

Tecnologie per la rimozione dei metalli pesanti nelle acque

ANGELO MELISSE¹

¹Affiliation not available

Abstract

Il presente lavoro affronta, attraverso un lavoro di sintesi e ricerche bibliografiche, le problematiche relative alla contaminazione delle acque da metalli pesanti e i relativi processi per il trattamento degli stessi. Si spiega innanzitutto cosa sono i metalli pesanti, si informa circa l'esistenza di vari processi per il trattamento delle acque reflue e si approfondiscono i processi che prevedono l'utilizzo di membrane. Si effettua prima una panoramica generale sui processi a membrana, in particolare, la filtrazione, andando anche ad analizzare quello che è il problema del fouling della membrana. Successivamente si analizza l'ultrafiltrazione applicata alla rimozione degli ioni metallici, andando a sottolineare la non efficacia di questo processo se non attraverso l'aggiunta di polielettroliti potenziati. Successivamente si affronta l'adsorbimento e si parla dell'utilizzo di membrane e del fatto che la capacità adsorbente dipende anche dal tipo di adsorbito oltre al fatto che sempre più spesso si utilizzano membrane composite e si è analizzata l'effettiva efficacia del fosfato di zirconio come nanorimpietivo funzionalizzato incorporato in membrane a matrice mista.

Introduzione

La contaminazione delle acque rappresenta un problema sempre crescente e notevolmente attenzionato anche se occorre differenziare il problema in base alla natura del refluo e di conseguenza,

alla possibile tipologia di contaminante presente. Alcuni processi industriali come per esempio l'estrazione mineraria, producono acque reflue ricche di metalli pesanti, che possono dar luogo, con diversi percorsi, a processi di contaminazione nelle zone circostanti, diventando di fatto fattori di rischio per la salute umana ¹. Risulta quindi fondamentale il trattamento di queste acque per la rimozione dei metalli pesanti prima dello scarico, sia per rispettare i limiti imposti dalla legge, sia perché la presenza degli stessi, in determinate concentrazioni, comporta l'accumulo nel corpo umano e conseguente tossicità ². La rimozione può essere effettuata con svariati processi che hanno caratteristiche, vantaggi, svantaggi ed efficienze di rimozione diverse e condizionate dalle condizioni di esercizio come il pH, tipologia di contaminante e concentrazione del contaminante stesso ³. Si precisa innanzitutto che in genere vengono considerati come metalli pesanti quegli elementi che hanno una densità maggiore di 5 g/m³ e pesi atomici compresi tra 200,6 e 63,5 ^{4,5}.

I processi a membrana per la rimozione dei metalli pesanti

Uno dei processi che merita sicuramente un approfondimento per la rimozione dei metalli pesanti è il trattamento dei reflui attraverso l'utilizzo di membrane. Questi processi negli ultimi anni stanno riscontrando un interesse crescente oltre all'applicazione in diversi settori per la rimozione di contaminanti diversi, tra cui ovviamente anche gli ioni metallici. Esistono diverse tipologie di membrane e di conseguenza svariati processi, ma benché siano diversi i processi e le tipologie di membrane, risulta essenziale la funzione della membrana di fungere da barriera fisica per il processo di filtrazione ⁴. Per capire il meccanismo appena detto possiamo immaginare la membrana come se fosse un filtro chiuso con dei fori coincidenti con i pori della membrana attraverso cui far passare il refluo con all'interno i contaminanti, se le dimensioni dei contaminanti sono maggiori delle dimensioni dei fori e quindi dei pori, risulta chiaro che è fisicamente impossibile il passaggio degli

stessi e quindi vengono fisicamente bloccati. Questo processo, quindi, è sicuramente efficace nelle condizioni in cui le dimensioni dei pori risultano compatibili alla rimozione dei metalli pesanti scelti ma presenta un piccolo problema da tener in considerazione denominato Fouling. Sostanzialmente si può presentare questo problema che consiste nello sporcamento della superficie della membrana, dovuto alla tendenza dell'occludimento dei pori della membrana stessa dal materiale adsorbito o accumulato ⁶. Il fouling comporta una riduzione della superficie filtrante delle membrane ⁷ perché chiaramente se dei pori vengono occlusi dalle particelle di dimensioni maggiori, essi non saranno più disponibili per effettuare la filtrazione e ciò comporta ad avere maggiori pressioni applicate e la necessità di avere superfici filtranti di dimensioni maggiori ^{8,6}. Tra i processi a membrana più conosciuti è presente l'ultrafiltrazione (UF), processo in cui la membrana ha dimensioni dei pori compresi tra 0.01mm e 0,1 mm ³, queste dimensioni sono maggiori delle dimensioni degli ioni metallici che vogliamo rimuovere di alcuni ordini di grandezza e di conseguenza questo processo si dimostra inefficace ^{4,9,10}. Una soluzione per utilizzare UF è quella di aumentare le dimensioni degli ioni metallici attraverso l'interazione con polielettroliti potenziati (PEUF) aggiunti appositamente per consentire il successivo bloccaggio da parte della membrana ^{11,12}. L'aggiunta dei polielettroliti comporta costi aggiuntivi e può comportare difficoltà nella gestione dei fanghi venutasi a formare durante il processo ¹¹ e per questo molto spesso si preferisce l'adsorbimento. L'adsorbimento è invece un processo nella quale si verifica sostanzialmente un trasferimento di massa dal reflu alla superficie solida ¹³ dell'adsorbente vincolandolo attraverso interazioni che possono essere chimiche o fisiche. L'adsorbimento si presta efficacemente alla rimozione dei metalli pesanti anche a livello economico sia per l'efficienza di rimozione sia per la possibilità di rigenerare dell'adsorbato ^{14,3}. I parametri che influenzano maggiormente il processo sono il pH perché condiziona la solubilità degli ioni metallici in soluzione e il tipo di adsorbenti utilizzati, che possono essere minerali di origine organica o biologica come carboni attivi, zeoliti, argilla, materiali polimerici ^{15,13}. Il carbone attivo è uno dei più utilizzati. Gli adsorbenti possono presentare problematiche nella loro rigenerazione per il riutilizzo, nella successiva capacità di adsorbimento e

per ovviare a questo problema ci sono forti ricerche nella fabbricazione di membrane composite o nell'utilizzo di adsorbenti alternativi. Le membrane composite possono essere realizzate in cellulosa, che è una risorsa ampiamente presente in natura, permettendo efficienze di rimozione di circa il 45% a pH 7 di Cu^{2+} con membrana composita cellulosa-poliacrilico vinilico (PVA)¹⁶. Sempre più spesso si utilizza modificare le membrane composite e non, per aumentare i siti di scambio ionico per consentire un miglioramento nella rimozione degli ioni metallici, che sarebbe trascurabile con le sole membrane composite¹⁶. Sostanzialmente si va a modificare la capacità adsorbente della membrana attraverso la sua modifica chimica o incorporazione superficiale di polimeri o nanoparticelle come il fosfato di zirconio (ZrP)^{17,18}. In alcuni studi è emerso come la capacità di adsorbimento di ioni metallici come Pb^{2+} e Ni^{2+} dipendesse dalla quantità di nanoparticelle incorporate e in particolare più era alto il contenuto di nanoparticelle e maggiore era la capacità di adsorbimento¹⁶. In recentissimi studi si evidenzia come il fosfato di zirconio possa essere un ottimo adsorbente in membrane ad alto flusso (MMF) se utilizzato come nanorimpietivo funzionalizzato incorporato per le sue caratteristiche¹⁹. Il processo per la rimozione dei metalli pesanti con membrane si basa sullo scambio ionico e sulle attrazioni elettrostatiche tra la superficie della membrana a matrice mista e ioni di metalli pesanti^{18,16}. Lo zirconio è fortemente indicato per l'elevata capacità di scambio ionico, bassi costi di esercizio ed elevata adattabilità a diverse tipologie di molecole. Mettendo a confronto le efficienze di rimozione delle medesime membrane ma caricate con concentrazioni diverse di ZrP è possibile valutare il fattivo contributo di quest'ultimo. In particolare, è emerso che l'idrofilia è strettamente correlata al caricamento di NP¹⁸ così come l'efficienze di rimozione dei metalli pesanti che però dipendono anche e dalle costanti di idrolisi dei metalli, capacità di scambio di NP, carica delle membrane²⁰. Si è osservato che a pH 7 l'efficienza di rimozione di Cd^{2+} è quasi del 45% con membrana caricata con l'1% in massa di ZrP, contro una percentuale inferiore al 15% nell'utilizzo della medesima membrana non caricata, il trend si ripete anche nella rimozione del Pb^{2+} con percentuali crescenti (90%) al crescere della quantità di zirconio incorporato sulla membrana, mentre nel caso ad esempio di Cu^{2+} e Zn^{2+} l'efficienza di rimozione è stata

sicuramente migliore nel caso di membrane caricate con zirconio rispetto a membrane non caricate ma l'efficienza non aumenta in modo proporzionale all'aumentare di ZrP ¹¹.

Conclusioni

La contaminazione delle acque da metalli pesanti può rappresentare un pericolo sostanziale per la salute umana e per le generazioni future, occorre quindi intervenire affinché ciò non avvenga. Oggi è possibile rimuovere gli ioni metallici con svariate tecniche anche se l'adsorbimento è sicuramente una delle più indicate vista la possibilità di recupero e riutilizzo dell'adsorbato. Sempre di più è attenzionato l'utilizzo di adsorbenti alternativi, membrane composite o a matrice modificata. È possibile, inoltre, utilizzare diverse tipologie di nanoparticelle per il caricamento delle membrane, si evince in alcuni studi come si possa utilizzare sia la zeolite ma anche il fosfato di zirconio. Il caricamento su membrane a matrice mista di nanoparticelle di zirconio ha portato a un incremento dell'efficienza di rimozione degli ioni metallici oltre che a una diminuzione del tasso di incrostazione, con buone efficienze di rimozione che arrivano a sfiorare il 45% per Cd^{2+} contro il 15% nel caso di membrana non caricata e il 90% per Pb^{2+} .

References

- 1.Liang, Y. *et al.*. Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment in the Vicinity of a Tailing Pond in Guangdong, China.. *Int J Environ Res Public Health* **14**, (2017).
- 2.Abdulkarem, E. *et al.*. Polyvinylidene fluoride (PVDF)--zirconium phosphate (-ZrP) nanoparticles based mixed matrix membranes for removal of heavy metal ions.. *Chemosphere* **267**, 128896 (2021).
- 3.Bolisetty, S., Peydayesh, M. & Mezzenga, R. Sustainable technologies for water purification

from heavy metals: review and analysis.. *Chem Soc Rev* **48**, 463–487 (2019).

4.Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W. J., Jaafar, J. & Ismail, A. F. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **76**, 17–38 (2019).

5.Srivastava, N. K. & Majumder, C. B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **151**, 1–8 (2008).

6.S.Cairone. Nuovi processi biologici a membrane per la depurazione sostenibile delle acque reflue. (2021).

7.Pirozzi, F. *Principi di funzionamento e configurazioni degli MBR*. (Bioreattori a membrana per la depurazione delle acque reflue, 2012).

8.D. Ricco, V. B., V. Naddeo. Il ruolo dei polisaccaridi nella formazione del fouling. In *Bioreattori a membrana per la depurazione delle acque reflue*. (2012).

9.Barakat, M. A. & Schmidt, E. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desalination* **256**, 90–93 (2010).

10.Barakat, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* **4**, 361–377 (2011).

11.Abdulkarem, E. *et al.*. Polyvinylidene fluoride (PVDF)--zirconium phosphate (-ZrP) nanoparticles based mixed matrix membranes for removal of heavy metal ions. *Chemosphere* **267**, 128896 (2021).

12.Llorens, J., Pujolà, M. & Sabaté, J. Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration: a two-phase model for complexation binding. *Journal of Membrane Science* **239**, 173–181 (2004).

13.K. C. Khulbe, T. M. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption tech-

niques. (2018).

14.Fu, F. & Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **92**, 407–418 (2011).

15.Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* **30**, 38–70 (2005).

16.Ibrahim, Y., Abdulkarem, E., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater. *Science of The Total Environment* **690**, 167–180 (2019).

17.Ibrahim, Y., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin(IV) oxide (SnO₂) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* **250**, 117250 (2020).

18.Zhao, D., Yu, Y. & Chen, J. P. Treatment of lead contaminated water by a PVDF membrane that is modified by zirconium, phosphate and PVA. *Water Research* **101**, 564–573 (2016).

19.Yurekli, Y. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. *Journal of Hazardous Materials* **309**, 53–64 (2016).

20.Marjani, A., Nakhjiri, A. T., Adimi, M., Jirandehi, H. F. & Shirazian, S. Effect of graphene oxide on modifying polyethersulfone membrane performance and its application in wastewater treatment.. *Sci Rep* **10**, 2049 (2020).

21.Errami, M. & Garner, H. A tale of two citations. *Nature* **451**, 397–399 (2008).

22.Correction to Lancet Infectious Diseases 2020; published online April 29. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(20\)30064-5](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(20)30064-5).. *Lancet Infect Dis* **20**, e148 (2020).

Figure Captions

Figure 1. Rappresentazione della risorsa acqua

Figures

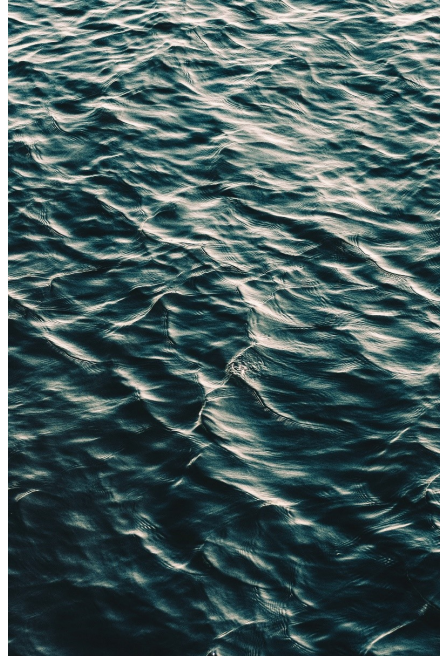


Figure 1: Rappresentazione della risorsa acqua