatura e dalla concentrazione è espressa in riferimento al valore corrispondente al componente puro $p^0(T)$ e all'attività $a(c,T)$:

$$P(c,T)=p^0(T) a(c,T) \quad (3.1.2)$$

Inoltre,

$$a(c,T)= \gamma(c,T) \quad (3.1.3)$$

dove γ è il coefficiente di attività.

Perciò per un sistema isoterma, il gradiente di tensione di vapore attraverso la membrana è dato da:

$$\Delta P= p_F(c_F,T)- p_P(c_P,T)= p^0(T) \Delta a \quad (3.1.4)$$

I pedici F e P si riferiscono rispettivamente al lato feed e al lato permeato.

La tensione di vapore dell'acqua pura, dipende in maniera esponenziale dalla temperatura:

$$p^0(T) \propto \exp\left(\frac{\lambda}{RT}\right) \quad (3.1.5)$$

dove λ è il calore latente di vaporizzazione. Di conseguenza, il flusso attraverso la membrana cresce significativamente all'aumentare della temperatura del feed.

Dalla figura 3.2 si nota un maggiore effetto di Reynolds, sul flusso alle alte temperature (40°C). Tale risultato dipende dal fatto che al crescere della temperatura cresce il flusso e, di conseguenza, la polarizzazione termica, che va a ridursi operando con maggiori Reynolds. Per tale motivo, i test successivi sono stati condotti fissando Reynolds a 1700 (corrispondente a una portata di 250 l/h).

Tale scelta è stata dettata anche da considerazioni legate al pericolo di “bagnamento” delle membrane. Per valori di Reynolds superiori a 1700, si è registrato un aumento della pressione della corrente di alimentazione, con passaggio di liquido attraverso i pori della membrana nel corso degli esperimenti.

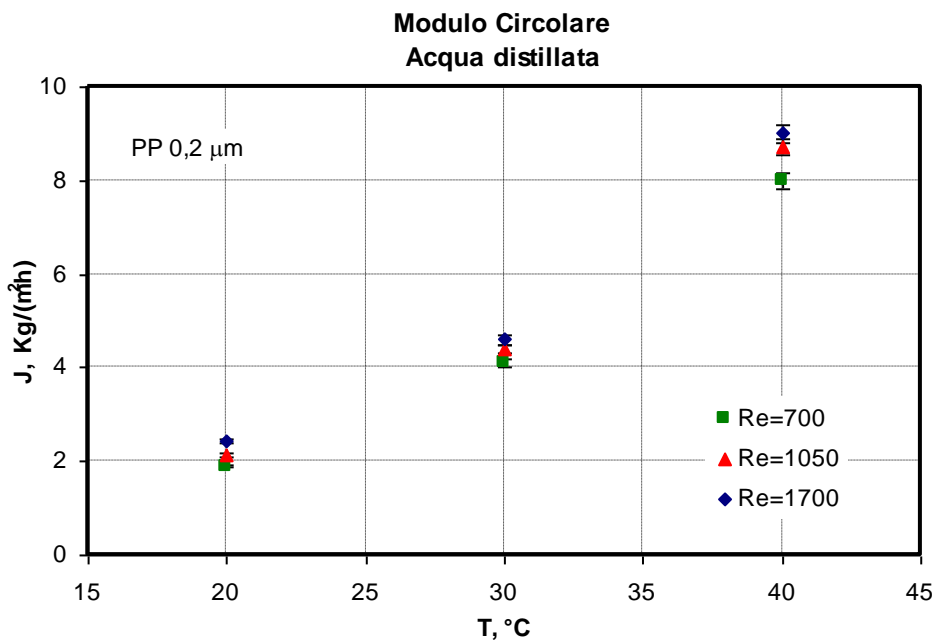


Figura 3.2 - Andamento del flusso di permeato al variare della Temperatura.

Dalla figura 3.3, è possibile notare come il flusso di permeato, ottenuto trattando una soluzione di As(III) da 1 ppm a $T=40^{\circ}\text{C}$, rimanga praticamente invariato rispetto a quello ottenuto alimentando acqua distillata e operando nelle stesse condizioni. Le prestazioni del sistema non sono, perciò, influenzate, dalla presenza dell'arsenico in alimentazione.

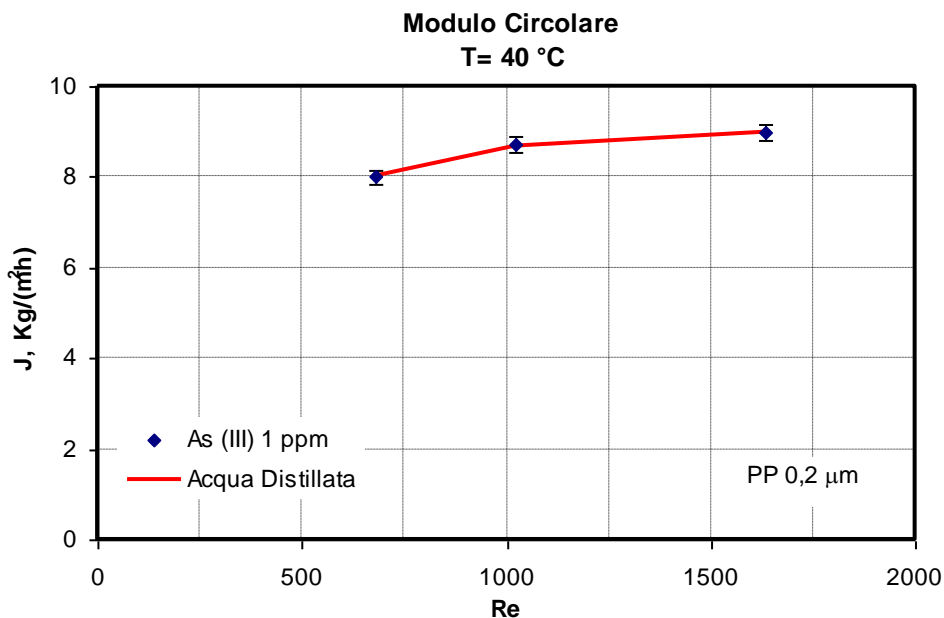


Figura 3.3 - Confronto tra l'andamento del flusso di permeato al variare della velocità per l'acqua distillata e per soluzioni di As(III) 1 ppm.

Le figure 3.4 e 3.5 riportano gli andamenti dei flussi ottenuti per soluzioni, rispettivamente, di As(III) e As(V) al variare della loro concentrazione, alla temperatura di 40 °C e per un Reynolds pari a 1700. Il range di concentrazione investigato è quello tipico delle acque sotterranee contaminate da arsenico. I grafici mostrano che i flussi, al variare della concentrazione di arsenico, si mantengono praticamente costanti e molto simili a quelli ottenuti con acqua distillata, indicando la capacità della tecnica di trattare efficacemente alimentazioni a concentrazione variabile.

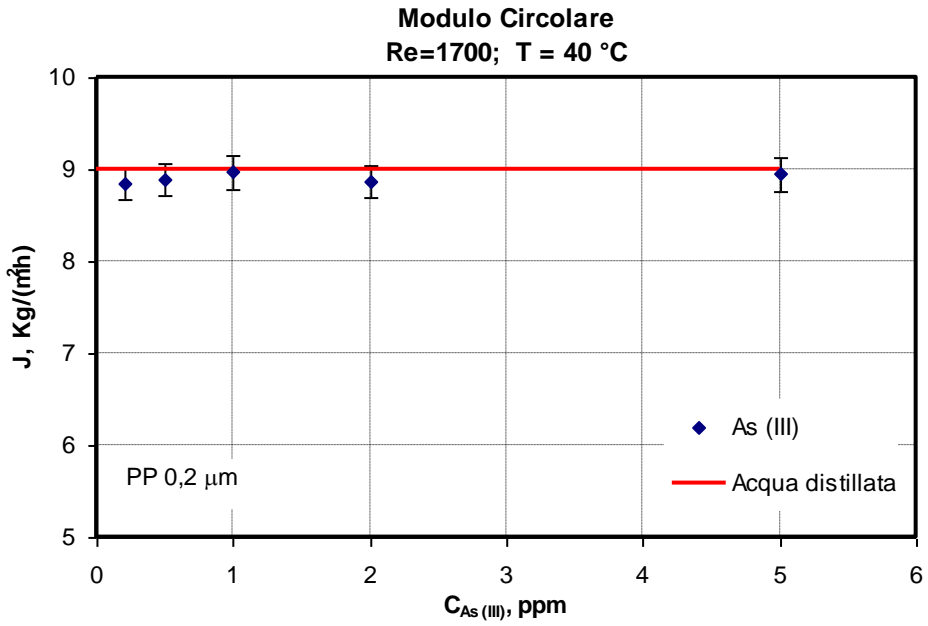


Figura 3.4 - Andamento del flusso di permeato al variare della concentrazione di As (III).

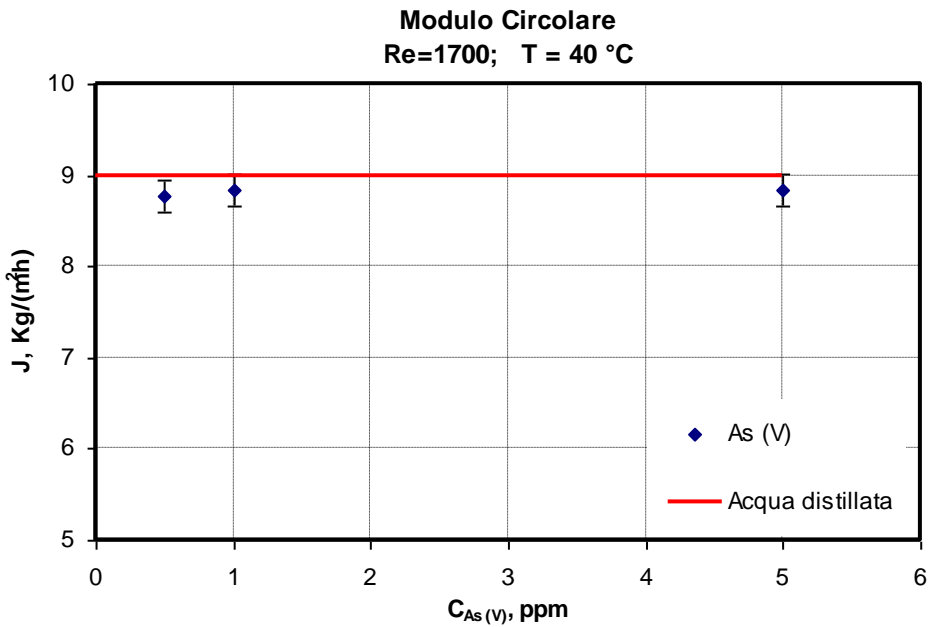


Figura 3.5 - Andamento del flusso di permeato al variare della concentrazione di As (V).

La figura 3.6 riporta gli andamenti dei flussi di permeato, al variare della temperatura, per quattro diverse soluzioni di arsenico, con concentrazione totale pari a 1 ppm, e per acqua distillata.

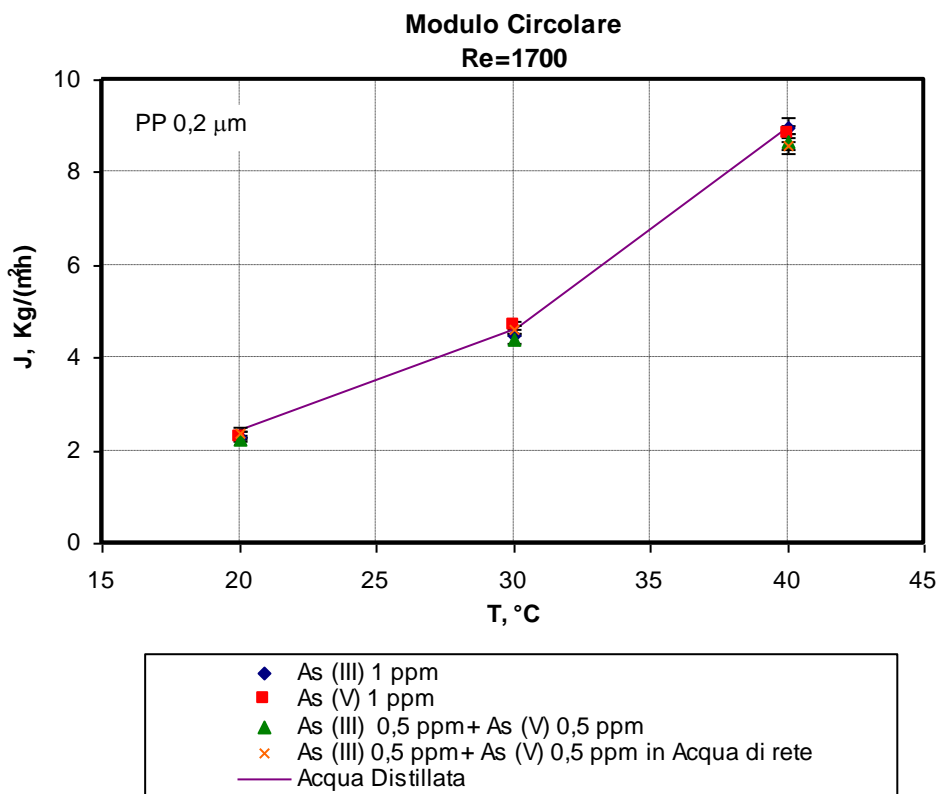


Figura 3.6 - Andamento del flusso di permeato al variare della temperatura per diverse soluzioni di Arsenico.

È possibile notare come i flussi, sostanzialmente, siano indipendenti dalla speciazione dell'arsenico e come siano simili a quelli ottenuti operando con acqua distillata, nelle stesse condizioni. Tale risultato è un'ulteriore conferma della flessibilità operativa della tecnica.

Le stesse prove sono state effettuate sulle altre membrane piane già menzionate e vengono riportati di seguito i risultati più significativi.

3.1.2 Membrana PP 0,45 μm

Le figure 3.7 e 3.8, come già constatato con la membrana PP 0,2, mostrano che i flussi sono fortemente dipendenti dalla temperatura, mentre sono influenzati solo in minore misura da Reynolds.

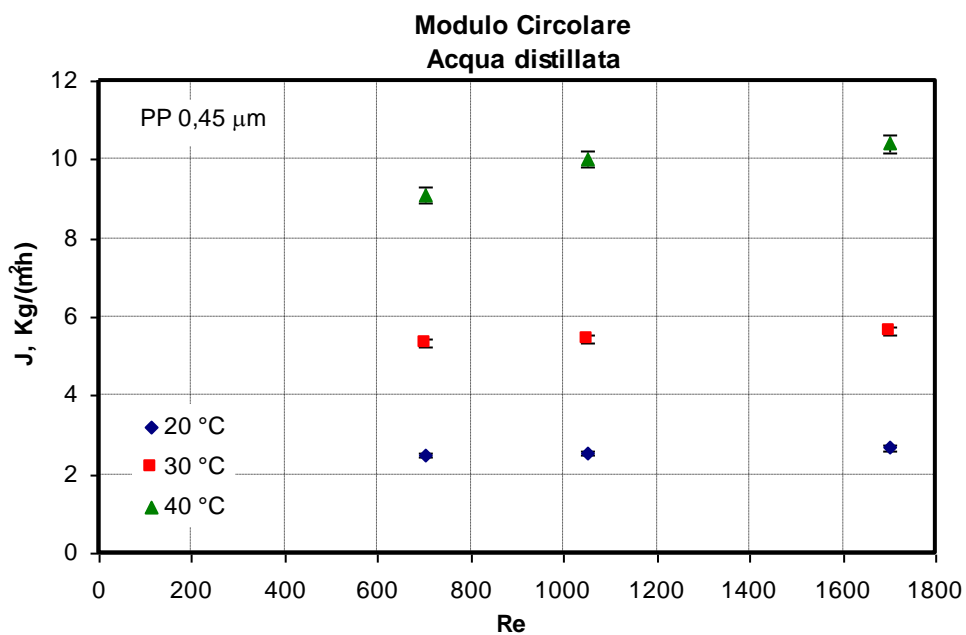


Figura 3.7 - Andamento del flusso di permeato al variare di Reynolds.

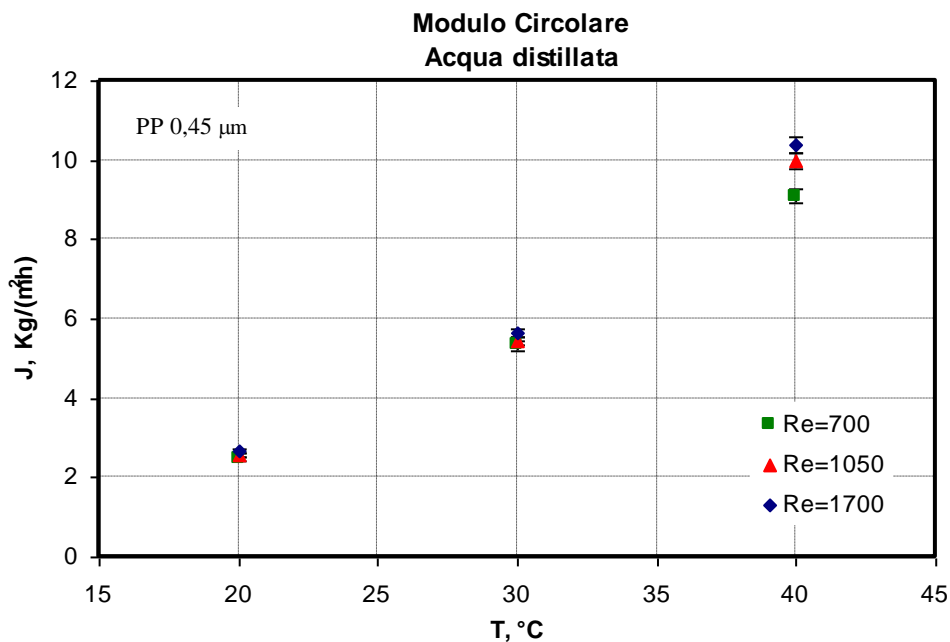


Figura 3.8 - Andamento del flusso di permeato al variare della Temperatura.

Sono stati riportati i flussi ottenuti, al variare del Reynolds nel modulo e della temperatura per l'acqua distillata poiché, come già constatato in precedenza e come confermato dal grafico che segue (Fig. 3.9), i flussi sono risultati indipendenti dalla forma in cui l'arsenico è presente in soluzione e, sostanzialmente, uguali a quelli dell'acqua.

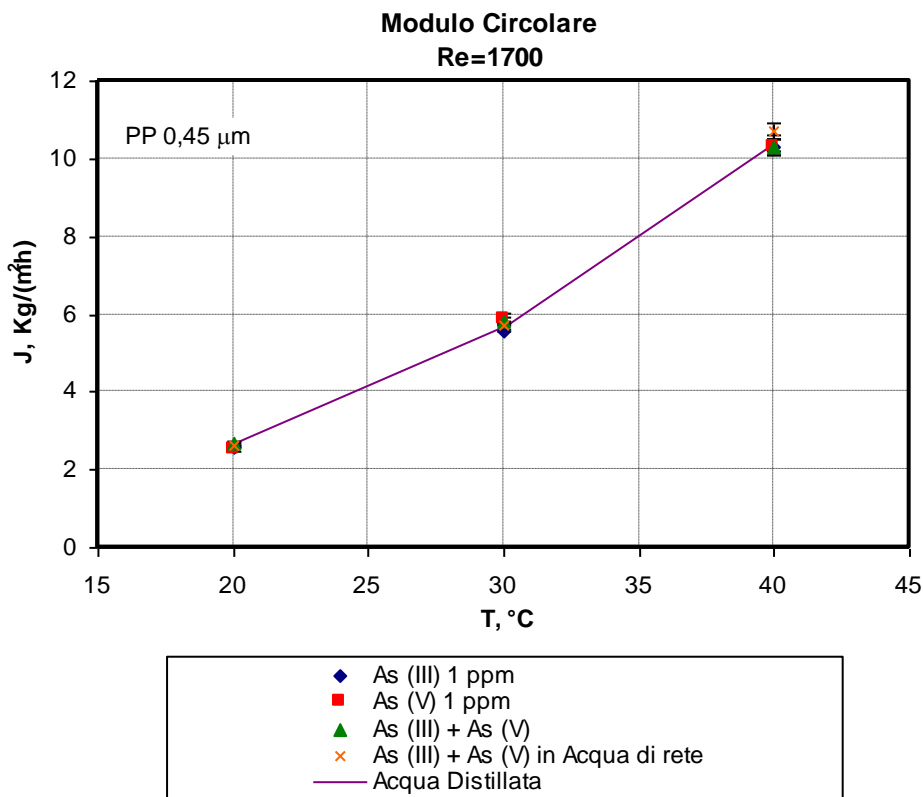


Figura 3.9 - Andamento del flusso di permeato al variare della temperatura per diverse soluzioni di Arsenico.

3.1.3 Membrana PVDF 0,2/PP

I grafici riportati nelle figure 3.10, 3.11 e 3.12 confermano quanto già ottenuto con le membrane PP 0,2 e PP 0,45. Nello specifico, le figure 3.10 e 3.11 mostrano una lieve variabilità dei flussi con la velocità di ingresso della soluzione nel modulo e una forte dipendenza degli stessi flussi dalla temperatura.

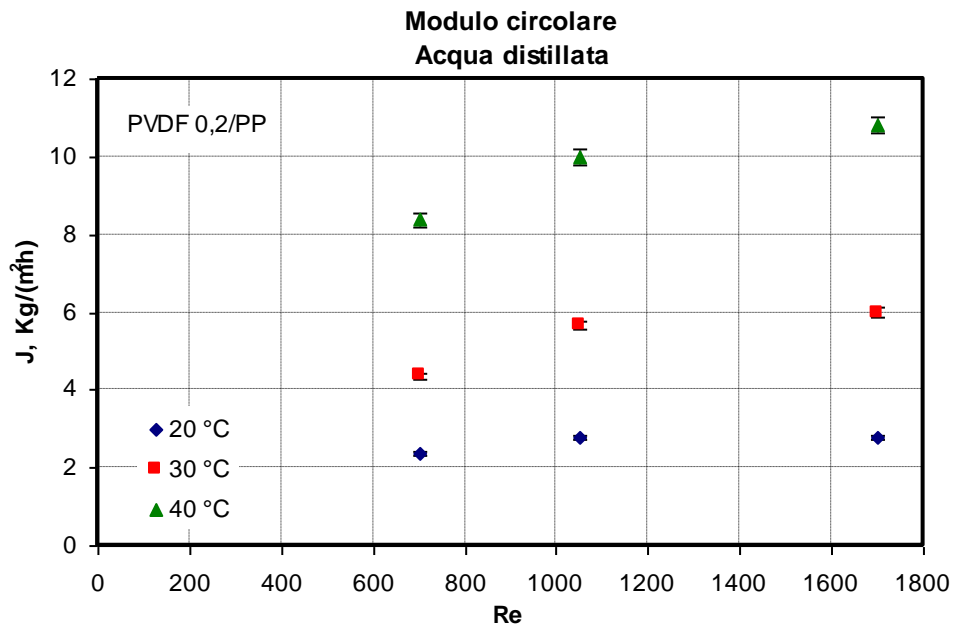


Figura 3.10 - Andamento del flusso di permeato al variare di Reynolds.

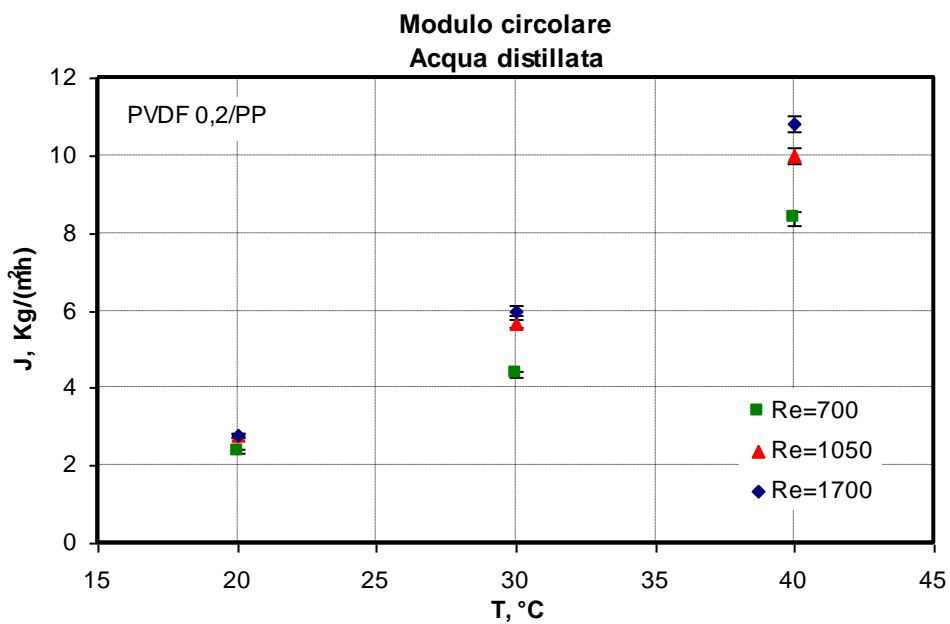


Figura 3.11 - Andamento del flusso di permeato al variare della Temperatura.

La figura 3.12 evidenzia, anche in questo caso, l'indipendenza dei flussi ottenuti dal tipo di alimentazione.

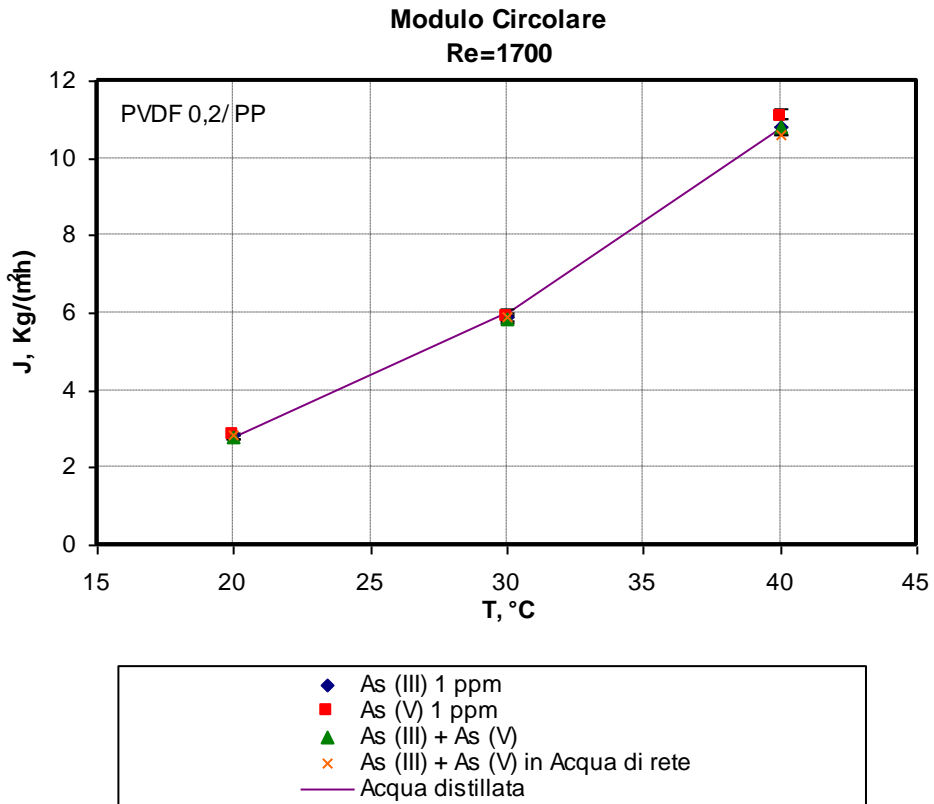


Figura 3.12 - Andamento del flusso di permeato al variare della temperatura per diverse soluzioni di Arsenico.

3.1.4 Membrana PVDF 0,2/PTFE

Per la membrana in oggetto valgono le stesse osservazioni fatte precedentemente, come risulta dalle figure 3.13-3.15.

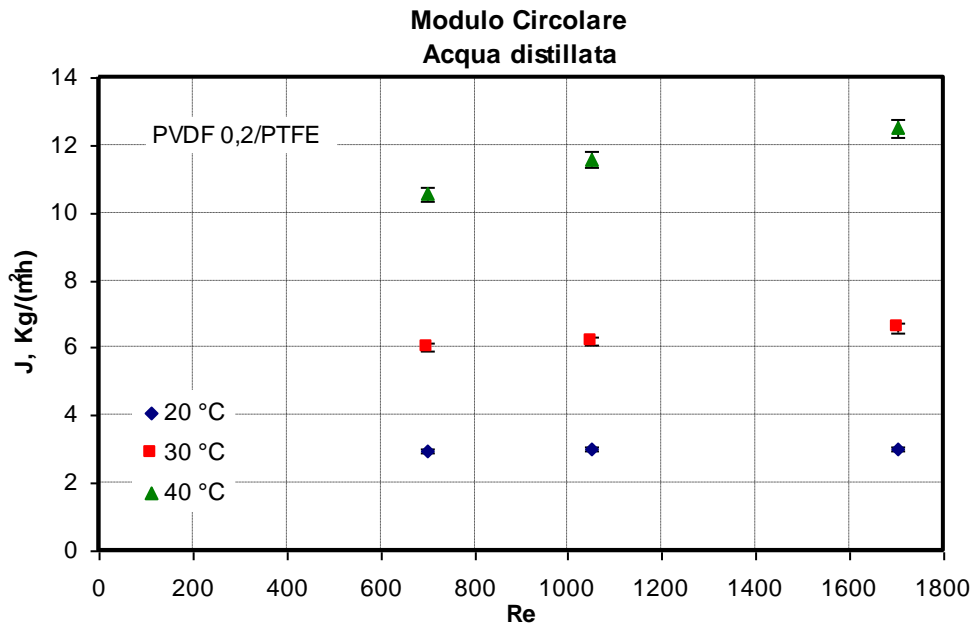


Figura 3.13 - Andamento del flusso di permeato al variare di Reynolds.

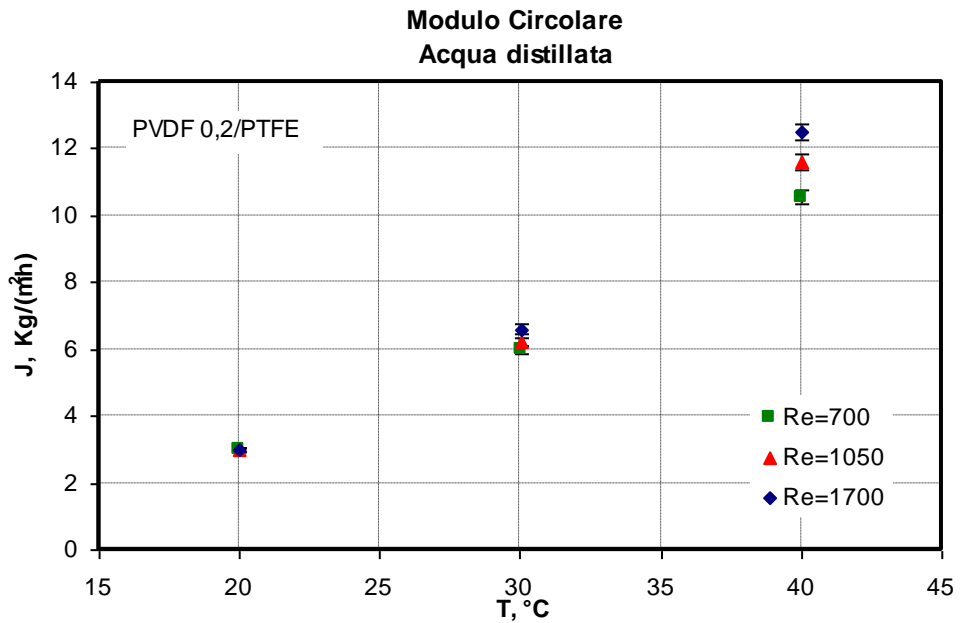


Figura 3.14 – Andamento del flusso di permeato al variare della Temperatura.

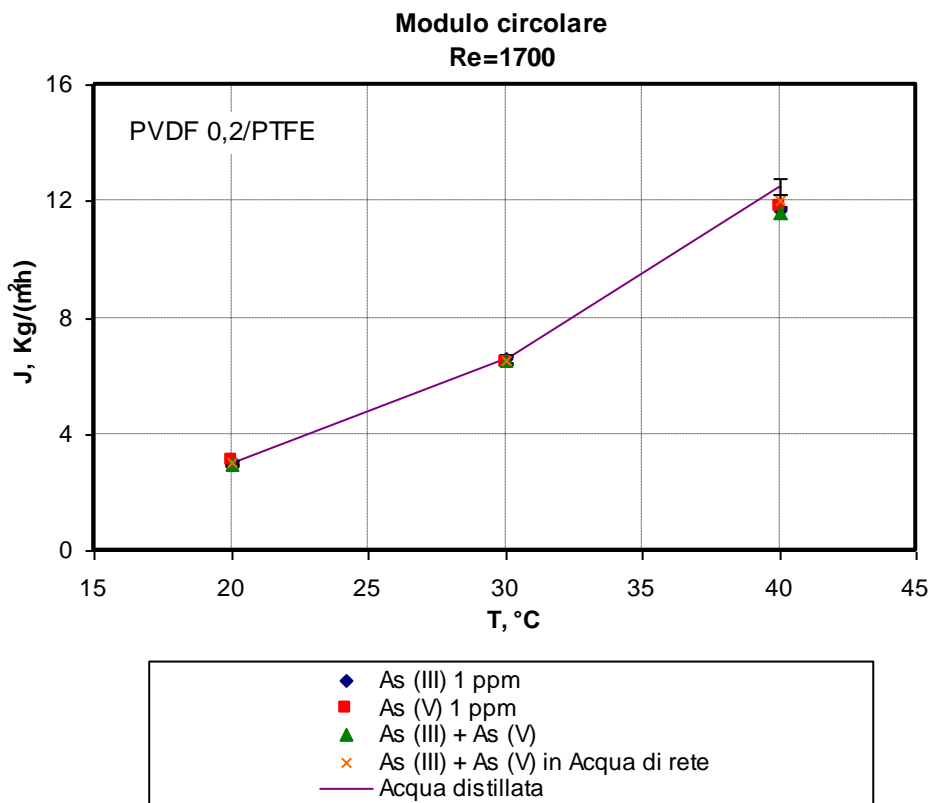


Figura 3.15 - Andamento dei flussi di permeato al variare della temperatura per diverse soluzioni di Arsenico.

3.1.5 Confronto tra i risultati ottenuti col modulo circolare

La figura 3.16 pone a confronto i flussi ottenuti, al variare della temperatura, con le quattro membrane utilizzate, nel modulo circolare operando con un Reynolds pari a 1700, corrispondente a una portata di alimentazione di 250 l/h.

L'impiego dell'acqua distillata o di soluzioni di arsenico, alle concentrazioni utilizzate in tale studio, per effettuare questo confronto è indifferente, visto che, per tutte le membrane esaminate, i flussi ottenuti sono risultati indipendenti dalla forma in cui l'arsenico era presente in soluzione e, praticamente, corrispondenti a quelli dell'acqua.

Dalla figura si nota l'incremento esponenziale del flusso, per tutte le membrane.

La differenza nei flussi ottenibili con le diverse membrane è più marcata al crescere della temperatura, a causa della maggiore forza spingente disponibile.

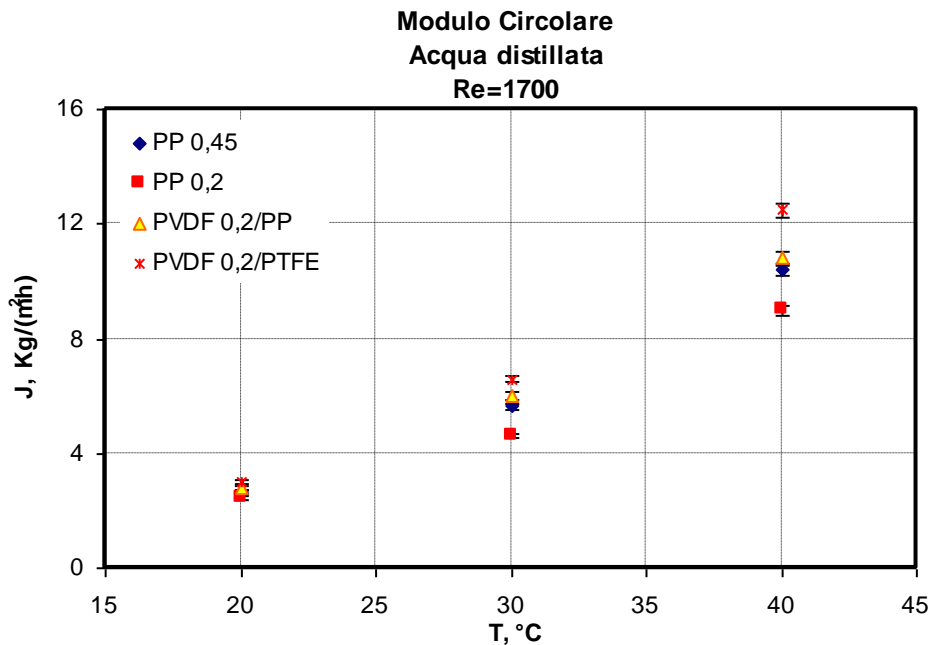


Figura 3.16 - Andamento del flusso di permeato al variare della temperatura per le quattro membrane piane.

La figura 3.17 riporta l'andamento dei flussi di permeato ottenuti al variare di $(\varepsilon \cdot d_p / \delta)$.

Si nota che i flussi crescono al crescere di tale gruppo adimensionale, ossia i flussi sono tanto più alti quanto maggiore è il rapporto tra la porosità della membrana per il diametro dei pori e lo spessore della membrana stessa.

È possibile osservare come la membrana PVDF 0,2/PTFE (M4), consenta di ottenere flussi più alti. In particolare, i maggiori flussi ottenuti con la PVDF 0,2/PTFE, sono attribuibili al minore spessore della membrana (che implica minori resistenze al trasporto).

A seguire, ci sono i flussi ottenuti con la PVDF 0,2/PP (M3) (caratterizzata da uno spessore minore rispetto alla PP 0,45 e PP 0,2), quelli ottenuti con la PP 0,45 (M2) ed, infine, quelli ricavati con la PP 0,2 (M1).

I flussi ricavati con l'impiego della PP 0,45 sono maggiori di quelli ottenuti con la PP 0,2, ossia con la membrana costituita dallo stesso materiale, a causa della maggiore porosità e dimensione dei pori.

Nel passare da 20 °C a 40 °C, con la M4 i flussi variano da 3 a 12,5 kg/m²h, mentre per la M1 scendono a 2,5 e 9 rispettivamente.

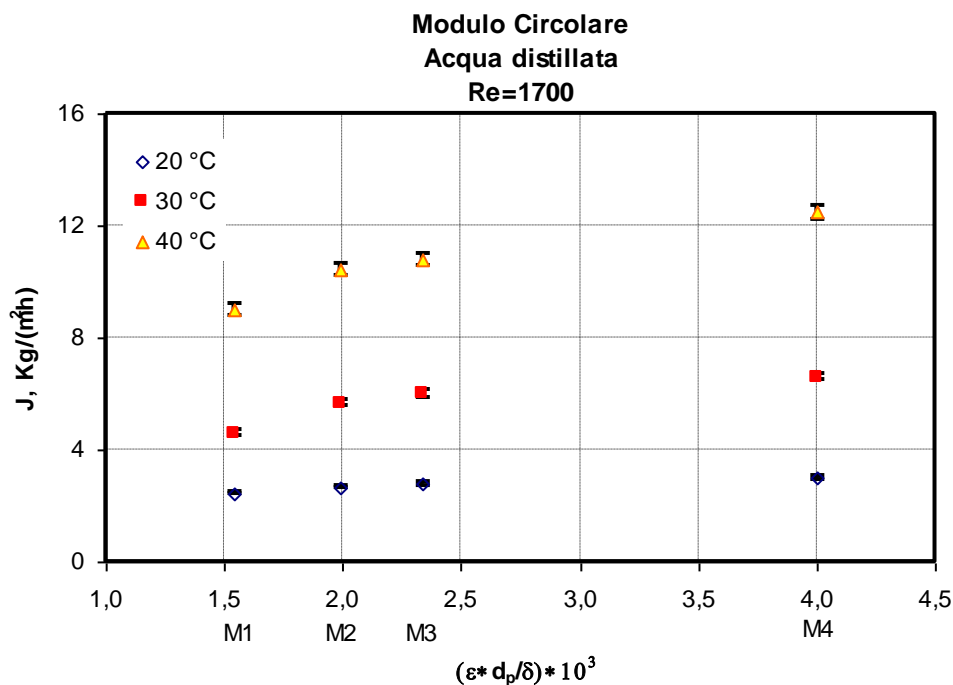


Figura 3.17 - Andamento del flusso di permeato al variare di $(\epsilon \cdot d_p / \delta)$.

3.2 - Modulo Rettangolare

Il comportamento delle stesse membrane commerciali, già studiato all'interno del modulo circolare, viene di seguito esaminato, effettuando analoghi test nel modulo rettangolare.

3.2.1 Membrana PP 0,2 μm

Le figure 3.18, 3.19 e 3.20 mostrano che i flussi risultanti dall'impiego della cella rettangolare rispecchiano gli andamenti già visti col modulo circolare, anche se i valori sono più bassi, a causa della diversa fluidodinamica che si instaura all'interno del modulo.

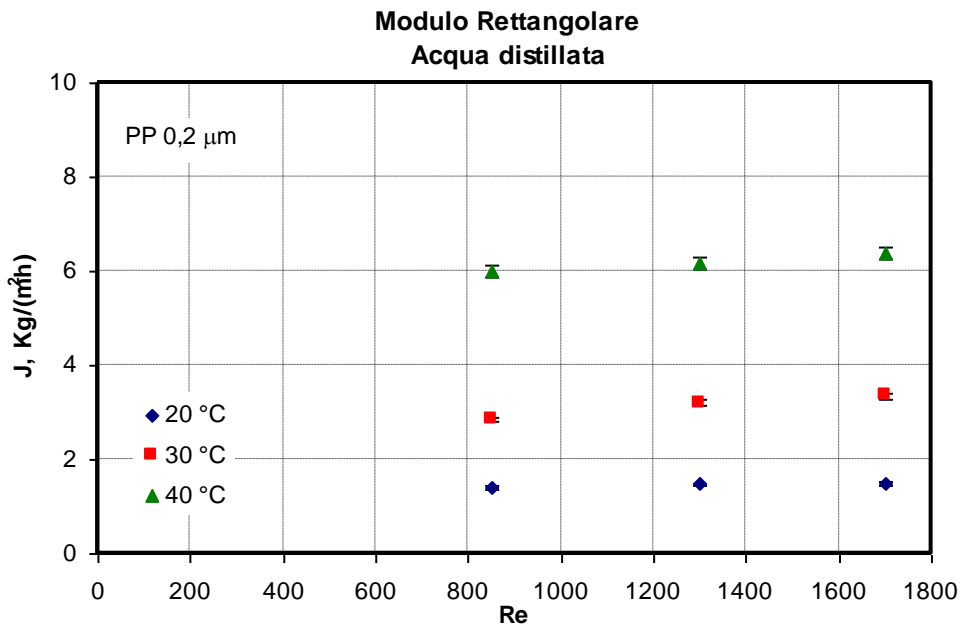


Figura 3.18 - Andamento del flusso di permeato al variare di Reynolds.

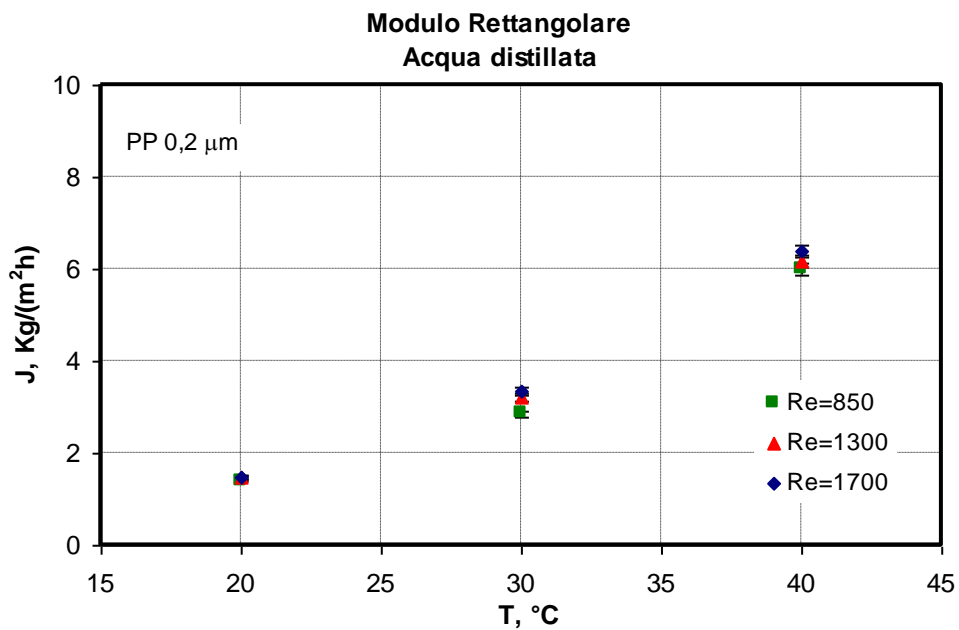


Figura 3.19 - Andamento del flusso di permeato al variare della Temperatura.

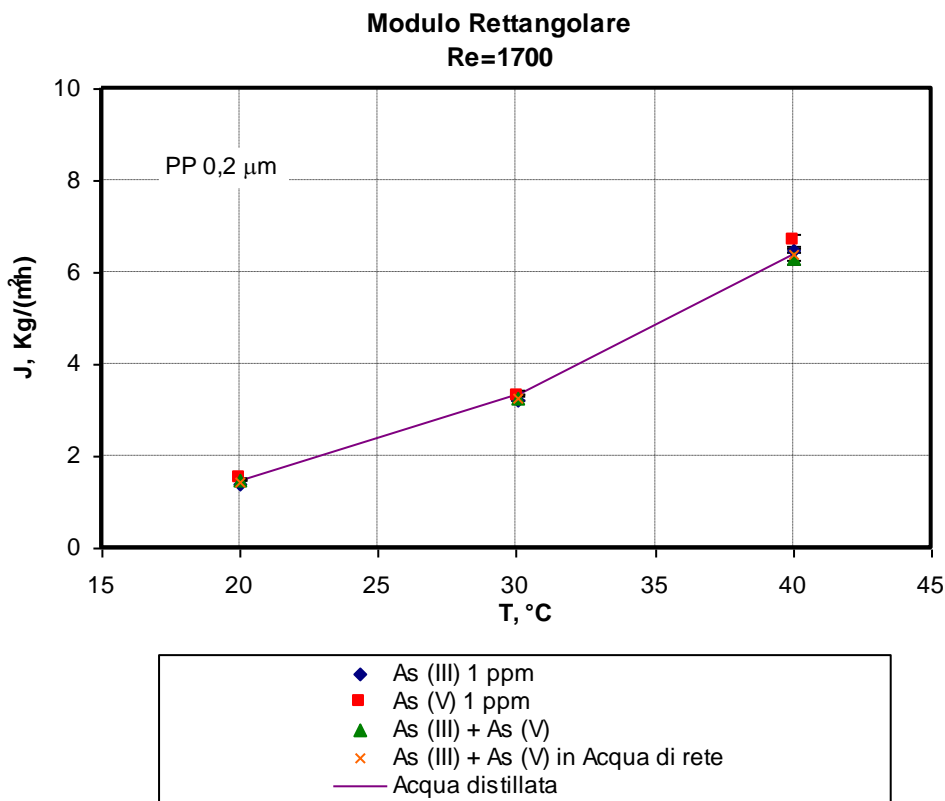


Figura 3.20 - Andamento dei flusso di permeato al variare della temperatura per diverse soluzioni di Arsenico.

Nella cella rettangolare, sono state quindi effettuate le stesse prove sulle altre membrane esaminate e i risultati, in termini di andamenti, sono risultati simili a quelli ottenuti con la membrana PP 0,2.

3.2.2 Confronto tra i risultati ottenuti col modulo rettangolare

La figura 3.21 confronta i flussi di permeato ottenuti, al variare della temperatura, con le quattro membrane utilizzate, nel modulo rettangolare, per un valore di Reynolds pari a 1700.

Anche in questo caso, valgono le osservazioni effettuate per il modulo circolare ed i flussi maggiori sono stati ottenuti con l'impiego membrana PVDF 0,2/PTFE, a tutte le temperature esaminate (a 20 e a 40 °C sono stati ottenuti flussi, rispettivamente pari a 2 e 10 kg/hm²). Ciò a causa del maggiore valore del coefficiente di trasporto ($\sim \varepsilon * d_p / \delta$).

I valori di flusso più bassi, sono quelli relativi alla membrana PP 0,2 (a 20 e a 40 °C sono risultati pari a 1,5 e 6,5 kg/hm² rispettivamente).

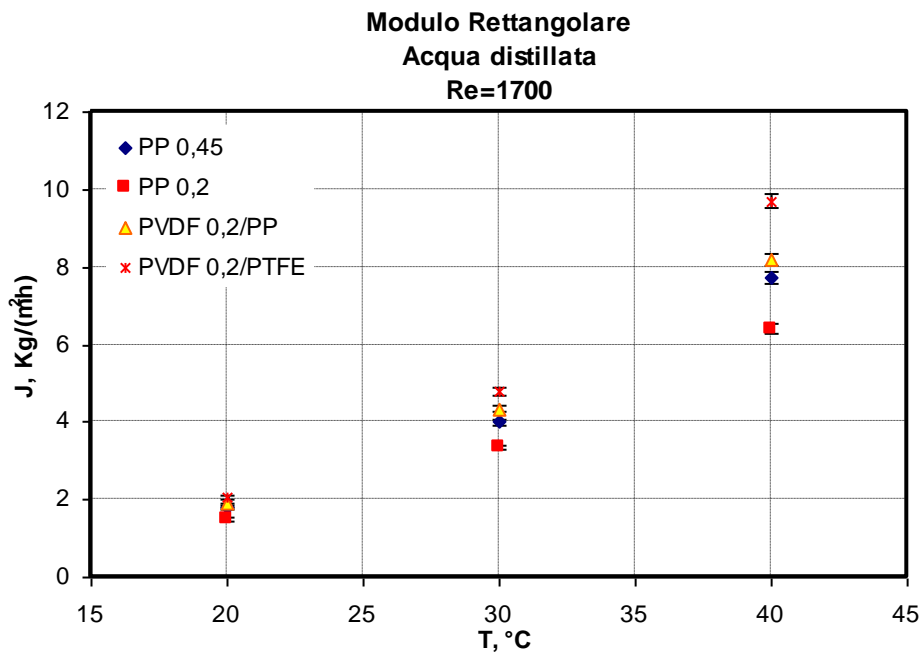


Figura 3.21 - Andamento del flusso di permeato al variare della temperatura per le quattro membrane piane.

3.3 - Confronto modulo circolare / modulo rettangolare

Le prestazioni dei due moduli piani sono state confrontate in termini di flussi per la membrana PP 0,2 μm .

La figura 3.22 mostra come il flusso sia sempre minore all'interno della cella rettangolare, per tutte le temperature esaminate. Tale risposta è, probabilmente, dovuta alla migliore fluidodinamica che si instaura all'interno della cella circolare: l'impatto perpendicolare dell'alimentazione sulla superficie della membrana, fa sì che le resistenze al trasporto siano inferiori rispetto a quelle che si creano alimentando longitudinalmente la corrente, con conseguente riduzione dei fenomeni di polarizzazione termica. Questo risultato concorda con quanto riportato in letteratura [89-90].

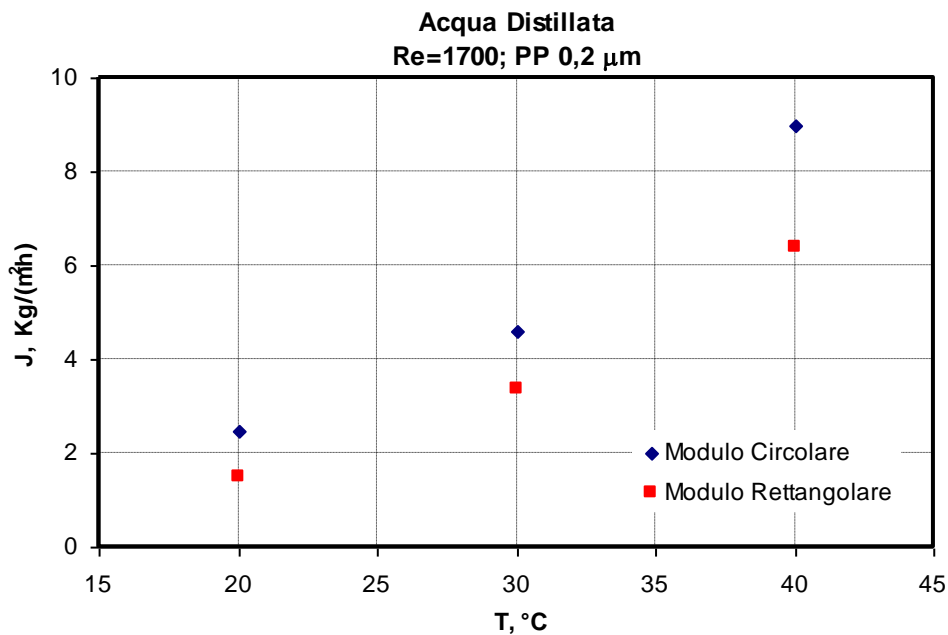


Figura 3.22 - Confronto tra i flussi di permeato nel modulo circolare e rettangolare al variare della temperatura, a un Reynolds di 1700.

3.4 - Moduli a fibre

3.4.1 Sistema in flusso

La tabella che segue riporta i valori di portata volumetrica della soluzione da trattare utilizzati nello studio del sistema ed i corrispondenti valori della velocità di ingresso della soluzione all'interno di una fibra e di Reynolds.

Tabella 3.1 – Portate, velocità di ingresso della soluzione e valori di Reynolds nei vari moduli.

	Modulo									
	1 _F (A=180; L _f =6)		2 _F (A=180; L _f =12)		3 _F (A=180; L _f =18)		4 _F (A=360; L _f =18)		5 _F (A=540; L _f =18)	
Q, l/h	v _{inlet} , cm/s	Re	v _{inlet} , cm/s	Re	v _{inlet} , cm/s	Re	v _{inlet} , cm/s	Re	v _{inlet} , cm/s	Re
100	22	402	44	787	64	1157	33	597	22	402
150	33	602	66	1181	96	1736	50	895	33	602
240	53	964	105	1890	154	2778	80	1432	53	964
350	78	1406			225	4051	116	2088	78	1406
500	112	2008			321	5787			112	2008

La figura 3.23 mostra l'andamento del flusso di permeato in funzione di Reynolds per il modulo 3_F. Si nota che i flussi di permeato crescono debolmente fino a valori di Reynolds intorno a 3000 per poi rimanere costanti, ad indicare un'assenza di controllo fluidodinamico.

Dalla figura 3.23, inoltre, è possibile notare come i flussi crescano sensibilmente con la temperatura. Ciò è dovuto al fatto, già sottolineato

in precedenza, che i flussi di permeato, crescono all'aumentare della differenza di tensione di vapore tra i due lati della membrana, che rappresenta la forza spingente del processo e che cresce in modo esponenziale con la temperatura.

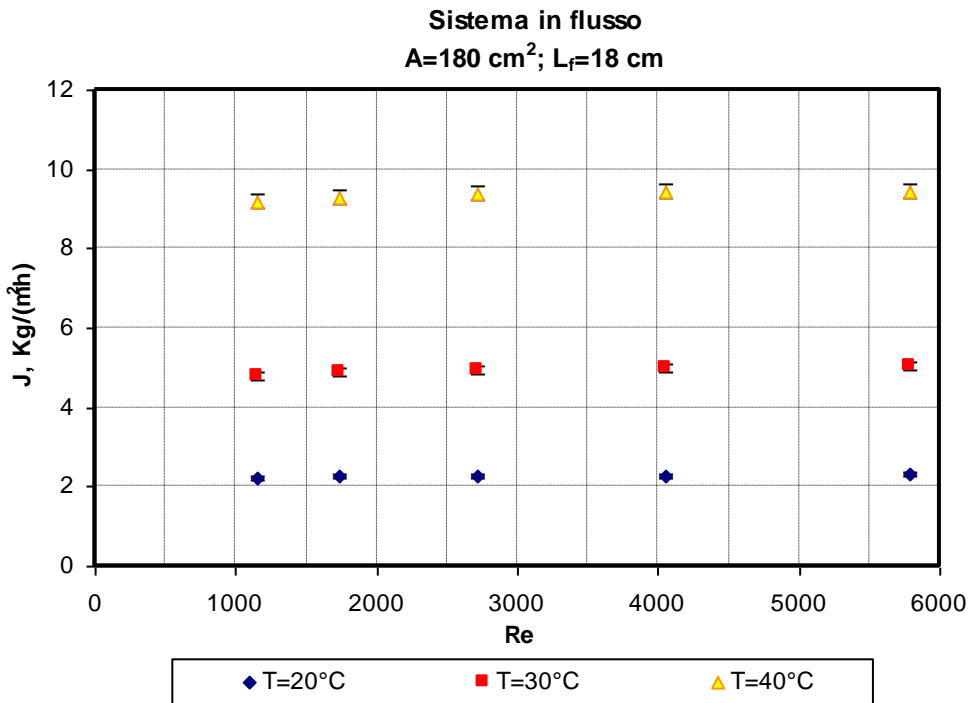


Figura 3.23 - Andamento del flusso di permeato al variare del numero di Reynolds ($A=180 \text{ cm}^2$, $L_f=18 \text{ cm}$, Mod. 3_F).

Dalla figura 3.24 si nota che l'utilizzo di diversi moduli aventi tra loro uguale area superficiale di membrana ($A=180 \text{ cm}^2$), ma differente lunghezza, consente di ottenere, a parità di temperatura, flussi di permeato tanto più alti quanto minore è la lunghezza del modulo. In particolare, si può notare come, l'effetto della lunghezza registrato sui flussi di permeato sia piuttosto sensibile nel passare dal modulo da 6 cm

a quello da 12 e come si riduca notevolmente quando si passa dal modulo da 12 cm a quello da 18. I maggiori flussi registrati per i moduli più corti possono, a parità di Reynolds, essere giustificati in termini di minore caduta di temperatura della corrente di alimentazione lungo il modulo, dovuta al minore tempo di residenza della corrente nel modulo stesso (si veda Figura 3.25).

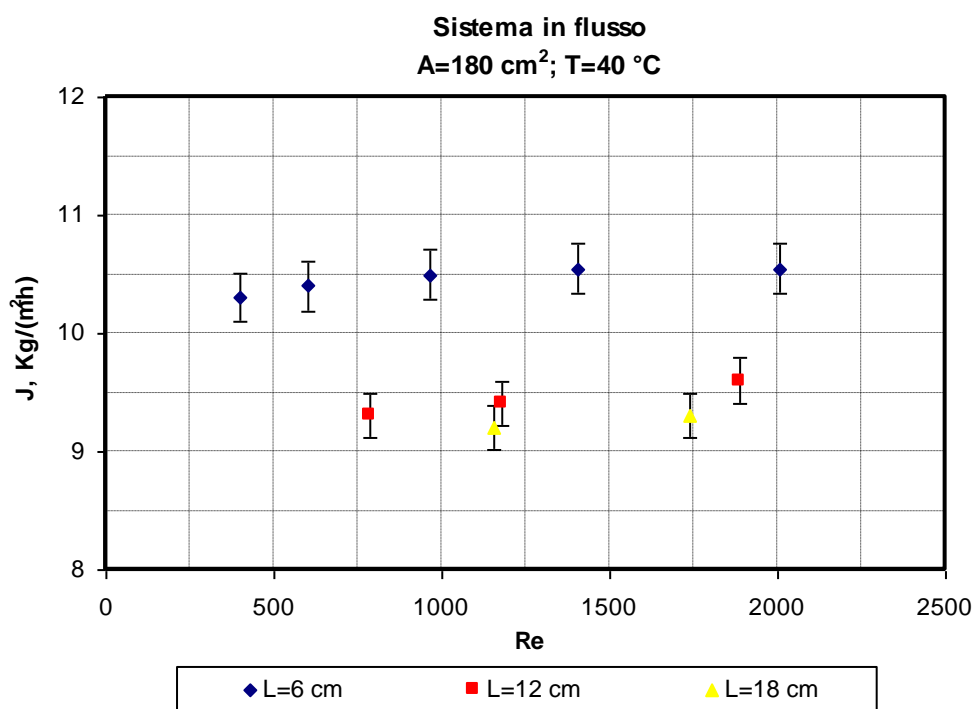


Figura 3.24 - Andamento del flusso di permeato al variare del numero di Reynolds ($A=180 \text{ cm}^2$, $T=40^\circ\text{C}$).

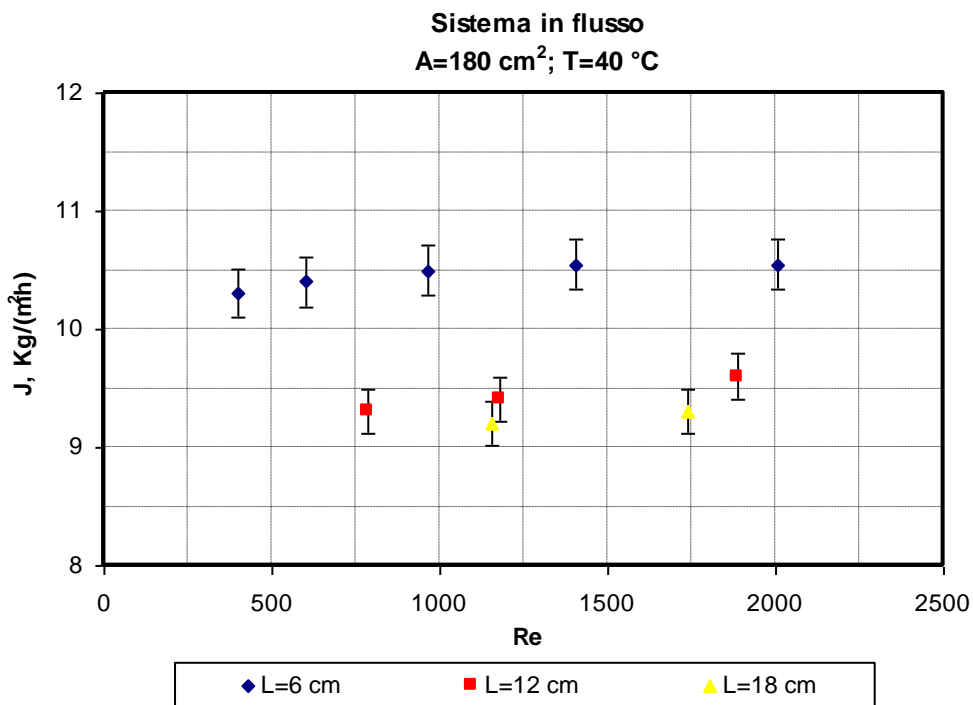


Figura 3.25 – Caduta di temperatura subita dalla corrente trattata, tra l’ingresso e l’uscita del modulo ($A=180 \text{ cm}^2$), al variare della sua lunghezza e di Reynolds.

La figura 3.26 conferma che, anche alle temperature di 20 e 30 °C, il modulo di lunghezza minore consente di ottenere i flussi più alti.

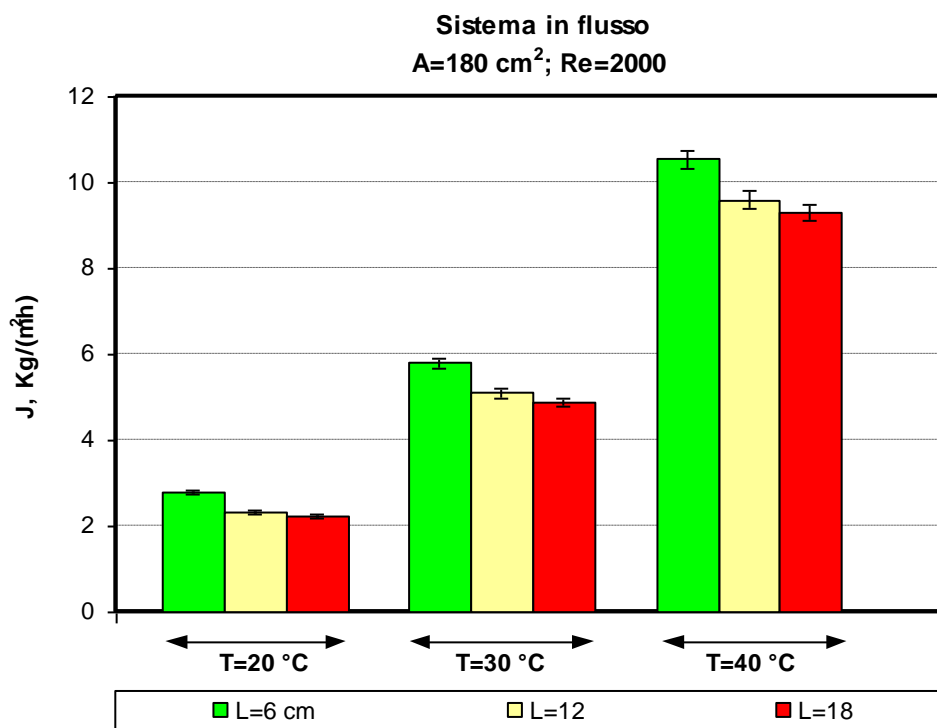


Figura 3.26 - Andamento del flusso di permeato al variare della temperatura per i tre moduli utilizzati ($A=180 \text{ cm}^2$, $Re=2000$).

La figura 3.27 riporta i flussi di permeato ottenuti utilizzando tre moduli di uguale lunghezza (18 cm), ma differente area superficiale di membrana, a parità di Reynolds e alle tre temperature esaminate. Si nota, ancora una volta, che i flussi di permeato crescono all'aumentare della temperatura. Inoltre, è possibile osservare come i flussi diminuiscano al crescere dell'area superficiale di membrana. Ciò è dovuto al fatto che l'aumento della massa di distillato, che si accompagna alla crescita dell'area superficiale, fa sì che aumenti la quantità di calore sottratto al sistema, con conseguente diminuzione della temperatura della corrente lungo il modulo e, quindi, della forza spingente disponibile.

D'altra parte, come si può notare dalla tabella 3.2 (in cui vengono riportati i rapporti tra le aree di membrana e quelli tra i flussi di permeato ottenuti), la riduzione dei flussi registrata all'aumentare dell'area di membrana, non è proporzionale all'aumento dell'area stessa. Tale riduzione suggerisce, comunque, l'opportunità di adoperare più moduli, nel caso in cui la tecnica debba essere applicata su larga scala, piuttosto che lavorare con un unico modulo di maggiore area.

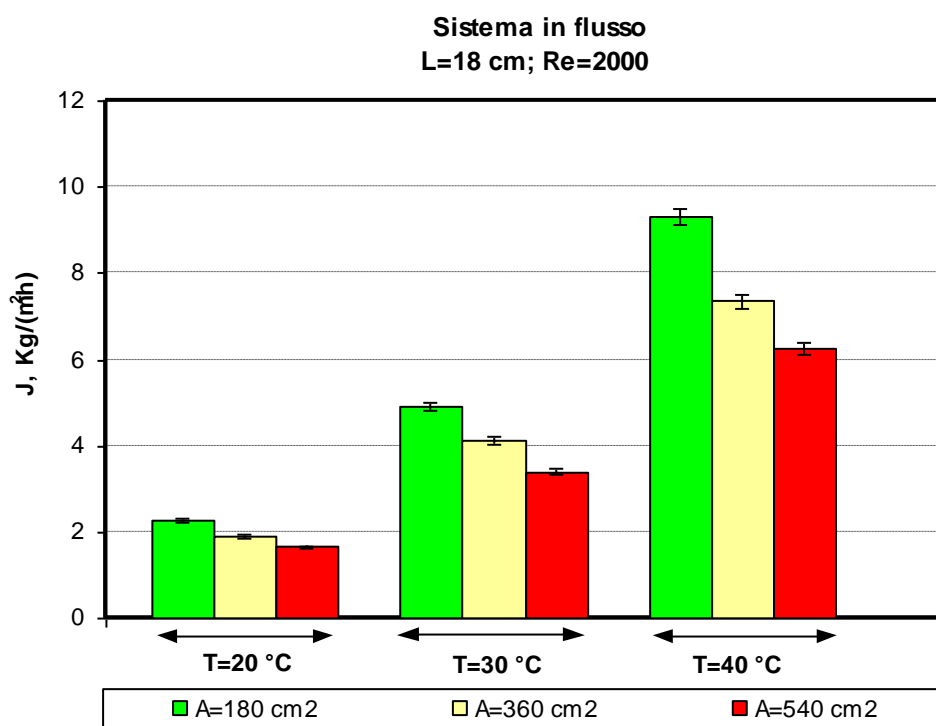


Figura 3.27 - Andamento del flusso di permeato al variare dell'area superficiale di membrana per tre moduli di uguale lunghezza ($L=18\text{ cm}$, $Re=2000$).

Tabella 3.2 – Rapporto tra le aree di membrana e rapporto tra i flussi di permeato ottenuti, nella configurazione in flusso, a 40 °C e $Re \sim 2000$, col modulo avente $L=18$ cm

A2/A1	J2/J1
1	1
2	0,79
3	0,67

3.4.2 *Confronto moduli piani / modulo a fibre in flusso*

Al fine di individuare la configurazione migliore, tra quelle esaminate, è stato effettuato il confronto tra i flussi di permeato ottenuti, a 40 °C e Reynolds pari a 1700, con le quattro membrane piane, rispettivamente all'interno del modulo circolare e di quello rettangolare, e quelli ottenuti col modulo a fibre avente uguale area di membrana rispetto ai moduli piani (180 cm²) e maggiore lunghezza, tra quelle considerate (fig. 3.28). Si è scelto il modulo a fibre più lungo (18 cm), in quanto, per una possibile implementazione su larga scala, operare con fibre più corte comporterebbe il ricircolo, ed il riscaldamento, di maggiori portate di alimentazione, con conseguente aumento dei consumi energetici associati. D'altro canto, i flussi ottenuti con il modulo più lungo sono stati comunque d'interesse per un'implementazione della tecnica: a 40 °C e Reynolds ~ 2000 , il modulo lungo 18 cm ha fornito flussi intorno a 9.5 kg/ m²h, mentre, con quello da 6 cm, è stato possibile ottenere flussi pari a 10.5 kg/ m²h.

Si può notare come la configurazione piana circolare fornisca flussi maggiori, rispetto a quella rettangolare, per tutte le membrane esaminate. La membrana che ha consentito di ottenere i flussi più alti, in entrambe le configurazioni piane, è risultata essere la PVDF 0,2/ PTFE.

Il modulo a fibre cave ha consentito di ottenere flussi più alti di quelli ricavati con lo stesso tipo di membrana (PP 0,2) impiegata nella configurazione piana rettangolare e paragonabili a quelli realizzati, ancora con la membrana PP 0,2, ma nella configurazione piana circolare. Sebbene inferiori ai massimi valori di flusso forniti dalla cella circolare (con PVDF 0,2/PTFE), i valori di flusso ottenuti con il modulo a fibre sono, comunque, interessanti (si aggirano intorno a $9,5 \text{ Kg/hm}^2$); l'impiego della configurazione a fibre cave risulta, inoltre, vantaggioso rispetto alle configurazioni piane, in termini di ingombro.

Tale configurazione, infatti, presenta un elevato rapporto superficie/volume ed appare, perciò, promettente per una implementazione su scala reale.

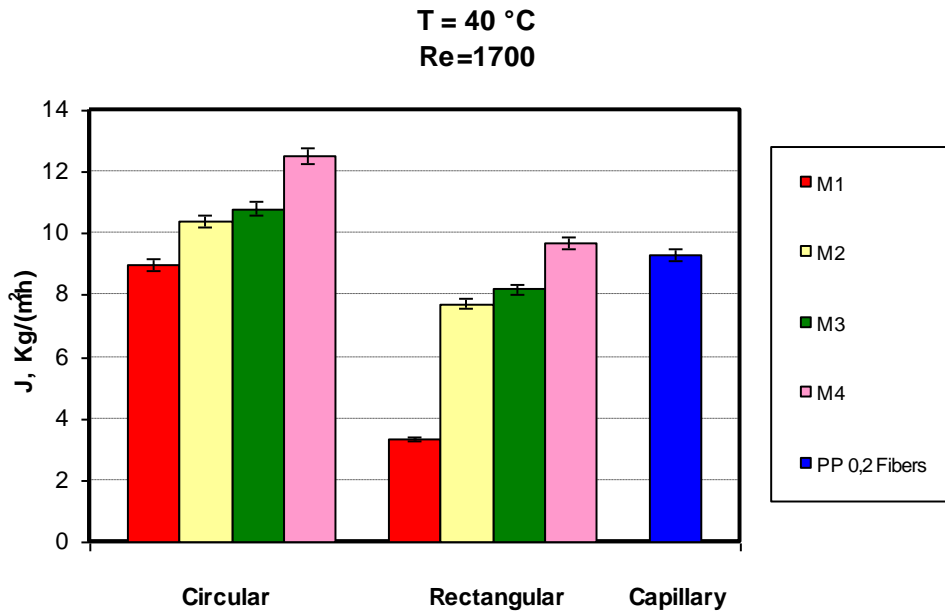


Figura 3.28 - Andamento dei flussi di permeato ottenuti nei due sistemi piani e in quello a fibre ($A=180 \text{ cm}^2$; $L_f=18 \text{ cm}$).

Alla luce di tali considerazioni, lo studio è proseguito con l'esame delle prestazioni dei moduli a fibre in un'altra tipologia di configurazione: quella immersa.

3.4.3 Sistema a Fibre immerse

I test sono stati effettuati sia lasciando in quiete la soluzione, che agitandola.

Le figure 3.29 e 3.30 riportano i flussi di permeato ottenuti rispettivamente nel sistema in quiete e in quello agitato ($\text{rpm}=350$) al variare della temperatura e per tre moduli di uguale area, ma differente lunghezza. È possibile osservare ancora come, in entrambi i casi, i flussi crescano in maniera esponenziale con la temperatura e come, anche in questo sistema, risultino maggiori per il modulo di minore lunghezza.

Il maggiore effetto della lunghezza sui flussi di permeato viene registrato impiegando il modulo da 6 cm di lunghezza, mentre è minore la differenza tra i due flussi ottenuti con i moduli di lunghezza pari rispettivamente a 12 e 18 cm. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che esiste una resistenza al trasporto di materia costituita dal vapore stesso presente all'interno delle fibre. Le fibre che costituiscono il modulo di minore lunghezza hanno la possibilità di svuotarsi più rapidamente, mentre in quelle più lunghe il distillato trova il percorso occupato da vapore, precedentemente permeato, la cui presenza rallenta la forza spingente del processo.

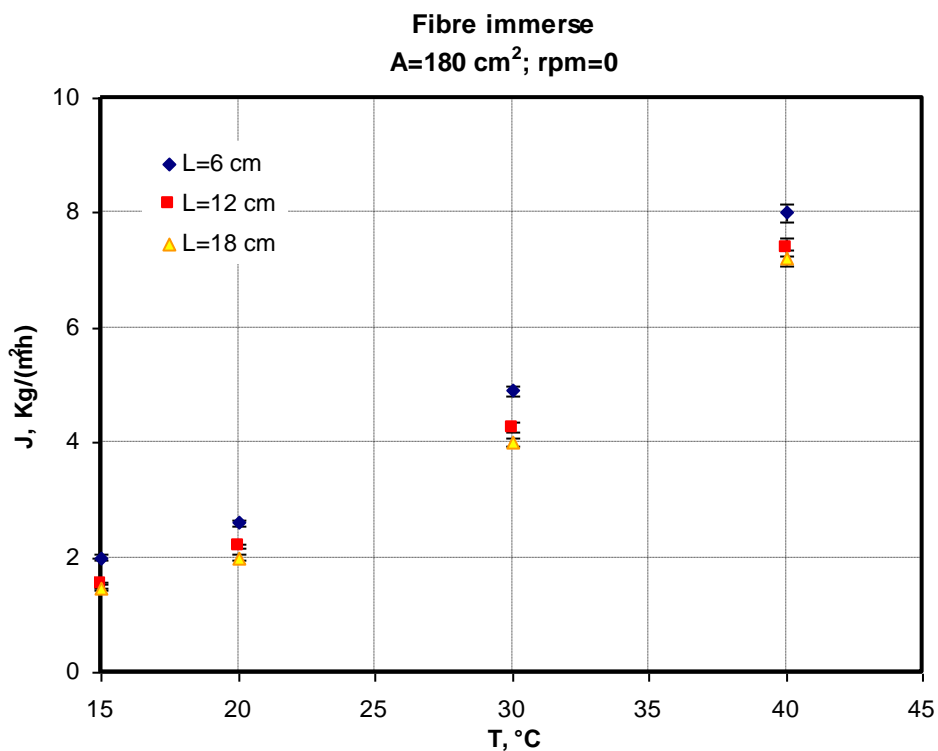


Figura 3.29 - Andamento del flusso di permeato al variare della temperatura e della lunghezza dei moduli per il sistema in quiete ($A=180 \text{ cm}^2$).

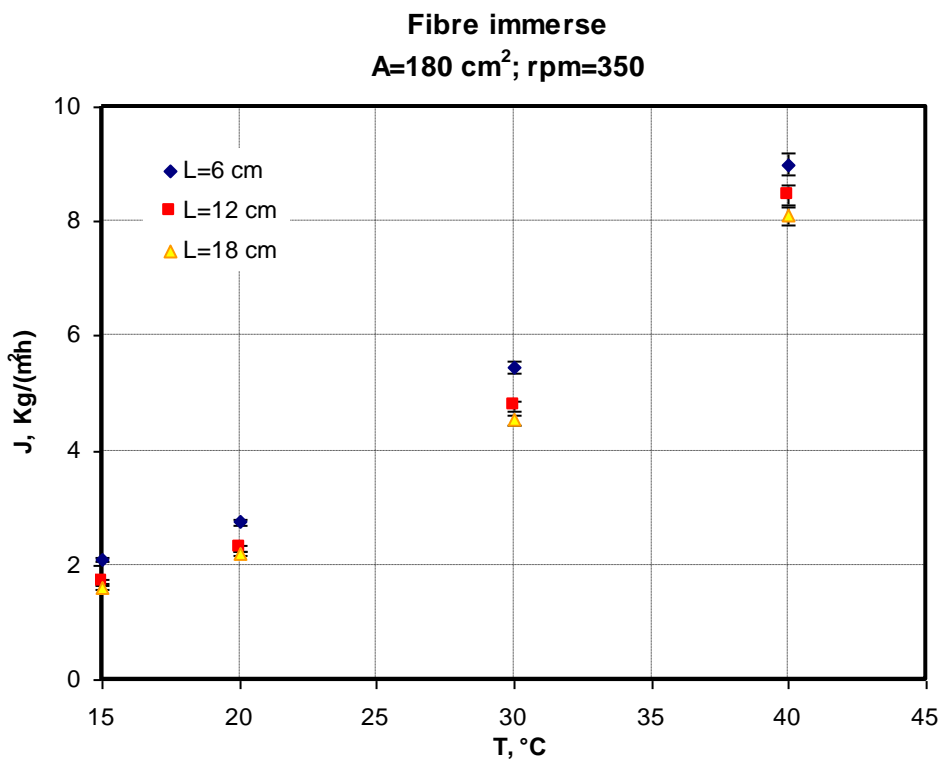


Figura 3.30 - Andamento del flusso di permeato al variare temperatura e della lunghezza dei moduli per il sistema agitato ($A=180 \text{ cm}^2$).

Dalla figura 3.31 si nota che i flussi di permeato ottenuti col sistema in agitazione sono leggermente più alti rispetto a quelli ricavati col sistema in quiete, a causa della maggiore turbolenza presente lato feed e della conseguente riduzione dello strato limite termico alla superficie della membrana.

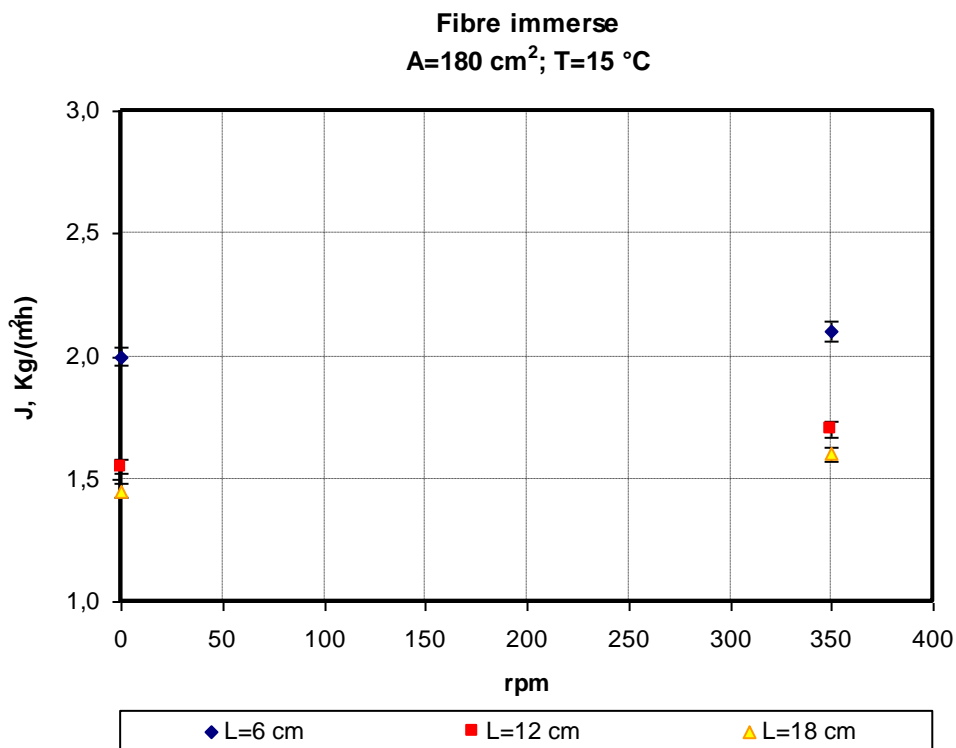


Figura 3.31 - Confronto tra i flussi di permeato ottenuti nei sistemi in quiete e agitato.

Le figure 3.32 e 3.33 riportano il confronto tra gli andamenti dei flussi di permeato ottenuti nei sistemi in quiete e agitato rispettivamente a parità di area (al variare della lunghezza dei moduli) e di lunghezza (al variare dell'area superficiale), alle diverse temperature esaminate.

Si può notare come i flussi risultino crescenti con la temperatura e maggiori per il sistema in agitazione rispetto a quelli ottenuti nel sistema in quiete. Inoltre, la figura 3.32 mostra che il modulo che consente di ottenere i flussi più alti, come già sottolineato, è quello con minore lunghezza.

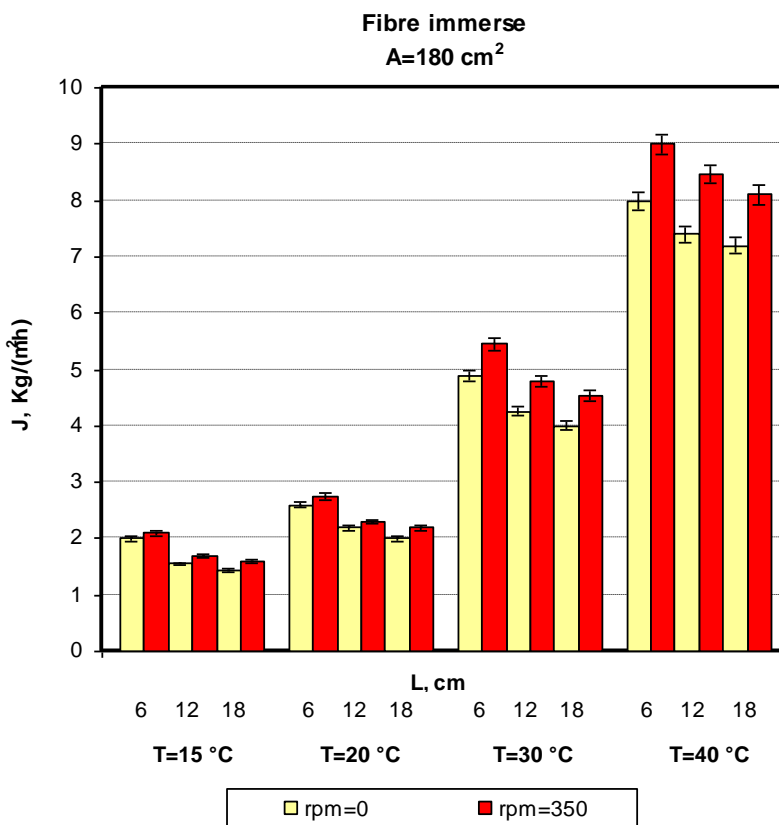


Figura 3.32 - Confronto tra i flussi di permeato ottenuti nei sistemi in quiete e agitato al variare della lunghezza dei moduli e alle varie temperature.

Dalla figura 3.33, è possibile osservare, come già accaduto nel sistema in flusso, che, a parità di temperatura e di lunghezza del modulo, all'aumentare dell'area superficiale, diminuisce il flusso di permeato. Tale riduzione, come già osservato nel sistema in flusso, non risulta essere proporzionale all'aumento di area di membrana (si veda tabella 3.3) e risulta essere inferiore rispetto a quella registrata nella configurazione in flusso.

Tabella 3.3 – Rapporto tra le aree di membrana e rapporto tra i flussi di permeato ottenuti, nella configurazione a fibre immerse, a 40 °C, col modulo avente L=18 cm

A2/A1	J2/J1
1	1
2	0,92
3	0,74

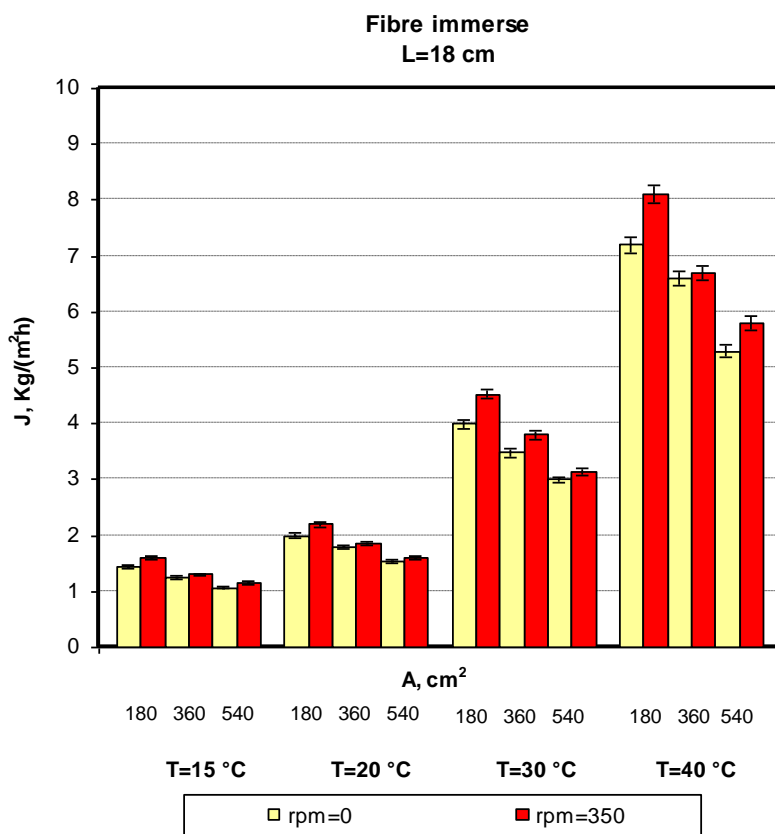


Figura 3.33 - Confronto tra i flussi di permeato ottenuti nei sistemi in quiete e agitato al variare dell'area superficiale e alle varie temperature.

3.4.4 Confronto tra i risultati ottenuti con i moduli a fibre, rispettivamente in flusso e immerse

Le figure 3.34 e 3.35 confrontano i flussi di permeato ottenuti nel sistema a fibre immerse e in quello in flusso al variare, rispettivamente, della lunghezza del modulo e dell'area superficiale, alle diverse temperature esaminate. Si nota che, il sistema che consente di ottenere i flussi di permeato più alti, è quello in flusso, grazie alla maggiore turbolenza che è in grado di garantire lato feed. Tale più alta turbolenza permette di ridurre lo strato limite termico alla superficie della membrana, di aumentare la temperatura sulla stessa superficie della membrana, lato feed, di innalzare la differenza di tensione di vapore e, quindi, la forza spingente della diffusione del vapore attraverso i pori, perciò il flusso. Segue la configurazione immersa con agitazione, mentre i valori più bassi di flusso si hanno con la configurazione immersa in quiete, per cui i profili di temperatura sono più marcati.

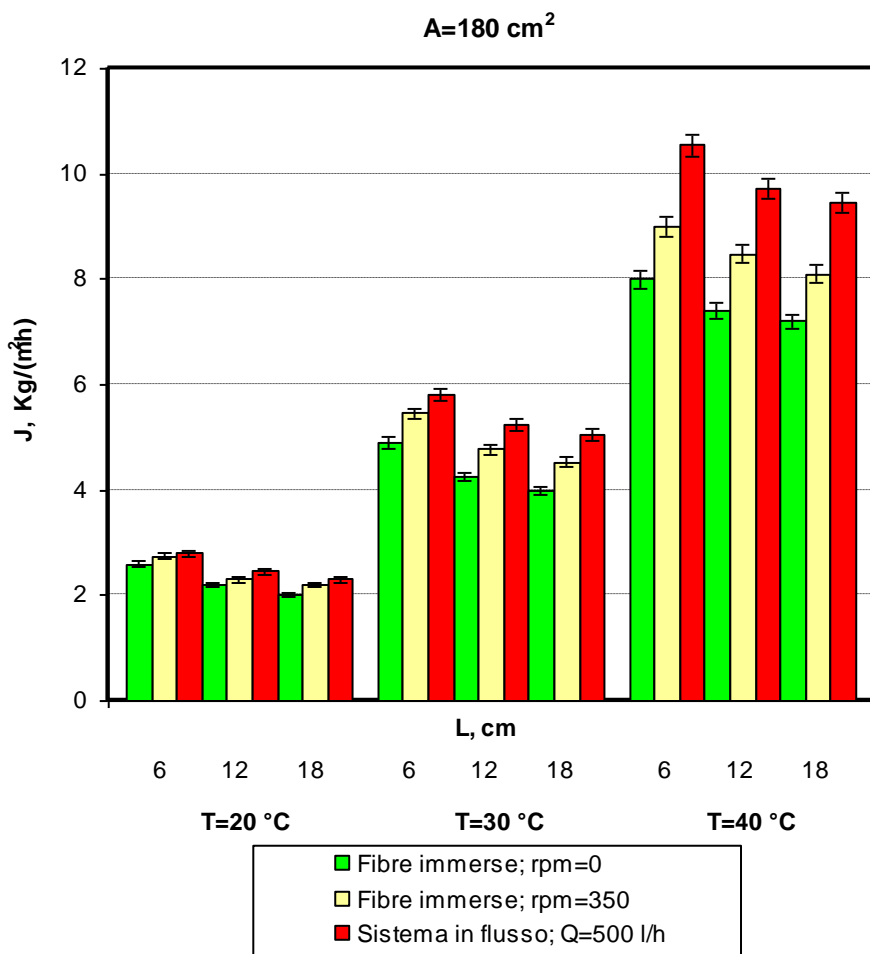


Figura 3.34 - Confronto tra i flussi di permeato ottenuti nel sistema a fibre immerse e in quello in flusso al variare della lunghezza del modulo.

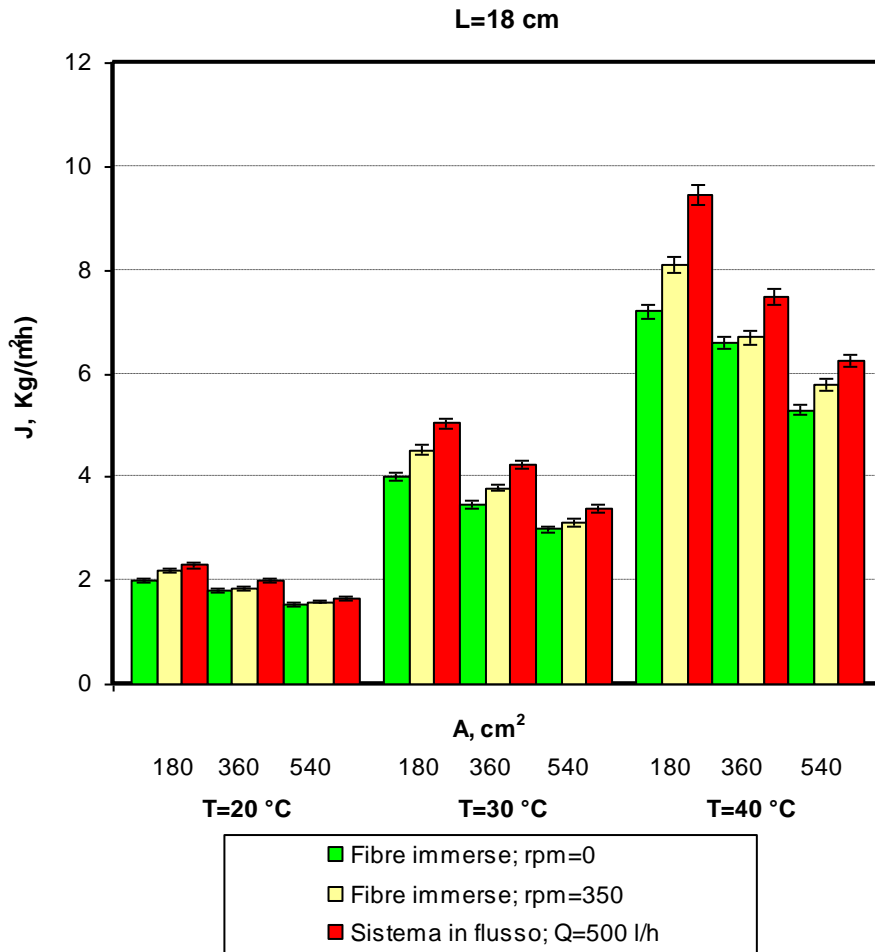


Figura 3.35 - Confronto tra i flussi di permeato ottenuti nel sistema a fibre immerse e in quello in flusso al variare dell'area superficiale del modulo.

La figura 3.36 confronta i flussi di permeato ottenuti col sistema a fibre immerse (agitate e non) con quelli ottenuti col sistema in flusso, alle varie temperature esaminate, per $Re=1700$. Si può notare ancora che i flussi ottenuti nella configurazione in flusso sono maggiori rispetto a quelli ricavati nel sistema a fibre immerse, sia agitato che in quiete a tutte

le temperature esaminate. Tuttavia, se si considera che, nel sistema a fibre immerse:

1. non è richiesta la presenza della pompa centrifuga di alimentazione della soluzione, necessaria nel sistema in flusso;
2. non c'è pericolo di intasamento delle fibre perché la soluzione acquosa non passa al loro interno, ma rimane esterna ad esse;
3. non è necessario fornire elevati valori di energia termica che, al contrario, risulta indispensabile quando si opera con elevata area di membrana e, quindi, il sistema tratta elevate portate di soluzione;
4. è richiesta minore resistenza meccanica delle fibre, perché esse si trovano in condizione statica e subiscono minori sollecitazioni;
5. si riduce la complessità dell'impianto;
6. i flussi ottenuti sono comunque accettabili;

tale soluzione appare essere la più promettente, tra quelle esaminate, per una possibile implementazione in Paesi poveri.

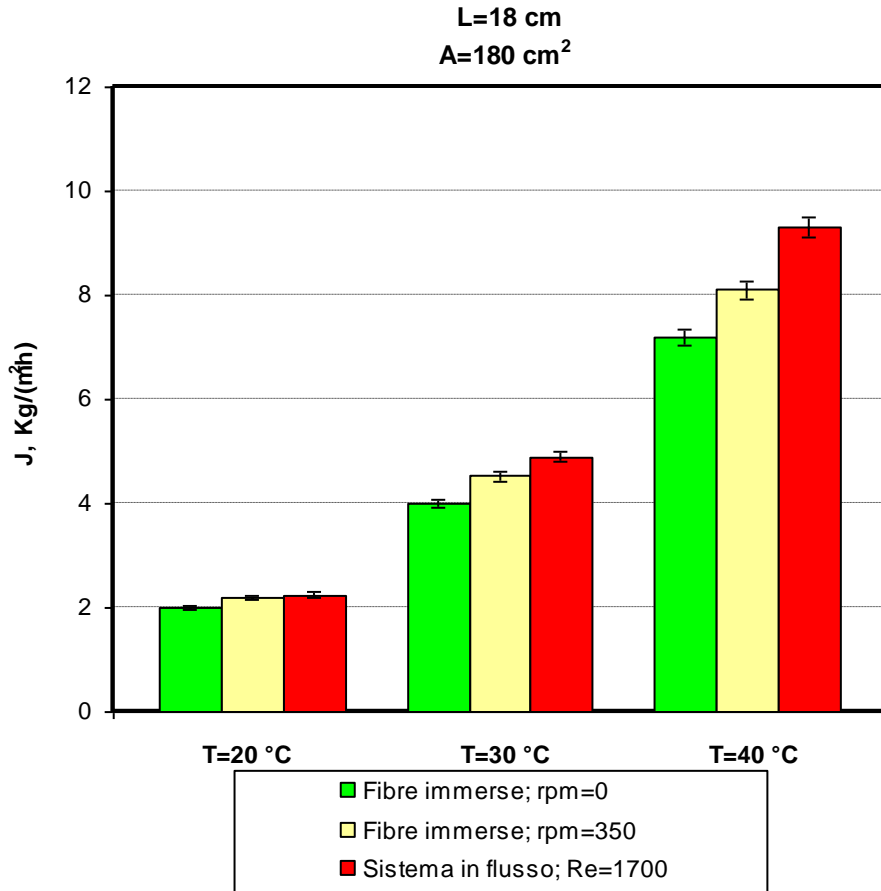


Figura 3.36 - Confronto tra i flussi di permeato ottenuti nel sistema a fibre immerse (agitate e non) e in quello in flusso a $Re=1700$.

3.5 Risultati ICP-OES

Sui feed, sui permeati ottenuti nelle diverse prove e sui retentati finali delle soluzioni esaminate, sono state effettuate le analisi tramite la tecnica ICP-OES, che permette di rilevare l'eventuale presenza di arsenico totale nelle acque (senza, però, distinguere tra arsenito e arsenato) e di determinarne la concentrazione.

Le analisi hanno evidenziato l'assenza di arsenico nei permeati (limite di rilevazione dello strumento 10 ppb), confermando le potenzialità della distillazione a membrana sotto vuoto per questo tipo di trattamento.

Conclusioni

Nel presente studio, è stata individuata la distillazione a membrana sotto vuoto come possibile tecnica alternativa per la purificazione di acque contaminate da arsenico, tanto nella forma trivalente che in quella pentavalente.

Realizzato l'impianto da laboratorio, è stata esaminata l'influenza di parametri operativi come la temperatura, il Reynolds, la concentrazione ed il tipo di alimentazione sul flusso di permeato e sulla separazione ottenuta. Sono state testate, inoltre, più membrane e diverse configurazioni di moduli (sia piane che a fibre).

È stato constatato che i flussi trans-membrana sono fortemente dipendenti dalla temperatura e indipendenti dalla concentrazione di arsenico o dalla forma in cui esso è presente. Inoltre la tecnica è efficiente sia nei confronti di soluzioni acquose preparate con acqua distillata che nei confronti di quelle preparate con acqua di rete.

La configurazione piana circolare e quella a fibre in flusso hanno permesso di ottenere flussi di permeato maggiori di quelli ottenuti con la configurazione piana rettangolare. I flussi più alti, ottenuti con la configurazione piana circolare, sono risultati variabili tra 3 e 12 kg/hm², rispettivamente a 20 e a 40 °C, utilizzando la membrana PVDF 0,2/PTFE.

Da un confronto tra la configurazione piana circolare con membrana PP 0,2 ed il modulo a fibre (a base di PP 0,2), si è visto che le due configurazioni forniscono flussi confrontabili e, considerando la maggiore area superficiale per volume che si riesce ad avere con i moduli a fibre, si è scelto di continuare lo studio in questo tipo di moduli, per una possibile implementazione reale. In particolare, si è analizzata la

prestazione di più moduli a fibre in configurazione immersa. Tale configurazione ha fornito flussi minori rispetto a quella in flusso ma, comunque, accettabili e variabili tra 2 e 7,5 kg/hm², rispettivamente a 20 °C e 40 °C. Inoltre, essa presenta diversi vantaggi, rispetto alla configurazione in flusso, in termini di riduzione di consumo energetico e della complessità dell'impianto e risulta, perciò, di interesse per un'implementazione della tecnica in Paesi poveri.

Da un'analisi dell'effetto dell'area di membrana sui flussi, si è visto che man mano che si opera con moduli a maggiore area, vi è una riduzione del flusso, anche se non inversamente proporzionale. Per applicazioni su larga scala bisognerà, però, prevedere l'utilizzo di più moduli piuttosto che un unico modulo ad elevata area superficiale.

Per quanto riguarda la lunghezza delle fibre, al ridursi della lunghezza, si ha un aumento dei flussi.

In tutte le prove effettuate, sono state eseguite le analisi tramite la tecnica ICP-OES, sui feed, sui permeati ottenuti e sui retentati finali delle soluzioni esaminate. Le analisi hanno evidenziato l'assenza di arsenico nei permeati, confermando le potenzialità della tecnica per la produzione di acqua pura a partire da correnti contenenti arsenico.

Lo studio condotto ha dimostrato che la Distillazione a membrana sotto vuoto consente di trattare soluzioni contenenti sia As(III) che As(V) e non richiede uno stadio di preossidazione, che caratterizza la maggior parte delle tecniche attualmente in uso, con conseguente riduzione dei costi, associati al consumo di additivi chimici, e della complessità dell'impianto.

La tecnica non prevede, inoltre, l'uso di correnti rigeneranti o di matrici solide da smaltire, con conseguente aggravio dei costi di trattamento.

Operando “per passaggio” la corrente di ritentato in uscita dal modulo non sarà concentrata in arsenico e, pertanto, non c’è la necessità di un suo trattamento/smaltimento a valle.

I valori dei flussi ottenuti col processo di VMD rientrano nei “valori obiettivo” per una reale implementazione della tecnica.

L’utilizzo di membrane, caratterizzate da maggiore diametro dei pori, porosità e minore spessore, rispetto a quelle utilizzate nella presente ricerca, consentirà, comunque, di ottenere flussi più elevati.

Relativamente allo stadio di condensazione, la condensazione del permeato non avverrà utilizzando azoto liquido, ma andrà opportunamente dimensionato un condensatore che utilizzi acqua, come fluido di raffreddamento.

In base ai risultati della ricerca si può concludere che, la tecnica investigata può rappresentare una promettente soluzione per quello che l’OMS considera come “il più grande avvelenamento di massa nella storia di una popolazione”, ovvero l’emergenza arsenico in Paesi poveri come il Bangladesh.

Bibliografia

- 1] A. S. C. Chen, B. J. Yates, W. E. Condit, L. Wang - Arsenic Removal from Drinking Water by Coagulation/Filtration - EPA/600/R-09/113 October 2009.
- 2] Hemda Garelick, Huw Jones. Mitigating Arsenic Pollution: Bridging the Gap Between Knowledge and Practice. Chemistry International, Volume 30, Number 4, July-August 2008.
- 3] http://bemfbd.tripod.com/cgi-bin/Arsenic_Problems.htm
- 4] http://www.nvo.com/ghosh_research/nss-folder/pictures/Wb_map_new.jpg
- 5] U. K. Chowdhury, B. K. Biswas, T. R. Chowdhury, G. Samanta, B. K. Mandal, G. C. Basu, C. R. Chanda, D. Lodh, K. C. Saha, S. K. Mukherjee, S. Roy, S. Kabir, Q. Quamruzzaman, and D. Chakraborti - Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India - Environmental Health Perspectives Volume 108, Number 5, May 2000.
- 6] M. Mason - Arsenic water killing 1 in 5 in Bangladesh – <http://www.msnbc.msn.com/>
- 7] Wikipedia, L'enciclopedia libera, Arsenico – Storia. <http://it.wikipedia.org/wiki/Arsenico#Storia>
- 8] M. M. Rahman et al. Chronic Arsenic Toxicity in Bangladesh and West Bengal, India — A Review and Commentary Clinical Toxicology Vol. 39, No. 7 (2001) 683-700
- 9] Caridi P., Arsenico Himalayano. L'uomo non c'entra, 2009. <http://peppecaridi2.wordpress.com/2009/04/20/arsenico-himalayano-luomo-non-centra/>

- 10] Tchounwou P. B., Centeno J. A., Patlolla A. K.. Arsenic toxicity, mutagenesis, and carcinogenesis – a health risk assessment and management approach, *Molecular and Cellular Biochemistry* 255 (2004) 47–55.
- 11] Ning R. Y. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination* 143 (2002) 237-241.
- 12] Ming-Cheng Shih. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 172 (2005) 85-97.
- 13] Pafumi E., Potabilizzazione delle acque contenenti Arsenico: impianti, gestione e upgrading, *ASM Brescia S.p.A.*, (2005).
- 14] USEPA, (2000). Technologies and cost for removal of arsenic for drinking water.
- 15] WHO, (2001). *UN synthesis report on arsenic in drinking water*.
- 16] Lièvreumont D., N'negue M. A. Behra Ph. E Lett M. C. (2003). Biological oxidation of arsenite: batch reactor experiments in presence of kutnahorite and chabazite. *Chemosphere* 51, pp. 419-428.
- 17] Emmett, M.T. and Khoe, G.H. 2001 “Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions.” *Water Research*, 35(3), pp. 649-656.
- 18] Ghurye, G. and Clifford, D. 2000 *Laboratory study on the oxidation of As III to As V*. Proceedings, AWWA Water Quality Technology Conference.
- 19] EAWAG 1999 "SODIS." <http://www.sodis.ch/>, Access Date January, 2000.
- 20] Kenson Associates (2006). <http://www.environmental-expert.com>.

- 21] Hering J. G., Chen P. Y., Wilkie J. A., Elimelech M. e Liang S. (1996). Arsenic removal By ferric chloride source water composition affects removal efficiency. *Journal of AWWA*. 88, (4) pp. 155-167.
- 22] J. H. Gullledge and J. T. O'Connor (1973) – Removal of arsenic(V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxide – *Journal American Water Works Association*, 65 (8), 548-552.
- 23] Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H. C. and Beuhler, M.D. (1994). Enhanced coagulation for arsenic removal. *Journal of the American Water Works Association*, 86(9), pp. 79-90.
- 24] Edwards, M. 1994 “Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation.” *Journal of American Water Works Association*, 86(9), pp. 64-78.
- 25] Ng K.S., Ujang Z., Le-Clech P.. Arsenic removal technologies for drinking water treatment Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 3 (2004) 43–53.
- 26] M. Feroze Ahmed - An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India - Department of Civil Engineering Bangladesh University of Engineering & Technology, Dhaka-1000, Bangladesh.
- 27] Kartinen E. O., Jr. e Martin C. J. (1995). An overview of arsenic removal process. *Desalination*, 103, pp. 79-80.
- 28] Benjamin M. M., Sletten R. S., Bailey R. P. e Bennett T. (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Ater Research*, 253, (11), pp.2609-2620.
- 29] Conio O., Porro R.. L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano. *Fondazione AMGA – Franco Angeli s.r.l. Milano Italia* (2004).

- 30] Letterman, A. [Ed.] 1999 Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. *American Water Works Association, McGraw-Hill*, New York.
- 31] Waypa, J., Elimelech, M. and Hering, J. (1997) Arsenic removal by RO And NF membranes. *Journal of the American Water Works Association*, 89(10), pp. 102-114.
- 32] Chan B.K.C., Dudeney A.W.L.. Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates, *Minerals Engineering* 21 (2008) 272–278.
- 33] Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., Magara, Y.. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination* 131 (2000), 293–298.
- 34] Brandhuber, P., Amy, G.. Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination* 117, (1998) 1–10.
- 35] Walker M., Seiler R. L., Meinert M.. Effectiveness of household reverse-osmosis systems in a Western U.S. region with high arsenic in groundwater. *Science of the total environment* 389 (2008) 245–252.
- 36] Geucke T., Deowan S.A., Hoinkis J., Pätzold Ch., Performance of a small-scale RO desalinators for arsenic removal. *Desalination* 239 (2009) 198–206.
- 37] Environmental Technology Verification (ETV) Report, Removal of arsenic in drinking water, US Environmental Protection Agency, Koch Membrane Systems TFC-ULP4, Reverse Osmosis Membrane Module, epa.gov/etv/pubs/nsf0125epadw395.pdf (2007).

- 38] Environmental Technology Verification (ETV) Report, Removal of arsenic in drinking water, US Environmental Protection Agency, Hydranautics ESPA2 4040 Reverse Osmosis Membrane Module, epa.gov/etv/pubs/nsf0120epadw395.pdf (2007).
- 39] Xia S., Dong B., Zhang Q., Xu B., Gao N., Causseranda C.. Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China. *Desalination* 204 (2007) 374–379.
- 40] Arsenic removal and disposal for public water systems – Environmental Fact Sheet – <http://des.nh.gov/>
- 41] M. D. Brewster (1992) – Removing arsenic from contaminated waste-water – *Water Environmental Technology* 4 (11), 54-57.
- 42] M. Leist, R.J. Casey, D. Caridi - The management of arsenic wastes: problems and prospects - *Journal of Hazardous Materials* B76 2000 125–138
- 43] H. Akhter, L. Butler, S. Branz, F. Cartledge, M. Tittlebaum, J. Hazard. Mater. 24 1990 145.
- 44] P. Buchler, R. Abdala Hanna, H. Akhter, F.K. Cartledge, M.E. Tittlebaum, *Journal Environmental Science Health* 4 (1996) 747–754.
- 45] M. Taylor, R. Fuessle, *Stabilization of Arsenic Wastes*, HWRIC, Illinois (1994).
- 46] V. Dutre, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2782.
- 47] D. Voight, S. Brantley, *Appl. Geochem.* 11 (1996) 633.
- 48] P. Palfy, E. Vircikova, L. Molnar, *Waste Manage.* 19 (1999) 55.
- 49] P. Chu, M. Rafferty, T. Delfino, R. Gitschlag, *Comparison of Fixation Techniques for Soil Containing - Arsenic*, American Chemical Society, Washington (1991).

- 50] H. Akhter, F. Cartledge, A. Roy, M. Tittlebaum, Solidification/stabilization of arsenic salts: Effects of long cure times. *Journal of Hazardous Materials* 52 (1997) 247-264.
- 51] L.G. Twidwell, A.K. Mehta, Disposal of Arsenic bearing copper smelter flue dust. *Nuclear and Chemical Waste Manage.* 5 (1985) 297-303.
- 52] M. Carter, N. Baker, R. Burford, Polymer encapsulation of arsenic containing waste. *Journal of Applied Polymer Science* 58 (1995) 2039.
- 53] Lawson K. W., Lloyd D. R., Membrane distillation. *Riview, J. Mem. Sci.*, 124 (1997) 1-25.
- 54] Kevin W. L., Douglas R. L. Membrane distillation (1997). *Journal of Membrane Science* 124, pp. 1-25.
- 55] Qtaishat M., Matsuura T., Kruczek B., Khayet M.. Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation. *Desalination* 219 (2008) 272-292.
- 56] Phattaranawik J., Jiraratananon R., Fane A.G.. Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 177-193.
- 57] Martínez L., Rodríguez-Maroto J.M.. Membrane thickness reduction effects on direct contact membrane distillation performance. *Journal of Membrane Science* 312 (2008) 143-156.
- 58] Macedonio F., Drioli E., Curcio E., Di Profio G., Criscuoli A.. Integrating Membrane Contactors Technology and Pressure-Driven Membrane Operations for Seawater Desalination: Energy, Exergy and Cost analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (A3) (2006) 209-220.

- 59] Wang Z. S., Gu Z. L., Feng S. Y., Li Y. Applications of membrane distillation technology in energy transformation process-basis and prospect. *Science in China press* (2009).
- 60] El-Bourawi M.S., Ding Z., Ma R., Khayet M.. A framework for better understanding membrane distillation separation process, *Journal of Membrane Science* 285 (2006) 4-29.
- 61] Qtaishat M., Matsuura T., Kruczek B., Khayet M.. Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation, *Desalination* 219 (2008) 272–292.
- 62] Srisurichan S., Jiraratananon R., Fane A.G.. Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 277 (2006) 186–194.
- 63] Gryta M., Tomaszewska M.. Heat transport in the membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 144 (1998) 211-222.
- 64] Martýnez-Dýez L., Vazquez-Gonzalez M.I.. Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions, *Journal of Membrane Science* 156 (1999) 265-273.
- 65] Termpiyakul P., Jiraratananon R., Srisurichan S.. Heat and mass transfer characteristics of a direct contact membrane distillation process for desalination. *Desalination* 177 (2005) 133-141.
- 66] Imdakm A.O., Matsuura T.. Simulation of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation (MD): The effect of membrane physical properties. *Journal of Membrane Science* 262 (2005) 117–128.

- 67] Martínez L., Rodríguez-Maroto J.M.. On transport resistances in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 295 (2007) 28–39.
- 68] Qtaishat M., Rana D., Khayet M., Matsuura T.. Preparation and characterization of novel hydrophobic/hydrophilic polyetherimide composite membranes for desalination by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 327 (2009) 264–273.
- 69] Qtaishat M., Khayet M., Matsuura T.. Novel porous composite hydrophobic/hydrophilic polysulfone membranes for desalination by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 341 (2009) 139–148.
- 70] Hsu S.T., Cheng K.T., Chiou J.S.. Seawater desalination by direct contact membrane distillation. *Desalination* 143 (2002) 279-287.
- 71] Tzahi Y. Cath, V. Dean Adams, Amy E. Childress. Experimental study of desalination using direct contact membranedistillation: a new approach to flux enhancement. *Journal of Membrane Science* 228 (2004) 5–16.
- 72] Gryta M., Tomaszewska M., Karakulski K.. Wastewater treatment by membrane distillation. *Desalination* 198 (2006) 67–73.
- 73] Xu J.B., Lange S., Bartley J.P., Johnson R.A.. Alginate-coated microporous PTFE membranes for use in the osmotic distillation of oily feeds. *Journal of Membrane Science* 240 (2004) 81–89.
- 74] Khayet M., Mengual J.I.. Effect of salt concentration during the treatment of humic acid solutions by membrane distillation. *Desalination* 168 (2004) 373-381.
- 75] Srisurichan S., Jiratananon R., Fane A.G.. Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane

- distillation process. *Journal of Membrane Science* 277 (2006) 186–194.
- 76] Jiao B., Cassano A., Drioli E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering* 63 (2004) 303–324.
- 77] Petrotos K. B., Lazarides H. N.. Osmotic concentration of liquid foods.. *Journal of food engineering* 49 (2001) 201-206.
- 78] Gryta M., Karakulski K. The application of membrane distillation for the concentration of oil-water emulsions. *Desalination* 121 (1999) 23-29.
- 79] Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W.. Study on the concentration of acids by membrane distillation. . *Journal of Membrane Science* 102 (1995) 113-122.
- 80] G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, A.G. Chmielewski. Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 257–264.
- 81] Barbe A.M., Bartley J.P., Jacobs A.L., Johnson R.A.. Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science* 145 (1998) 67-75.
- 82] Zakrzewska-Trznadel G.. Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw (INCT).
- 83] Tsung-Ching Chen, Chii-Dong Ho, Jia-Jan Guo, and Jr-Wei Tu. A Study on Membrane Distillation by a Solar Thermal-Driven System. *Heat Transfer—Asian Research*, 36 (7), 2007.

- 84] Macedonio F., Drioli E.. Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification. *Desalination* 223 (2008) 396–409.
- 85] Qu D., Wang J., Hou D., Luan Z., Fan B., Zhao C.. Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 874–879.
- 86] A. Criscuoli, M. C. Carnevale, E. Drioli, Evaluation of energy requirements in membrane distillation, *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.*, Vol. 47, issue 7, July 2008, 1098-1105.
- 87] A. Criscuoli, P. Bafaro, E. Drioli – Membrane Distillation in Desalination: Direct Contact vs Vacuum. ECI 2010: Advances in Science and Engineering for Brackish Water and Seawater Desalination, 8-12 maggio 2010, Cetraro (CS) Italy, 103-104.
- 88] Macedonio F., Mozumder S. I., Uddin T., Islam M.A., Criscuoli A., Drioli E.. Membrane Distillation Technology for Water Purification.
- 89] B. Li and K.K. Sirkar, Novel membrane and device for direct contact membrane distillation based desalination process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 5300-5309.
- 90] B. Li and K.K. Sirkar, Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process, *J. Membr. Sci.*, 257 (2005) 60-75.

Ringraziamenti

Alla fine di questa importante esperienza, rivolgo un particolare pensiero a mio padre, la cui compagnia e il cui amore mi hanno sempre sostenuta perché immortali, a mia madre, che mi ha costantemente incoraggiata, a mio fratello e a mia sorella, elementi fondamentali della mia vita.

Desidero esprimere la mia profonda riconoscenza nei confronti del Prof. Enrico Drioli e dell'Ing. Alessandra Criscuoli che, con la loro tenace presenza, hanno contribuito ad alleviare i momenti più difficili.