

## **TRATTAMENTO TERMICO ASSOCIATO ALLO SCAMBIO IONICO: PRINCIPI GENERALI**

L'obiettivo di questo studio è sperimentare una tecnica per la bonifica di fanghi di dragaggio contaminati da mercurio, con particolare applicazione al caso reale dei sedimenti del Canale Banduzzi (Marano, IT).

Si tratta di una tecnica "mista", basata sul desorbimento termico a bassa temperatura associato allo scambio ionico, che è stata messa a punto per rispondere ad una serie di esigenze, legate al contesto specifico del sito da decontaminare: innanzitutto, la notevole quantità di materiale da trattare ed il livello di decontaminazione da raggiungere (< 5 ppm) richiedono tecniche di bonifica efficienti e non eccessivamente costose. I trattamenti classici come il lavaggio del terreno ed il desorbimento termico non soddisfano completamente queste esigenze:

- le tecniche di lavaggio del terreno applicate alla rimozione del mercurio non sono in generale abbastanza efficienti per raggiungere un livello di decontaminazione adeguato;
- i metodi termici permettono di raggiungere concentrazioni al di sotto dei 2 ppm applicando temperature superiori ai 623 K per lunghi tempi: l'utilizzo di temperature elevate, da un lato, aumenta i costi del trattamento, dall'altro, nel caso di siti contaminati anche da composti organici, potrebbe determinare la produzione di composti tossici (come le diossine) durante il processo.

Per questi motivi, uno degli scopi prefissati nel mettere a punto la tecnica è il tentativo di abbassare la temperatura di trattamento, alla quale il mercurio può essere rimosso dal fango.

Un altro fattore è legato alle modalità specifiche con cui il mercurio interagisce con i sedimenti in ambiente acquatico. Secondo quanto già conosciuto, una parte significativa dell'inquinamento da mercurio nell'area della Laguna di Marano Lagunare e Grado è dovuta a  $Hg^{2+}$  legato al materiale organico del sedimento. La concentrazione di metilmercurio nei sedimenti è risultata essere tre ordini di grandezza inferiore rispetto al mercurio totale. Il mercurio elementare  $Hg^0$  è la specie predominante, mentre l' $Hg^{2+}$  legato alla materia organica è la seconda specie più abbondante presente nei sedimenti lagunari. Nei sedimenti meno recenti, tuttavia, l' $Hg^{2+}$  legato alla materia organica diventa la specie predominante.

Per questo tipo di contaminazione una tecnica di bonifica molto efficiente, ma costosa, è il desorbimento termico.

Il desorbimento termico del mercurio legato alla materia organica inizia alla sua temperatura di combustione tra 473 e 573 K. Teoricamente, questa temperatura si può ridurre se il mercurio viene prima fatto muovere, come  $Hg^{2+}$ , dalla matrice organica alla parte acquosa del fango.

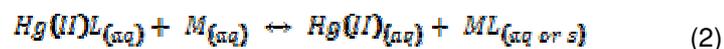
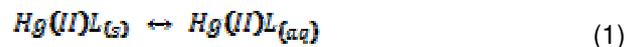
Uno dei possibili modi per muovere l' $Hg^{2+}$ , immobilizzato nel fango, verso la fase acquosa è sfruttare lo scambio ionico. Infatti, il catione inquinante è legato alla matrice solida mediante siti (organici o inorganici) carichi negativamente; questo legame è reversibile e l'equilibrio può essere spostato in

diversi modi: modificando la temperatura, il pH, la concentrazione dell'inquinante in fase acquosa, mediante scambio cationico etc.

La strategia utilizzata in questa ricerca è quella di sfruttare lo scambio con un catione avente un'affinità maggiore per il sito di legame e/o presente in concentrazione maggiore rispetto all'inquinante.

In generale, la forza del legame del catione inquinante è legata alla sua carica: maggiore è la carica, più forte è il legame con la matrice solida. Quindi, al fine di rimuovere un catione come  $Hg^{2+}$  mediante scambio ionico dal suo sito di legame, si dovrebbe usare un catione con la stessa carica (ad es.  $Ca^{2+}$ ) o con carica maggiore. Tuttavia, anche un catione con carica minore, ma peso molecolare maggiore potrebbe essere utilizzato per lo scambio: infatti, più "pesante" è il catione, meno solubile sarà il suo complesso con la parte organica della matrice.

Gli equilibri coinvolti in questa tecnica di trattamento possono essere così schematizzati:



dove  $L$  è un generico legante presente nel sedimento e  $M$  è un generico ione competitore con il mercurio per i siti di legame (le cariche sono state omesse per semplicità). Se  $ML$  è una specie molto insolubile, precipita, spostando l'equilibrio verso il rilascio di  $Hg^{2+}$  in soluzione.

Da qui risulta chiaro perché l'efficienza di rimozione del mercurio è influenzata dalla massa molecolare del catione usato per lo scambio. Infatti, con riferimento alla formula (2), la solubilità di  $ML$  è influenzata dal peso molecolare di  $M$ : maggiore è il peso molecolare di  $M$ , minore sarà la solubilità di  $ML$ , il che determina la sua precipitazione e lo spostamento dell'equilibrio (2) verso destra, cioè verso il rilascio di  $Hg^{2+}$  dalla matrice solida contaminata alla fase acquosa.

## PROVE DI TRATTAMENTO

Questa tesi intende proseguire un precedente lavoro svolto durante un dottorato di ricerca in cui era stata sperimentata la tecnica sopra esposta su alcuni campioni di fango provenienti anch'essi dalle Lagune di Grado e Marano e dal sistema fluviale Banduzzi-Aussa.

In particolare, il fango era stato trattato con tre diversi sali aventi tutti un catione monovalente, ma con massa molecolare progressivamente crescente: cloruro di sodio  $NaCl$  (  $PM(Na^+) = 23$  g/mol), tetrametilammonio cloruro  $(CH_3)_4NCl$  (  $PM((CH_3)_4N^+) = 74$  g/mol) e tetrabutilammonio cloruro  $(C_4H_9)_4NCl$  (  $PM((C_4H_9)_4N^+) = 242$  g/mol).

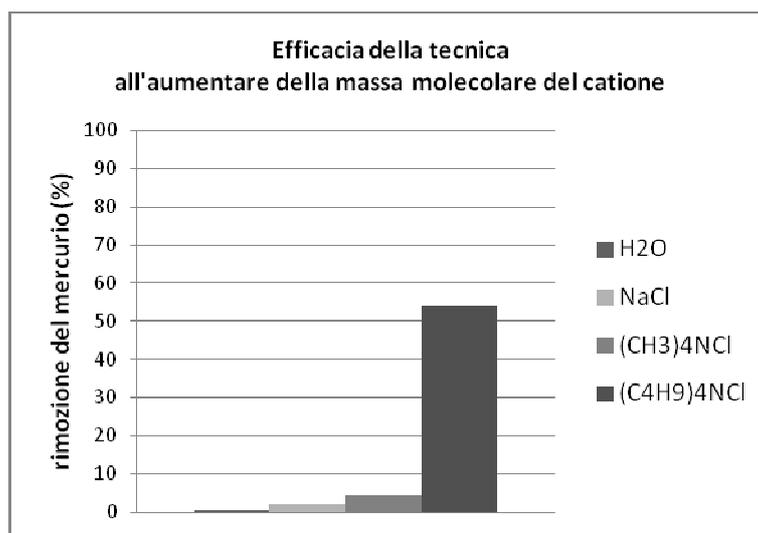
Gli obiettivi erano: anzitutto, valutare l'efficacia di questa nuova tecnica di trattamento; in secondo luogo, verificare che l'efficienza dello scambio ionico, e quindi del trattamento, è influenzata dalla massa del catione.

I risultati ottenuti dalle prove hanno confermato questa teoria: quando un campione costituito da fango artificialmente contaminato è stato trattato per 2 h alla temperatura di  $120^\circ C$  con una soluzione al 15% di  $NaCl$  (volume di trattamento = 50 mL), la rimozione è risultata trascurabile; ripetendo, invece, il

trattamento con  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  o  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ , si è osservato un aumento nella rimozione del mercurio che va di pari passo con l'aumento della massa molecolare dei cationi (Tab. 1 e Fig. 1).

sale usato per il trattamento	distillazione con sola $\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$
% di rimozione	0.5	2.1	4.3	53.8

**Tab. 1 Miglioramento dell'efficienza di rimozione all'aumentare del peso molecolare del catione del sale usato per lo scambio.**

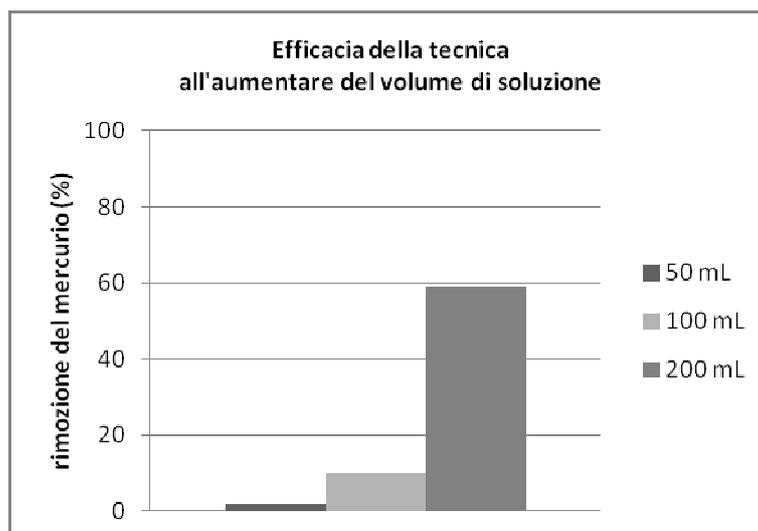


**Fig. 1 Miglioramento dell'efficienza di rimozione all'aumentare del peso molecolare del catione del sale usato per lo scambio.**

Proseguendo le prove di trattamento con il sale che ha garantito la migliore rimozione, ovvero il tetrabuttilammonio cloruro  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ , e questa volta trattando una matrice reale, è emerso che, aumentando il volume di trattamento da 50 mL a 200 mL (mantenendo la concentrazione del sale in soluzione al 15%), migliora l'abbattimento del mercurio, in conseguenza del fatto che aumenta la quantità di sale disponibile per lo scambio ionico (Tab. 2 e Fig. 2).

volume di trattamento	50 mL	100 mL	200 mL
% di rimozione	1.9	10.1	58.9

**Tab. 2 Miglioramento dell'efficienza di rimozione all'aumentare del volume di soluzione salina (tetrabuttilammonio cloruro, 15%) utilizzata per il trattamento.**



**Fig. 2** Miglioramento dell'efficienza di rimozione all'aumentare del volume di soluzione salina (tetrabuttilammonio cloruro, 15%) utilizzata per il trattamento.

Infine, prove effettuate semplicemente riscaldando il campione alla temperatura di 150°C, hanno dimostrato che, in assenza di un appropriato sale per lo scambio ionico, la rimozione del mercurio dal fango è trascurabile in questo range di temperatura.

L'attività di ricerca svolta intendeva, innanzitutto, effettuare nuovamente le prove più significative dello studio appena riassunto per avere una conferma dei risultati, quindi effettuare nuove prove con sali diversi per cercare di migliorare l'efficacia del trattamento.

Le prove che sono state effettuate sono le seguenti:

- Trattamento con acqua deionizzata (BIANCO)
- Trattamento con Tetrabuttilammonio cloruro ( $(C_4H_9)_4NCl$ )
- Trattamento con Cloruro di calcio  $CaCl_2$
- Trattamento con un nuovo sale
- Trattamento con Tetrabuttilammonio ioduro ( $(C_4H_9)_4I$ )

La prova con acqua deionizzata (senza aggiunta di alcun sale) è stata effettuata per ottenere un "bianco", ovvero per valutare l'efficacia del solo trattamento termico a bassa temperatura (ca 120°C), senza l'ausilio dello scambio ionico.

Le prove con tetrabuttilammonio cloruro volevano confermare i risultati ottenuti nel lavoro precedente, dove questo sale si era dimostrato il migliore per lo scambio, e quindi per la rimozione del mercurio dalla matrice contaminata.

Il cloruro di calcio è stato invece utilizzato per valutare l'influenza, in questo caso, della carica (anziché della massa) del catione usato per lo scambio ionico sul trattamento: come già detto, tutti i cationi dei

sali usati per le prove del precedente lavoro erano monovalenti e si è quindi deciso di verificare se un sale avente catione bivalente (quale è il cloruro di calcio) garantisca una migliore rimozione dell'Hg<sup>2+</sup> dal fango contaminato.

Infine, è stato testato un nuovo sale avente catione bivalente e peso molecolare confrontabile con quello del sale che finora ha garantito la migliore efficienza di rimozione: grazie a tali caratteristiche, quindi, questo sale dovrebbe aumentare ulteriormente l'efficacia del trattamento.

La prova con tetrabutylammonio ioduro è stata infine eseguita per valutare se l'efficienza di trattamento ottenuta con il nuovo sale, uno ioduro, fosse influenzata dall'anione ioduro I<sup>-</sup>, piuttosto che dal catione (come invece volevasi dimostrare).

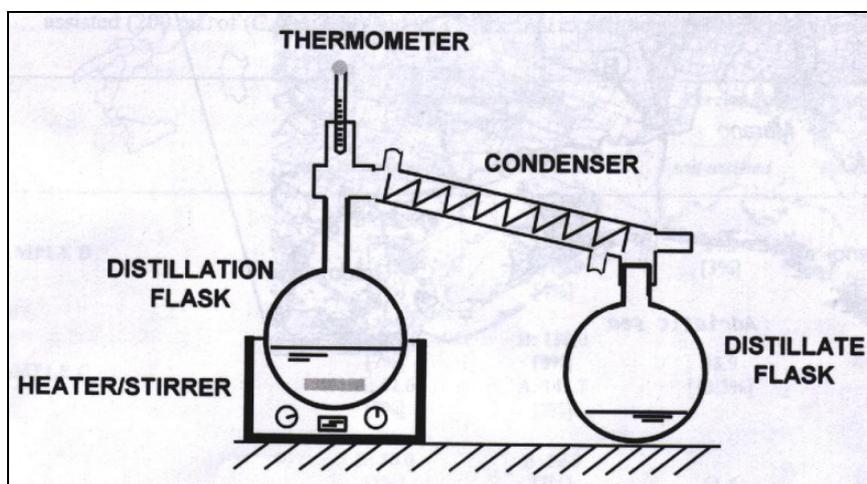
I campioni contaminati da mercurio sottoposti a trattamento erano costituiti da fango di dragaggio proveniente dal Canale Banduzzi, avente una contaminazione di mercurio pari a circa 117 ppm (Tab. 3)

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	11.2	121
misura 2	10.6	119.9
misura 3	14.6	105.9
misura 4	14.7	109.7
misura 5	11.7	121.9
misura 6	11.3	121.2
media		116.6
deviazione standard		7

**Tab. 3 Concentrazione di mercurio nel campione sottoposto a trattamento.**

### **Materiali e metodi**

L'apparecchiatura utilizzata per le prove di rimozione del mercurio è costituita da un semplice sistema di distillazione costituito da un "palloncino" di trattamento caricato con il campione immerso in un bagno ad olio riscaldato, da una colonna di condensazione dei vapori, con un sistema di raffreddamento ad acqua, e da un "palloncino" per la raccolta del distillato (Fig. 3).



**Fig. 3 Apparecchiatura di distillazione usata per le prove di trattamento.**

La procedura di trattamento è la stessa per tutte le prove effettuate:

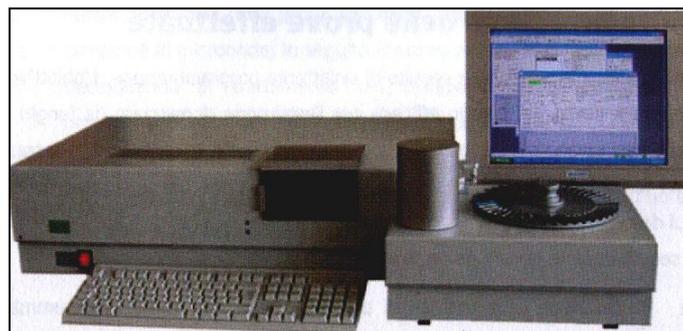
1 g di fango (preventivamente essiccato in stufa al fine di eliminare l'acqua presente) viene introdotto assieme alla soluzione salina nel palloncino di trattamento, che si trova immerso in un bagno d'olio alla temperatura di 120° C. La distillazione viene lasciata proseguire per circa 2 h, quindi la salamoia rimasta nel palloncino di trattamento (fango+sale) viene recuperata e, mediante lavaggio con acqua deionizzata (volume totale = 200 mL) e successiva centrifugazione (mediante il sistema centrifugo CWS – Fig. 4 - 3 cicli da 15 min a 3000 giri/min), si pulisce il fango dal sale.

Il fango viene quindi essiccato in stufa a circa 80°C per 72 h, per rimuovere l'acqua residua dal lavaggio; si procede infine alla misura della concentrazione di mercurio nel fango, al fine di valutare la percentuale di rimozione.

Per la misura del mercurio presente nel fango è stato utilizzato uno spettrometro ad assorbimento atomico, l'AMA (Advanced Mercury Analyzer) 254-Leco (Fig. 5), che permette di determinare il contenuto di mercurio in campioni sia liquidi che solidi.



**Fig. 4 Centrifuga CWS – Cool Working System – modello 4235 della A.L.C.**



**Fig. 5 Strumento usato per la misura del mercurio nel fango prima e dopo il trattamento.**

### ***Distillazione con acqua deionizzata (BIANCO)***

Il campione, costituito da 1 g di fango secco, è stato disciolto in 50 mL di acqua deionizzata e sottoposto a distillazione a temperatura pari a circa 120°C per 2 h.

Questo prova costituirà il “bianco”, ovvero permetterà di valutare quale sia la rimozione di mercurio per semplice trattamento termico, senza introdurre un sale nella soluzione di trattamento e quindi senza ricorrere allo scambio ionico.

In Tabella 5.5 si riportano i risultati delle misure di concentrazione del mercurio nel fango così trattato; per tutte le prove effettuate, è stata valutata la concentrazione di mercurio anche nel distillato e nel surnatante (in particolare il surnatante del primo lavaggio) che deriva dalla centrifugazione per recuperare il fango dall'acqua di lavaggio (Tab. 6 e 7).

#### FANGO

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	11.8	115.9
misura 2	14	108.6
misura 3	12.3	119.7
misura 4	14.4	105.7
misura 5	10.7	113.9
media		<b>112.8 (-3.3%)</b>
deviazione standard		5.6

**Tab. 5 Concentrazione di mercurio nel fango – prova di semplice trattamento termico.**

#### DISTILLATO

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	97	0.18
misura 2	97.5	0.08
misura 3	98	0.05
media		0.10
deviazione standard		0.07

**Tab. 6 Concentrazione di mercurio nel distillato - prova di semplice trattamento termico.**

#### SURNATANTE

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	98.5	0.11
misura 2	99.6	0.1
misura 3	96.2	0.1
media		0.10
deviazione standard		0.01

**Tab. 5.7 Concentrazione di mercurio nel surnatante - prova di semplice trattamento termico.**

Come si può osservare dalla Tabella 5, considerato l'errore strumentale nella determinazione del mercurio, si può ritenere la rimozione trascurabile a questa temperatura di trattamento.

Trascurabili sono anche le concentrazioni di mercurio che si rilevano nel distillato e nel surnatante.

#### ***Distillazione con Cloruro di calcio CaCl<sub>2</sub>***

In questa prova la rimozione del mercurio dal fango sottoposto a trattamento è favorita dai seguenti fenomeni: anzitutto, lo scambio ionico tra l'Hg<sup>2+</sup> presente nel fango ed il catione Ca<sup>2+</sup>, con conseguente sostituzione del Ca<sup>2+</sup> al mercurio nei siti di legame della matrice solida e passaggio dell'Hg<sup>2+</sup> in fase acquosa; una volta in soluzione, il mercurio interagisce con gli anioni Cl<sup>-</sup> derivanti dalla dissoluzione del cloruro di calcio:



HgCl<sub>2</sub> evapora nello stesso range di temperatura del punto di distillazione della soluzione salina (100-120°C): quindi, questo composto evapora dalla soluzione durante la prova, con l'effetto di spostare continuamente l'equilibrio (3) verso destra, cioè verso il rilascio di Hg<sup>2+</sup>, ma anche di evitare che Hg<sup>2+</sup> precipiti nuovamente nel sedimento, ad esempio come idrossido.

Sono state eseguite 3 prove di trattamento con una soluzione di cloruro di calcio al 15%, utilizzando un volume di soluzione pari a 200 mL.

Le misure di mercurio sul fango sottoposto a trattamento indicano una rimozione del 7% circa, con una concentrazione media di mercurio nel fango trattato pari a circa 108 ppm (Tab. 8), da confrontare con i circa 177 ppm iniziali (Tab. 3).

Vista la trascurabile presenza di mercurio nel distillato e nel surnatante, rilevata per la prima prova (Tab. 5.9 e 5.10), per la seconda e terza prova ci si è limitati all'analisi del mercurio nel fango.

#### FANGO

<b>media delle prove</b>	
concentrazione iniziale di mercurio nel fango (ppm)	116.6
concentrazione di mercurio nel fango trattato (ppm)	<b>108.1</b>
percentuale di rimozione (%)	<b>7.3</b>

**Tab. 8 Media dei risultati ottenuti nelle prove di trattamento con Cloruro di calcio.**

#### DISTILLATO

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	98.7	0.12
misura 2	98.9	0.08
misura 3	95	0.12
misura 4	99	0.03
misura 5	100	0.01
media		0.07
deviazione standard		0.05

**Tab. 9 Concentrazione di mercurio nel distillato - 1° prova con Cloruro di calcio.**

#### SURNATANTE

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	127	0.02
misura 2	121	0.005
misura 3	126	0
media		0.01
deviazione standard		0.01

**Tab. 10 Concentrazione di mercurio nel surnatante - 1° prova con Cloruro di calcio.**

#### ***Distillazione con tetrabuttilammonio cloruro (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NCl***

Visti i risultati ottenuti nel lavoro di ricerca a cui si è accennato in precedenza (rimozione del mercurio fino al 60% con un volume di soluzione al 15% di tetrabuttilammonio cloruro di 200 mL, Tab. 2 e Fig. 2), con questa prova si intendeva verificare l'efficacia di questo sale per lo scambio ionico.

Sono state effettuate due prove di trattamento utilizzando un volume di soluzione al 25% pari a 50 mL. I risultati (Tab. 11) hanno confermato quanto ottenuto nel precedente lavoro, evidenziando, in particolare, come la massa del sale in soluzione influenzi l'efficienza di rimozione: infatti, le due prove eseguite – in cui la quantità di sale in soluzione era pari a circa 12.5 g (50 mL di soluzione al 25%) –

hanno fornito lo stesso risultato (rimozione del 10% circa) della prova effettuata nel precedente lavoro con un volume di trattamento di 100 mL ed una concentrazione di sale in soluzione del 15%, quindi con una massa di sale (15 g) confrontabile con quella usata nelle due prove in esame (si confrontino le Tab. 11 e 2).

FANGO

<b>media delle prove</b>	
concentrazione iniziale di mercurio nel fango (ppm)	116.6
concentrazione di mercurio nel fango trattato (ppm)	<b>105.5</b>
percentuale di rimozione (%)	<b>9.5</b>

**Tab. 11 Media dei risultati ottenuti nelle prove di trattamento con Tetrabuttilammonio cloruro.**

DISTILLATO

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	99.2	0.69
misura 2	95.4	0.69
misura 3	98.4	0.56
media		0.65
deviazione standard		0.08

**Tab. 12 Concentrazione di mercurio nel distillato - 1° prova con Tetrabuttilammonio cloruro.**

SURNATANTE

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	100	0.46
misura 2	100	0.35
misura 3	100	0.22
media		0.34
deviazione standard		0.12

**Tab. 13 Concentrazione di mercurio nel surnatante - 1° prova con Tetrabuttilammonio cloruro.**

### ***Distillazione con un nuovo sale***

Sulla base della teoria precedentemente esposta, e visti i risultati di rimozione ottenuti con il tetrabuttilammonio cloruro, si è cercato un sale avente carica e peso molecolare del catione maggiori, il che dovrebbe garantire un aumento dell'efficacia di rimozione del mercurio.

Si è deciso di testare questo nuovo sale in una prima prova di trattamento con una soluzione al 5% ed un volume di trattamento pari a 50 mL (PROVA A).

In questo caso l'equilibrio coinvolto è simile a quello che si instaura nel trattamento con cloruro di calcio e tetrabuttilammonio cloruro:



La differenza sta nel fatto che, in questo caso, il composto che il mercurio forma con l'anione in soluzione ( $\text{I}^{-}$  anziché  $\text{Cl}^{-}$ ), lo ioduro di mercurio, precipita anziché evaporare (come il cloruro di mercurio); il risultato comunque è lo stesso, cioè lo spostamento dell'equilibrio verso il rilascio di  $\text{Hg}^{2+}$  in soluzione.

L'efficacia di rimozione osservata alla fine del trattamento è stata decisamente buona, con un abbattimento del mercurio del 30% circa (Tab. 14).

Si è provato quindi ad aumentare la concentrazione del sale nella soluzione di trattamento, per verificare se ad un aumento della quantità di sale disponibile per lo scambio ionico, corrispondesse un miglioramento dell'efficienza del trattamento. In effetti, utilizzando soluzioni al 15% (PROVA B) e al 30% (PROVA C) la rimozione è stata progressivamente migliore (rispettivamente del 59 e 63%, Tab. 5.17 e 5.21), anche se inferiore a quello che ci poteva aspettare, probabilmente a causa dell'impossibilità di spostare ulteriormente l'equilibrio (4) alla temperatura a cui si sta trattando il fango.

#### PROVA A – 50 mL (5%)

##### FANGO

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	11.6	79.6
misura 2	11.3	82.8
misura 3	11.7	81.8
misura 4	12.6	83.1
misura 5	11.6	80.8
media		<b>81.6 (-30%)</b>
deviazione standard		1.4

**Tab. 14 Concentrazione di mercurio nel fango - Prova A con il nuovo sale (5%, 50 mL).**

##### DISTILLATO

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	99.9	0
misura 2	99.6	0

**Tab. 15 Concentrazione di mercurio nel distillato - Prova A con il nuovo sale (5%, 50 mL).**

##### SURNATANTE

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	99.9	0.75
misura 2	100.2	0.77
misura 3	101.7	0.77
media		0.76
deviazione standard		0.01

**Tab. 16 Concentrazione di mercurio nel surnatante - Prova A con il nuovo sale (5%, 50 mL).**

#### PROVA B – 50 mL (15%)

##### FANGO

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	11.5	50.4
misura 2	11.3	46
misura 3	12.3	47.7
misura 4	11.5	46.7
misura 5	13.5	49
media		<b>48 (-58.9%)</b>
deviazione standard		1.8

**Tab. 18 Concentrazione di mercurio nel fango - Prova B con il nuovo sale (15%, 50 mL).**

## DISTILLATO

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	100	0.54
misura 2	99.7	0.55
misura 3	99.9	0.54
media		0.54
deviazione standard		0.01

**Tab. 19 Concentrazione di mercurio nel distillato - Prova B con il nuovo sale (15%, 50 mL).**

## SURNATANTE

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	107	2.06
misura 2	108	1.94
misura 3	110	1.94
media		1.98
deviazione standard		0.07

**Tab. 20 Concentrazione di mercurio nel surnatante - Prova B con il nuovo sale (15%, 50 mL).**

## PROVA C – 50 mL (30%)

## FANGO

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	11.7	45
misura 2	11.6	43.5
misura 3	14.6	44
misura 4	10.5	43.8
misura 5	11.3	46.2
media		44.5
deviazione standard		1.1

**Tab. 21 Concentrazione di mercurio nel fango - Prova C con il nuovo sale (30%, 50 mL).**

## FANGO rilavato

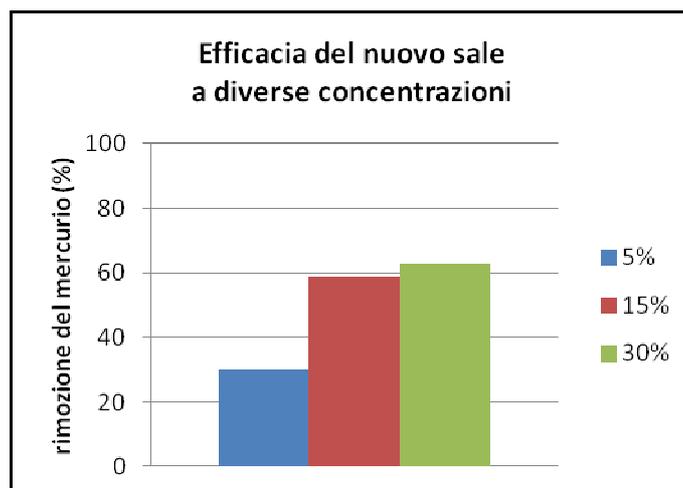
	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	10.8	43.6
misura 2	12.1	42.2
misura 3	11.6	42.4
misura 4	11.6	43.6
misura 5	12.6	43.5
media		<b>43.1 (-63.1%)</b>
deviazione standard		0.7

**Tab. 22 Concentrazione di mercurio nel fango - Prova C con il nuovo sale (30%, 50 mL).**

In Tab. 23 ed in Fig. 6 sono riassunti i risultati ottenuti dalle prove effettuate con concentrazioni crescenti del nuovo sale nella soluzione di trattamento.

	Contaminazione iniziale (ppm)	Concentrazione di mercurio dopo il trattamento (ppm)	Percentuale di rimozione
nuovo sale (5%)	116.6	81.6	30%
nuovo sale (15%)	116.6	48	58.9%
nuovo sale (30%)	116.6	43.1	62.7%

**Tab. 23 Efficacia del trattamento per diverse concentrazioni del nuovo sale.**



**Fig. 6 Efficacia del trattamento per diverse concentrazioni del nuovo sale.**

Osservando la Fig. 6, si può notare come, aumentando la concentrazione del sale, ad un certo punto si raggiunge un “plateau”, ovvero l’efficienza di rimozione non aumenta più proporzionalmente all’aggiunta di sale.

Da ciò è nata l’idea di effettuare una prova “a ciclo ripetuto” (PROVA D), cioè trattare nuovamente il fango in uscita da una prova di trattamento. E’ stata quindi eseguita una prova con una soluzione salina (50 mL) al 5% (analogamente alla prova A), dopo le solite 2 h di trattamento il fango è stato lavato, quindi metà fango è stato messo in stufa ad essiccare, mentre l’altra metà è stata sottoposta ad una nuova prova (sempre al 5%), con nuova soluzione salina (volume di 25 mL, metà del volume della prima prova, essendo metà il fango trattato). Alla fine del secondo ciclo di trattamento (della durata di 1 h), sono stati eseguiti i soliti lavaggi per ripulire il fango dal sale.

#### PROVA D – Prova a ciclo ripetuto

##### **1° CICLO**

##### **FANGO**

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	10.6	95.8
misura 2	12.3	96.4
misura 3	11.4	102.6
misura 4	10.7	102.2
misura 5	12.6	92.2
media		<b>97.8 (-16.1%)</b>
deviazione standard		4.5

**Tab. 24 Concentrazione di mercurio nel fango  
Prova D con il nuovo sale (5%, 50 mL - 1° ciclo di trattamento).**

##### **DISTILLATO**

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	99.9	0.02
misura 2	100.1	0.01

**Tab. 25 Concentrazione di mercurio nel distillato  
Prova D con il nuovo sale (5%, 50 mL - 1° ciclo di trattamento).**

SURNATANTE

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	102.2	0.26
misura 2	108.5	0.7
misura 3	107.7	0.26
media		0.41
deviazione standard		0.25

**Tab. 26 Concentrazione di mercurio nel surnatante  
Prova D con il nuovo sale (5%, 50 mL - 1° ciclo di trattamento).**

2° CICLO

FANGO

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	12	72.1
misura 2	12.1	73
misura 3	13	72.8
misura 4	12.8	73.7
misura 5	12.6	72.8
media		<b>72.9 (-37.5%)</b>
deviazione standard		0.6

**Tab. 27 Concentrazione di mercurio nel fango  
Prova D con il nuovo sale (5%, 50 mL - 2° ciclo di trattamento).**

DISTILLATO

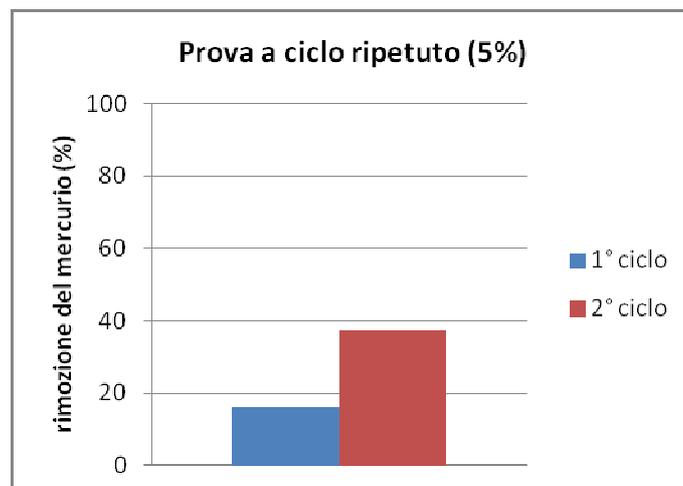
	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	99.6	0.04
misura 2	100.3	0.02

**Tab. 28 Concentrazione di mercurio nel distillato  
Prova D con il nuovo sale (5%, 50 mL - 2° ciclo di trattamento).**

SURNATANTE

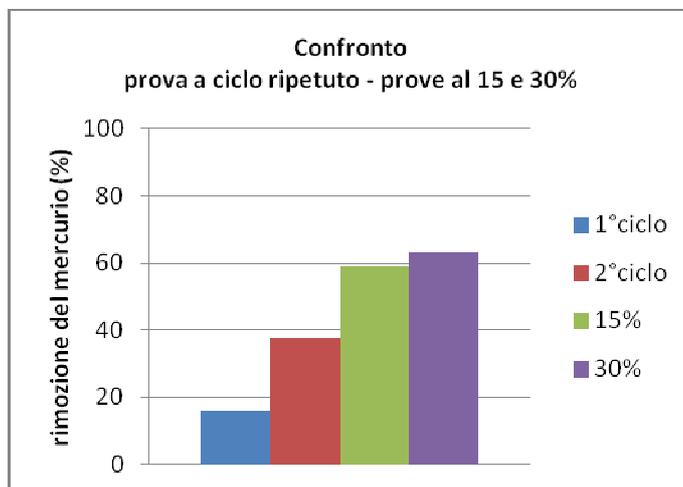
	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	99.8	0.34
misura 2	99.9	0.21
misura 3	100.2	0.22
media		0.26
deviazione standard		0.07

**Tab. 29 Concentrazione di mercurio nel surnatante  
Prova D con il nuovo sale (5%, 50 mL - 2° ciclo di trattamento).**



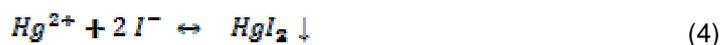
**Fig. 7 Efficienza di rimozione del mercurio per la prova a ciclo ripetuto.**

Come si può notare dalla Fig. 7, il secondo ciclo di trattamento permette di ridurre notevolmente, rispetto al primo ciclo, la concentrazione del mercurio nel fango; tuttavia, l'efficienza di rimozione è ancora lontana da quella raggiunta nelle prove con concentrazione del sale in soluzione del 15 e 30% (Fig. 8).



**Fig. 8 Confronto tra l'efficienza di rimozione del mercurio per la prova a ciclo ripetuto e per le prove al 15 e al 30%.**

Teoricamente, un'altra strada per migliorare l'efficienza di rimozione con il nuovo sale è creare le condizioni affinché si verifichino entrambi i meccanismi che contribuiscono alla rimozione del mercurio in questo tipo di trattamento. Come già spiegato in precedenza, infatti, il rilascio del mercurio dalla matrice fangosa alla soluzione è favorito dall'evaporazione/precipitazione del composto che il mercurio forma con gli anioni del sale in soluzione (equilibri (3) e (4)).



Nelle prove effettuate con il tetrabuttilammonio cloruro e poi con il nuovo sale gli anioni presenti in soluzione erano, nel primo caso, cloruri, nel secondo ioduri. La strategia pensata per migliorare l'efficienza del nuovo sale è utilizzare per il trattamento due diversi sali, in modo da avere in soluzione sia gli ioni cloruro che gli ioni ioduro, per far sì che avvengano entrambi i meccanismi suddetti.

E' stata quindi eseguita una prova (PROVA E) con un volume di trattamento pari a 50 mL di soluzione al 5% del nuovo sale e al 15% di cloruro di sodio): ciò, sulla base di quanto detto, dovrebbe garantire un'efficienza di rimozione maggiore rispetto alle prove effettuate solo con il nuovo sale.

In realtà, il risultato della prova ha smentito quest'ipotesi: la percentuale di rimozione è infatti molto bassa (non raggiunge il 5%): probabilmente gli ioni cloruro "schermano" in qualche modo gli ioni ioduro, il che determina l'inefficienza del trattamento.

## PROVA E – nuovo sale + Cloruro di sodio

### FANGO

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	10.7	117.3
misura 2	13.1	101.7
misura 3	13.1	108.4
misura 4	12.1	116.1
misura 5	12.8	112.8
media		<b>111.3 (-4.6%)</b>
deviazione standard		7.3

**Tab. 30 Concentrazione di mercurio nel fango**  
**Prova E con il nuovo sale (5% nuovo sale, 15% Cloruro di calcio, 50 mL).**

### DISTILLATO

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	99.2	0.09
misura 2	99.6	0.03

**Tab. 31 Concentrazione di mercurio nel distillato**  
**Prova E con il nuovo sale (5% nuovo sale, 15% Cloruro di calcio, 50 mL).**

### SURNATANTE

	<b>massa (mg)</b>	<b>concentrazione mercurio (ppm)</b>
misura 1	105.1	0.19
misura 2	113.2	0.16
misura 3	111	0.17
media		0.17
deviazione standard		0.02

**Tab. 32 Concentrazione di mercurio nel surnatante**  
**Prova E con il nuovo sale (5% nuovo sale, 15% Cloruro di calcio, 50 mL).**

Considerato il meccanismo che determina il rilascio del mercurio dalla matrice fangosa nel trattamento con il nuovo sale (la precipitazione dello ioduro di mercurio), si presume che la temperatura non sia fondamentale per raggiungere una buona efficienza (fermo restando l'effetto sulla cinetica delle reazioni dato da un aumento di temperatura), al contrario di quanto si ha nelle prove con i cloruri, dove invece la temperatura è indispensabile per l'evaporazione del cloruro di mercurio, e quindi per spostare l'equilibrio.

Per verificare quanto ipotizzato, si è perciò deciso di eseguire una prova di trattamento a temperatura ambiente, consistente, quindi, nella semplice miscelazione del fango con la soluzione salina. Tale prova è stata effettuata con un volume di 50 mL di soluzione del nuovo sale al 15%; per avere dei risultati confrontabili, in termini di durata, con le altre prove effettuate, dopo 2 h di trattamento (in cui il fango è stato lasciato a contatto con la soluzione salina, in continua miscelazione), metà della miscela fango/soluzione è stata prelevata, quindi il fango è stato separato dalla soluzione mediante lavaggio con acqua e successiva centrifugazione, messo in stufa ad essiccare. L'altra metà della miscela fango/soluzione è stata lasciata in agitazione per un totale di 48 h.

## PROVA F – temperatura ambiente

FANGO - dopo 2h di trattamento

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	10.3	70.1
misura 2	12.4	68.8
misura 3	10.3	66.2
misura 4	13.2	70.2
misura 5	13.6	66.5
media		<b>68.4 (-41.4%)</b>
deviazione standard		1.9

Tab. 33 Concentrazione di mercurio nel fango - Prova F (15%, 50 mL – T amb, dopo 2h).

SURNATANTE – dopo 2 h di trattamento

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	104.3	0.43
misura 2	99.6	0.51
misura 3	103.6	0.45
media		0.46
deviazione standard		0.04

Tab. 34 Concentrazione di mercurio nel surnatante - Prova F (15%, 50 mL – T amb, dopo 2h).

FANGO – dopo 48 h di trattamento

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	11.6	31.3
misura 2	12.1	30.6
misura 3	10.1	31.6
misura 4	13.9	29.7
misura 5	14.9	31.4
media		<b>30.9 (-73.5%)</b>
deviazione standard		0.8

Tab. 35 Concentrazione di mercurio nel fango - Prova F (15%, 50 mL – T amb, dopo 48h).

SURNATANTE – dopo 48 h di trattamento

	massa (mg)	concentrazione mercurio (ppm)
misura 1	105.8	2.96
misura 2	105.4	2.85
misura 3	105	2.81
media		2.87
deviazione standard		0.08

Tab. 36 Concentrazione di mercurio nel surnatante-Prova F (15%, 50 mL–T amb, dopo 48 h).

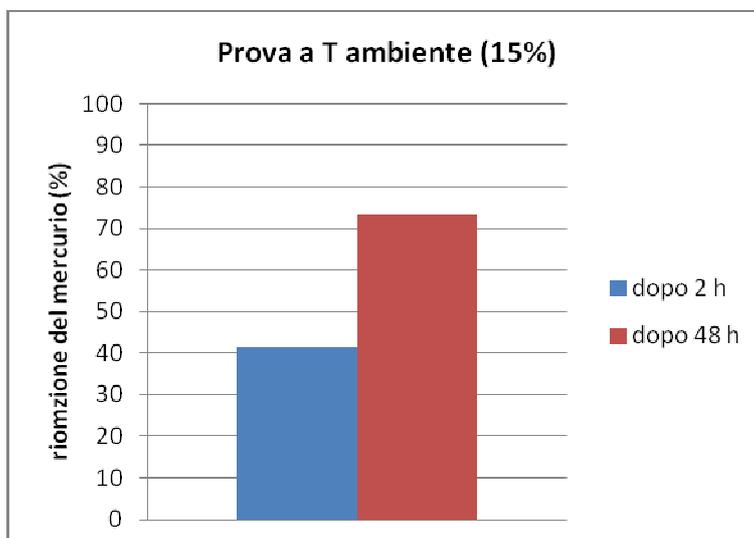
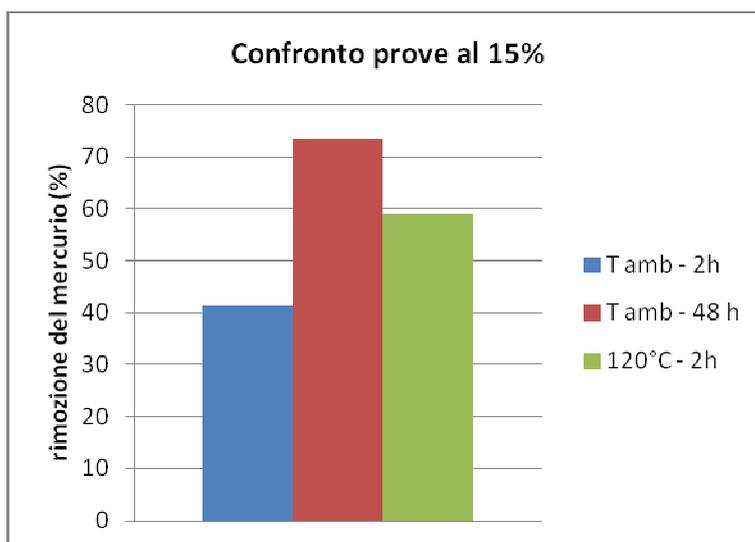


Fig. 9 Efficienza di rimozione del mercurio per la prova a temperatura ambiente.

Come si può osservare nelle Tab. 33 e 35, il trattamento risulta efficace anche a temperatura ambiente: dopo 2 h di trattamento la percentuale di rimozione del mercurio è già superiore al 40%, dopo 48 h arriva addirittura al 74%, miglior risultato in assoluto tra tutte le prove effettuate.

Confrontando il risultato ottenuto nel trattamento a temperatura ambiente con il risultato della prova, sempre al 15%, ma a 120°C (Fig. 10), si può osservare l'effetto della temperatura sulla cinetica delle reazioni: infatti, a parità di concentrazione del sale (15%) e di durata della prova (2 h), la prova a 120°C porta ad un aumento della rimozione di quasi il 20% rispetto alla prova a temperatura ambiente.



**Fig. 10** Confronto delle efficienze di rimozione per le prove al 15%.