

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”**

**FACOLTÀ D’INGEGNERIA**



*Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione*

*TESI DI LAUREA IN  
INGEGNERIA PER L’AMBIENTE E IL TERRITORIO*

**ABSTRACT**

***INDAGINI PRELIMINARI SULLA CAPACITÀ DI INTERAZIONE  
SUPERFICIALE DEI MATERIALI ZEOLITIZZATI CON GLI ACIDI  
UMICI***

Relatori

Prof. Ing. Bruno de Gennaro

Prof. Raffaele Marotta

Candidato

Antonio Verlotta

Matr. 518/488

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

L'immissione nell'ambiente di quantità eccessive di prodotti chimici, organici e inorganici, provenienti da attività urbane, industriali e agrarie, porta ad un'alterazione profonda degli equilibri chimici e biologici del suolo. La contaminazione dei suoli è determinata da un insieme di cause, tra cui l'incorretta gestione dei suoli stessi, l'uso improprio delle risorse idriche, l'abbandono di siti naturali e rurali, l'inquinamento ambientale. Principali costituenti naturali del suolo che possono ritrovarsi nelle acque naturali sono le sostanze umiche che si formano a seguito della biodegradazione di residui vegetali ed animali.

Studi recenti hanno anche dimostrato come i materiali tufacei zeolitizzati, in cui la componente cationica sia stata preventivamente scambiata con ioni calcio, mostrano la stessa capacità di interazione con gli acidi umici delle sostanze argillose, con in più una maggiore capacità di scambio e stabilità chimica e termica. Difatti, in questi materiali lo ione calcio funge da “micro ponte” tra la superficie esterna della zeolite, caricata negativamente, ed i siti anionici degli acidi umici. La facilità di formazione del “micro ponte” tra zeolite ed acidi umici può essere impiegata in maniera vantaggiosa non solo per riprodurre in laboratorio i complessi di scambio organo minerali presenti nei suoli, ma anche per rimuovere gli acidi umici che possono ritrovarsi nelle acque sotterranee come contaminante. La presente ricerca mira a comprendere meglio i complessi meccanismi che regolano questo processo di interazione, partendo prima dall'ottimizzazione delle tecniche strumentali di misura, della preparazione del campione, nonché dei parametri che regolano il processo di rimozione superficiale degli acidi umici preparazione del campione, nonché dei parametri che regolano il processo di rimozione superficiale degli acidi umici.

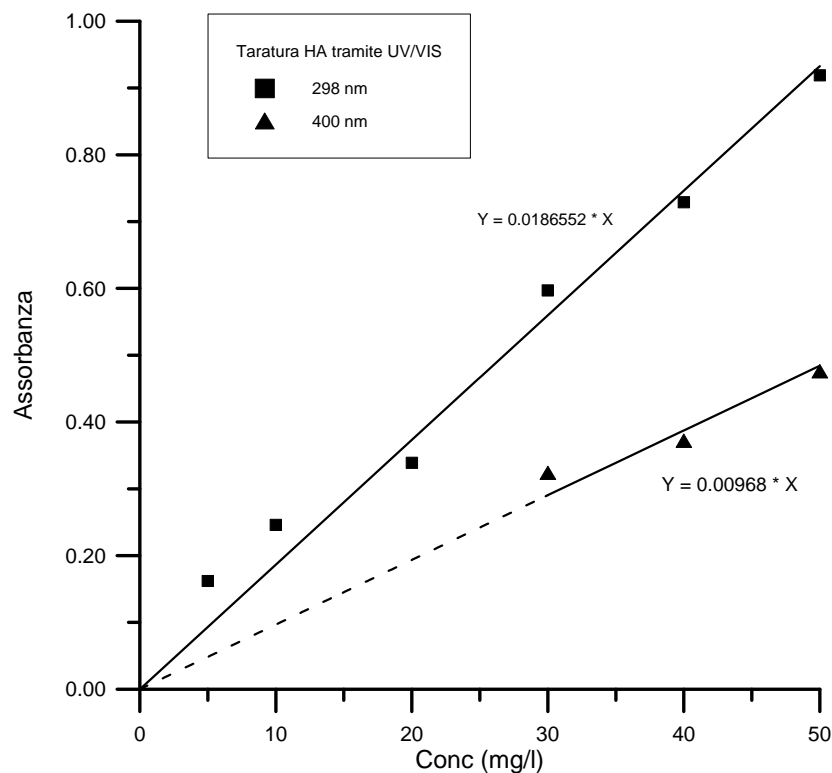
La ricerca è stata suddivisa in tre seguenti fasi principali:

- 1. Scelta del materiale zeolitico da impiegare.**
- 2. Messa a punto della metodica di analisi.**
- 3. Studio cinetico dell'interazione acidi umici tufo clinoptilolitico.**

L'analisi diffrattometrica a raggi X (XRD) del **tufo clinoptilolitico (CLP)** scelto proveniente da Eskişehir (Turchia) e l'analisi chimica mediante microscopio a scansione (SEM) hanno permesso di ricavare la composizione mineralogica e chimica del campione studiato. Dalla composizione chimica della clinoptilolite è risultata la seguente formula chimica: **(Na<sub>0.20</sub>, K<sub>1.87</sub>, Mg<sub>0.52</sub>, Ca<sub>1.36</sub>)[Al<sub>6.11</sub>Si<sub>29.94</sub>O<sub>72</sub>]**·19.96H<sub>2</sub>O** che corrisponde ad un rapporto Si/Al pari a 4.90. Si tratta dunque di una zeolite caratterizzata, come la maggior parte delle zeoliti naturali, da un debole campo anionico. L'analisi diffrattometrica ha infine evidenziato che il campione contiene come unica fase con proprietà di scambio la clinoptilolite e che pertanto il campione è da considerarsi come uno scambiatore puro contenente solo il 21% di inerte. Attraverso l'applicazione del metodo del Cross Exchange, è stata valutata la capacità di scambio del tufo clinoptilolitico sia tal quale, sia nella forma calcica. I valori ottenuti sono stati rispettivamente di 1.97 meq/g, 1.84 meq/g, e confermano che lo scambio con il calcio, dunque un catione bivalente, riduce la capacità di scambio del tufo, venendosi a ridurre l'accessibilità ai siti extrareticolare presenti nei canali più piccoli del framework zeolitico.**

La seconda fase della ricerca ha riguardato la messa a punto della metodica di analisi. Dalla letteratura, infatti, si è evinto che, data la complessità e la varietà degli acidi umici, non è semplice avere una determinazione univoca di questi se non con tecniche sofisticate. Le tecniche che più comunemente vengono impiegate in questo settore, e che permettono la determinazione complessiva della concentrazione degli acidi umici, sono essenzialmente la spettrofotometria nel campo del visibile (UV-VIS) e la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC). Sulla base di quanto premesso si è deciso di impiegare come tecnica per la determinazione degli acidi umici la spettrofotometria UV-VIS. Si è quindi proceduto all'ottimizzazione della lunghezza d'onda da impiegare confrontandone due diverse: 298 nm e 400 nm. Dati i valori possibili di concentrazione di acidi umici in acque di falda, si è deciso di tarare lo strumento

nel range 10-50 mg/l e verificare la linearità della retta di taratura, e quindi la bontà di questa, per tutte e due le lunghezze scelte. I risultati ottenuti hanno dimostrato come la lunghezza 298 nm conservasse un andamento lineare in tutto il range di concentrazioni sperimentato, mentre l'altra lunghezza d'onda dimostrava linearità solo per valori elevati della concentrazione sperimentale. Dai risultati ottenuti si è scelto di utilizzare la lunghezza d'onda di 298 nm per poter esplorare il campo di concentrazioni più ampio possibile, con particolare riferimento a concentrazioni in soluzione inferiori a 50 mg/l.



**Figura 1**– Retta di taratura dello spettrofotometro

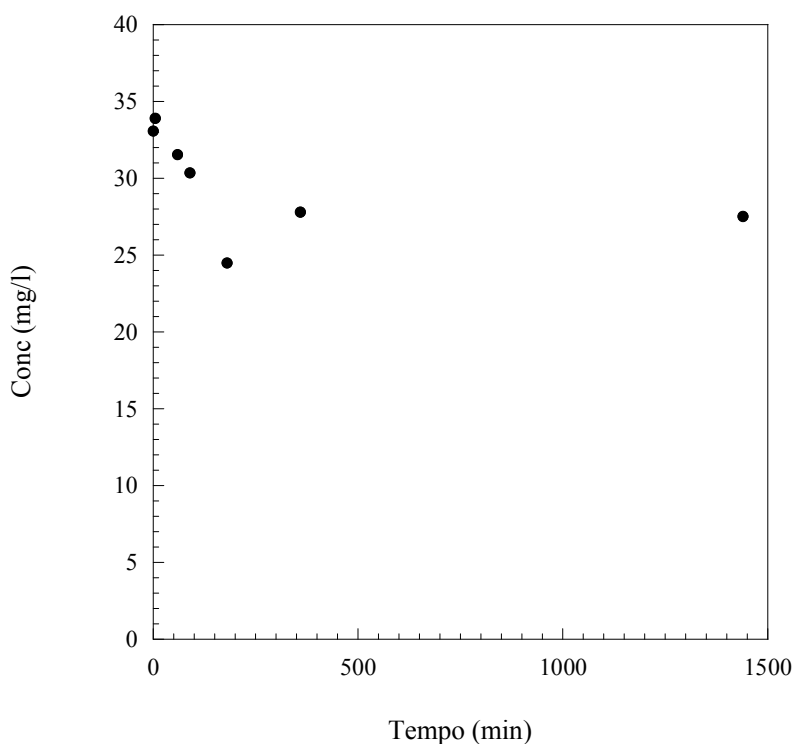
Onde verificare l'errore sulle concentrazioni di taratura sia da parte dello strumento sia dell'operatore, sono stati eseguiti cicli di ripetibilità su alcuni standard in modo da poter ricavare le relative barre di errore da cui si è dedotto come la percentuale di errore aumenti al diminuire delle concentrazioni delle soluzioni, risultando per quest'ultime più difficile la pesata della masse degli acidi umici.

Ultima fase della ricerca sperimentale ha riguardato l'implementazione delle prove cinetiche di rimozione di acidi umici su campioni di tufo clinoptilolitico come descritto nella parte sperimentale. Allo scopo di completare lo studio, e quindi la messa a punto, del sistema di analisi in esame, si è proceduto a verificare se la presenza del solo tufo a contatto con acqua bidistillata evidenziasse assorbanza non nulla sullo spettrofotometro. Ciò perché dalla letteratura si è desunto che, data l'analisi di tipo torbidimetrico, era necessario verificare se: (1) il tufo subisse una sorta di "lavaggio" a contatto con l'acqua rilasciando un qualunque genere di sostanza organica (2) i tempi e le metodiche impiegate fossero sufficienti per separare tutta la polvere di tufo dal liquido che si andava ad analizzare. Si è quindi sottoposto un opportuno quantitativo di tufo clinoptilolitico ad un ciclo di lavaggio con idrossido di sodio  $\sim 1M$  come da letteratura. Successivamente il solido è stato separato dal liquido mediante centrifuga e quest'ultimo è stato analizzato per via spettrofotometrica UV-VIS dando assorbanza nulla alla lunghezza d'onda di 298 e 450 nm.

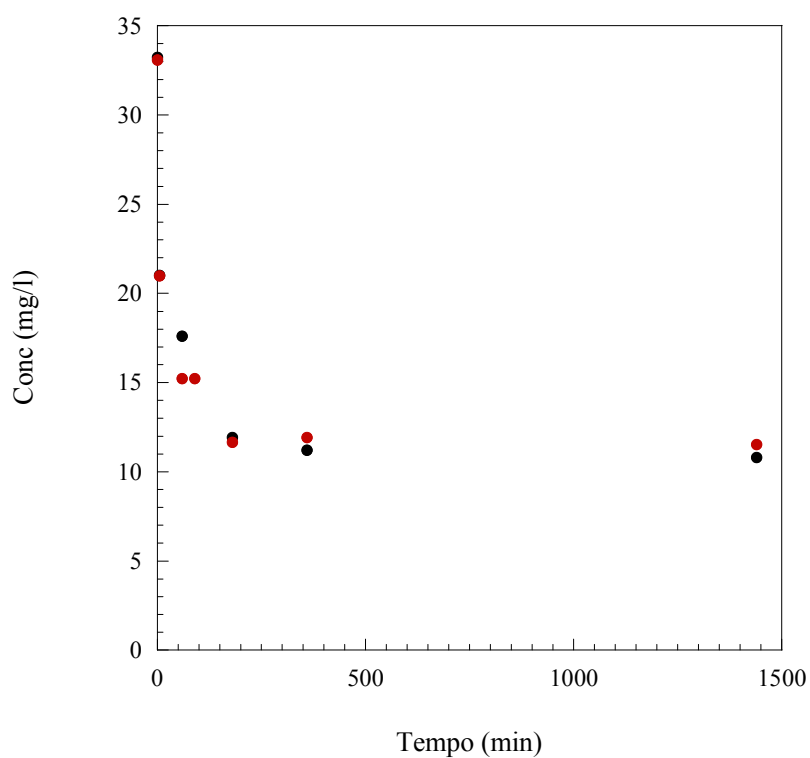
Come ultima fase della ricerca si è proceduto allo studio cinetico del meccanismo di rimozione degli acidi umici da soluzioni acquose mediante tufo clinoptilolitico tal quale o preventivamente scambiato in forma calcica con la procedura indicata nel capitolo precedente. Questo perché, come già accennato, il processo di rimozione non è un processo di scambio, ma di interazione sostanzialmente superficiale tra l'acido umico e lo ione calcio presente nei siti extrareticolari superficiali della zeolite stessa. Essendo questo uno ione bivalente fungerà da micro - ponte tra l'acido in soluzione e il supporto solido zeolitico. Inoltre, onde evitare la precipitazione degli acidi umici durante e dopo la prova cinetica, si è proceduto alla stabilizzazione ed al controllo continuo del pH a valori circa 7.2 tale da garantirne la solubilità.

Le figure 2 - 6 riportano i risultati ottenuti da prove cinetiche di rimozione a due differenti concentrazioni di acidi umici in soluzione, pari a 30mg/l, 40 mg/l e 50mg/l per tempi fino a 24 ore. Sebbene questi siano puramente preliminari,

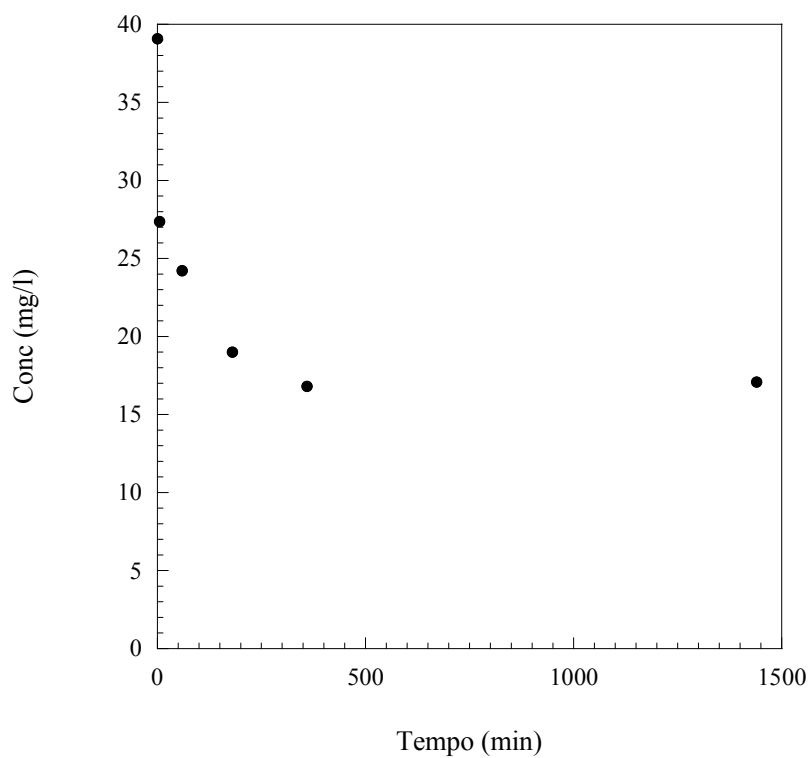
permettono comunque di fare alcune considerazioni sul processo di scambio analizzato. Come prima cosa si conferma la necessità di lavorare con tempi di separazione in centrifuga più lunghi di quelli normalmente utilizzati per lo studio di cinetiche di rimozione che vedono coinvolti tufi zeolitici. Inoltre dal confronto delle prove cinetiche di scambio tra il tufo clinoptilolitico tal quale e quello scambiato al calcio, si evince come lo scambio migliora notevolmente nel secondo caso, per entrambe le soluzioni di acidi umici, anche se un minimo scambio è registrato anche impiegando il campione tal quale. Questo è giustificato dall'analisi chimica del campione riportata nel paragrafo 5.1. la clinoptilolite in esame è una zeolite principalmente potassico – calcica; difatti le concentrazioni di questi due cationi extrareticolari sono maggiori rispetto a sodio e magnesio. Siccome il potassio ha dimensioni minori rispetto al calcio, considerando come ingombro del catione quello dovuto anche alla sua energia di idratazione, è maggiore la probabilità che il calcio vada ad occupare i siti cationici più esterni e più facilmente accessibili, mentre il potassio occupi i siti più interni.



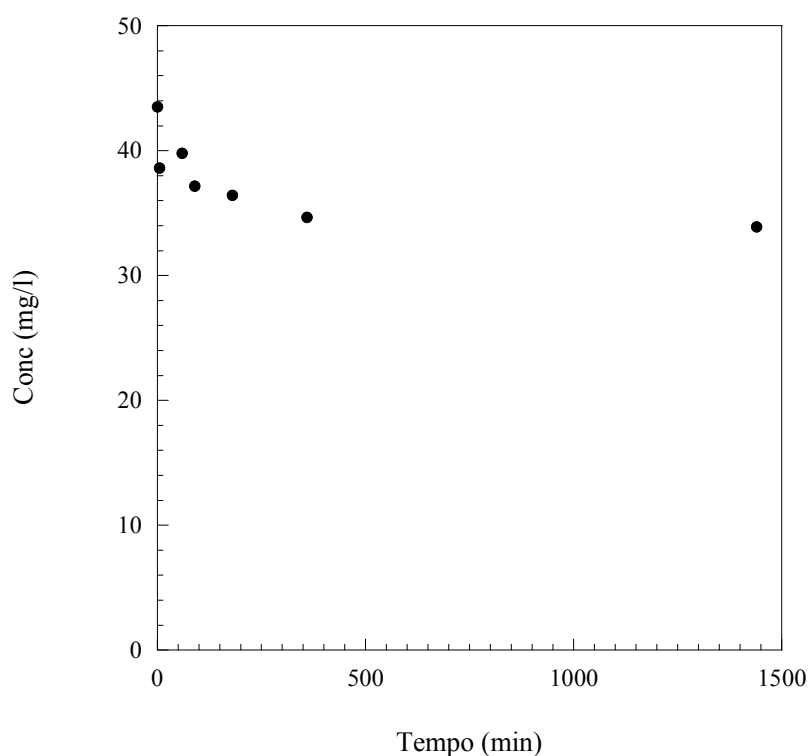
**Figura 2** – Cinetica di scambio del campione di tufo clinoptilolitico tal quale ed una soluzione 30 mg/l di acidi umici. Tempo di separazione in centrifuga di 25 min.



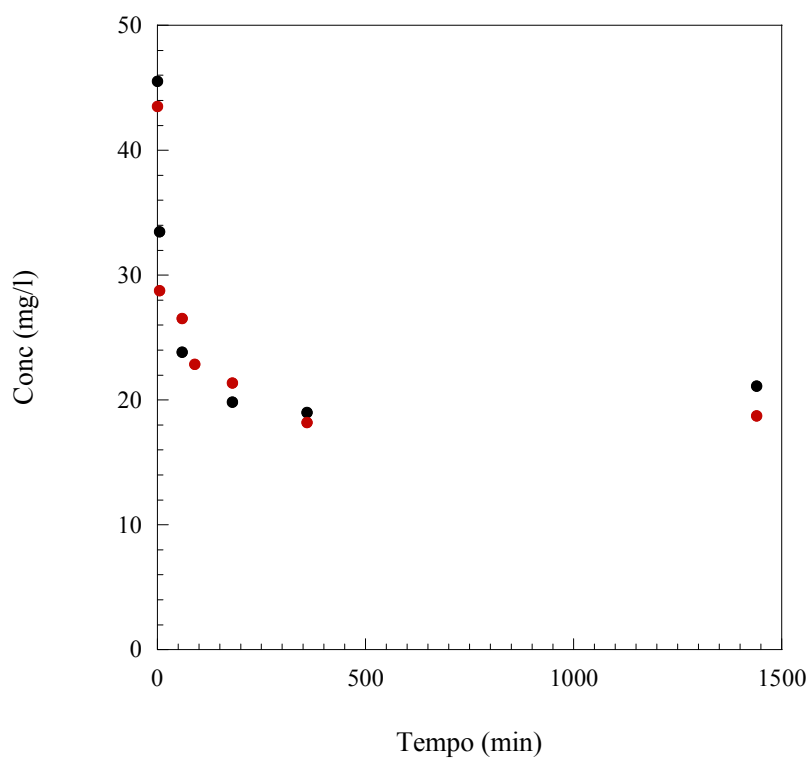
**Figura 3** – Cinetica di scambio del campione di tufo clinoptilolitico prescambiato al calcio ed una soluzione 30 mg/l di acidi umici. Tempo di separazione in centrifuga di 25 min.



**Figura 4** – Cinetica di scambio del campione di tufo clinoptilolitico prescambiato al calcio ed una soluzione 40 mg/l di acidi umici. Tempo di separazione in centrifuga di 25 min.



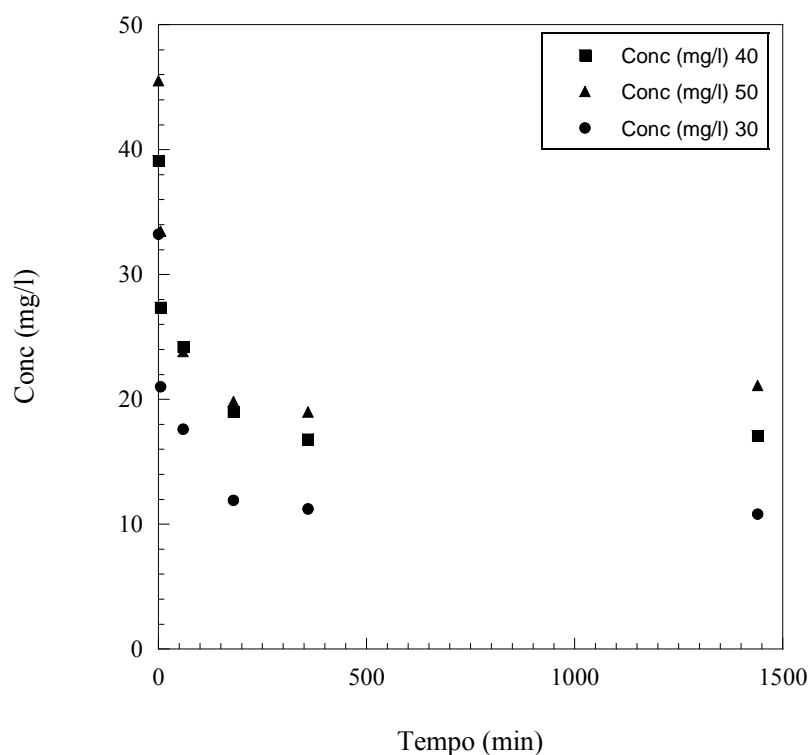
**Figura 5** – Cinetica di scambio del campione di tufo clinoptilolitico tal quale ed una soluzione 50 mg/l di acidi urici. Tempo di separazione in centrifuga di 25 min.



**Figura 6** – Cinetica di scambio del campione di tufo clinoptilolitico prescambiato al calcio ed una soluzione 50 mg/l di acidi urici. Tempo di separazione in centrifuga di 25 min.



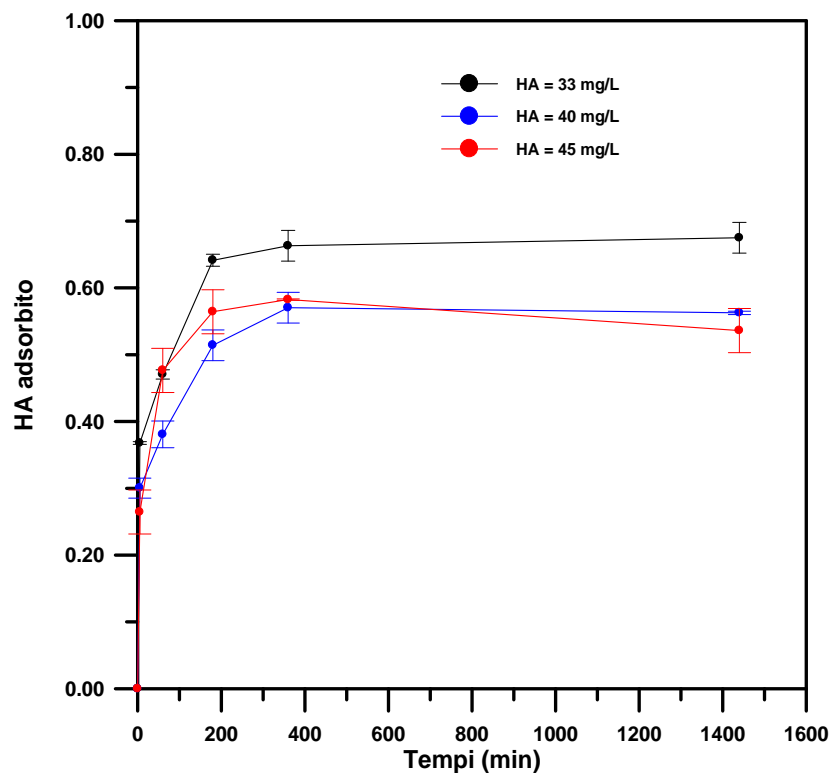
Infine confrontando le prove cinetiche ottenute con il campione scambiato al calcio e alle diverse concentrazioni (figura 7), si può notare come aumentando la concentrazione di acidi umici in soluzione, diminuisca il processo di rimozione anche in termini di velocità di uptake. Inoltre le due prove a 40 e 50 mg/l sembrano avere negli istanti iniziali lo stesso andamento anche se poi dopo 24 ore raggiungono valori finali differenti. Comunque tutte e tre le prove cinetiche sembrano raggiungere le condizioni di equilibrio entro le 24 ore di scambio.



**Figura 7**– Confronto tra le cinetiche di scambio del campione di tufo clinoptilolitico prescambiato al calcio con soluzioni di 30, 40, 50 mg/l di acidi umici. Tempo di separazione in centrifuga di 25 min.

Per meglio comprendere i risultati delle prove cinetiche, questi sono stati *normalizzati* rispetto alla concentrazione iniziale, riportando le relative quantità di acido umico, per le varie concentrazioni oggetto della sperimentazione, rimosse dal tufo clinoptilolitico, prescambiato al calcio, in funzione del tempo (figura 8).

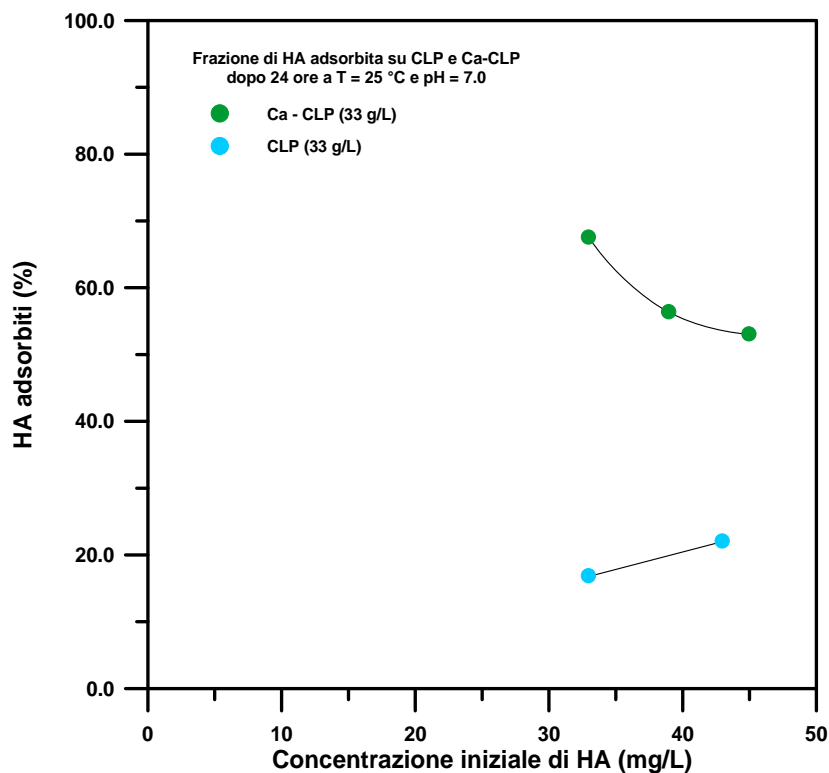
Dal confronto delle curve riportate in figura 5.9, si conferma come queste sembrano aver raggiunto le condizioni di equilibrio entro le 24 ore. Inoltre come prevedibile, aumentando la concentrazione dell'acido umico in soluzione, si ottiene una riduzione della concentrazione rimossa all'equilibrio. Questo può essere dovuto all'ingombro della molecola di acido umico che può, interagendo con lo ione calcio in superficie, andare ad ostruire fisicamente altri siti cationici disponibili per la rimozione.



*Figura 8 – Concentrazione di acidi umici normalizzate rimosse dal tufo clinoptilolitico prescambiato al calcio per le soluzioni a 30, 40, 50 mg/l in funzione del tempo.*

Con questa premessa, aumentando la concentrazione di acido umico in soluzione aumenterebbe la competizione tra le molecole in fase di interazione sulla superficie della zeolite. Questa ipotesi è suffragata dalla figura 9 in cui si riporta la percentuale di acido umico adsorbito a 24 ore, ovvero in condizioni di equilibrio, sia per le tre prove eseguite impiegando la clinoptilolite calcica sia il campione tal quale, in funzione della concentrazione iniziale degli stessi acidi

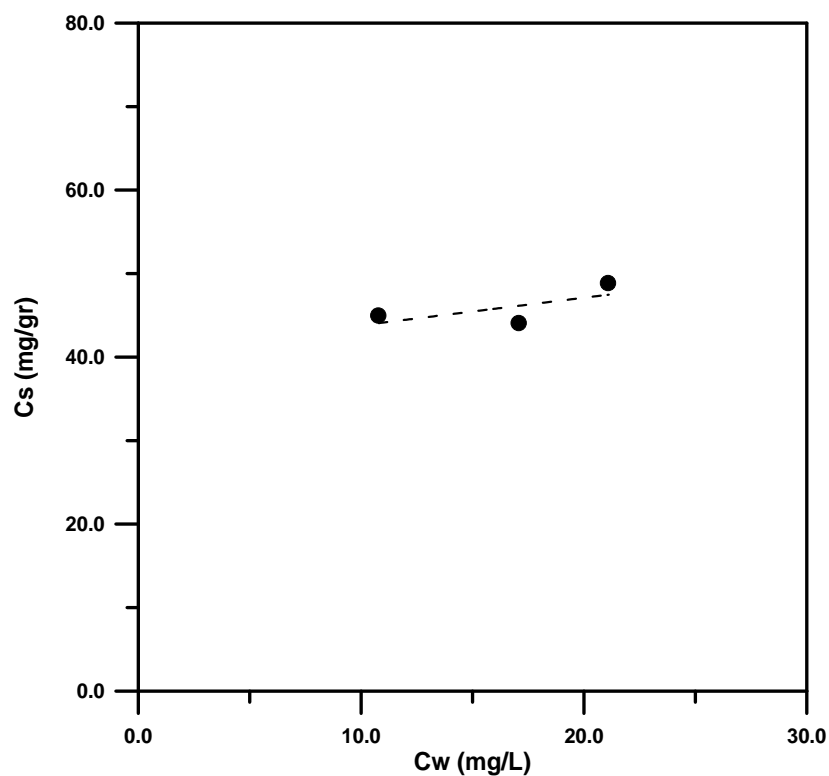
umici in soluzione. Per ciò che concerne i campioni calcici, la riduzione di uptake di acidi umici trova conferma nell'ipotesi di competizione tra molecole ingombranti, ma potrebbe anche essere legato ad una interazione acido siti cationici non unitaria. Per quanto riguarda i campioni tal quale, invece, sebbene i punti siano pochi e non sufficienti per giustificare un dato comportamento, sembrerebbero indicare un aumento, anche se minimo, della quantità rimossa di acido umico, probabilmente dovuto alla ridotta percentuale di calcio presente nei siti superficiali, che renderebbe meno sensibile il fenomeno ingombro della molecola di acido.



**Figura 9** – Percentuale di acidi umici rimossi all'equilibrio nelle prove di cinetiche, impiegando sia tufi clinoptilolitici scambiati al calcio che tal quali. Cerchi verdi = % adsorbita con tufi calcici; cerchi celesti = % adsorbita con tufi tal quali.

Infine, la figura 10 riporta i punti di equilibrio delle tre prove cinetiche, ovvero la concentrazione di acido rimossa dalla zeolite, in mg/g all'equilibrio, in funzione della concentrazione degli stessi acidi ancora presenti in soluzione

all'equilibrio (mg/l). Purtroppo troppo scarni sono i dati fino a qui ottenuti per poter giustificare in maniera precisa la curva di equilibrio riportata, in quanto, avendo voluto verificare l'attendibilità della metodica di misura impiegata, le prove cinetiche sono state orientate a valori di concentrazione reperiti in letteratura per prove sperimentali simili alla presente, e comunque riferendosi alle possibili concentrazioni di acidi umici in acque sotterranee.



**Figura 10** – Concentrazione di acidi umici rimossa all'equilibrio.  $C_w$  = concentrazione di acidi umici all'equilibrio in soluzione;  $C_s$  = concentrazione di acidi umici all'equilibrio in fase solida.

Sviluppi futuri dovranno essere orientati, una volta stabiliti i parametri della metodica di analisi, alla ottimizzazione dei parametri di rimozione degli acidi umici, andando a verificare:

1. il massimo uptake che si può ottenere con un tufo clinoptilolitico non arricchito, ma prescambiato in forma calcica;
2. l'influenza sull'efficienza dello scambio della forma calcica impiegata. In altri termini, occorre stabilire se è necessario prescambiare completamente il campione clinoptilolitico in forma calcica o basta un processo parziale. Questo ridurrebbe i costi del materiale , diminuendo quello di preparazione dello stesso;
3. studio delle condizioni di equilibrio del processo di rimozione al variare della concentrazione di acido umico in soluzione;
4. individuazione del modello matematico che possa interpretare i risultati delle prove di rimozione ottenuti;
5. come varia il processo di scambio impiegando non un campione di tufo clinoptilolitico, ma un campione scambiato superficialmente con molecole organiche aventi proprietà surfattanti.