

Università degli Studi di Napoli Federico II



Facoltà di Ingegneria
Corso di laurea in
Ingegneria per l' Ambiente e il Territorio

TESI DI LAUREA

RIMOZIONE DI MERCURIO DA SOLUZIONI ACQUOSE MEDIANTE
ADSORBIMENTO SU CARBONE ATTIVO GRANULARE:
STUDIO CINETICO

RELATORE

CH.MO PROF. Amedeo Lancia

CORRELATORE

Dott. Ing. Francesco Di Natale

CANDIDATO

Domenico Di Nardo

MATR. 49/547

ANNO ACCADEMICO 2004/2005

I - Introduzione

I.1 La chimica del mercurio nell'ambiente

Il mercurio è un elemento della terza serie dei metalli di transizione, appartenente al sesto periodo ed al gruppo IIB, come zinco e cadmio. Ha peso atomico 200 e configurazione elettronica $Xe\ 4f^{14}5d^{10}6s^2$. Esiste in natura sottoforma di sette isotopi, tutti stabili: Hg^{196} (0.14%), Hg^{198} (10.02%), Hg^{199} (16.84%), Hg^{200} (23.13%), Hg^{201} (13.22%), Hg^{202} (29.80%), Hg^{204} (6.85%). Esistono isotopi artificiali, radioattivi, con peso atomico compreso tra 185 e 206. In Tabella A.3 di Appendice A si riportano alcune caratteristiche chimico-fisiche del mercurio.

E' presente sulla crosta terrestre in concentrazioni basse ma sono numerosi i suoi giacimenti, nei quali si ritrova principalmente come cinabro (solfuro di mercurio, HgS) e in forma elementare, Hg^0 come goccioline che si depositano in superficie di giacimenti di cinabro, di oro e di argento, con i quali forma un amalgama liquida.

Dato l'alto valore del suo potenziale di riduzione, il mercurio a temperatura ambiente si comporta quasi come un metallo nobile, risultando inattaccabile da parte di acidi non ossidanti, di alcali, di ossigeno, azoto, idrogeno, fosforo, carbonio, ammoniaca e acido fluoridrico e cloridrico. E' invece sensibile all'acido nitrico, bromidrico e iodidrico anidri, agli alogeni e all'ozono. Ad alte temperature si ossida formando l'ossido mercurico, HgO , ed è attaccato da acido solforico concentrato e zolfo, con cui forma, rispettivamente, i solfati mercurici, $HgSO_4$, e il solfuro di mercurio, HgS .

Il mercurio è presente in natura negli stati di ossidazione 0, +1, +2. Ha un comportamento molto diverso da quello degli altri composti del gruppo IIB, formando composti con legami di tipo covalente quando è allo stato di ossidazione +2. I composti di tal tipo, detti mercurici, sono i più abbondanti accanto a quelli allo stato 0. La scarsa presenza di composti a stato di ossidazione +1, Hg_2^{2+} si deve alla forte tendenza al disproportionamento:



Simbolo	Hg	Valenza	2
Numero atomico	80	Numeri ossidazione	0,+1,+2
Peso atomico	200.59	Punto di fusione	-38.9°C
Raggio atomico	0.157 nm	Punto di ebollizione	356.6°C
Volume atomico	14.82 cm ³ /mol	Temperatura critica	-
Raggio ionico	(Hg ₂ ⁺) 0.10 nm	Pressione critica	-
Energia di I ionizzazione	10.4375 eV	Calore di fusione	2.295 KJ/mol
Energia di ionizzazione II	18.759 eV	Calore di vaporizzazione	59.229 KJ/mol
Energia di ionizzazione III	34.202 eV	Densità (a 20°C)	13.354 g/cm ³
Potenziali standard di riduzione	Hg ₂ ²⁺ +2e ⁻ →Hg +0.851V	Colore	-
Isotopi stabili	Hg ₁₉₆ (0.14%),Hg ₁₉₈ (10.02%) Hg ₁₉₉ (16.8%),Hg ₂₀₀ (23.13%), Hg ₂₀₁ (13.22%),Hg ₂₀₂ (29.80%), Hg ₂₀₄ (6.85%).	Calore specifico	0.139 J/g K
Numero CAS	7439-97-6	Struttura cristallina	Romboedrica
Affinità elettronica	- kJ/mole	Conducibilità elettrica	1.04 10 ⁴ /cm Ohm
		Conducibilità termica	0.0834 W/cm K
		Elettronegatività	2

Tabella I.1.1 - Proprietà chimico-fisiche del mercurio.

I composti del mercurio più stabili e di conseguenza più abbondanti in natura, sono l'ossido mercurico HgO, estremamente reattivo, gli alogenuri e i solfuri di mercurio. Tra gli alogenuri di mercurio sono particolarmente rilevanti il cloruro, HgCl₂, e lo ioduro, HgI₂, entrambi utilizzati in processi industriali. Altri composti del mercurio sono il cianuro di mercurio, Hg(CN)₂, il solfato di mercurio, HgSO₄, ed il nitrato Hg(NO₃)₂. Tutti questi composti presentano scarsa solubilità in acqua.

Per la loro preminenza nell'ambiente è utile porre attenzione in particolare alle caratteristiche del cloruro e dell'ossido di mercurio. Il primo è un solido bianco, facilmente sublimabile e molto tossico (è anche noto come *sublimato corrosivo*). E' mediamente solubile in acqua e si utilizza come catalizzatore per altri processi di produzione di composti del mercurio, come disinfettante (in soluzione molto diluita), fungicida e nella fotografia.

L'ossido è notevolmente reattivo e si decompone a 500°C. E' in grado di ossidare numerose sostanze riducenti tra cui idrogeno, diossido di zolfo e formaldeide, con formazione di mercurio metallico. L'ossido mercurio HgO è l'unico ossido stabile in atmosfera e non si osservano altri ossidi ne tanto meno idrossidi.

Fonti naturali e meccanismi di trasporto nell'ambiente

Il mercurio è presente in natura essenzialmente come costituente di taluni minerali. Nel caso specifico si tratta di giacimenti di zolfo, in cui il mercurio è presente come solfuro e in numerose amalgame di metalli nobili, in particolare oro e argento. Il mercurio presente nell'ambiente si deve ai fenomeni di erosione e dissoluzione dei minerali del mercurio presenti nei giacimenti.

Anche nel caso del mercurio, i meccanismi di trasporto nell'ambiente sono correlati alle precipitazioni atmosferiche, ai fenomeni di dissoluzione di depositi minerali e a quelli di sedimentazione. La Figura 1.3 riporta uno schema del possibile ciclo globale del mercurio nell'ambiente. In particolare, si vuole evidenziare l'importanza cruciale dei meccanismi di trasformazione del mercurio inorganico in mercurio organico. Ciò deriva dal fatto che il mercurio in forma organica può essere facilmente assimilato dagli organismi in concentrazioni superiori a quelle eliminabili. Si crea un accumulo di mercurio nei tessuti che si trasferisce rapidamente all'interno della catena alimentare. Il fenomeno descritto è la ben nota bioaccumulazione. Poiché i meccanismi di alchilazione che portano alla formazione di composti organo-mercurici si realizzano quasi esclusivamente nei corpi idrici, si comprende come le più comuni forme di avvelenamento da mercurio siano associate alle popolazioni la cui dieta preveda larghi consumi di prodotti ittici.

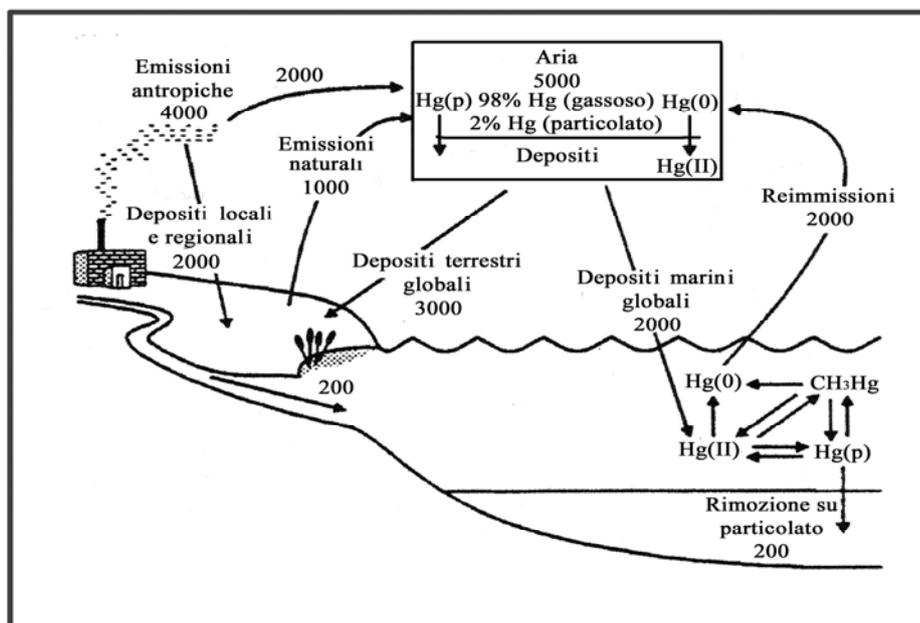


Figura I.1.1 - Ciclo globale del mercurio (Mason et al., 1994)

I.2. Emissioni di origine antropica

In questo paragrafo sono riassunti i principali risultati di un'analisi della letteratura tecnico-scientifica riguardo alle emissioni di origine antropica di mercurio, con riferimento particolare agli scarichi liquidi. In una prima sezione sono brevemente riportati un elenco delle principali attività industriali, civili, mediche e agricole che possono prevedere emissioni di mercurio. In una successiva sezione si riportano i principali dati relativi alle emissioni provenienti dalle varie attività industriali e quelli relativi alle concentrazioni tipiche sia in aria che in reflui liquidi.

Sorgenti

Le principali fonti antropiche del mercurio sono connesse alla combustione di combustibili fossili, ad alcuni processi catalitici dell'industria chimica (tra cui occorre ricordare il processo cloro-soda) nonché per le numerosissime applicazioni di questa sostanza in prodotti commerciali di vasto consumo, agli inceneritori di rifiuti civili ed industriali.

I processi di deposizione e il trasferimento dall'atmosfera alle risorse idriche implicano un rapido inquinamento delle acque superficiali. Nella Tabella I.2.1 si riportano le principali attività antropogeniche responsabili delle emissioni di mercurio.

Industria	Agricoltura	Medicina	Rifiuti
Industria aerospaziale	Antiparassitari	Alcuni prodotti disinfettanti	Inceneritori rifiuti urbani, industriali e ospedalieri
Asfalto	Fungicidi	Odontoiatria	Fonderie
Produzione di cloro e cloroalcali		Amalgame dentali	Miniere
Produzione acido cromico (catodi liquidi)			Estrazioni di metalli pregiati in amalgame col mercurio
Materiali refrattari			Produzioni carta
Prodotti dell'argilla			Produzione di carbone
Polimeri e resine			Caldaie industriali e civili
Smaltatura rame			Cementifici
Al e Pb secondario			Combustione di carbone e oli pesanti
Vernici			Pile a secco
Strumenti di controllo da laboratorio ed industriali			Catodi liquidi esausti
Esplosivi			Lampade al neon, ai vapori di mercurio, fluorescenti
Catalizzatori di sintesi			Termometri e manometri

Tabella I.2.1 - Principali fonti antropiche di mercurio e suoi composti (EPA, Novembre 1998)

Emissioni

Studi sulle emissioni di mercurio e di altri metalli pesanti nell'ambiente riportano che le emissioni naturali ammontano a circa 2400 tonnellate/anno a fronte di emissioni antropiche complessive circa pari a 2000 tonnellate/anno (Pacyna et al., 2003) e riportati nella tabella seguente.

Continente	Combustione	Produzione materiali non ferrosi	Produzione di acciai e ferro	Produzione di cemento	Smaltimento di rifiuti	Totale
Europa	185.5	15.4	10.2	26.2	12.4	249.7
Africa	197.0	7.9	0.5	5.2	-	210.6
Asia	860.4	87.4	12.1	81.8	32.6	1074.3
Nord America	104.8	25.1	4.6	12.9	66.1	213.5
Sud America	26.9	25.4	1.4	5.5	-	59.2
Oceania	99.9	4.4	0.3	0.8	0.1	105.5
Totale	1474.5	165.6	29.1	132.4	111.2	1912.8

Tabella I.2.2 - Emissioni di mercurio in Tonellate/anno per differenti tipologie di attività industriali. Dati relativi al 1995 tratti da Pacyna et al (2003)

I dati mostrano che circa il 70% delle emissioni antropogeniche di mercurio è connesso alla combustione di combustibili fossili, ed, in particolare alla combustione del carbone (Tabelle I.2.3-4).

	1990	1994	2010
Carbone	46	51	60
Olio	0.25	0.2	0.13
Gas Naturale	0.0015	0.0017	0.024

Tabella I.2.3 - Emissioni di mercurio da combustibili fossili in T/anno negli Stati Uniti. (EPA Feb. 98)

Sorgente	Stati Uniti	Canada meridionale	Messico settentrionale	Totale
Impianti termoelettrici	41.5	1.3	9.9	52.7
Incenerimento rifiuti	28.8	3.4	-	32.2
Combustione carbone	12.8	-	-	12.8
Miniere	6.4	0.3	-	6.7
Cloro-alcali	6.7	0.05	-	6.8
Altre fonti	36.8	9.6	23.6	70.0
Totale	133.0	14.7	33.5	181.2
Hg(0)/Hg(II)/Hg(p), %	50/46/4	59/26/15	52/33/15	51/42/7

Tabella I.2.4- Emissioni di mercurio da diverse attività antropogeniche e rapporti di emissione tra le varie forme chimiche (Hg(0), Hg(II)/Hg(p)). Seigneur et al. (1995). A titolo di confronto, Pacyna et al. (2001) riportano che le emissioni totali di mercurio in Europa ammontano a 341.8 T di cui 297.7 come Hg(0) vapore, 108.3 come Hg(II) e 25.8 come Hg particolato.

In particolare, per quanto l'Europa, è di recente istituzione un registro europeo per le emissioni di agenti inquinanti (EPER) che attualmente fornisce il censimento

delle emissioni inquinanti relative ai paesi dell'Unione Europea nel 2001: si riportano valori pari a 2 tonnellate/anno nei corpi idrici e 25 tonnellate/anno in aria. Il “contributo inquinante” di ogni paese è illustrato nelle figure I.2.1 e I.2.2 rispettivamente per le emissioni di mercurio in aria ed in acqua. Risulta considerevole il contributo dell'Italia per quanto riguarda le emissioni in acqua che ammontano a circa un terzo delle emissioni totali europee.

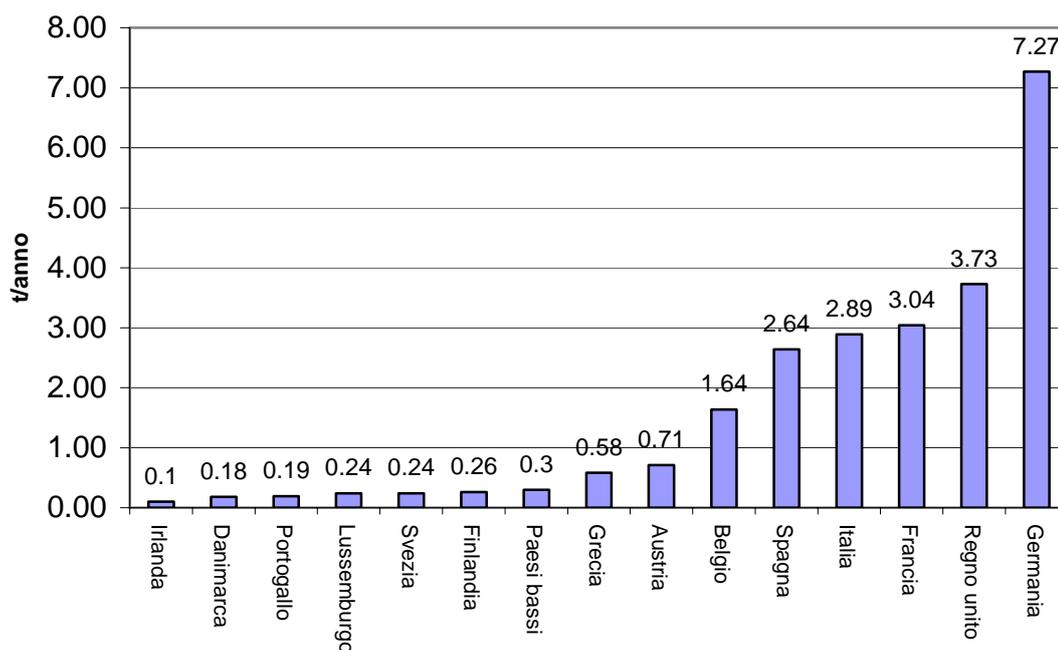


Figura I.2.1 – Emissioni di mercurio in aria da attività industriali nei paesi dell'Unione Europea nel 2001. Emissione totale=25 t/anno (EPER, 2004).

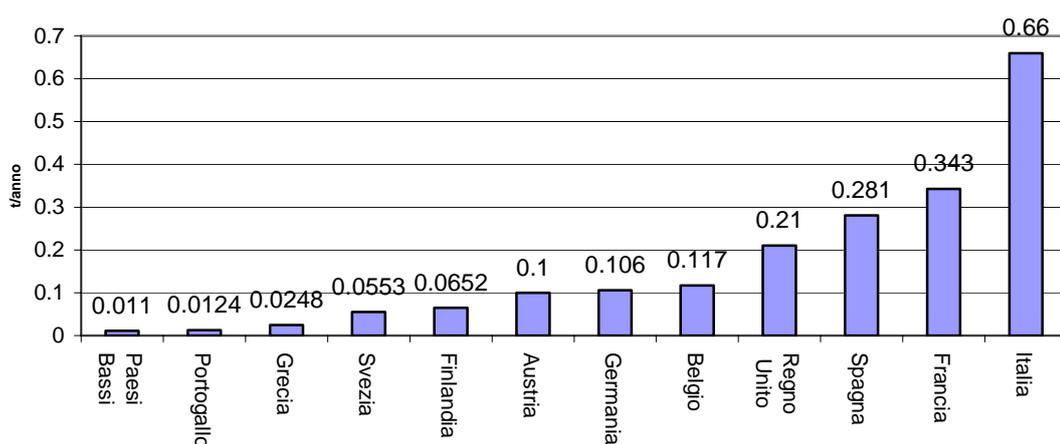


Figura I.2.2 - Emissioni di mercurio in acqua da attività industriali nei paesi dell'Unione Europea nel 2001. Emissione totale=2 t/anno (EPER, 2004)

In figura I.2.3 vengono riportate le emissioni globali di mercurio suddivise per attività antropogeniche.

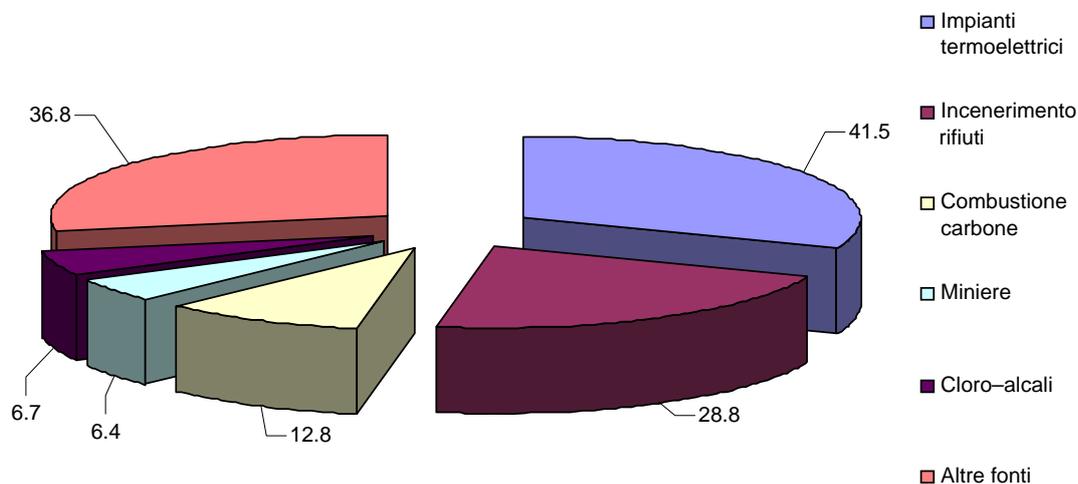


Figura I.2.3 - Emissioni di mercurio da diverse attività antropogeniche e rapporti di emissione tra le varie forme chimiche ($Hg(0)$, $Hg(II)/Hg(p)$). Seigneur et al. (1995)

Va osservato che i dati forniti dall'EPER presentano alcune significative limitazioni dovute a:

- Alcuni paesi non riportano i dati per alcune attività
- Nel caso di alcuni inquinanti sia gli stati membri sia le autorità nazionali e regionali hanno incontrato difficoltà nel trovare l'appropriata metodologia di determinazione dell'emissione
- Gli stati membri hanno interpretato in maniera diversa gli indicatori di qualità definiti nel documento guida.

Tali limitazioni si traducono, in concreto, in una valutazione piuttosto errata delle emissioni di mercurio, che risultano non compatibili con i risultati, ben più accreditati, di Pacyna *et al.* (2003).

Concentrazioni tipiche e fattori di emissione

Sono di seguito riportati alcuni dati relativi alle concentrazioni di mercurio in reflui inquinati provenienti da varie attività industriali. Essi sono in gran parte ricavati da Palmer *et al.* (1988) e da Beccari *et al.* (1986) e riportati in Tabelle I.2.5-I.2.8. Le ultime tre, in particolare, riportano i fattori di emissione, definiti come grammi di mercurio emessi per grammo di prodotto, di differenti attività industriali.

Industria	C, mg/l
Fanghi di scarico - galvanoplastica	0.32
Fanghi da impianti di depurazione – rivestimenti superficiali in alluminio	0.34
Fanghi da impianti di depurazione – produzione di pigmenti	10
Fanghi da scambiatori di calore – raffinazione del petrolio	1.9
Fanghi da separatore API – raffinazione del petrolio	1
Depositi di fondo in serbatoi - raffinazione del petrolio	5
Rifiniture acciaio	< 0.005
Abbattitori di nebbie – produzione di cloro	1000
Fanghi e acque di lavaggio da inchiostri contenenti cromo e piombo	<0.01
Fanghi di scarico – produzione cloro	15%

Tabella I.2.5 - Concentrazioni tipiche di mercurio in scarichi industriali in mg/l (Palmer *et al.*; 1988)

Carbone			Olio			Gas naturale		
1990	1994	2010	1990	1994	2010	1990	1994	2010
46	51	60	0.25	0.2	0.13	0.0015	0.0017	0.024

Tabella I.2.6- Emissioni di mercurio da combustibili fossili in T/anno (EPA Feb. 98)

<i>Tipologia del rifiuto</i>		<i>Mercurio</i>
Inceneritori di rifiuti solidi urbani		1.5-28
Incenerimento di rifiuti ospedalieri	Aria controllata	0.2-54
	Forno rotante	4-43
Incenerimento di rifiuti industriali - abbattimento polveri		3
Incenerimento rifiuti ospedalieri – abbattimento polveri		3

Tabella I.2.7 - Fattori di emissione da rifiuti industriali e civili, g/T di prodotto

<i>Attività</i>	<i>Emissioni g/T</i>
Sinterizzazione minerali di ferro	0.05
Fornaci per acciaio e ferro	0.024
Produzione di piombo primario	3
Produzione di zinco primario	5-50
Produzione di rame primario	0.06
Cemento	0.1
Produzione di piombo secondario – composizione delle polveri -	0.01%

Tabella I.2.8 - Fattori di emissione da attività produttive, g/T di prodotto

Concentrazioni tipiche di mercurio in ambiente marino-costiero in Italia.

Le attività umane dalle quali scaturiscono emissioni di mercurio rappresentano le “pressioni antropiche” che modificano lo stato dell’ambiente. Le varie attività di monitoraggio hanno lo scopo di valutare lo stato dell’ambiente al variare del tempo.

Appare abbastanza esaustiva l’elaborazione dei dati del piano triennale di monitoraggio marino-costiero 2001-2004 del Ministero dell’Ambiente svolto da Legambiente e WWF Italia. Da tale lavoro emerge che metalli pesanti, idrocarburi, e pesticidi sono i veleni che minacciano la salute dei mari italiani. Nel corso di questa attività è stata monitorata la presenza dei metalli pesanti nei sedimenti marini.

Le regioni più colpite da inquinamento da mercurio sono: il Friuli Venezia Giulia (dove a Porto Nogaro è stata misurata la maggior concentrazione di mercurio con 10 mg/kg, *il limite di legge è 0.3*), il Veneto, la Liguria (dove a Vado Ligure le concentrazioni di mercurio nei sedimenti superano di quasi quattro volte la concentrazione massima consentita), la Sicilia (in particolar modo il golfo di Siracusa), la Toscana, (dove il mercurio è verosimilmente presente oltre che per fonti endogene - Amiata e colline metallifere - anche per gli sversamenti effettuati per decenni dalla Solvay di Rosignano). Per quanto riguarda la Campania è elevata la quantità mercurio nella stazione di Napoli.

Nella seguente tabella sono riportati i valori massimi di mercurio nei sedimenti per ogni regione e il numero di superamenti del limite imposto dalla normativa.

<i>Regioni</i>	<i>Concentrazione max ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)</i>	<i>N° superamenti del valore normato (50mila $\mu\text{g}/\text{Kg}$)</i>
<i>ABRUZZO</i>	100	0
<i>EMILIA ROMAGNA</i>	100	0
<i>FRIULI VENEZIA GIULIA</i>	10.388	20
<i>MARCHE</i>	164	0
<i>MOLISE</i>	88	0
<i>VENETO</i>	2120	21
<i>LIGURIA</i>	1156	6
<i>TOSCANA</i>	3187	21
<i>CAMPANIA</i>	789	9
<i>LAZIO</i>	800	3
<i>BASILICATA</i>	310	1

<i>Regioni</i>	<i>Concentrazione max ($\mu\text{g/Kg}$)</i>	<i>N° superamenti del valore normato (50mila $\mu\text{g/Kg}$)</i>
PUGLIA	130	0
SARDEGNA	242	0
CALABRIA	197	0
SICILIA	369	1

Tabella I.2.5 - Valori massimi di mercurio nei sedimenti per ogni regione e il numero di superamenti del limite imposto dalla normativa (Lega Ambiente, WWF 2001/2004)

I.4. Tossicologia

La caratteristica principale della tossicità del mercurio è il fenomeno della bioaccumulazione, tramite il quale questo inquinante si accumula nei tessuti degli organismi viventi fino a provocarne la morte. L'alchilazione del mercurio è alla base della capacità di bioaccumulazione. L'azione tossica del mercurio si esplica prevalentemente sul sistema nervoso centrale e sul rene. L'ingestione di mercurio provoca danni gastrointestinali e renali gravi e la sua inalazione conduce anche alla morte per insufficienza respiratoria. Inoltre si sviluppano stomatiti, gengiviti e gravi irritazioni cutanee. L'esposizione cronica provoca danni al sistema neurologico che si traducono in numerosi malfunzionamenti del sistema nervoso centrale tra cui disturbi psichici ed instabilità emotiva. Un dettagliato riepilogo sugli effetti tossicologici del cloruro di mercurio nell'ambiente sono riportati in Boening (2000), mentre questi sono brevemente riassunti in tabella I.4.1.

<i>Composto</i>	<i>Ingestione</i>	<i>Inalazione</i>	<i>Contatto epidermico</i>	<i>Contatto con occhi e muose</i>	<i>Limiti di esposizione</i>
Hg	Danni al sistema gastrointestinale, nervoso e renale	Danni al sistema gastrointestinale, nervoso e renale	Irritazioni cutanee	Stomatiti, gengiviti, irritazioni delle ghiandole salivari	0.1 mg/m ³ (OSHA PEL) 0.05 mg/m ³ per Hg _(v) , 0.1 mg/m ³ per altre forme (NIOSH REL, TWA)
HgO	Nausea, vomito, dissenteria, emorragie	Edema polmonare grave e letale	Irritazioni e dermatiti	Come per inalazione	0.1 mg/m ³ contatto cutaneo, 10

<i>Composto</i>	<i>Ingestione</i>	<i>Inalazione</i>	<i>Contatto epidermico</i>	<i>Contatto con occhi e mucose</i>	<i>Limiti di esposizione</i>
	intestinali	problemi apparato respiratorio			mg/m ³ come Hg (NIOSH REL.; OSHA PEL)
HgCH ₃	Nausea, vomito, dissenteria, dolori addominali	Sviluppo di patologie al sistema nervoso centrale (attraverso il trasporto nel sangue polmonare)	Irritazioni cutanee	Irritazioni gravi	IDHL: 2 mg/m ³ come Hg
HgCl ₂	Ematoemesi, nausea, dissenteria, emorragia intestinale, edema del tratto superiore dell'intestino, l'ingestione può essere potenzialmente letale	Gravi danni, anche letali, l'inalazione deve essere accuratamente evitata	Gravi irritazioni cutanee, contatto potenzialmente letale	Corrosivo per gli occhi e per il tratto respiratorio superiore,	TLV 0.1 mg/m ³ come Hg, contatto cutaneo (ACGIH 1991-1992)

Tabella I.4.1 - *Danni connessi all'esposizione e limiti di esposizione ad alcuni dei più comuni composti del mercurio, (tratto dal sito [http://. ull.chemistry.uakron.edu](http://ull.chemistry.uakron.edu); sito dell'universtia di Akron –OHIO)*

1.5. Riferimenti normativi

Il problema dell'inquinamento delle acque, come tutti gli inquinamenti ambientali, è strettamente connesso sia alla radicale trasformazione dei sistemi produttivi che al grado di sviluppo tecnologico e di pressione insediativa sul territorio raggiunto oggi dagli insediamenti umani. Come già detto sono proprio questi fattori che implicano il continuo rilascio di metalli pesanti nell'ambiente ed in particolare nelle acque; la normativa esistente sulle acque permette di definire condizioni limitative sulle emissioni industriali dei diversi tipi di inquinanti ed in particolare dei metalli pesanti.

<i>Elemento</i>	<i>Riferimento normativo</i>	<i>Obiettivo</i>	<i>Limiti di legge*</i>
Acqua	D.Lgs n.31, 2 Febbraio 2001	Qualità acque per consumo umano	1 µg/l
	D.M. n. 471, 25 Ottobre 1999	Bonifica dei siti inquinati, limiti per acque sotterranee	1 µg/l
	D.Lgs n.152, 11 Maggio 1999	Acque superficiali e di fognatura	5 µg/l
	D.Lgs n.130, 27 Gennaio 1992	Qualità delle acque dolci per permettere la vita ai pesci	0.5 µg/l
	Delibera G.P. n.10050 9 Settembre 1988	Acque superficiali da insediamenti produttivi	0.005 mg/l
Aria	D.M. n.124, 25 Febbraio 2000 (Attuazione dir. 94/67/CEE)	Impianti di incenerimento rifiuti pericolosi	0.05 mg/m ³ **
	Suolo	D.M. n. 471, 25 Ottobre 1999	Bonifica dei siti inquinati, limiti per acque sotterranee
		D.Lgs n.99 27Gennaio 1992	Utilizzazione fanghi da depurazione in agricoltura

*Comprendenti la sostanza pura ed i suoi composti. Tutti i valori sono intesi come grammi/volume di sostanza pura equivalente.

** Valutata su media oraria

Tabella I.5.1 - Riferimenti legislativi sulle emissioni e sul tenore massimo di Hg in acqua, aria e suolo

Alla normativa settoriale sulla tutela delle acque si applicano sia i principi generali della politica ambientale comunitaria (principio di prevenzione, del “Chi inquina paga”, principio precauzionale e di correzione), sia lo specifico sottosistema normativo appositamente predisposto in Italia per l’inquinamento idrico a partire dagli anni Settanta.

Negli ultimi decenni, si è osservata, nell’ambito della Comunità Europea, una sempre maggiore sensibilità ambientale, che si è tradotta, nel corso degli anni, nella proposta e nell’attuazione di normative via via più stringenti, che tutelassero il patrimonio ambientale comune. A partire dal 1988, infatti, le conclusioni del seminario ministeriale sulla politica comunitaria in materia di acque, tenutasi a Francoforte in quell’anno, avevano messo in luce la necessità che la legislazione comunitaria disciplinasse la qualità ecologica delle acque. L’ultimo atto di un lungo iter legislativo ha condotto alla direttiva 2000/60/CE. Tale direttiva fissa un quadro comunitario per la protezione di tutte le risorse idriche naturali attraverso misure che riguardino la qualità

integrate con misure riguardanti gli aspetti quantitativi delle acque naturali. In particolare la suddetta direttiva si propone di:

- impedire un ulteriore deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici;
- agevolare un utilizzo idrico sostenibile fondato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili;
- mirare alla protezione rafforzata e al miglioramento dell'ambiente acquatico, attraverso l'arresto o la graduale eliminazione totale entro il 2021 degli scarichi, delle emissioni e delle perdite di sostanze prioritarie e pericolose, cioè di quelle sostanze *tossiche, persistenti e bioaccumulabili* ;
- mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità.

Si riporta in seguito una breve elencazione delle leggi appartenenti al quadro normativo italiano susseguitesi nel corso degli anni in materia di inquinamento delle acque (Tabella I.5.1).

La legge quadro n.319/1976, meglio nota come “legge Merli”, ha rappresentato il primo intervento normativo organico di tutela dall'inquinamento delle acque ed ha introdotto nell'ordinamento italiano la disciplina analitica degli scarichi di sostanze inquinanti e la individuazione dei limiti di concentrazione di tali sostanze nelle acque. Tali limiti di accettabilità divennero per la prima volta unici in tutto il territorio nazionale. Regolamentare gli scarichi significa disciplinare la misurazione degli scarichi, definire il conseguimento dei limiti di accettabilità, e predisporre controlli efficaci.

Inoltre, gli strumenti giuridici utilizzati sono, sotto il profilo della prevenzione, il sistema della autorizzazione preventiva, sotto il profilo della repressione, il sistema delle sanzioni penali e amministrative.

L'applicazione di questa legge è stata, fin troppo spesso, limitata al semplice rispetto dei limiti tabellari, peraltro espressi in valore di concentrazione, senza alcun riferimento all'impatto globale dell'inquinante sul corpo ricettore, mentre invece le direttive comunitarie (già recepite) andavano nel senso di valutare indici di qualità dei corpi idrici. Si ricorda, in proposito, il D.P.R.130/92 sulla qualità delle acque destinate alla vita dei pesci, che è stato peraltro integralmente ripreso dal D.Lgs.152/99.

La “legge Merli” è stata sostituita dal D.L. 152/99, che costituisce specifico recepimento di due direttive comunitarie, la direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e la direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti dalle fonti agricole. Il D.L. 152/99 costituisce una legge generale nel settore della tutela delle risorse idriche le cui disposizioni costituiscono principi fondamentali dell'ordinamento rappresentando un vincolo per la legislazione regionale; attenendoci alla disciplina degli scarichi, diciamo che essa ha integrato la “legge Merli” dando la definizione giuridica di “scarico inquinante” e prevedendo una distinzione degli scarichi provenienti da strutture produttive da quelli derivanti da insediamenti civili. Inoltre a differenza della legge Merli, dove la regolamentazione degli scarichi si limitava ad imporre limiti in concentrazione massima ammissibile della sostanza inquinante ma non limiti complessivi alla quantità della sostanza inquinante scaricata dal singolo scarico o nello stesso corpo idrico, la nuova normativa postula invece l'esigenza di valutare gli effetti sinergici tra i diversi scarichi e di porre puntuale attenzione alla tutela dei corpi idrici recettori, adottando un approccio integrato che combini limiti agli scarichi con i limiti di qualità dei corpi idrici.

I valori delle concentrazioni massime ammissibili negli scarichi in acque superficiali o in fognatura pubblica del mercurio riportati nel D.Lgs.152/99 sono identici a quelli riportati nella “legge Merli”.

Successivamente, a recepimento della direttiva 2000/60/CE, è entrato in vigore il D.Lgs.367 del 6 novembre 2003 “Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4 del D. Lgs. 11 maggio 1999, n.152”. Tale legge è conforme ai principi di una politica ambientale comunitaria indirizzata ad un approccio di tutela integrata delle acque che ha come obiettivo finale la salvaguardia dell'intero ecosistema acquatico poiché il trasferimento di inquinanti non proviene solo dall'uso di acqua potabile, ma anche attraverso i processi di bioaccumulo nella catena alimentare. I severi standard di qualità riguardano le acque superficiali dolci e salmastre e, per alcune sostanze pericolose, anche i sedimenti (per il mercurio il limite è di 0.001 milligrammi/litro).

Lo scopo è quello di dover raggiungere come obiettivo intermedio, entro il 2008 uno stato di qualità chimico tale da garantire la tutela della salute umana e come

obiettivo più avanzato un buono stato chimico per la tutela dell'intero ecosistema acquatico entro il 2015. I limiti non potranno essere superati, eccezion fatta per quelle acque in cui è dimostrata scientificamente la presenza di metalli in concentrazioni di background naturali superiori ai limiti fissati, e per le quali tali valori di fondo costituiranno gli standard da rispettare.

Le disposizioni del D.Lgs. 367/03 riguardanti i corpi idrici superficiali sostituiscono quelle riportate nel Decreto Legislativo 152/99.

Tutte le norme attualmente in vigore in Italia sui limiti di concentrazione e di emissione dei metalli pesanti sono riassunte nella tabella I.5.1.

A questi è interessante aggiungere il D.M. 5 Settembre 1994 che riporta l'elenco delle industrie insalubri ai sensi dell'articolo 216 del T.U. sulla Legge Sanitaria. In esso compaiono anche le industrie che utilizzano cromo sia per produzione sia per impiego.

Altre norme, tra cui anche il D.M. 30 Luglio 1999 sulle emissioni nella Laguna di Venezia ed il D.Lgs n.130 del 27 Gennaio 1991, definiscono i criteri di monitoraggio ambientale evidenziando che la tecnica di misura è sempre la spettrofotometria ad assorbimento atomico e che i tempi di campionamento sono in genere dell'ordine del mese (almeno per i corpi idrici, cui di solito queste norme fanno riferimento).

I.6. Tecniche di trattamento di reflui inquinati da mercurio

I principali processi di trattamento di reflui contenenti metalli pesanti sono classificabili come segue:

- metodi basati sulla precipitazione di composti insolubili;
- metodi di estrazione con solvente;
- metodi basati su fenomeni di osmosi;
- processi di adsorbimento e scambio ionico;

Accanto a questi processi, basati su separazioni chimico-fisiche, occorre aggiungere i metodi di bio-remediation che sfruttano la capacità di alcune specie batteriche e vegetali di assorbire e fissare i metalli pesanti.

Precipitazione di composti insolubili

Nel caso del mercurio il metodo di precipitazione più conveniente è quello che fa uso di solfuro, che forma con esso un composto estremamente insolubile. Weeks (1975) ha suggerito che a valle della vasca di precipitazione sia utilizzato un filtro ad alta ritenzione piuttosto che uno a letto di sabbia, perché gran parte del metallo precipitato si ritrova in forma microcristallina e può facilmente by-passare il filtro in sabbia e ridurre notevolmente l'efficienza del processo.

L'economia del processo è essenzialmente legata al costo degli agenti precipitanti (in genere idrossido di sodio o di calcio) e al costo d'impianto e di esercizio del filtro ad alta ritenzione. L'efficienza di rimozione di cromo ottenibile mediante metodi di precipitazione chimica può arrivare anche al 99% (Palmer et al., 1988)

Al fine di evitare l'utilizzo di un filtro ad alta ritenzione, si sono sviluppati metodi di trattamento basati sull'impiego di agenti flocculanti: adattando il pH del sistema e inserendo un agente flocculante si ottiene la precipitazione del metallo e la separazione dei cristalli nei fanghi.

Separazione a membrana

In questi processi la separazione di un componente della soluzione avviene per interposizione di una membrana semipermeabile e mediante l'applicazione di una forza spingente ai due lati della membrana.

Sono possibili diversi tipi di processi chimici, diversificati in base alla forza spingente e alla funzione della membrana. Le tecnologie di separazione a membrana non sono ancora molto diffuse a causa dei significativi costi di impianto e di esercizio.

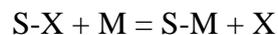
Estrazione con solvente

Questi metodi si basano sull'impiego di opportuni solventi in grado di complessare i metalli in soluzione acquosa e che possono poi essere facilmente separati dalla soluzione acquosa.

Adsorbimento e scambio ionico

Questi processi si basano sulle interazioni superficie-soluto che si instaurano tra il materiale solido (adsorbente o resina scambiatrice) e gli ioni disciolti in soluzione. La presenza di una superficie in soluzione implica la realizzazione di interazioni sia chimiche (Van der Waals) che elettrostatiche con gli ioni disciolti. La differenza sostanziale tra i due tipi di processo risiede nella tipologia di interazione.

In un processo di scambio ionico il solido è rappresentato da una resina (in genere a matrice zeolitica) che presenta una struttura silico-alluminata a cui sono legati ioni metallici. Inserendo uno ione in soluzione, se l'affinità per la matrice è superiore rispetto a quella dello ione inizialmente presente, si osserva lo scambio ionico. Il processo si può schematizzare mediante la reazione:



In cui S è la superficie della resina, X è lo ione iniziale e M è lo ione da smaltire.

Nel caso dell'adsorbimento, l'interazione è solo parzialmente elettrostatica ed è maggiormente legata ad interazioni chimiche tra la superficie e il soluto.

Questi due metodi sono ampiamente usati per la purificazione finale delle acque e prevedono l'inserimento di colonne di adsorbimento o di scambio ionico a valle delle sezioni di sedimentazione e di depurazione biologica o chimico/fisica dei reflui industriali e civili. In questo senso sono indicati come processi terziari. Vengono usati con successo anche nel campo della potabilizzazione delle acque grazie alla loro capacità di trattare anche reflui a concentrazioni bassissime e spesso sono usati in combinazione con i metodi di flocculazione.

I tipici materiali adsorbenti sono carboni attivi granulari, con diametri medi compresi tra i 500 e i 2000 μm , mentre le resine di scambio ionico sono generalmente

basate su matrici zeolitiche e sono prodotte artificialmente in base a specifiche indicazioni.

Il costo dei materiali fa sì che i processi di adsorbimento siano generalmente favoriti rispetto allo scambio ionico, tuttavia, le resine scambiatrici, potendo fornire efficienze di rimozione più elevate rispetto ad uno specifico ione, possono presentare costi di impianto e di esercizio inferiori e per questo motivo sono piuttosto diffuse negli impianti di trattamento di reflui industriali.

Uno dei vantaggi principali di queste tecnologie è la capacità di gestire carichi inquinanti variabili nel tempo senza ridurre l'efficienza depurativa. Inoltre, la reversibilità dei processi di adsorbimento e scambio ionico può consentire il recupero di ioni pregiati. Quest'ultima esigenza è particolarmente sentita negli impianti che trattano reflui provenienti da processi catalitici, in cui il costo del catalizzatore presenta un fattore importante nell'economia del processo.

Dall'analisi dei processi di trattamento descritti si osserva che i processi di precipitazione/flocculazione sono generalmente impiegati per trattare concentrazioni elevate dei metalli in soluzione, mentre i processi di adsorbimento/scambio ionico e di filtrazione a membrana sono generalmente più idonei per una purificazione finale dei reflui. Tuttavia, tra i tre metodi di purificazione, quello ritenuto più conveniente è l'adsorbimento con carboni attivi. Questo si fa preferire per i costi minori rispetto ai processi di separazione a membrana e per la maggiore duttilità di funzionamento rispetto alle resine di scambio ionico. Infatti, queste, sebbene estremamente selettive nei confronti di uno specifico composto, permettono di trattare con successo solo una certa tipologia di inquinanti (si distinguono ad esempio resine per scambio cationico e anionico). Viceversa, i carboni attivi possono adsorbire con successo un numero più ampio di composti chimici, permettendo di operare un processo di purificazione generale del refluo.

L'impiego combinato di processi di adsorbimento e di coagulazione permette di ottenere prestazioni superiori aumentando notevolmente il campo di concentrazioni trattabili. In modo analogo i processi di adsorbimento combinati con fissazione biologica (processi BAC – biological activated carbon) permettono di aumentare le rese depurative incrementando la capacità dei microrganismi di metabolizzare il metallo. I meccanismi che sono alla base di un tale fenomeno non sono a tutt'oggi stati

chiariti, ma i risultati disponibili in letteratura evidenziano un effetto sinergico dell'adsorbimento e della depurazione biologica del metallo (Specchia e Ruggeri, 1987).

1.7. Scopo del lavoro.

Il trattamento di soluzioni acquose contaminate da metalli pesanti è un obiettivo fondamentale della ricerca scientifica applicata sia ai sistemi ambientali che a quelli industriali. In tal senso, l'adsorbimento su sorbenti naturali ed industriali rappresenta una valida alternativa ai processi di purificazione delle acque mediante fenomeni di precipitazione o reazioni chimiche. In particolare, la configurazione impiantistica più diffusa è rappresentata dall'impiego di colonne a letto fisso attraversate dalla corrente liquida da trattare.

Allo stato attuale l'adsorbimento di mercurio in soluzioni acquose è stato studiato principalmente dal punto di vista termodinamico (ad esempio Gomez-Serrano *et al.*, (1998), Sreedhar e Anirudhan, (1999), Navasivayam e Senthkremer, (1997) ecc.) mentre esistono pochi studi riguardanti la cinetica del processo e la dinamica delle colonne a letto fisso.

Lo scopo del presente lavoro è lo studio delle cinetiche di adsorbimento di mercurio da soluzioni acquose mediante carbone attivo granulare non impregnato (Acquacarb 207EA) sia mediante attività sperimentale sia mediante un'analisi modellistica del fenomeno. Tale modello prevede l'impiego di metodi alle differenze finite per l'analisi dei profili di concentrazione degli ioni in soluzione, accoppiati con lo studio degli equilibri chimici in soluzione e con i dati sulle isoterme di adsorbimento.