

Cianuro nelle acque reflue: confronto tra tecnologie di rimozione

MARINA RINALDI¹

¹Affiliation not available

Abstract

La contaminazione delle acque superficiali evidenzia la necessità di ottimizzazione dei processi di depurazione delle acque reflue. È necessario rimuovere contaminanti che rappresentano un problema per gli ecosistemi. Nelle acque reflue provenienti da diverse produzioni industriali quali la lavorazione dell'oro o dell'argento e non solo, è presente il cianuro la cui rimozione è necessaria per l'elevato grado di tossicità caratteristico della sostanza. La trattazione vuole porre il confronto tra trattamenti di tipo biologico e trattamenti di tipo chimico, focalizzandosi su un'alternativa all'approccio classico di ossidazione. L'alternativa su cui si pone l'attenzione in questa trattazione è il processo di cristallizzazione elettrochimica, il caso studio di una recente pubblicazione che analizza come dalla rimozione di Cianuro, si può effettuare recupero di inchiostro, il quale può essere commercializzato, diventando quindi un prodotto di qualità superiore.

Cianuro: da dove proviene?

Le acque reflue comprendono sia le acque civili sia quelle provenienti dai processi industriali ¹. Tuttavia, se non adeguatamente trattate, comportano l'inquinamento di mari e fiumi con inevitabili conseguenze a danni della flora, della fauna e della salute dell'uomo². Il continuo rilascio di contaminanti emergenti (EC) nell'ambiente acquatico, a seguito della rimozione inadeguata mediante

metodi di trattamento convenzionali, ha spinto la ricerca a esplorare soluzioni praticabili a questo crescente problema globale³.

L'acqua è essenziale per la vita e contiene minerali che svolgono un ruolo importante nell'alimentazione umana^{4 5}. Tra i contaminanti che destano maggiore preoccupazione emerge il cianuro, un contaminante tossico che si trova nelle acque reflue e la sua rimozione è un argomento investigato in numerosi studi⁶. La lisciviazione con cianuro è il processo predominante di estrazione dell'oro nelle miniere su larga scala. Le attuali iniziative per ridurre l'uso del mercurio nelle miniere artigianali e su piccola scala tendono a considerare la tecnologia del cianuro come l'unica alternativa praticabile⁷.

I Sali di Cianuro sono usati in numerosi processi industriali come l'estrazione di oro e argento, industria farmaceutica, ma anche nella produzione di plastiche e carta⁸. Il composto tossico è il cianuro di Potassio, sale di Potassio derivante dall'acido cianidrico. Il cianuro è dato da un triplo legame tra atomi di carbonio e azoto, tale legame può essere combinato con metalli o altri elementi per formare altri composti o sali, come il cianuro di potassio, cianuro di sodio o acido cianidrico. Si trova anche in natura ad esempio negli zuccheri, nelle radici di manioca, nei semi dei frutti e nelle foglie di tabacco. Data la pericolosità del composto e i limiti di normativa stringenti imposti allo scarico, è una tematica oggetto di numerose ricerche. Il cianuro è normato dalle limitazioni vigenti, perché anche bassi valori di Cianuro possono portare alla morte degli organismi acquatici quali pesci, plancton e crostacei. La disciplina degli scarichi è trattata nella parte terza, tit. III, capo III del D.lgs. 152/06 "Testo Unico Ambientale" che in allegato 5 riporta i limiti per le acque reflue. In Italia, la norma da come limiti allo scarico del Cianuro in fogna 1 mg/L e in acque superficiali 0,5 mg/L⁹. Il cianuro è una sostanza chimica classificata dalla direttiva quadro sul-

le acque (2000/60/CE), o Water Framework Directive (WFD) , tra i principali agenti inquinanti, può avere conseguenze disastrose sulla salute umana, sull'ambiente e sulla biodiversità ¹⁰¹¹. Come detto in precedenza numerosi studi hanno affrontato il problema della rimozione di cianuro dalle acque reflue e si vuole porre l'attenzione sul confronto tra trattamenti di tipo biologico e trattamenti di tipo chimico. I trattamenti biologici sono environmentally friendly ma hanno dei limiti nell'applicazione ai soli casi di basse concentrazioni iniziali di cianuro, mentre i trattamenti chimici sono quelli più utilizzati per l'efficienza di abbattimento anche ad alte concentrazioni di partenza.

Tecnologie a confronto

I trattamenti biologici, pur essendo più sostenibili in termini ambientali, hanno il limite di funzionare bene quando la concentrazione iniziale di cianuro è bassa ¹².

¹³ raccolgono campioni di suolo e acqua da uno spartiacque in Burkina Faso dove avviene l'estrazione artigianale illegale dell'oro mediante cianurazione; si vede come concentrazioni iniziali di F-CN superiori a 100 mg/L hanno inibito la crescita batterica e la degradazione del cianuro.

¹⁴ effettua uno studio sulla rimozione di Cianuro servendosi della capacità assorbente della buccia di banana. Questa metodologia ha un duplice obiettivo, rimuovere gli scarti agricoli e allo stesso tempo rimuovere un contaminante altamente tossico che è il cianuro. Anche in questo caso, si ha una forte dipendenza dalla concentrazione iniziale, che porta l'efficienza a diminuire all'aumentare della concentrazione iniziale di cianuro. Infatti, l'efficienza di rimozione era al 95,65% per una

concentrazione iniziale di ioni di Cianuro di 1 mg/L e diminuiva all'incrementare della concentrazione iniziale. Inoltre, l'evidenza sperimentale mostra come l'assorbimento non dipende dal PH nel range 7-10. Tale metodologia è influenzata anche dalla portata, in quanto la percentuale rimossa di cianuro diminuiva all'aumentare della portata.

I trattamenti convenzionali, invece, prevedono l'ossidazione chimica, tramite clorazione alcalina ma può produrre sottoprodotti tossici indesiderati quali i trialometani (THMs) ¹⁵.

¹⁶ trattano la rimozione di cianuro utilizzando UV-LED/H₂O₂/Cu²⁺ e si propone come metodo alternativo di rimozione di cianuro dalle acque reflue, rispetto alle tecnologie classiche e porta ad un decremento della tossicità del 64,6% dopo 60 minuti.

L'alternativa investigata da ¹⁷, in particolar modo, analizza la rimozione di cianuro attraverso il processo di cristallizzazione elettrochimica e il recupero di inchiostro blu, tramite precipitazione, usando sali di ferro. Il cianuro in questo caso assume un valore superiore di tipo commerciale e si contrappone all'iniziale condizione di contaminante da rimuovere. Quest'ultimo approccio mostra la dipendenza dal PH e dalla concentrazione iniziale di cianuro e gli effetti sulla rimozione e recupero del Blu di Prussia (Fe₄^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃, PB) o di Blu di Turnbull (Fe₃^{II}[Fe^{III}(CN)₆]₂, TB). Altro vantaggio di questo metodo è in termini di costi, perché sono più bassi rispetto alle tecnologie classiche di ossidazione e non necessita di addizionanti chimici. Per la sperimentazione si utilizza 1 g di CN⁻ in 1L di soluzione acquosa deionizzata e si aggiusta il PH a 11, si effettua l'esperimento con 3 concentrazioni diverse di CN⁻ che sono 10,50 e 100 mg/L. La concentrazione del cianuro totale in soluzione viene poi analizzata colorimetricamente e il range standard della curva va da 0 a 0,20 mg CN⁻/L. Per la concentrazione di ferro, colorimetricamente la lunghezza d'onda è di 510 nm. La stessa trattazione va ad analizzare gli effetti del PH e della concentrazione iniziale di CN⁻ sulla formazione di inchiostro blu, con un fissato livello di O₂ di 5 mg/l e a T di 25°C. Infatti, ad un PH < 7 e una concentrazione iniziale di CN⁻ > 50 mg/L la percentuale di cianuro precipitato in PB è al 99%. Si effettua l'esperimento abbassando la concentrazione iniziale e l'evidenza

sperimentale mostra come l'abbattimento di CN^- diminuisce. Si mostra inoltre, l'influenza del PH con una concentrazione di cianuro iniziale di 10 mg/L. La rimozione di cianuro è al 90% a PH da 7 a 10. A PH 11 scende al 75%. Viene fuori che per l'ottimizzazione di rimozione di cianuro e recupero d'inchiostro, il PH da utilizzare è 7. Investigando la concentrazione iniziale di 50 mg/L e 100 mg/L si vede come a PH di 7, la rimozione di CN^- si attesta a valori del 97%, che corrispondono a concentrazioni di 1,5 e 3 mg/L. La dipendenza dall'ossigeno disciolto non è in termini di efficienza di rimozione di cianuro ma di qualità del ricavato, è preferibile un basso livello di DO per la formazione di Blu di Prussia. Si effettua un secondo trattamento che è l'ossidazione usando H_2O_2 a PH iniziale di 7 e tempo di reazione 10 minuti, per raggiunge il limite allo scarico di 1 mg/L. Inoltre, il metodo di ossidazione con H_2O_2 ha un basso costo, circa il 68% del costo operativo della clorazione alcalina.

Dalla letteratura scientifica emergono altre applicazioni dei processi elettrochimici come ³ che tratta un'alternativa promettente, per la rimozione di prodotti farmaceutici, attraverso l'uso di processi elettrochimici poiché rappresentano una tecnologia semplice e altamente efficiente con un ingombro ridotto. In questo articolo è stata studiata la fattibilità del trattamento dei contaminanti emergenti (ad es. prodotti farmaceutici) utilizzando un processo di elettrocoagulazione intermittente, una tecnologia elettrochimica nota. Altri studi hanno dimostrato la fattibilità dell'utilizzo del processo di elettrocoagulazione come metodo per la rimozione dei prodotti farmaceutici dalle acque reflue urbane ¹⁸.

Conclusioni

Tra le varie metodologie presenti in letteratura scientifica per la rimozione di Cianuro dalle acque reflue, emerge la differenziazione tra i trattamenti di tipo biologico e quelli di tipo chimico. I

trattamenti biologici pur essendo più sostenibili in termini di costo ambientale, hanno dei limiti che non ne consentono l'applicazione in ogni casistica. Nei trattamenti chimici rientra l'approccio classico perseguito che è quello della clorazione, ma come si evince negli studi citati, ci sono metodi alternativi che possono sostituire i metodi classici. Il metodo della rimozione elettrochimica, ad esempio, è stato dimostrato nello studio di ¹⁷ essere economicamente più conveniente dei metodi classici e allo stesso tempo avere anche alte efficienze di rimozione, dimostrate dalle numerose applicazioni presenti in letteratura. Tale metodologia, inoltre, evita la formazione di sottoprodotti del cloro che sono altamente tossici e normati anch'essi dalle limitazioni vigenti. La scelta di una tecnologia ecosostenibile, invece, deve essere ponderata anche sulla base della tipologia di acqua da trattare e dalle caratteristiche iniziali. Le metodologie di trattamento sono tante e di diversa natura, si deve solo effettuare la scelta adeguata.

References

1. Murena, A. *et al.*. *Water–Energy Nexus: Evaluation of the Environmental Impact on the National and International Scenarios*. (Advances in Science, Technology & Innovation, 2019).
2. Corpuz, M. V. A. *et al.*. Viruses in wastewater: occurrence, abundance and detection methods. *Sci Total Environ.* **25**, (2020).
3. Ensano, B., Borea, L., Naddeo, V. & Belgiorno, V. Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation. *Water* **9**, (2017).
4. Naddeo, V. Development of environmental biotechnology and control of emerging biological contaminants: the grand challenge for a sustainable future. *Water Environ Res* **92**, (2020).
5. Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Food Composition and Analysis* **21**, (2008).

6. Naddeo, V. & Korshin, G. Water, energy and waste: The great European deal for the environment. *Science of The Total Environment* **764**, (2021).
7. Brüger, A., Faflek, G., Restrepo, B. & Rojas-Mendoza, O. J. L. On the volatilisation and decomposition of cyanide contaminations from gold mining.. *Sci Total Environ* **627**, 1167–1173 (2018).
8. Naddeo, V., Belgiorno, V., Zarra, T. & Scannapieco, D. Dynamic and embedded evaluation procedure for strategic environmental assessment. *Land Use Policy* **31**, (2013).
9. Naddeo, V., Belgiorno, V. & Zarra, T. Optimization of Sampling Frequency for River Water Quality Assessment According to Italian implementation of the EU Water Framework Directive. *Environmental Science & Policy* **10**, (2007).
10. Scannapieco, D., Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. River water quality assessment: A comparison of binary- and fuzzy logic-based approaches. *Ecological Engineering* **47**, (2012).
11. Nikolaou, A. D. *et al.*. Multi-parametric water quality monitoring approach according to the WFD application in Evros trans-boundary river basin: priority pollutants. *Desalination* **226**, (2008).
12. Kuyucak, N. & Akcil, A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering* **50, 51**, (2013).
13. Razanamahandry, L. C., Andrianisa, H. A., Karoui, H., Kouakou, K. M. & Yacouba, H. Biodegradation of free cyanide by bacterial species isolated from cyanide-contaminated artisanal gold mining catchment area in Burkina Faso.. *Chemosphere* **157**, 71–8 (2016).
14. Abbas, M., Firas, S., Abbas & Anwer, S. CYANIDE REMOVAL FROM WASTEWATER BY USING BANANA PEEL. *Journal of Asian Scientific Research* **239, 247**, (2014).
15. Naddeo, V., Cesaro, A., Montzavinos, D. & Fatta-Kassinos, D. Water and wastewater disinfection

tion by ultrasound irradiation-a critical review. *Global Nest Journal* **16**, (2014).

16.Kim, T. K. *et al.*. Degradation mechanism of cyanide in water using a UV-LED/H₂O₂/Cu²⁺ system.. *Chemosphere* **208**, 441–449 (2018).

17.Cyanide Removal and Recovery by Electrochemical Crystallization Process. *Water* **3**, **2704**, (2021).

18.Ensano, B. M. B. *et al.*. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of Hazardous Materials* **361**, (2019).

Figure Captions

Figure 1. Contaminazione delle acque. Fonte: Pixabay

Figure 2. Rimozione di cianuro con cristallizzazione elettrochimica seguita da ossidazione di cianuro residuo usando H_2O_2 . Concentrazione iniziale di 100 mg CN/L, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CN}=1:1$. Fonte: ¹⁷

Figures



Figure 1: Contaminazione delle acque. Fonte: Pixabay

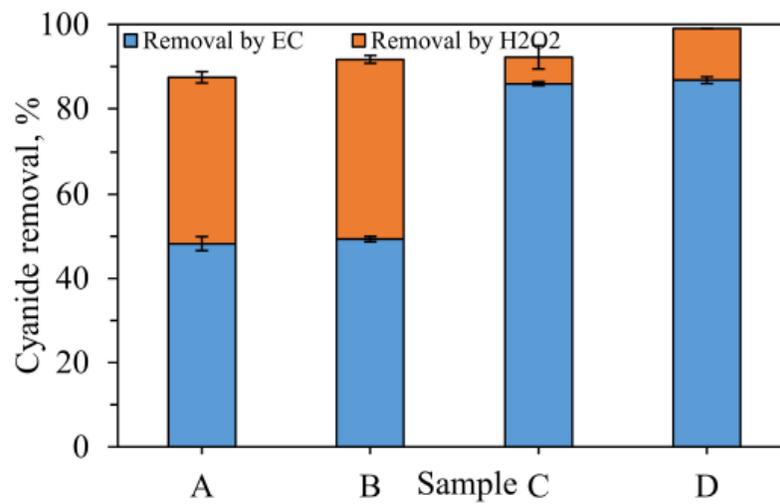


Figure 2: Rimozione di cianuro con cristallizzazione elettrochimica seguita da ossidazione di cianuro residuo usando H₂O₂. Concentrazione iniziale di 100 mg CN/L, H₂O₂:CN=1:1. Fonte: ¹⁷