

DE-ARSENIFICAZIONE DELLE ACQUE AD USO POTABILE CON TECNOLOGIE DI OSMOSI INVERSA

M. Pizzichini, C. Russo, D. Pizzichini *

Sommario – La contaminazione delle falde acquifere da parte dell'arsenico è causata dal contatto dell'acqua di falda con rocce contenenti minerali di arsenico. Esso viene solubilizzato in forma metalloidica sotto forma di arseniti (AsO_3^{3-}) o arseniati (AsO_4^{3-}), entrambe tossiche e cancerogene per l'uomo, per cui l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha fissato la sua concentrazione massima accettabile (CMA) in $10 \mu\text{g/l}$. In Italia sono oltre 100.000 le persone esposte alla contaminazione dall'Arsenico nelle acque oltre i limiti di legge, in particolare nel Lazio, Toscana, Veneto. Questo studio è stato focalizzato alla messa a punto di processi a membrana per la rimozione dell'arsenico nelle acque ad uso potabile del C.R. Casaccia, dell'ENEA, Roma. Quest'acqua ha una composizione chimica tipica di quelle della provincia di VT, con concentrazioni di As totale comprese fra 16 e 35 ppb. Sono state provate diverse membrane al fine di valutare: le migliori prestazioni nella rimozione dell'As; la produttività dei filtri; i fenomeni di intasamento delle membrane; i consumi energetici. I moduli di osmosi inversa a bassa reiezione salina, che operano a basse pressioni (8-9 bar) assicurano un'elevata rimozione sia degli arseniti (85%) che degli arseniati (98,5%), con un flusso di permeato di circa ($40 \text{ l/m}^2\text{h}$). Sulla base dei risultati ottenuti sono state calcolate le prestazioni di un impianto industriale che produce $10 \text{ m}^3/\text{h}$ di acqua potabile, al terzo anno di funzionamento, i cui consumi energetici sono di $0,33 \text{ €/m}^3$ di acqua depurata prodotta. La tecnica di OI è particolarmente adatta a rimuovere l'arsenico e altri contaminanti dalle acque in modo da garantire la salute dei consumatori.

REVERSE OSMOSIS PROCESS TO REMOVE ARSENIC FROM DRINKING WATER

Summary – The arsenic in drinking water comes from the solubilisation process of arsenic minerals contained in rocks. The solubilised arsenic is in metalloid form, such as arsenite (AsO_3^{3-}) and arsenate (AsO_4^{3-}), both toxic and carcinogenic for humans. The WHO fixed the maximum acceptable concentration in drinking water at $10 \mu\text{g/l}$ of arsenic, also recently accepted by Europe Community. About 100,000 people in Italy are supplied with drinking water containing arsenic over that limit. This paper reports data achieved from experimental de-arsenification tests of drinking water of the Research Centre of Casaccia, ENEA, Rome-Italy, which can be considered representative of the drinking water supplied by the Viterbo district. This study has been achieved using different mem-

brane techniques in order to evaluate the best process conditions to remove both arsenite and arsenate from water stratum. Nanofiltration membranes and reverse osmosis (RO) membrane modules, in low and high operate pressure were tested in ENEA pilot plants. All the membranes tested showed a high productivity, a very low fouling phenomena and a good arsenic rejection. NF membranes show an high productivity but a low arsenate rejection (78%), on the other hand, the RO membranes, working at low pressure (8-9 bar), assure very good rejections of arsenate (98,0%) and arsenite (86%). This result is improved at higher salts rejection (arsenate (99,9%) and arsenite (98,3%)), using RO membranes, in the pressure range of 25-35 bar. Nevertheless the RO membrane with low salt rejections has been chosen to remove arsenic because it has lower energy consumption. The Dow Filmtec model has been used to elaborate the experimental data, with the aim of predicting the membrane performance in an industrial drinking water plant to produce $10 \text{ m}^3/\text{hour}$ of drinking water with arsenic concentration lower than $7 \mu\text{g/l}$, for 3 years of continuous run. The cost of the plant has been estimated at 40,000 € and the cost of energy consumed per cubic meter of produced water has been evaluated at 0,33€.

Parole chiave: arsenico, acqua-potabile osmosi inversa.

Keywords: arsenic, potable-water, reverse osmosis.

1. INTRODUZIONE

L'arsenico è un elemento tossico presente nella crosta terrestre, di conseguenza anche nelle acque superficiali che vengono contaminate dalla solubilizzazione di sali arseniosi presenti nelle rocce. Tutte le rocce contengono una certa quantità di arsenico, solitamente tra 1 e 5 ppm (mg/kg), anche se concentrazioni più alte si possono trovare in certe rocce vulcaniche e sedimentarie. Le concentrazioni più alte di arsenico si hanno: nella calcopirite (CuFeS_2), nella pirite (FeS_2), nell'arsenopirite (FeAsS_2), nel realgar (AsS) e nell'orpimento (As_2S_3), minerali che si trovano prevalentemente nei depositi idrotermali.

La contaminazione delle acque, utilizzate dall'uomo a fini potabili, ha origine naturale e non antropica, ma gli effetti tossici sulla salute rimangono. Purtroppo, la contaminazione delle acque da parte dell'arsenico investe tutto il pianeta: il continente asiatico è quello più penalizzato, in particolare nel Bangladesh in cui l'ar-

* Prof. Massimo Pizzichini, dott. Claudio Russo, dott. Daniele Pizzichini; ENEA – Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile, Centro Ricerche Casaccia Unità Tecnica Sviluppo Sostenibile e Innovazione nel Sistema Agro-Industriale – Indirizzo??? – E-mail: massimo.pizzichini@enea.it.

senico ha provocato il più grande avvelenamento dell'umanità per il fatto che le concentrazioni arrivano anche a qualche g/l, ed il problema investe una popolazione di 50 milioni di abitanti. [1, 2]. L'Australia registra contaminazioni di arsenico nelle acque, come pure l'America del Sud, in particolare l'Argentina, ma il problema investe anche l'America del Nord, l'Europa, etc. In Italia la presenza dell'arsenico in acque destinate ad uso potabile ha assunto gli aspetti di un problema sociale se si considera che interessa oltre 100.000 cittadini in regioni quali il Lazio, la Toscana, l'Umbria, il Trentino Alto Adige e la Lombardia [3]. Ammontavano a 128 i Comuni le cui acque *potabili* mostravano un tenore di arsenico superiore ai limiti di concentrazione, (10 µg/l) previsti dalle normative europee. In alcuni casi tali valori superano anche i (100 µg/l) ma l'informazione ai consumatori non è sempre trasparente e le responsabilità degli amministratori pubblici che trascurano il problema sono da denunciare.

Nel Nord Lazio oltre alla presenza dell'arsenico sono presenti anche altri inquinanti come fluoruri, boro, vanadio, etc. [1, 4]. L'arsenico è un contaminante presente in molte acque sotterranee, in forma chimica di arseniati (As^{+5}) specie ossidata, e di arseniti (As^{+3}) nella forma ridotta. Nell'acqua naturale di falda che attraversa rocce vulcaniche, l'arsenico è presente come anione arsenito (AsO_3^{3-}); e anione arseniato (AsO_4^{3-}). Spesso si trovano nella combinazione delle due forme chimiche. Gli arseniti sono più tossici degli arseniati ma la forma pentavalente dell'arsenico è più stabile della trivalente. Infatti, gli arseniti presenti nelle acque di profondità tendono ad ossidarsi spontaneamente ad arseniati, ad esempio in presenza dell'ossigeno disciolto nelle acque ed anche di agenti chimici ossidanti, fra cui gli ipocloriti, sostanze chimiche utilizzate per la clorazione e disinfezione delle acque potabili. Le due forme principali dell'arsenico non presentano caratteristiche tali da essere riconosciute dal consumatore: sono entrambe incolori, insapori, inodori ed i livelli di tossicità sono importanti, anche a basse concentrazioni.

2. LA TOSSICITÀ DELL'ARSENICO IN FORMA ANIONICA

L'impiego di sostanze arsenicali per il trattamento di ulcere cutanee era noto fin dall'anti-

chità, ma l'introduzione dell'arsenico inorganico nella terapia medica moderna risale al 1.700, ad opera di Thomas Fowler un medico inglese. L'arsenico era impiegato come sostanza medicamentosa per malattie come febbre malariche, anemia, leucemia, asma, malattie neurologiche e affezioni cutanee. Col tempo si scopre, anche per questi usi biomedicali, che l'impiego dell'arsenico era accompagnato dall'insorgenza di segni di tossicità spesso gravi. Presto è diventato evidente l'effetto di cancerogenicità per esposizione cronica all'arsenico, principalmente assunto in forma inorganica con le acque e con la catena alimentare. È stato stimato che l'esposizione umana attraverso cibi e bevande si attesta intorno ai 20-200 µg/giorno. Sicuramente è stato dimostrato che l'assunzione di As(III) e As(V) rispettivamente in forma di arseniti e arseniati avviene dalle acque ad uso potabile. Le prime manifestazioni della tossicità dell'arsenico sono visibili a livello cutaneo, dove appaiono aree di iper-pigmentazione e cheratosi, dove si manifestano compromissioni della vascolarizzazione periferica che determina la così detta malattia del piede nero (blackfoot disease). Gli effetti più preoccupanti sono legati all'insorgenza di tumori, specie a carico della vescica, polmone, cute e reni. Fin dal 1975 in USA è stato fissato dall'EPA (Environmental Protection Agency) uno standard di accettabilità dell'arsenico nelle acque destinate al consumo umano pari a 50 µg/l, attualmente ridotti a 10 µg/l dalla Direttiva Europea 12/10/2011 [5, 6, 7].

La tossicità dell'arsenico differisce quantitativamente tra la forma As(III) e As(V) essendo la prima responsabile di causare effetti tossici a dosi molto più basse di uno o due ordini di grandezza rispetto alla forma ossidata [8]. Non sempre negli studi condotti viene precisata la speciazione dell'arsenico presente nelle acque di falda, rendendo quindi difficile la relazione dose-risposta. Gli effetti dell'esposizione ad arsenico naturale attraverso l'acqua sono molteplici, come si evince da un esame della letteratura. Per stabilire la presenza di un'intossicazione cronica di arsenico bisogna verificare l'insorgenza di diversi sintomi quali: nausea, diarrea, neuropatia periferica, lesioni vascolari e cutanee. Per approfondimenti si può consultare il documento dell'US Dep. of Health and Human Service (2005). In questo documento sono riportati alcuni valori di parametri LOAEL (livello più alto di dose che pro-



Fig. 1 – L'arsenico nelle acque è pericoloso per la salute umana, in particolari per i bambini a cui provoca cerebropatie e danni al sistema endocrino

duce effetto tossico), NOAEL (livello più alto di dose che non produce effetto tossico), e MRL (minimo livello di rischio). Da questi studi sembra di poter affermare che sotto il profilo della prevenzione, il valore limite di 10 $\mu\text{g/l}$ di As nelle acque per il consumo umano sembra essere un ragionevole compromesso tra i costi di intervento per la depurazione e i benefici per la salute, anche se alcuni autori suggeriscono il più restrittivo limite di 3 $\mu\text{g/l}$. L'arsenico è quindi molto pericoloso per la salute umana in entrambe le forme chimiche presenti nelle acque, con effetti che possono dimostrarsi cancerogeni in funzioni delle dosi assunte e

delle esposizioni temporali a tali dosi, per questa ragione la UE ha ammesso deroghe temporanee solo nel caso di concentrazioni inferiori a 20 $\mu\text{g/l}$ di arsenico totale nelle acque.

3. I PROCESSI DI ABBATTIMENTO DELL'ARSENICO

La composizione chimica delle acque contaminate da arsenico e le caratteristiche territoriali in cui si deve intervenire ai fini della de-arsenificazione dovrebbero determinare anche la scelta della migliore tecnica di bonifica, ma questo non succede quasi mai o soltanto in casi rarissimi. Nel trattamento delle acque soprattutto per usi civili, in particolare di potabilizzazione si applicano diverse tecniche di rimozione dell'arsenico, alcune delle quali nate storicamente in aree geografiche particolari come in Bangladesh, e basate sull'impiego di terre adsorbenti impiegate in maniera rudimentale per far fronte alle gravi e emergenze locali. Oggi sono disponibili a livello mondiale tecniche diverse fra loro, descritte ampiamente nel libro del Prof. Carlo Collivignarelli e collaboratori [4, 9]. Nella letteratura scientifica internazionale sono ampiamente descritti studi sul trattamento delle acque contaminate dall'arsenico ed anche di altri contaminanti inorganici ad esso associati, con tecniche diverse [10, 11, 12]. La Tabella 1 riporta una sintesi di queste tecniche, eviden-

Tab. 1 – Sintesi delle tecnologie di rimozione dell'arsenico ad opera degli autori

Tecniche di rimozione dell'arsenico		Efficacia Arseniti	Efficacia Arseniati	Svantaggi	Vantaggi
Adsorbimento	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	+	+++	Basso effetto arseniti, esaurimento carica, pH acidi. Interferenza anioni, fluidodinamica critica, alti costi manutenzione, rigenerazione del letto	Impianti semplici, costo medio, molto applicati
	Al_2O_3	+	++++		
	TiO_2	+	++++		
	Fe-Mn	+	+++		
Flottazione	Bauxite	+	+++	Lunghi tempi sedimentazione	Basso costo impianti, solo vasche
Precipitazione	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	++	+++	Bassa efficienza di bonifica, precipitati instabili	Solidi rimovibili per sedimentazione o filtrazione
Membrane	N.F.	++	+++	Bassa reiezione As III e V	Alta permeabilità idraulica, bassi costi
	O.I low	+++	++++	Competenze specialistiche di gestione	Buona efficienza, bassi costi, manutenzione ridotta
	O.I high	++++	++++	Competenze specialistiche di gestione	Alta efficienza, manutenzione ridotta
Scambio ionico	Resine sintetiche	+	++++	Esaurimento carica, Interferenza anioni, rigenerazione resine	Cinetica rapida, Buona efficienza sugli arseniati
Elettrodialisi	Campo elettrico + membr.	+	++++	Costo elevato, bassa % di acqua recuperata	Buona efficienza sugli arseniati e sui sali minerali
Ossidazione	K_2MnO_4	Nessuna		Non è una tecnica di bonifica, può introdurre contaminanti, es. bromati, cloro, ecc.	Consente la rimozione successiva degli arseniti
	H_2O_2 O_2 - O_3				

Nota (+ trascurabile; +++ buono; ++++ elevato).

ziando gli aspetti positivi e quelli negativi di ognuna. In questo lavoro ci limiteremo a trattare quelle più importanti al fine di fornire al lettore una minima analisi critica fra le stesse, con una considerazione di fondo.

3.1 *Tecniche di adsorbimento con materiali solidi*

La tecnica di adsorbimento dell'arsenico su supporti solidi è la più utilizzata in Europa e prevede l'impiego di materiali adsorbenti (generalmente ossidi di ferro e/o alluminio, Fe e Mn, Al_2O_3 , TiO_2 , zeoliti, etc.). Questi materiali sono in grado di legarsi all'anione arseniato con un legame debole di Van Der Waals, oppure per semplice intrappolamento nelle cavità spugnose dell'adsorbente, come nel caso delle allumine. Alcuni adsorbenti hanno una polarità positiva (FeCl_3) che attrae la forma anionica degli arseniati. Spesso i materiali adsorbenti sono sottoprodotti di industriali, come la bauxite nel caso della produzione industriale dell'alluminio, quindi non purissimi. Ciò può comportare la possibile presenza di micro contaminanti nel letto adsorbitore che può essere rilasciato nell'acqua depurata.

Generalmente gli adsorbenti sono poco efficienti nel trattenere gli arseniti perché ai pH dell'acqua che sono prossimi alla neutralità, gli arseniti sono indissociati, quindi privi di una carica anionica. Per avere la prima dissociazione dell'acido arsenico bisogna superare il pH di 9,2 in cui però le capacità di adsorbimento di quasi tutti i materiali sono praticamente nulle, perché in queste condizioni anche le polarità positive dell'adsorbente sono neutralizzate.

Quindi i letti adsorbenti o reattori a letto fisso sono poco efficaci nella rimozione degli arseniti, per avere una maggiore efficacia di adsorbimento devono essere ossidati ad arseniati. Questo processo si effettua con sostanze chimiche ossidanti, come il permanganato di potassio, l'ozono, l'acqua ossigenata, l'ipoclorito di sodio, oppure, molto più raramente impiegando microorganismi specializzati. Tuttavia, l'ossidazione degli arseniti ad arseniati nell'acqua di falda, può introdurre ulteriori problemi di contaminazione delle acque soprattutto se sono presenti anioni bromuro che diventano bromati e manifestano una tossicità superiore a quella dell'arsenico.

Fra l'altro questi trattamenti ossidativi hanno dei costi che si vanno ad aggiungere al ciclo

di de-arsenificazione e di potabilizzazione. La flottazione consiste nel disperdere il materiale adsorbente in forma di polvere, sulla superficie di una vasca contenente l'acqua da depurare, contenente arseniti ed arseniati: la polvere si lega all'arsenico creando flocculi di dimensioni maggiori che tendono a depositarsi sul fondo delle vasche. I tempi di sedimentazione risultano però dell'ordine delle 24-36 ore, se non anche superiori in alcuni casi, ed impongono la necessità di realizzare grandi bacini di trattamento, quando si abbia a che fare con volumi elevati di acqua da trattare.

La tecnologia di adsorbimento può prevedere altrimenti un passaggio dell'alimentazione (acqua arsenicata) attraverso un letto fisso dello stesso materiale adsorbente. In questo caso vanno poste le dovute attenzioni sulla permeazione omogenea dell'acqua contaminata attraverso lo spessore del letto fisso, senza seguire vie preferenziali di scorrimento, che ridurrebbero gli effetti adsorbenti sull'arsenico. Lo strato di letto adsorbente può avere la tendenza a compattarsi a causa del passaggio dell'acqua da trattare, col risultato di ridurre la produttività del sistema e la sua efficienza depurativa. In sostanza ciò si traduce in un costo supplementare per l'utenza in termini economici (il materiale adsorbente ha un costo che varia da 0,5 a 6,0 €/kg, a cui si devono aggiungere costi di pretrattamento, eventuali ossidazioni, aggiustamento del pH, di lavaggi, di smaltimento del prodotto esausto, etc. Tutta la tecnica di adsorbimento dell'arsenico con letti fissi, nonostante sia la più diffusa e applicata è tecnicamente obsoleta, per una serie di motivi:

- a) si tratta di una tecnica ad esaurimento di carica dell'adsorbente;
- b) si possono verificare problemi di fluidodinamica nel reattore a letto fisso;
- c) scarsa efficacia nella rimozione degli arseniti, che sono anche i più tossici per l'uomo;
- d) alti costi di manutenzione impianti e problemi di smaltimento finale del solido adsorbente.

3.2 *Processi a membrana per la rimozione dell'arsenico*

Le membrane sono dei filtri speciali di natura polimerica o ceramica (Figura 2) che separano molecole chimiche in un mezzo acquoso come sali minerali ed anche la stessa molecola dell'acqua, come nel caso dell'osmosi inversa (OI). Per effetto di una "driving force" applicata, come

Tab. 2 – Composizione chimica media dell'acqua dei pozzi del C.R. Casaccia

pH	Ca ⁺⁺ [mg/l]	K ⁺ [mg/l]	Mg ⁺⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	F ⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	SO ₄ ⁻⁻ [mg/l]	AsO ₄ ⁻⁻⁻ [μg/l]
7.1	22.0	21.2	8.0	20.3	160	0.9	21.2	17.0	6.6	17.6

la pressione idraulica, alcune molecole attraversano la superficie della membrana (permeato) mentre altre vengono trattenute (retenuto o concentrato). Il meccanismo è quello della esclusione molecolare selettiva strettamente connesso alla dimensione dei pori della membrana (MWCO, *molecular weight cut off*) e, in alcuni tipi di filtrazione, anche all'affinità chimica tra membrana e molecole permeate. Lo schema di flusso che si è adottato è del tipo tangenziale (*cross-flow filtration*) perché esso permette di ridurre al minimo la formazione di deposito (fouling) sulla superficie del filtro, fattore limitante la produttività della membrana (flusso di permeato). La tecnica e il processo di de-arsenificazione deve essere adeguato alle caratteristiche chimiche delle acque da trattare: ad esempio, in caso di acque molto ricche di sali, in particolare di carbonati e bicarbonati si può abbassare il pH per ridurre i fenomeni di *scaling*, cioè di precipitazione di carbonati di calcio sulla superficie di membrana. Le membrane di OI e di NF si possono facilmente ricondizionare con operazioni di lavaggio eseguite con l'acqua

demineralizzata prodotta dall'impianto stesso e, in casi particolari, con speciali tensioattivi o soda. Tutte le prove sperimentali sono state condotte utilizzando come alimentazione l'acqua di rete del Centro Ricerche della Casaccia: il valore di conducibilità dell'acqua di rete è compreso tra 335 e 420 μS/cm, il pH medio pari a 6,9. La Tabella 2 riporta l'analisi chimica media dell'acqua dei pozzi che alimentano il Centro, riferita al periodo del luglio 2010.

Le prove di de-arsenificazione sull'acqua di rete della Casaccia già addizionata di ipoclorito sono state eseguite in scala pilota, con gli impianti ENEA equipaggiati con membrane polimeriche di nanofiltrazione e di OI, ad alta e bassa reiezione salina. Sono state provate tre membrane polimeriche in configurazione a spirale avvolta, per studiarne le prestazioni nei confronti dell'arsenico. Esclusa la membrana Filmtec TW30-2514, che ha una superficie filtrante di 0,7 m², tutte le altre hanno le caratteristiche industriali (diametro: 4"; lunghezza moduli: 40"). Nella Tabella 3 si riportano le caratteristiche costruttive delle membrane e le

Tab. 3 – Caratteristiche nominali delle membrane utilizzate nella sperimentazione (RO: osmosi inversa; NF: nanofiltrazione)

Nome prodotto	Tipo di separazione	Sup. nominale membrana (m ²)	Flusso permeato gpd (m ³ /d)
Filmtec TW30-2514	RO (bassa Reiezione)	0.7	200 (0.76)
Filmtec XLE4040	RO (bassa reiezione)	8.1	2600 (9.8)
Hydranautics SWC1-4040	RO (alta reiezione)	6.5	1200 (4.5)
Desal 4040F	NF	8.36	2000 (7.56)



Fig. 2 – Membrane polimeriche di osmosi inversa a spirale avvolta 2,5"x 40" e 4" x 40"

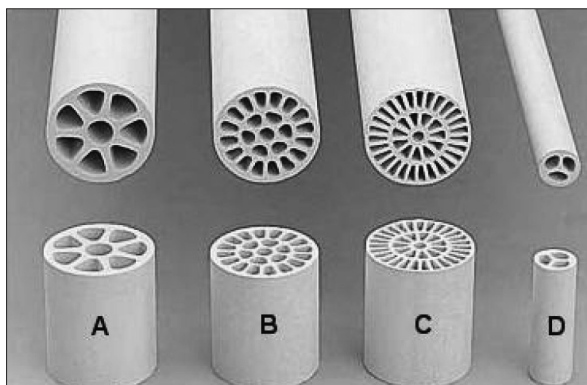


Fig. 3 – Membrane ceramiche di microfiltrazione

produttività con acqua demineralizzata, indicate dal costruttore.

Sono stati valutati sperimentalmente parametri come il flusso di permeato nel tempo (produttività) delle membrane e la reiezione all'arsenico, un parametro che indica quanto (%) la membrana respinge l'arsenico, non il passa nel permeato. La reiezione è un dato importante per ogni tipo di membrana, esso si mantiene piuttosto costante in funzione delle concentrazioni saline fra i due lati della membrana. Questo valore può variare anche con la composizione chimica dell'acqua, ad esempio nel processo di nanofiltrazione la reiezione all'arsenico aumenta in presenza di bicarbonati o solfati nell'acqua da trattare [6]. Ciascuna prova sperimentale di dearsenificazione ha previsto una preliminare fase di ricircolo totale delle correnti nell'alimentazione (permeato e concentrato), per verificare l'andamento della produttività della membrana nel tempo. Si è dunque operato in fase di concentrazione, con ricircolo del solo concentrato, allo scopo di verificare il grado di reiezione all'arsenico della membrana all'aumentare della concentrazione di arsenico nell'alimentazione. Poiché uno dei limiti ascriviti alle membrane è la scarsa selettività nei confronti degli arseniti, sono state eseguite prove esclusivamente su tali composti. All'acqua della Casaccia sono stati aggiunti arseniti a concentrazioni diverse comprese fra 26 e 34 ppb. Questa nuova matrice è stata inviata in membrana con le stesse modalità sperimentali dell'acqua di rete.

Le analisi sull'arsenico totale e sugli arseniti sono state condotte in collaborazione con il Laboratorio UT PRA dell'ENEA, con una tecnica basata sull'accoppiamento di HPLC e ICP/MS (tecnica cromatografica e tecnica plasma con rivelatore di massa). Questa tecnica consente, peraltro, anche la separazione e determinazione delle specie organiche dell'arsenico. Tale tecnica consente l'analisi diretta del campione fino a concentrazioni dell'ordine di pochi ng/l (e comunque al di sotto di 0,1 mg/l). Nella Tabella 4 sono sinteticamente riportati i dati ottenuti nel corso delle sperimentazioni con membrane, indicando il tipo di membrana, anche le pressioni di esercizio, la produttività unitaria e la reiezione agli arseniti e arseniati. L'analisi dei dati sperimentali ci permette di valutare che la nanofiltrazione, seppure consenta valori di produttività più elevati da parte del-

Tab. 4 – Sintesi dati sperimentali (RO: osmosi inversa; NF: nanofiltrazione)

Tecniche di membrana	Pressione [bar]	Produttività [l/m ² h]	Reiezione	
			arseniati [%]	arseniti [%]
NF	11-14	60-70	80	–
RO (<i>low rejection</i>)	7-8	40-50	99,8	85,5
RO (<i>high rejection</i>)	25	25-28	99,8	98,0
RO (<i>high rejection</i>)	35	35-38	99,9	98,3

le membrane, non è la tecnica adeguata nel caso delle acque con caratteristiche simili a quelle in esame.

L'OI a bassa reiezione salina (*low*), assicura invece una elevata reiezione agli arseniati (99,8%) e una buona reiezione agli arseniti (86,0%). Questi dati sono in accordo con quelli riportati in letteratura [12] in altre condizioni di prova, in cui i valori sono di (89%) sugli arseniti e del (97%) sugli arseniati. L'osmosi *high* per presenta valori importanti di rimozione sulle due specie chimiche dell'arsenico, come confermato dalla letteratura e dai dati riportati in Tabella 4. Tuttavia, a causa dei consumi energetici più alti dell'osmosi *low*, si consiglia di applicarla soltanto in casi di elevata durezza l'acqua da depurare, oppure in presenza di concentrazioni di arseniti più alti di quelli sperimentati. Questa tecnica è da suggerire in casi di acque dure e per avere la massima sicurezza sull'abbattimento degli arseniti.

Invece, in tutti quei casi in cui l'acqua primaria non è particolarmente dura, ed il tenore di arsenico totale non supera i 70 µg/l, l'osmosi inversa a bassa reiezione sembra essere la tecnica più indicata, in ragione di un ragionevole compromesso fra costo energetico di esercizio e livelli di rimozione dell'arsenico totale. Per questa ragione la valutazione successiva è stata realizzata su questo tipo di membrane

4. PROGETTAZIONE DI UN IMPIANTO INDUSTRIALE DI 10 (m³/H)

Sulla scorta delle evidenze sperimentali, grazie alla collaborazione con la società METE – Membrane Technology S.r.l., sono state eseguite delle simulazioni di funzionamento di un impianto di OI per produrre 10 m³/h di acqua potabile, a partite da un'alimentazione di acqua come quella studiata. Poiché nelle speri-

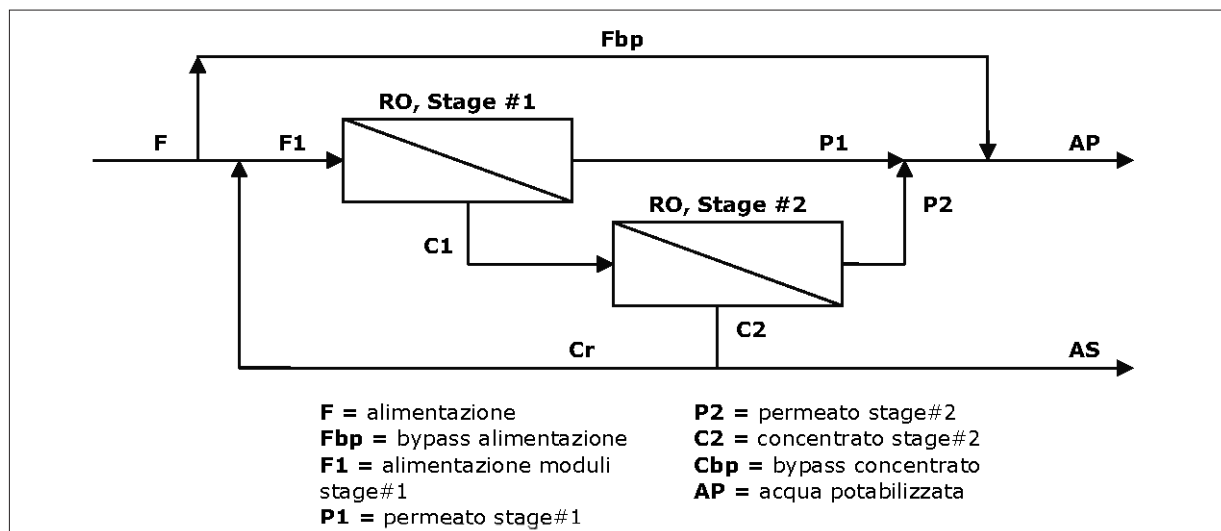


Fig. 4 – Schema di processo per impianto ad osmosi inversa da 10 m³/h (fonte: METE Membrane Technology S.r.l.)

mentazioni di laboratorio eseguite in ENEA non sono stati evidenziati fenomeni di fouling delle membrane di osmosi a bassa pressione, sono state scelte le (XLE-440) e il modello utilizzato ha previsto un fattore peggiorativo, dopo tre anni di funzionamento delle stesse membrane. Lo schema di processo dell'impianto è riportato in Figura 4: ogni impianto è costituito di 2 stadi o sezioni di trattamento, costituiti rispettivamente da 3 o da 4 membrane XLE-440 poste in serie. Il concentrato in uscita dal primo modulo (C1) diventa l'alimentazione del successivo (C2) vedi Fig. 4. I permeati in uscita dai due moduli vengono raccolti e uniti tra loro a dare le correnti P1 e P2. Queste correnti, addizionate al by-pass dell'alimentazione non trattata, forniscono i 10 m³/h di acqua con tenore di arsenico inferiore a 7 µg/l. I valori numerici dei simboli riportati in Figura 4 sono quantizzati nella Tabella 5.

La simulazione con 8 membrane in due moduli C1 e C2 sembra essere preferibili, seppure necessita di un maggiore costo di investimento per una maggiore superficie filtrante, tuttavia consuma meno energia e fornisce performance impiantistiche migliori. Nel caso di sole 6 membrane, si deve ricircolare una parte maggiore di concentrato. Il recupero dell'acqua purificata è di circa il 79% con il minore consumo energetico, ma può essere incrementato fino al 90% con un incremento del costo energetico del 5%. Nelle prove sperimentali il recupero dell'acqua purificata è stato del 93% ma il modello di simulazione deve bilan-

Tab. 5 – Grandezze e valori numerici dei parametri ricavati dal modello di simulazione industriale del processo di OI

Element Type XLE-440	
Element number for stage: 3	Element number for stage: 4
F = 12.67 [m³/h]	F = 12.67 [m³/h]
Fbp = 2 [m³/h]	Fbp = 2 [m³/h]
F1 = 13.17 [m³/h]	F1 = 11.67 [m³/h]
C1 = 8.77 [m³/h]	C1 = 7.12 [m³/h]
P1 = 4.40 [m³/h]	P1 = 4.55 [m³/h]
C2 = 5.17 [m³/h]	C2 = 3.67 [m³/h]
P2 = 3.61 [m³/h]	P2 = 3.45 [m³/h]
Cr = 2.50 [m³/h]	Cr = 1.00 [m³/h]
AP = 10 [m³/h]	AP = 10 [m³/h]
AS = 2.67 [m³/h]	AS = 2.67 [m³/h]
% system recovery = 78.92%	% system recovery = 78.95%
En. Consumption = 0.47 [kWh/m³]	En. Consumption = 0.33 [kWh/m³]

ciare diversi fattori e soprattutto fornisce una condizione di processo a 3 anni di funzionamento dell'impianto. La corrente concentrata di arsenico (C2 di 3,67 m³/h), ha una concentrazione di arsenico di circa (80 ppb). Essa può essere riversata in fogna essendo la sua concentrazione inferiore ai 500 ppb (D.M. 125/06 tab.3). Per ridurre al minimo il volume d'acqua di scarto dei processi a membrana, sono in studio processi di trattamento dell'arsenico sul concentrato di OI, effettuati con polveri adsorbenti accoppiati con il processo di microfiltrazione (MF). In queste condizioni il tenore di arsenico nella corrente AS di Figura 4, viene ab-

battuto e l'acqua permeata attraverso la membrana di MF può alimentare le membrane di OI, abbattendo la percentuale di acqua di scarto sotto il 5%. Inoltre ottenere l'arsenico in forma solida sull'adsorbente aumenta ulteriormente la sostenibilità complessiva del processo.

5. CONCLUSIONI

Sul tema della tossicità dell'arsenico per la salute umana non ci sono più dubbi, quindi neanche attenuanti per Ministeri ed Amministratori pubblici di Regioni, Province, Comuni.

Oggi disponiamo di tecniche complessivamente mature ed efficienti per la rimozione dell'arsenico dalle acque ad uso potabile. Esse si prestano ad affrontare problemi di de-arsenificazioni a livello mondiale, per ogni tipo di composizione chimica dell'acqua contaminata, dalle aree urbane alle grandi città.

Non c'è una tecnologia magica adatta alla de-arsenificazione di tutte le acque del pianeta, ma bisogna scegliere la più adatta alle specifiche del sito di installazione, in relazione alla composizione chimica dell'acqua da depurare. Le tecnologie di membrana, sono già applicate in tutto il mondo per la produzione di acqua demineralizzata a scopo energetico (produzione di vapore) o di uso civile come la potabilizzazione da acque di mare, sotterranee o di fiume. Tali tecniche sono definite dall'EPA-USA come *Best Available Technology* (BAT), tecniche matura, senza limiti di scala produttiva, come dimostrato con la realizzazione di impianti di OI che producono migliaia di metri cubi all'ora di acqua potabile, partendo dall'acqua di mare e di fiume, non hanno particolari problemi di intasamento (*scaling*) se vengono impiegati i corretti presidi chimici, non creano problemi di remineralizzazione dell'acqua dopo l'OI. Nella de-arsenificazione delle acque i processi a membrana non temono certo le concentrazioni dell'arsenico ai livelli dei μg , siano esse in forma di arseniti o arseniati, ma bisogna stare attenti alla durezza delle acque, in particolare alle concentrazioni dei carbonati e bicarbonati. La sperimentazione eseguita non vuole trarre conclusioni definitive, visto che le nostre prove sono state eseguite per tempi relativamente brevi e su un'acqua dolce, ma rappresentativa della composizione delle acque di falda presenti

nell'alto Lazio. Dalle prove eseguite tuttavia, si possono avanzare alcune considerazioni:

- Gli impianti a membrana, se gestiti correttamente, assicurano anche nel lungo periodo (3-5 anni) livelli di rimozione dell'arsenico sopra il 90%.
- L'osmosi inversa elimina dall'acqua non soltanto l'arsenico ma anche altri contaminanti potenziali come: metalli pesanti, fluoruri, nitrati, nitriti, idrocarburi, pesticidi, batteri, etc.
- La reiezione agli arseniti con OI low è > dell'88% e del 99,9% sugli arseniati.
- La reiezione all'arsenico rimane piuttosto costante per tutta la vita della membrana.
- I processi a membrana sono modulari, non hanno limiti di scala produttiva, sono controllabili e gestibili in automatico da PLC o da computer, anche a distanza.
- I sistemi a membrana sono flessibili dal punto di vista operativo (pressione, portate), quindi si possono adattare e calibrare sulla composizione chimica variabile dell'acqua in ingresso.
- Si può scegliere la tecnica ottimale di membrana sulla base della composizione salina dell'acqua primaria.
- Le tecniche di membrana oggi non hanno nessun problema di incrostazione da sostanze alcaline e non creano nessun problema di demineralizzazione delle acque finali.

Il costo di un impianto da OI, che produce 10 m^3/h di acqua potabile è dell'ordine dei 40.000 €, IVA esclusa, la manutenzione dell'impianto è di qualche migliaia di €/anno.

Queste ricerche, per altro ancora in pieno sviluppo, consentono di proporre agli utenti pubblici e privati nuovi processi di de-arsenificazione calibrati sulla chimica dell'acqua primaria, efficaci nella rimozione dell'arsenico, nelle due forme, attenti alla salute dei consumatori, in linea con la sostenibilità ambientale.

Sul fronte sociale-politico della de-arsenificazione si denuncia l'incoscienza con la quale si ricorre alla promulgazione di decreti da parte del Ministero della Salute e degli Amministratori Pubblici, relativi a deroghe nell'applicazioni dei valori di CMA dell'arsenico nelle acque. Non viene rispettato neanche il diritto all'informazione alle popolazioni coinvolte nella qualità delle acque, sancito dall'art. 10 del D.Lgs 31/2001. L'informazione è rimasta relegata ai soli addetti ai lavori, lasciando la popolazione all'oscuro dei seri rischi a cui è soggetta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **M. Dall'Aglio**; Problemi emergenti di geochimica ambientale e salute in Italia con riferimento all'arsenico; Quaderni di Geochimica Applicata 3.1 n.4 Pitagora Edit. (1996) pp. 4.85-4.95.
- [2] **J. Matschullat**, Arsenic in the geosphere – a review. The Science of the Total Environment, 249, (2000), pp. 297-312.
- [3] **M. Dall'Aglio, G. Sposito et al.** Possibili Danni alla salute da anomali valori di arsenico nelle acque potabili nel mondo in Italia e nel Lazio, Geologia dell'Ambiente n. 1, (2011) pp. 2-12.
- [4] **C. Collivignarelli, V. Riganti, S. Sorlini**, Arsenico nelle acque destinate al consumo umano – Esperienze e applicazioni delle tecnologie di rimozione dell'arsenico e aspetti gestionali. (2011) Dario Flaccovio Editore.
- [5] **Environmental Protection Agency**, www.epa.gov/safewater/arsenic.html.
- [6] **European Commission**, http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/index_en.htm.
- [7] **Kaipai Set et al.**; Human Health effects from chronic arsenic poisoning. A Review; Journal of Environmental science and health Part A, 41 (2006) pp. 2399-2428.
- [8] **M. Styblo, L. M. et al.**; Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. Arch Toxicol., n. 74, (2000) pp. 289-299.
- [9] **F. Cialdini, S. Sorlini**; Processi di rimozione dell'arsenico: linea acque, (2011) pp. 53-131, of. ref. 4.
- [10] **M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh**. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, Environmental Pollution 158, (2010) pp. 1105-1118.
- [11] **A. Perez Padilla, H. Saitua**, Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration, Desalination 257, (2010) pp. 16-21.
- [12] **T. Geucke, S.A. Deowan, J. Hoinkis**; Performance of small-scale RO desalination for arsenic removal; Desalination 239 (2009) pp. 198-206.

CURRICULA

Massimo Pizzichini – È senior scientist ENEA, laurea in Scienze Biologiche a Roma 1 nel 1973. In ENEA ha maturato tutta la sua esperienza professionale. Attualmente è nella Direzione UT AGRI dell'ENEA, C.R. Casaccia, Roma. È un esperto di processi separativi a membrana applicati nel trattamento acqua e nel recupero di chemicals e principi attivi da effluenti agro-industriali come il siero di latte, le acque di vegetazione olearie, in cui ha prodotto un patent internazionale e nella estrazione e purificazione di flavonoidi dalle vinacce. In campo ambientale

ha studiato e sviluppato processi a membrana per l'industria cartaria, della concia, del tessile, del percolato di discarica, etc. È autore di oltre 150 pubblicazioni scientifiche e di 10 brevetti. È iscritto nell'albo dei valutatori scientifici del MIUR e MISE.

Claudio Russo – Laurea in Scienze Ambientali, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Milano nel 1998. L'esperienza professionale è stata maturata in ambito ENEA presso il Centro di Ricerche Casaccia di Roma in qualità di borsista ENEA, con un incarico ENEA di studio e ricerca, con contratti subordinati ENEA a tempo determinato e presso lo stabilimento industriale Phenofarm a Scandriglia (Rieti). È esperto di processi separativi a membrana applicati principalmente nel settore agro-alimentare, al fine di frazionare e recuperare sostanze ad alto valore aggiunto e/o risolvere il problema ambientale legato allo smaltimento degli effluenti liquidi, nei processi di trattamento dei reflui industriali per depurare e riutilizzare l'acqua a ciclo chiuso nel processo produttivo e nella desalinizzazione dell'acqua di mare o salmastra per la potabilizzazione a fini civili e/o per l'irrigazione. Ha utilizzato sistemi di filtrazione tangenziale da banco, pilota (in grado di operare su volumi di circa 100-500 litri) e industriali (impianto in grado di trattare 5-10 m³/giorno) ed ha sviluppato competenze di chimica analitica per il controllo dei processi tipo: HPLC con rivelatore UV e a indice di rifrazione, cromatografia ionica, elettroforesi su gel di acrilamide, metodiche Kjeldhal e COD, etc.). È autore di circa 15 pubblicazioni scientifiche pubblicati su riviste nazionali e internazionali e a di un brevetto internazionale con il Prof. Massimo Pizzichini, riferimento WO2005123603.

Daniele Pizzichini – Laurea in Scienze Biologiche 2003, indirizzo biotecnologico, presso l'università Roma 1 PhD presso l'Uni. Dell'Aquila 2005. Esperienze di ricercatore scientifico presso l'ENEA nel campo della Biologia molecolare. Estrazione di RNA e DNA genomico da piante. PCR e RT-PCR qualitativa e quantitativa (REAL TIME PCR), trasformazione di cellule batteriche (E. coli ed A. tumefaciens), saggio GUS istochimico e fluorimetrico, titolazione e screening di library a cDNA. Sequenziamento automatico. Sequenziamento di DNA High throughput (formato 96, formato 384) preparazione e purificazione di template per sequenza, frammenti, SNP, utilizzo di robot pipettatori (sistemi Perkin Elmer: Multiprobe II, Apricot). Esperto di filtrazioni tangenziali con tecnologie di membrana, che sono state applicate nel comparto enologico, dell'industria lattiero casearia, dell'industria olearia, in particolare nel trattamento di valorizzazione commerciale delle acque di vegetazione, e nel trattamento di depurazione delle acque reflue industriali e civili. Esperienze nel settore delle metodologie analitiche: determinazione di azoto proteico e non proteico Kjeldahl, elettroforesi di proteine su gel di poliacrilammide (SDS PAGE), determinazione COD. Esperto di analisi spettrofotometriche ed HPLC del contenuto in polifenoli di frazioni recuperati dai processi di filtrazione di matrici olearie. Autore di 10 pubblicazioni scientifiche e di due brevetti di invenzione.