



Diffusione di arsenico nelle acque naturali: dai processi naturali alle tecniche di trattamento

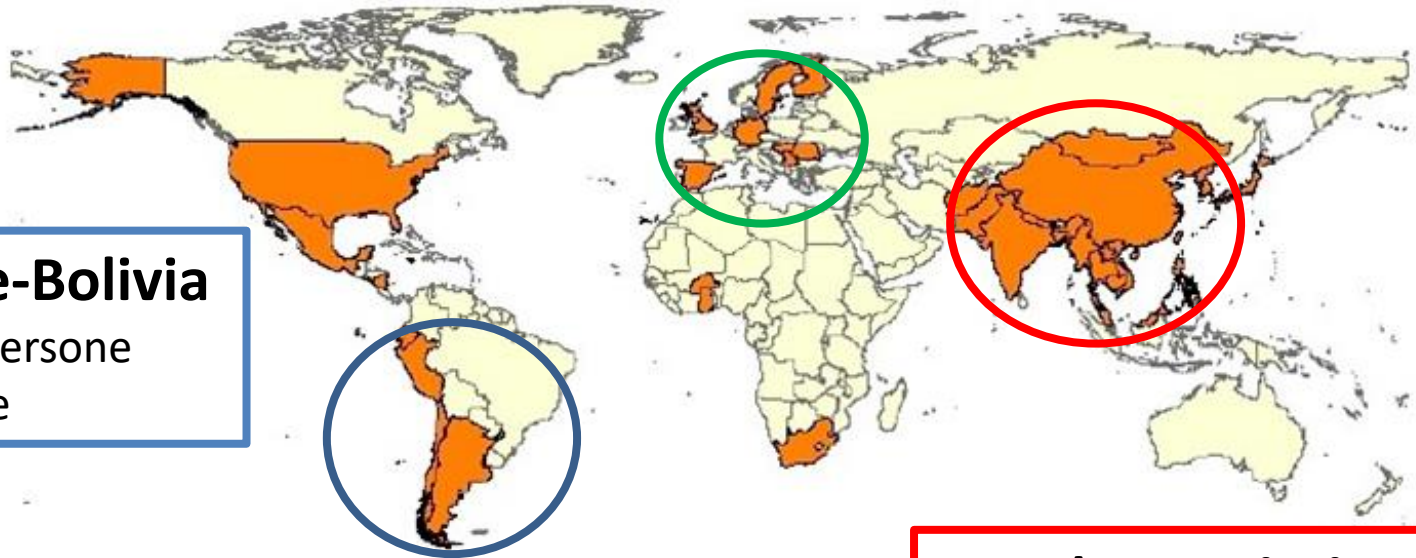
Barbara Casentini, Simona Rossetti

Istituto di Ricerca Sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR)

<http://www.irsacnr.it>

23 marzo 2018

Le regioni con elevate concentrazioni di arsenico nelle acque potabili (2005)



Argentina-Cile-Bolivia

2,5 milioni di persone coinvolte

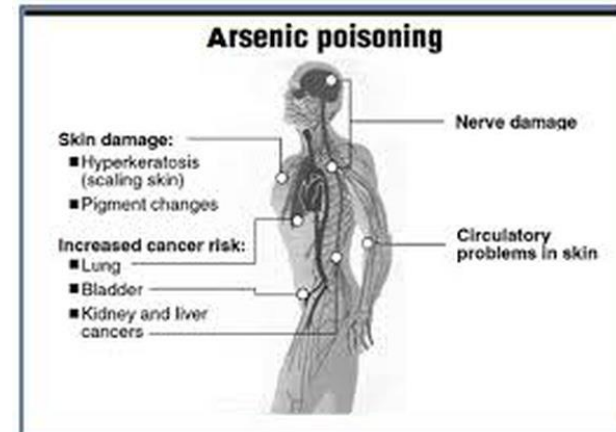
Sud Est Asiatico

>40 milioni di persone coinvolte

Europa

1,5 milioni di persone coinvolte

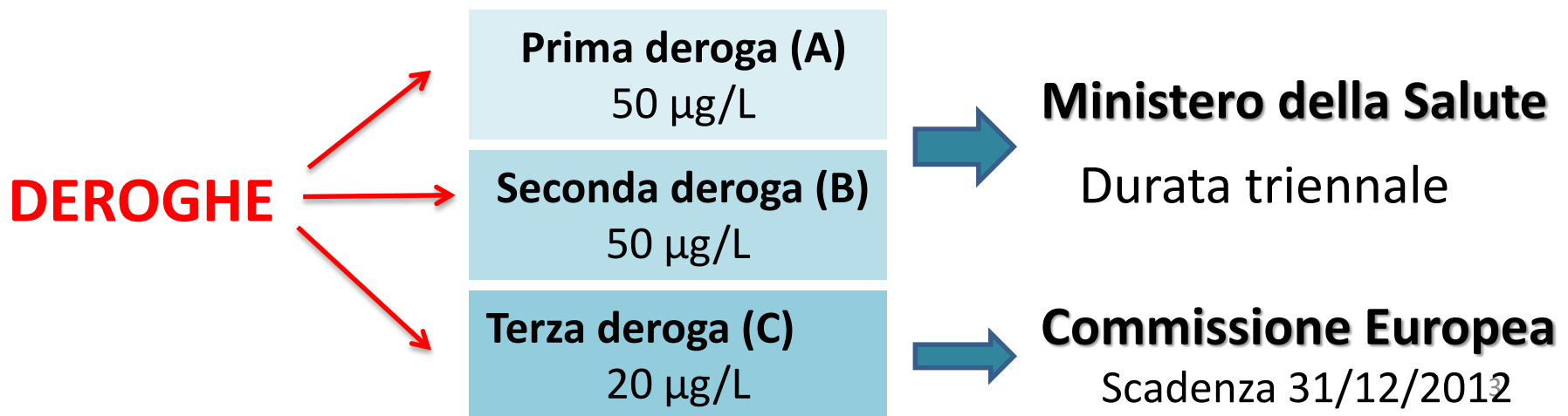
	< 1 ppb
	1-10 ppb
	10-50 ppb
	50-75 ppb
	75-100 ppb
	100-300 ppb
	> 300 ppb



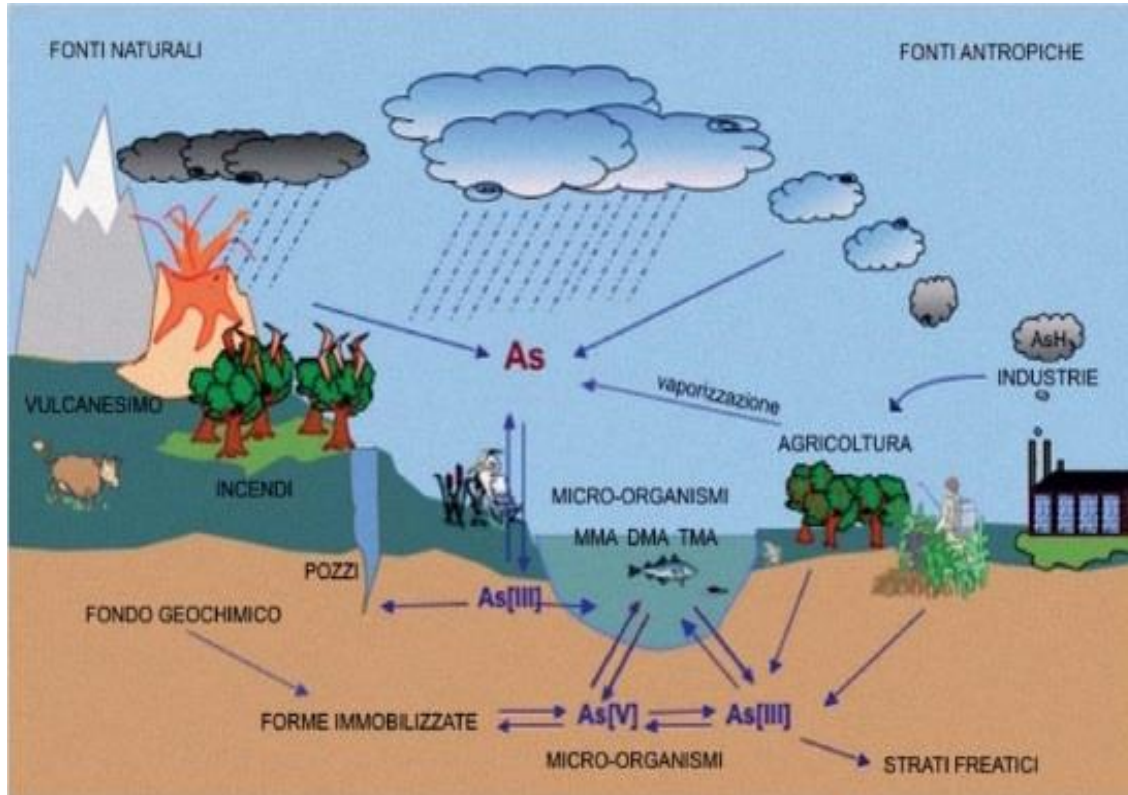
Arsenico nelle acque potabili: la legislazione



D.Lgs 31/2001 in ricezione della Direttiva 98/83/CE il valore limite di As portato da 50 a 10 µg/L



Il ciclo dell'arsenico

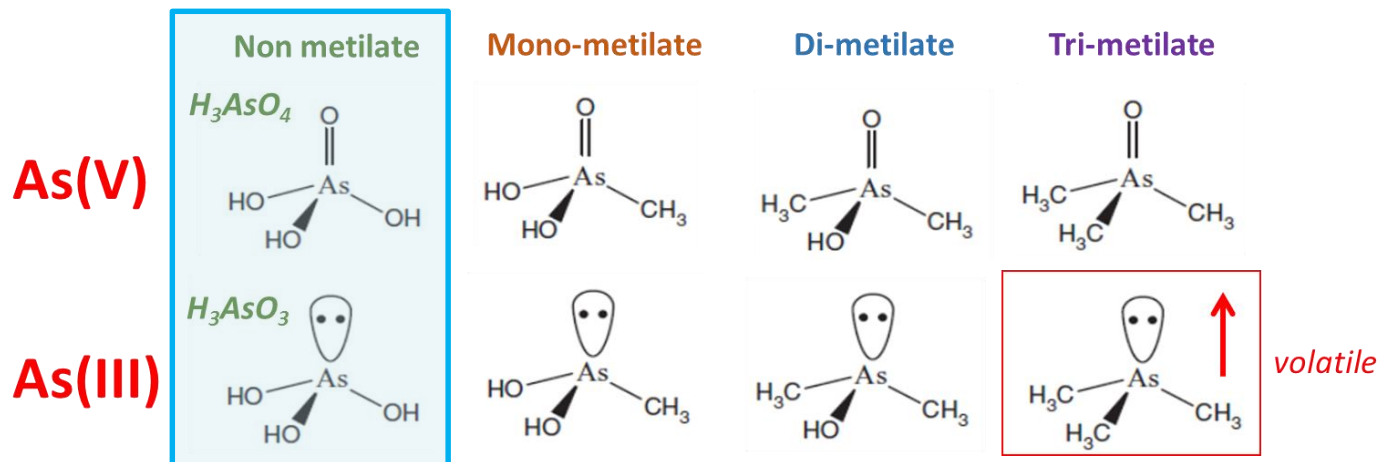


Fonti Naturali

- Dissoluzione riduttiva di idrossidi di Fe e Mn
- Ossidazione solfuri
- Presenza di fenomeni geotermali

Fonti Antropiche

- Attività minerarie
- Industrie metallurgiche
- Pesticidi
- Vernici



Classificazione di ambienti idrogeologici soggetti ad elevati tenori di As negli acquiferi

(Smedley & Kinniburgh, 2002)

AMBIENTI

Acque
sotterranee
di origine
geotermale

Low rate of flushing

- Young aquifers (Quaternary)
- Low hydraulic gradient (deltas and closed environments)
- Slow groundwater flow
- Poor drainage
- Low-lying terrain
- Arid/semi-arid environments
- Old groundwaters
- High chemical and spatial variability
- Large volume of young sediments
- Large deltas and inland basins

Regioni non
minerarie

Acque
sotterranee
a basse
temperature

Aree mineralizzate
e ricche di solfuri

Regioni con
elevato
arsenico nelle
falde



Classificazione di ambienti idrogeologici soggetti ad elevati tenori di As negli acquiferi

PROCESSI

INDICATORI

Miscelazione/diluizione

RIDUZIONE
Desorbimento e
dissoluzione riduttiva
(Ossidi di Fe)

Acquiferi confinati

OSSIDAZIONE
Desorbimento
(Ossidi di Fe)

Evaporazione

Dissoluzione di minerali
(es. ossidazione pirite)
Ossidazione o
riduzione

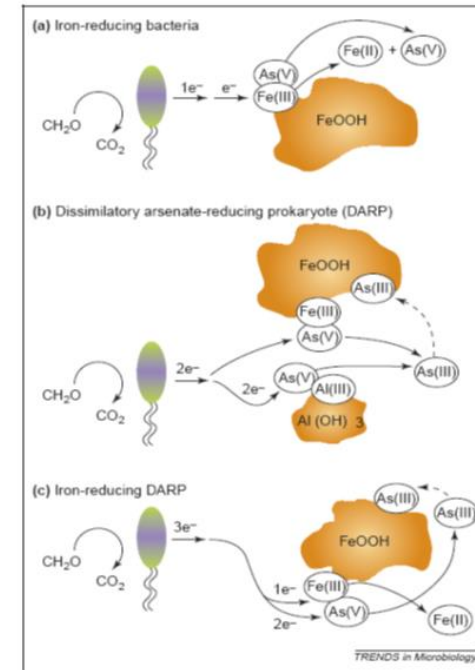
T crescente
Salinità crescente
Elevato B, Li, F, SO_4^{-2}
pH > 7

Basso Eh (<10 mV)
No O_2 disciolto
Alto Fe, Mn, NH_4^+
Basso SO_4^{-2} (< 5 mg/L)
Elevata alcalinità (> 500 mg/L)
Possibile DOC elevato (>10 mg/L)

Elevato pH (>8)
No O_2 disciolto
Elevata alcalinità (>500 mg/L)
Possibile elevato F, U, B, Se, Mo)
Salinità crescente
Elevato Eh and DO

Alto Fe, SO_4^{-2}
Possibile basso pH
Presenza di altri metalli (Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Co, Cd)

Processi biotici



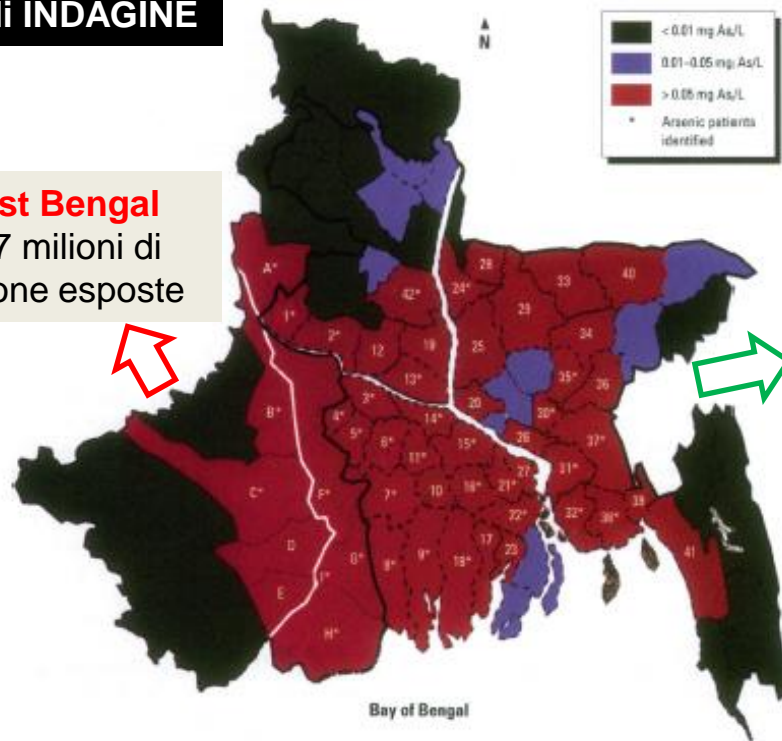
Oremland, 2005

WEST BENGAL and BANGLADESH

(Chowdhury et al., 2000)

10 ANNI di INDAGINE

West Bengal
42,7 milioni di
persone esposte



Bangladesh
79,9 milioni di
persone esposte



34% acque con $\text{As} > 50 \mu\text{g/L}$
77% As sopra i livelli
normali/tossici nelle urine,
capelli e unghie delle
persone esposte
15% persone con lesioni
della pelle

59% acque con $\text{As} > 50 \mu\text{g/L}$
93% As sopra i livelli
normali/tossici nelle urine,
capelli e unghie delle persone
esposte
24% persone con lesioni della
pelle

✓ Il problema arsenico è nato negli anni 80-90 dopo che alcune agenzie internazionali hanno costruito nuovi pozzi per diminuire la contaminazione di patogeni in acque potabili derivanti da uso di acque superficiali.

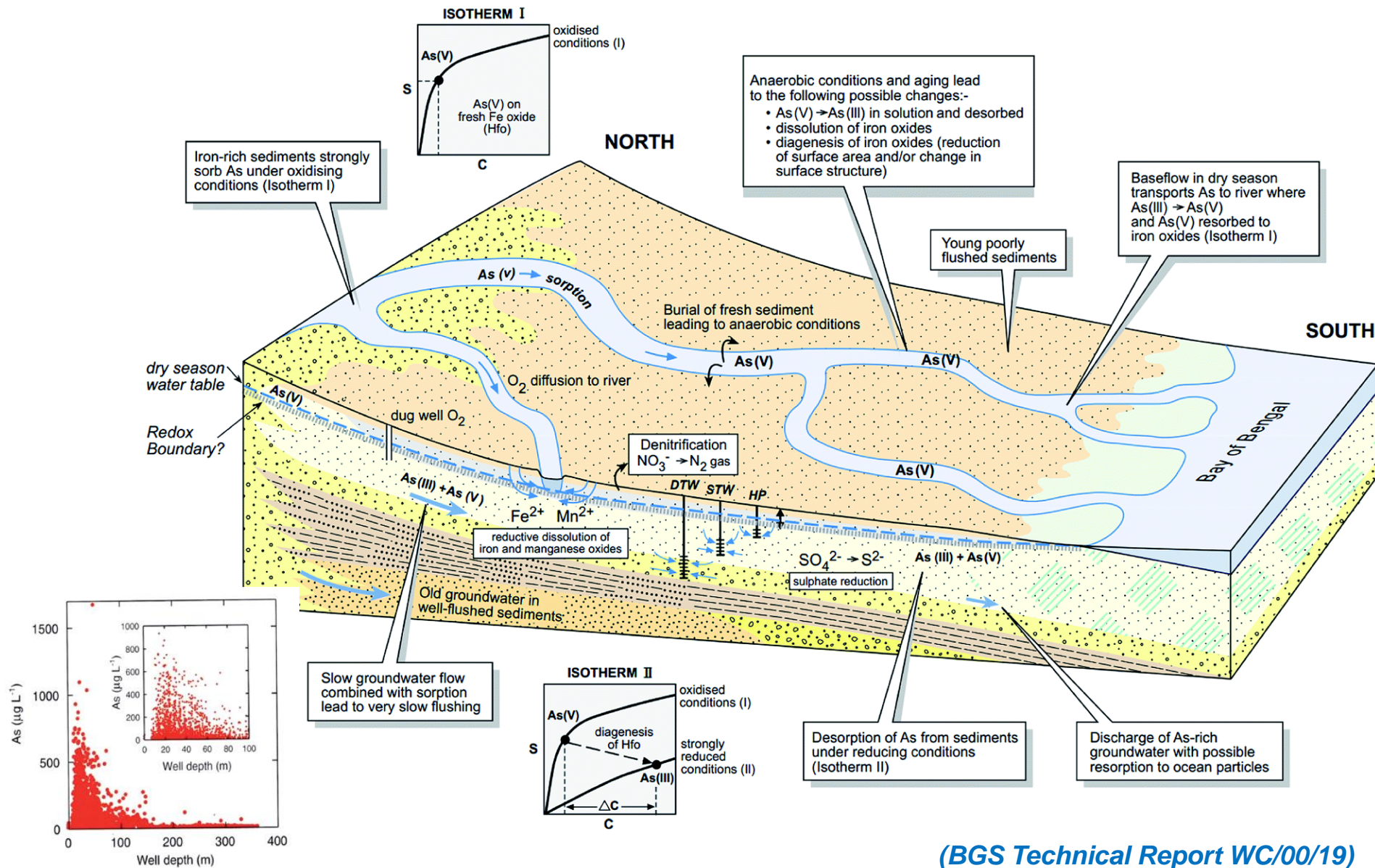
✓ Importanza di una corretta nutrizione

✓ Non ci sono lesioni della pelle se $\text{As} < 100 \mu\text{g/L}$. Le persone possono recuperare dalla melanosi se bevono acque prive di arsenico

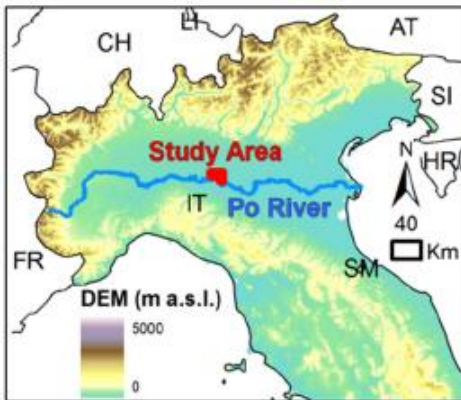
✓ I tumori interni se presenti difficili da individuare

✓ Acque alternative prive di arsenico devono essere distribuite e pianificato un corretto uso delle acque superficiali

Principali processi idrologici e geochemici di mobilizzazione di arsenico negli acquiferi del Sistema Ganges-Brahmaputra-Meghna



Pianure alluvionali: la pianura Padana e la presenza di arsenico in Lombardia



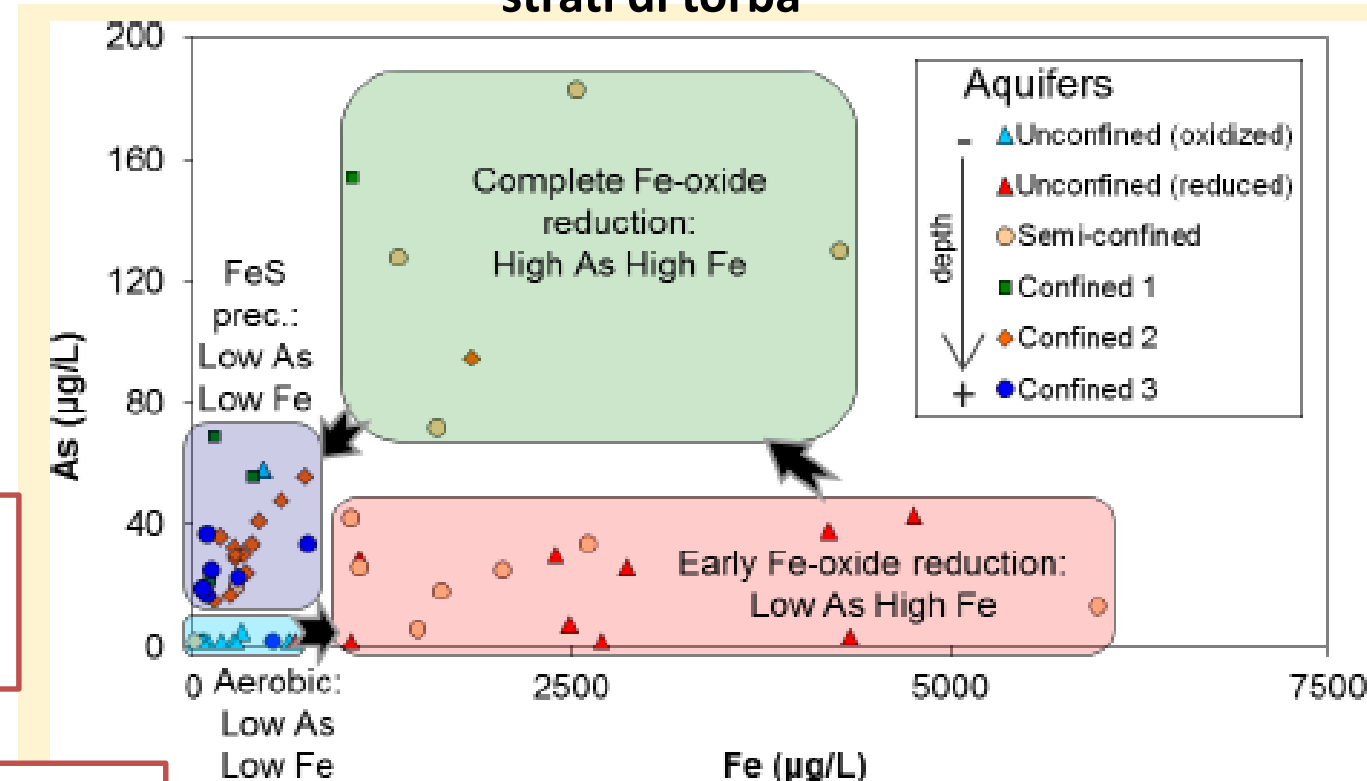
As >10 ppb

Fe < 0,1 - 6 mg/L
Elevato Mn e NH₄

As aumenta negli
acquiferi superficiali ed
intermedi fino 183 µg/L

As diminuisce fino <95 µg/L
negli acquiferi più profondi
(100-150 m). Possibile
precipitazione Solfuri

Meccanismo principale di mobilizzazione As è **dissoluzione riduttiva di ossidi di Fe** sostenuta dalla **degradazione degli strati di torba**



As <37 ppb

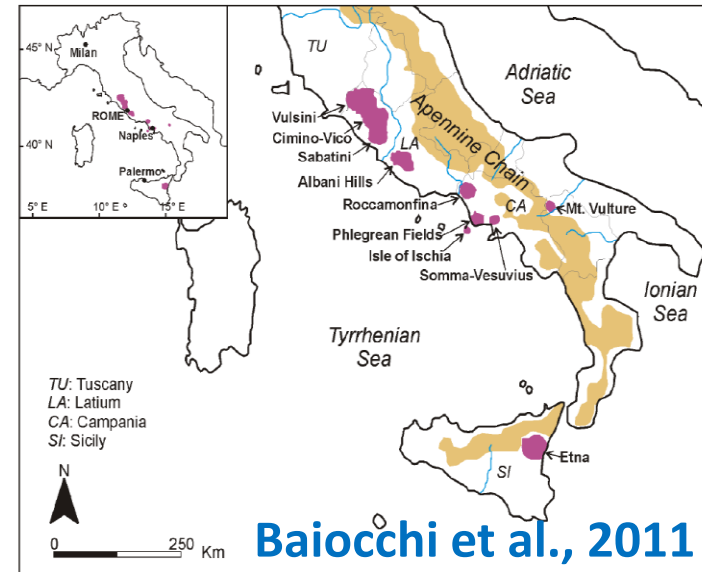
Acquifero più profondo
(160-260 m)

Rotiroti et al., 2014

Acquiferi vulcanici e geotermali

In Italia le risorse idriche sotterranee di queste aree sono ampiamente utilizzate per l'approvvigionamento potabile di circa **2 milioni di abitanti**.

In questi acquiferi si è visto che laddove il flusso è relativamente veloce in un acquifero basale meno influenzato dalla risalita di fluidi profondi, si trovano concentrazioni relativamente basse. Dove la circolazione delle acque sotterranee è invece più frazionata, gli acquiferi sono idraulicamente eterogenei e le discontinuità verticali consentono interazioni tra la falda basale e fluidi profondi, la concentrazione di As copre un intervallo di valori più ampio, superando spesso il valore di 50 µg/L.



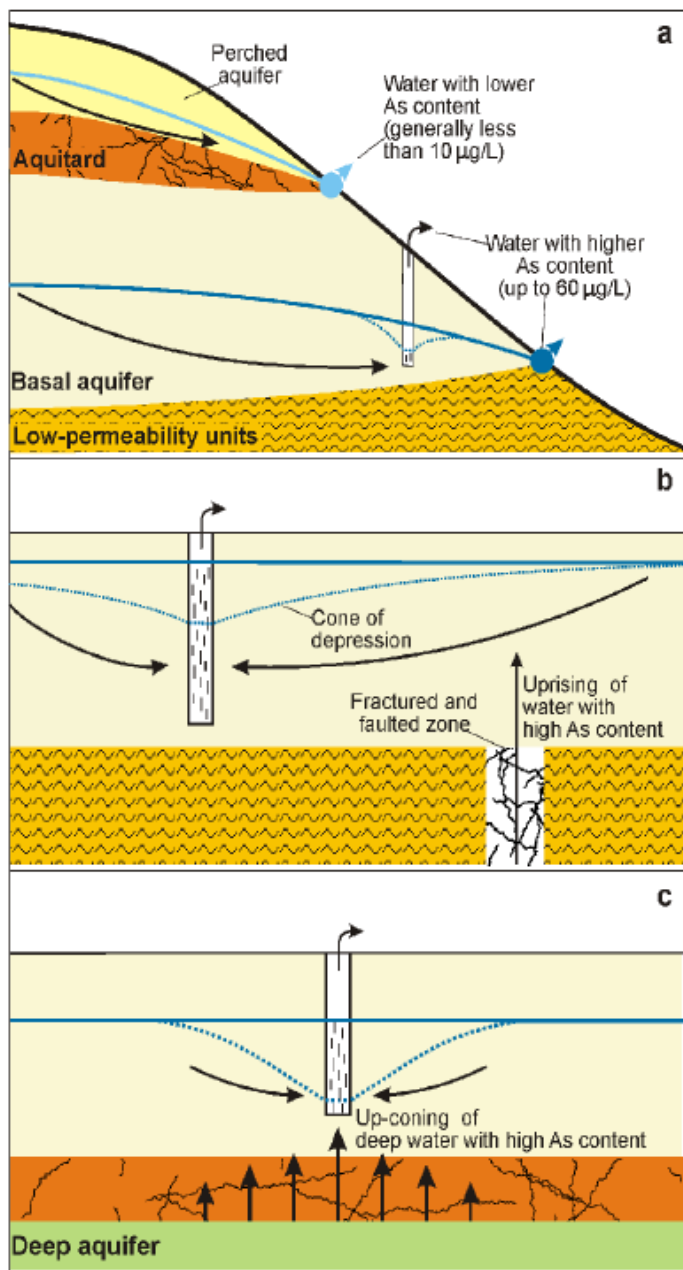
Importanza conoscenza idrologica e stratigrafica per una corretta gestione della risorsa

Contenuto arsenico negli acquiferi vulcanici

System	Number of sampled waters	Water temperature range (°C)	Mean value of As (µg/L)	Range of As (µg/L)	SD (µg/L)	References
Cimino-Vico	65	11-60	45.0	1.6-371	82.6	Angelone et al., 2009
Sabatini	60	10-24	19.3	1.9-128	21.1	Giuliano et al., 2006
Albani Hills	14	13-20	13.9	0.8-37.6	11.2	Dall'Aglio, 2007
Roccamonfina	68	12-25	8.1	0.5-120	14.7	Cuoco et al., 2010
Phlegrean Fields	64	15-95	328	2-6939	1001	Aiuppa et al., 2006
Isle of Ischia	73	11-99	205	0.5-1558	327	Lima et al., 2003
	93	13-100	752	3-8345	1387	Aiuppa et al., 2006
Somma-Vesuvius	55	11-28	8.3	0.9-92	na	Aiuppa et al., 2003
Mt. Vulture	19	10-20	18.8	11.1-48.7	9.0	Unpublished data
Etna	53	9-22	2.8	0.1-21.5	3.3	Aiuppa et al., 2000

na – not available

Sistema Cimini-Vico



Influenza della profondità e lunghezza del circuito delle acque sotterranee

Possibile impatto di un pozzo situato vicino ad una zona di frattura o faglia, quando l'acquifero vulcanico è caratterizzato da una zona di elevato transmissività idraulica

Possibile impatto dell'astrazione da un pozzo situato in un area di complessità idrostratigrafica con una zonazione verticale, dove acquifero vulcanico caratterizzato da una bassa transmissività idraulica. Il cono che si forma durante il pompaggio è più profondo e richiama acque da acquiferi profondi ricchi di As

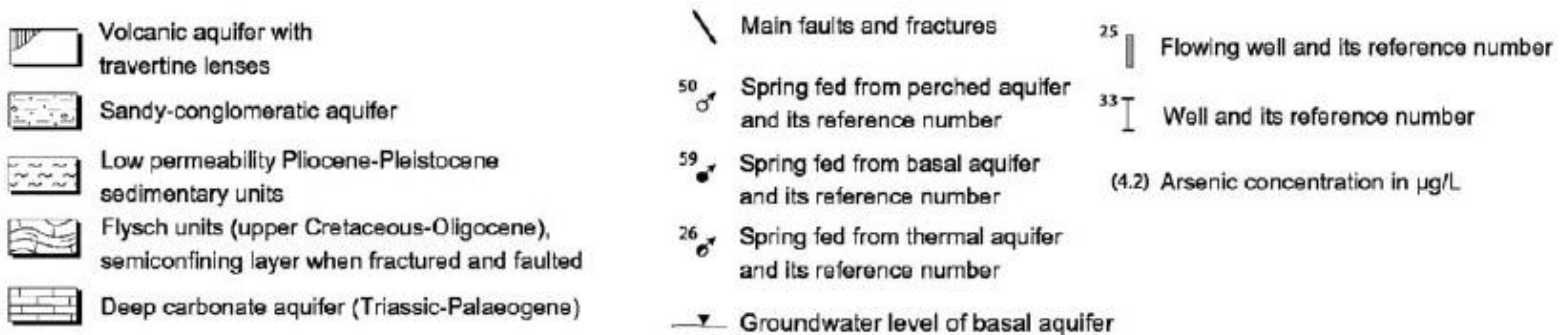
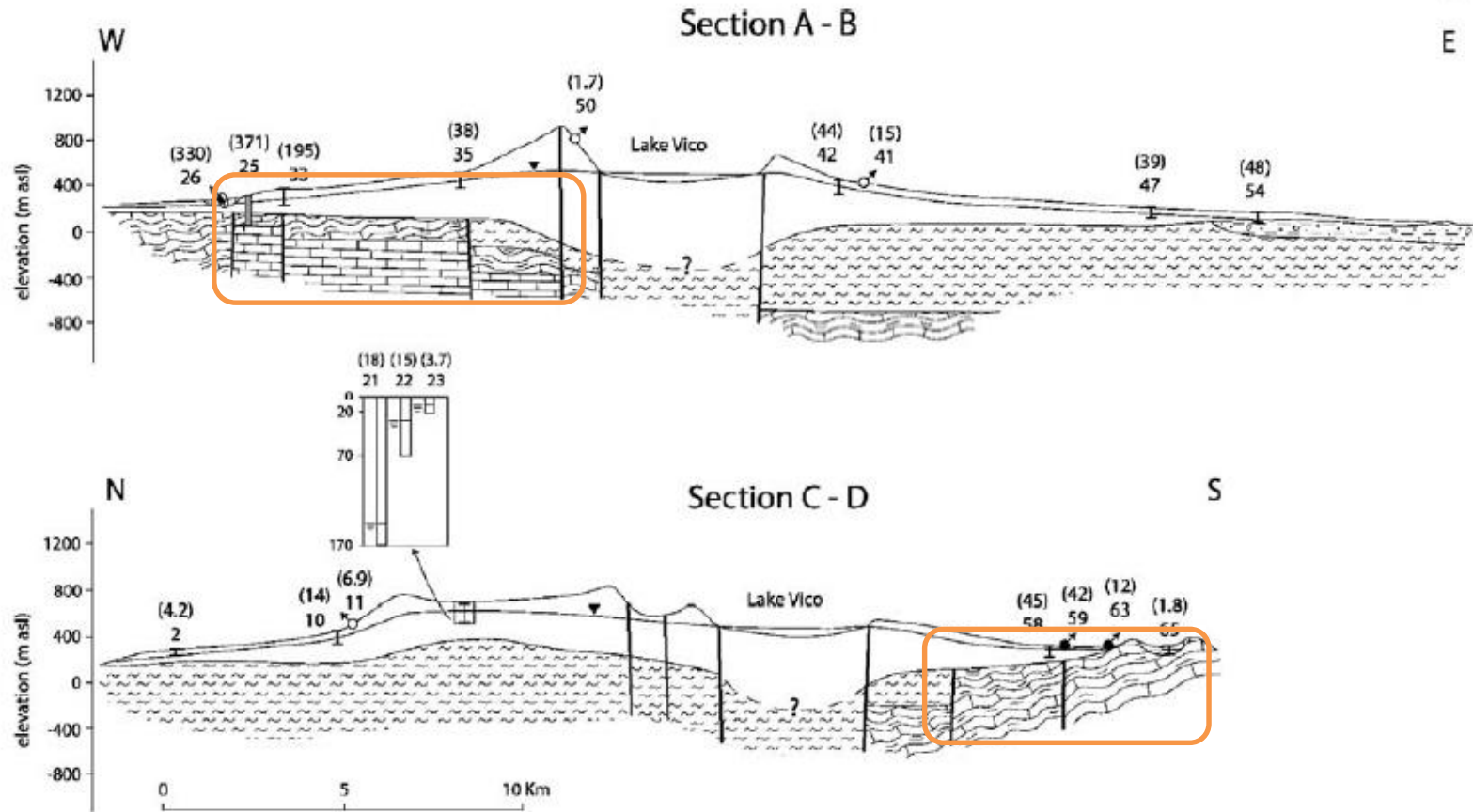


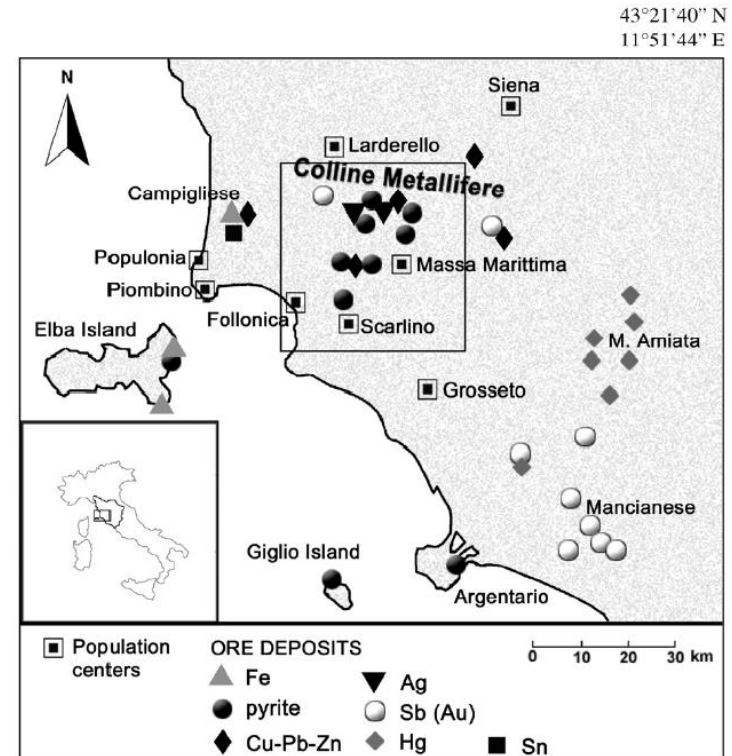
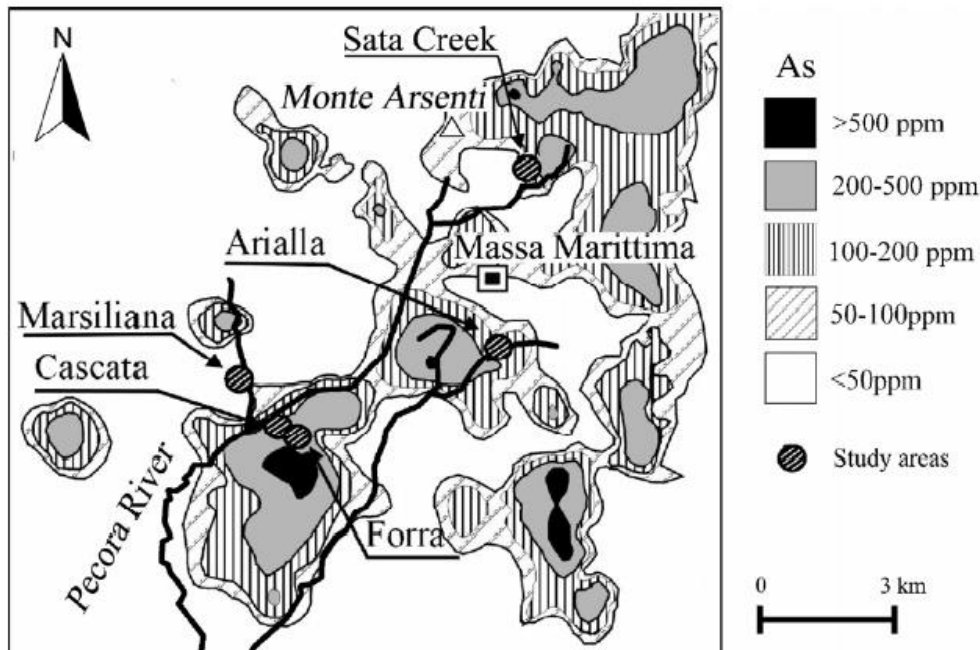
Fig. 3 Simplified hydrogeological cross-sections through Cimino-Vico volcanoes (A-B and C-D in Fig. 2) including some wells and springs with As concentrations in groundwater. The geology is derived from Baldi et al. (1974), La Torre et al. (1981), and Buonasorte et al.

Arsenico ed importanza del travertino

Costagliola et al., 2008 e 2013

Nei **sistemi minerari**, come quelli presenti nelle colline metallifere in Toscana, si pensava che il contributo principale alla presenza di arsenico in falda fosse dovuto alle precedenti **attività minerarie** risalenti fino ai tempi di romani ed alla **presenza di minerali ricchi di As a base di solfuri** (*arsenopirite*).

Scorie di lavorazione contenute minore dei **depositi alluvionali del Quaternario** presenti lungo i corsi d'acqua, in particolare la Valle del Pecora.



42°50'56" N
10°56'45" E

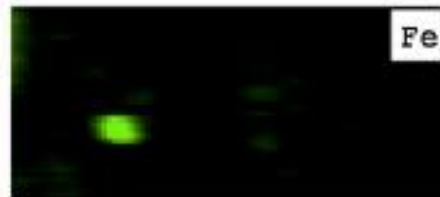
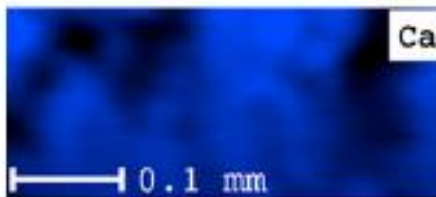
ORIGINE GEOGENICA: da dove il contributo principale?

Erosione e trasporto fluviale di rocce con vene di minerali ricche di arsenico

In condizioni ambientali favorevoli **quantità significative di As possono essere precipitate con i carbonati formando travertino.**

Il travertino diventa così un deposito di As con contenuto anche fino a 2 ordini di grandezza superiore alla naturale abbondanza della crosta terrestre.

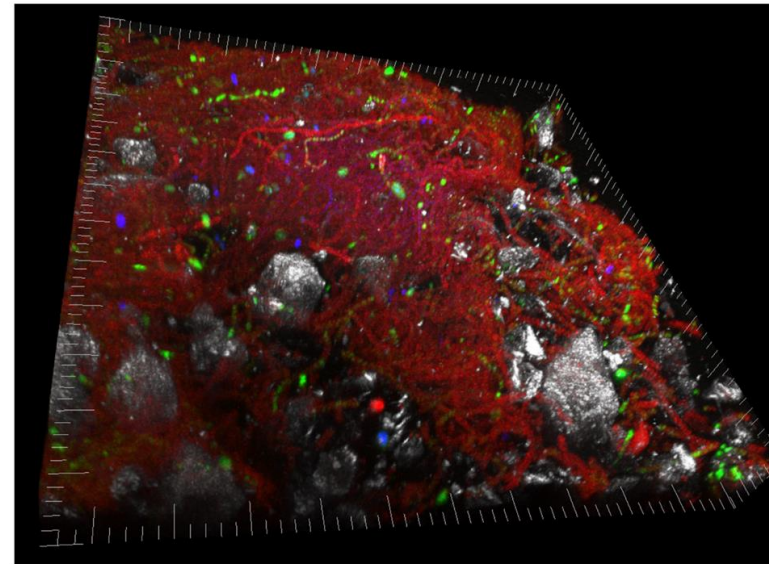
Il **travertino è una trappola sottostimata dell'arsenico** che in situazioni particolari può essere la sorgente principale di questo elemento in acque sotterranee usate per scopi potabili.



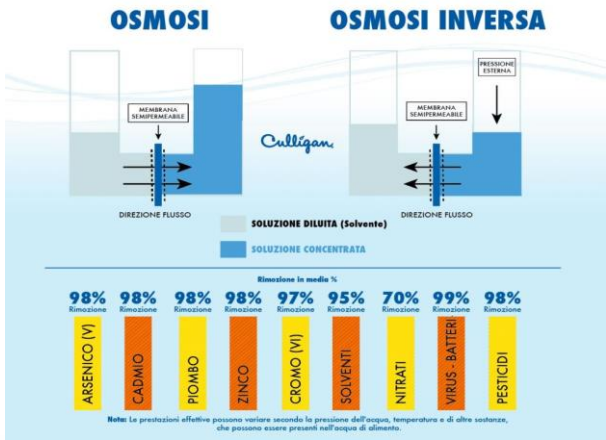
μ -XRF mapping of As-rich travertine

Winkel et al., 2013

Ruolo dei batteri nella formazione di travertino



Tecniche di rimozione di As dall'acqua

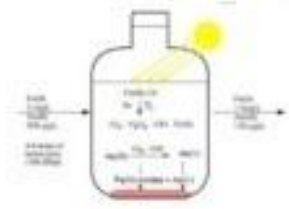


Ossidazione

- Ossidazione e filtrazione
- Ossidazione fotochimica
- Ossidazione fotocatalitica
- Ossidazione biologica
- Ossidazione in situ

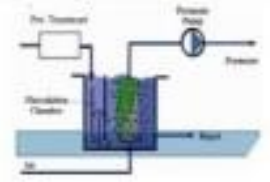


SORAS

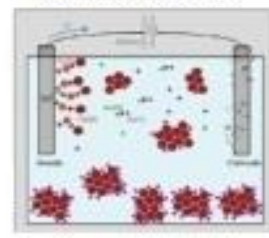


Microfiltrazione
Ultrafiltrazione
Nanofiltrazione
Osmosi inversa

Tecnologie a membrana



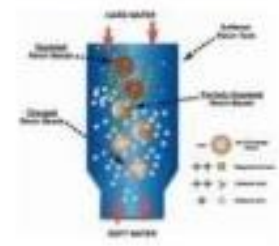
Coagulazione e Flocculazione



Elettrocoagulazione
Rimozione elettrochimica



Scambio ionico



Adsorbimento

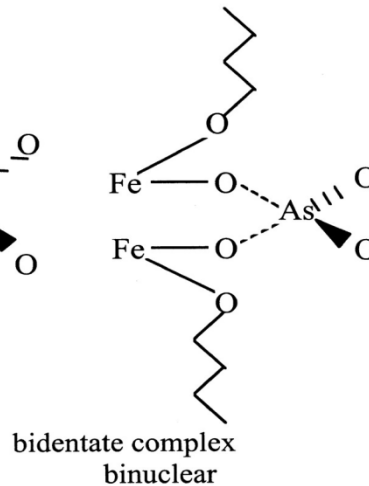
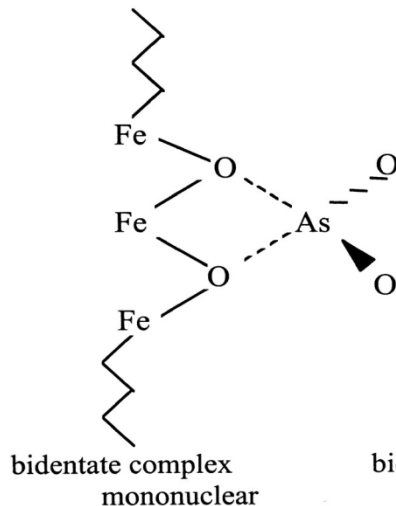
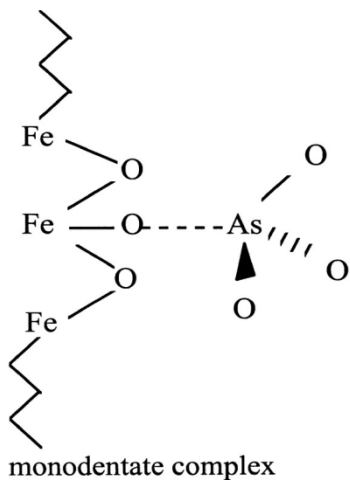


Allumina attivata
Ferro zerovalente
Idrossido di ferro granulare
Filtri modificati
Sabbia con adsorbenti adesivi

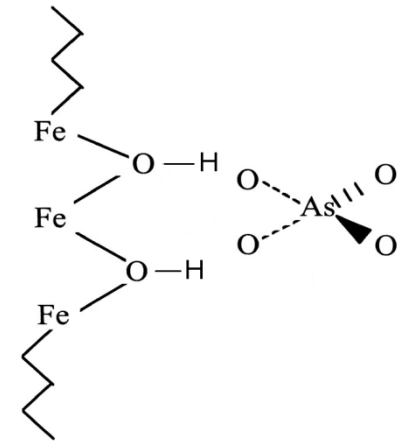
Il Ferro: un'affinità naturale

In natura, l'Arsenico si adsorbe in modo preferenziale su ossi-idrossidi di Fe, Mn ed in minor parte Al. In genere l'As(V) forma complessi più stabili data la maggiore carica, ma in condizioni di pH >7-8 l'As(III) ha un'affinità maggiore per la fase solida (Dixit e Hering, 2003)

Inner Sphere Complexi



Outer Sphere Complexi



L'adsorbimento è influenzato da pH, presenza di anioni che possono competere (fosfato, silicato, solfato, nitrato, ...), presenza di sostanza organica, mineralogia della fase solida, condizioni redox ed attività batteriche

Fattori da considerare per la scelta un filtro di rimozione per l'arsenico efficiente

Non esiste un filtro unico adatto a qualsiasi esigenza e situazione. Materiale e realizzazione filtro vengono effettuate in base ai seguenti requisiti:

- **Scala del trattamento:** fabbisogno giornaliero? Uso domestico familiare, di comunità o per una città?
- **Caratteristiche della distribuzione:** trattamento centralizzato, Punto di utilizzo (*Point of Use*) o Punto di Ingresso (*Point of Entry*)
- **Condizioni idrauliche:** portata, velocità lineare e geometria del filtro, tempo di contatto con strato letto filtrante (*Empty Bed Contact Time*)
- **Efficienza del materiale:** massima capacità di adsorbimento, granulometria materiale filtrante, proprietà cinetiche
- **Caratteristiche dell'acqua:** speciazione dell'As, ioni interferenti e competitori
- **Aspetti economici:** costo del filtro, costo della manutenzione, possibilità di rigenerazione filtro
- **Aspetti sociologici:** accettazione della tecnologia anche a lungo termine, coinvolgimento dei portatori di interesse

Tecnologie di rimozione applicate nel Sud-Est Asiatico

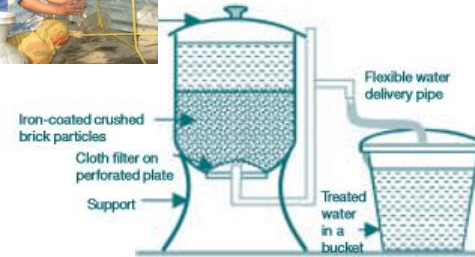
Table 1: Comparison of different types of arsenic treatment units and treatment alternatives

Type of Unit	Removal Mechanism	Daily Capacity	Cost (Taka)	Complaints by Users
3-Pitcher Filter	Adsorption by iron chips and sand	25-40 L One Family	250-300	Clogging of pitcher
Chari Filter	Adsorption by iron chips and sand	25-40 L One Family	300-400	No complaints
Tubewell Sand Filter	Adsorption by iron chips and sand	20 Families	5,000	No complaints
3-Pitcher Brick Filter	Adsorption by brick and sand	25-40 L One Family	300	No complaints
Bucket Treatment Unit (BTU)	Oxidation and coagulation followed by settling	20 L One Family	300-400	Leaking of buckets, Lack of chemical
Fill and Draw	Same as BTU	20 Families or 1 School	10,000	No complaints
HYBRID	Coagulation with lime and alum, followed by settling	25 L One Family	550	No complaints
SIDKO	Adsorption by granular $Fe(OH)_3$	200 Families	2,00,000	Too expensive and difficult Maintenance
Iron Removal Plant	Aeration, sedimentation and rapid filtration	10 Families	8,000	Partial removal of arsenic only

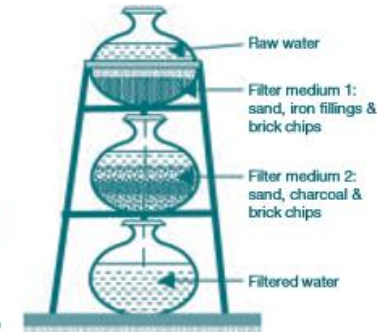
Hamel et al., 2003



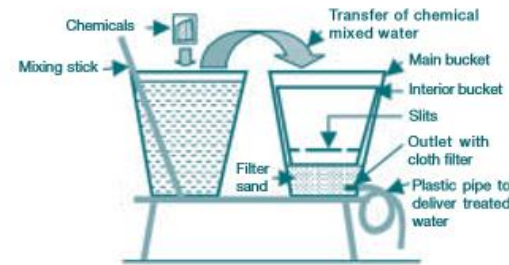
Shapla Filter



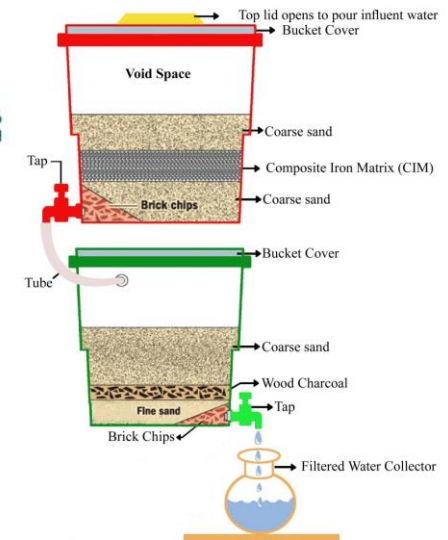
Three Kalshi Filter



Stevens Institute Technology (Drawn by Ahmed, 2003)



Schematic Diagram of SONO™ Filter



Tecnologie di rimozione applicate in Italia

- **Adsorbimento su FeOOH**
(GFH®, Bayoxide®E33, Andel Polarity®, NXT2)
- **Resine a scambio anionico**
- **Precipitazione chimica con FeCl₃**
- **Osmosi Inversa**



Volume materiale filtrante

0.2-2 kg

Portata

3-1.2 L/min

Capacità di adsorbimento

2-25 g mix As(III) and As(V)

Durata del filtro

14 ppb → 17840 L → **1**

anno (50 L/g)

18 ppb → 13600 L → **272 g**

22 ppb → 8080 L → **162 g**

Volume materiale filtrante

0.7-15 ton

Portata

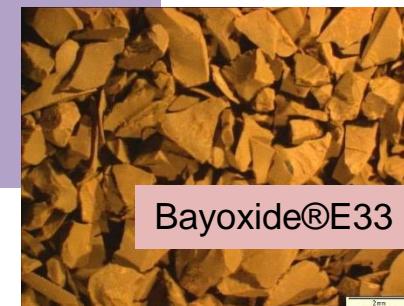
1-120 L/s

Capacità di adsorbimento

5-15 g As/kg

Durata del filtro

6 mesi-3 anni



Bayoxide®E33

E dopo il trattamento?

Visto il **progressivo aumento di impianti di rimozione di As installati**, in risposta ad una legislazione meno permissiva, ci possiamo aspettare una quantità crescente di rifiuti solidi e liquidi contenenti quantitativi di As da gestire nel rispetto dell'ambiente (**FILTRI ESAURITI, FANGHI, RETENTATO MEMBRANE**)

La concentrazione di As ei filtri esauriti varia enormemente nel range **1-100 mgAs/gFe**. Solitamente, si riportano concentrazioni **superiori a 200 mg/m³**.

In aggiunta con avvento di **nanotecnologie** e di nuovi materiali si stanno commercializzando filtri ancora più efficienti con una capacità di adsorbimento in aumento.

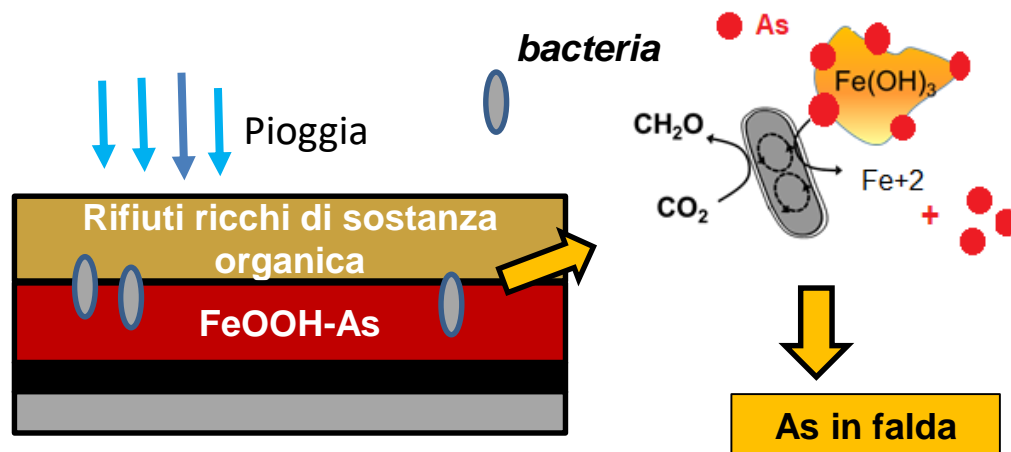
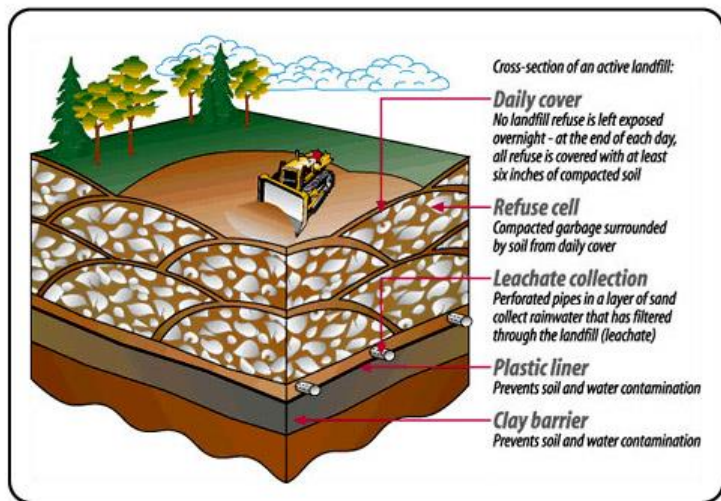
In Italia i filtri esauriti vengono smaltiti in discarica come **rifiuti non pericolosi**.

Bisogna però dire che visto il limite potabile di 10 µg/L per As nelle acque potabili, **il material dei filtri esaurito ben al di sotto della sua massima capacità adsorbente** e spesso arriva in discarica con al massimo una decina di **mgAs/gFe**.

Questo comporta un minor rischio ma enormi quantitative da gestire.

Riempimento nuovo materiali e Smaltimento rifiuti impianti di potabilizzazione **quasi 80% dei costi operativi**.

Rischi di rilascio arsenico in ambiente discarica da parte di filtri esauriti



Arsenico mobilizzato da un filtro NXT-2 esaurito (0,5 mgAs/gFe) in condizioni simulate di discarica (Studio di laboratorio). Risultati dopo 50 giorni

	Fe TOT	As TOT	EC	DO	ORP
	(mg/L)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{S/cm}$)	(mg/L)	(mV)
Blank	0.1	10.4	1410	5.85	169.1
Acid Rain	0.0	10.4	1084	4.24	281.6
Acid Rain + Anaerobic inoculum	1.3	15.3	1366	2.06	-114.3
Rain + Anaerobic inoculum	1.4	13.9	1443	2.06	-112.2





GRAZIE PER L'ATTENZIONE

casentini@irsa.cnr.it

Gruppo di lavoro: Stefano **Amalfitano**, Barbara **Casentini**, Simona **Crognale**, Stefano **Fazi**, Simona **Rosetti**

BATA



Fondazione
CARIPLO 