UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI " FEDERICO II "

FACOLTÀ D'INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria chimica, dei Materiali e della Produzione industriale

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

ABSTRACT

CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI SCAMBIO SUPERFICIALE DI ZEOLITI MODIFICATE SUPERFICILAMENTE CON HDTMA PER LA RIMOZIONE DI IONI DALLE ACQUE

RELATORE
CH.MO PROF. BRUNO DE GENNARO

CORRELATORE
ING. LILIA CATALANOTTI

CANDIDATO
ANTONIO VERLOTTA

M67000046

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Il presente lavoro di tesi, sviluppato a seguito del tirocinio svolto all'interno del Dipartimento di Ingegneria chimica, dei Materiali e della Produzione industriale dell'Università degli studi di Napoli "Federico II", ha avuto come obiettivo *quello di completare lo studio dell'attività di superficie dei materiali zeolitici naturali in modo da poterne modificare opportunamente la superficie con molecole di tensioattivi a lunga catena (HDTMA) e dare origine ad un sistema complesso che sia in grado di rimuovere anche le specie anioniche verso le quali i materiali zeolitici non presentano alcuna affinità. In quest'ottica rientra anche lo studio di un possibile caso applicativo per la rimozione dell'arsenico da acque inquinate in modo da impiegare questi materiali come elemento coadiuvante o in alternativa alle tecniche classiche di rimozione già utilizzate sul territorio Italiano.*

TUFO CLINOPTILOLITICO (IZ-CLINO

1) TUFO GIALLO NAPOLETANO (NYT)

Successivamente sono state approntante delle isoterme di scambio anionico dei due materiali SMZ-Clino e SMZ-NYT con le specie Br^-, Cl^- e NO_3^-

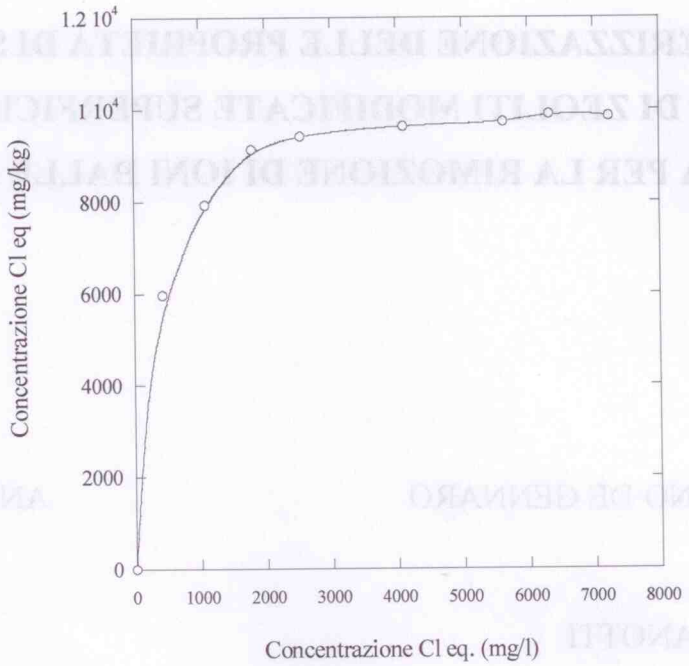

Figura 1 *Isoterma di scambio di Cl^- per Br^- nell'SMZ-Br ottenuto a partire da tufo clinoptilolitico a T=25°C e molarità totale pari a 100 mM. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/kg) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l).*

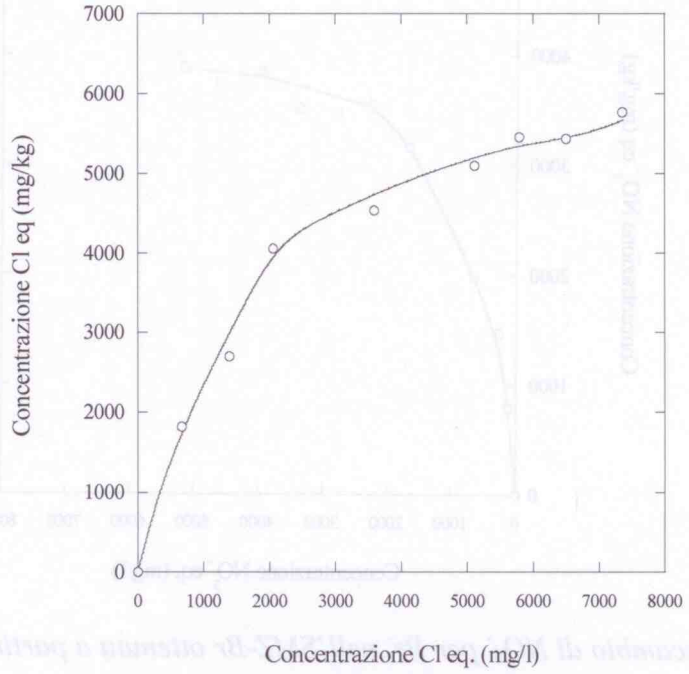

Figura 2 *Isoterma di scambio di Cl^- per Br^- nell'SMZ-Br ottenuto a partire da tufo phillipsitico a T=25°C e molarità totale pari a 100 mM. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/kg) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l).*

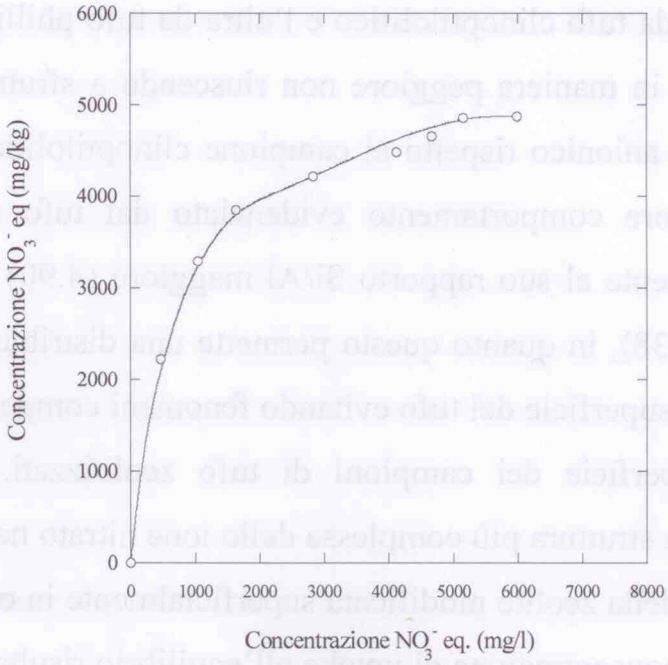

Figura 3 *Isoterma di scambio di NO_3^- per Br^- nell'SMZ-Br ottenuta a partire da tufo clinoptilolitico a T=25°C e molarità totale pari a 100 mM. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/kg) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l).*

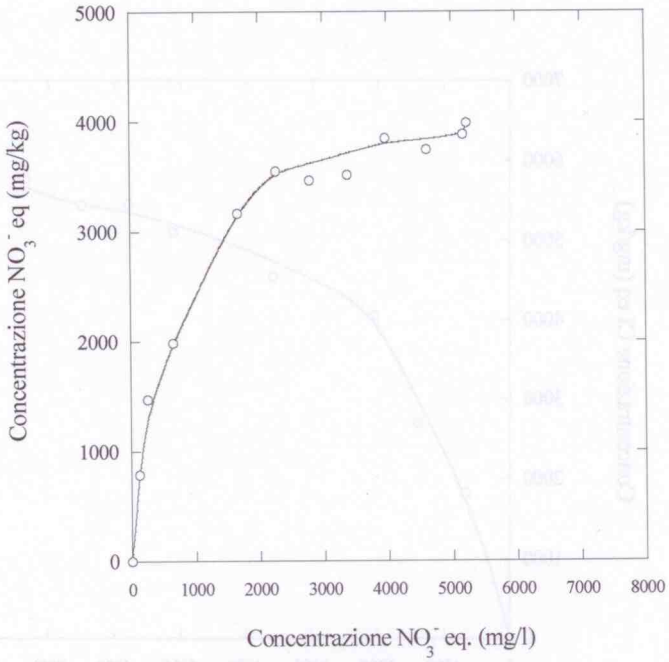

Figura 4 *Isoterma di scambio di NO_3^- per Br^- nell'SMZ-Br ottenuta a partire da tufo phillipsitico a T=25°C e molarità totale pari a 100 mM. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/kg) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l).*

Volendo fare un confronto tra le capacità di rimozione da parte delle due strutture SMZ formate l'una da tufo clinoptilolitico e l'altra da tufo phillipsitico, quest'ultima si comporta sempre in maniera peggiore non riuscendo a sfruttare al meglio la sua capacità di scambio anionico rispetto al campione clinoptilolitico. È da sottolineare infine che il migliore comportamento evidenziato dal tufo clinoptilolitico è da imputare principalmente al suo rapporto Si/Al maggiore (4.90) rispetto a quello del tufo phillipsitico (2.38), in quanto questo permette una distribuzione delle molecole di tensioattivo sulla superficie del tufo evitando fenomeni competitivi nell'interazione tra questi e la superficie dei campioni di tufo zeolitizzati. I grafici in figura sottolineano come la struttura più complessa dello ione nitrato ne riduca la capacità di rimozione da parte della zeolite modificata superficialmente in entrambi i casi: difatti i valori massimi di concentrazione di uptake all'equilibrio risultano essere inferiori ai corrispondenti valori di rimozione dello ione cloruro. Primo punto affrontato nella presente trattazione è stato quello di verificare l'influenza del pH sulle capacità di rimozione dell'arsenico da parte degli SMZ.

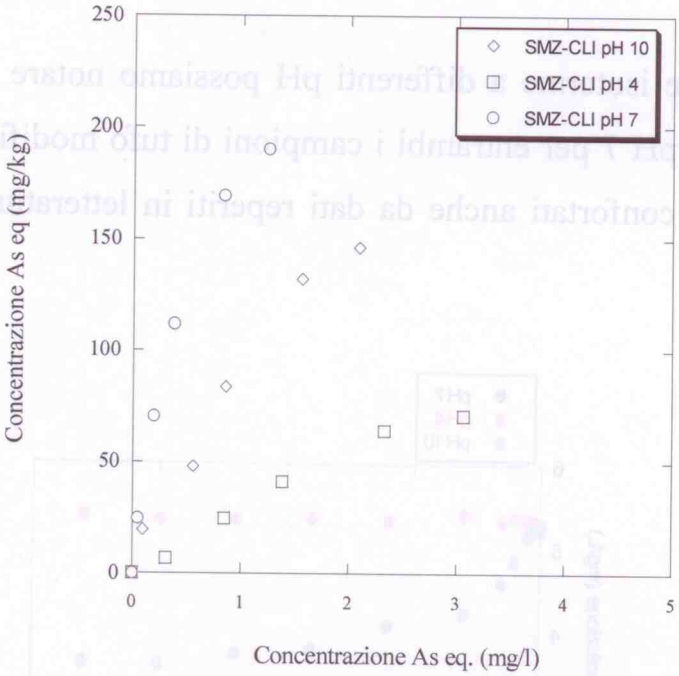

Figura 5 *Isoterma di scambio di As per Br nell'SMZ-Br ottenuta a partire da tufo clinoptilolitico a T=25°C e al variare del pH. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/kg) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l).*

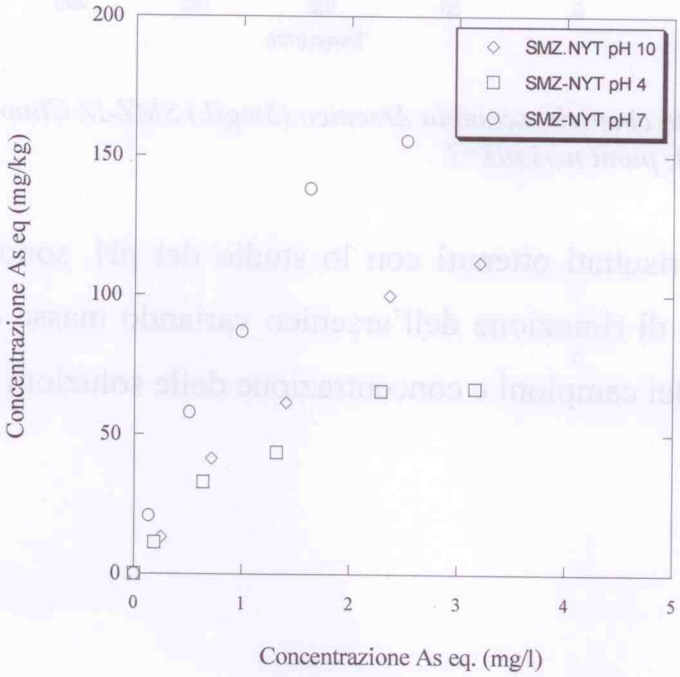

Figura 6 *Isoterma di scambio di As per Br nell'SMZ-Br ottenuta a partire da tufo phillipsitico a T=25°C e al variare del pH. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/kg) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l).*

Dal confronto delle isoterme a differenti pH possiamo notare che la rimozione più efficace avviene a pH 7 per entrambi i campioni di tufo modificati superficialmente. Tali risultati sono confortati anche da dati reperiti in letteratura *(Jovita, Mendoza - Barron)*.

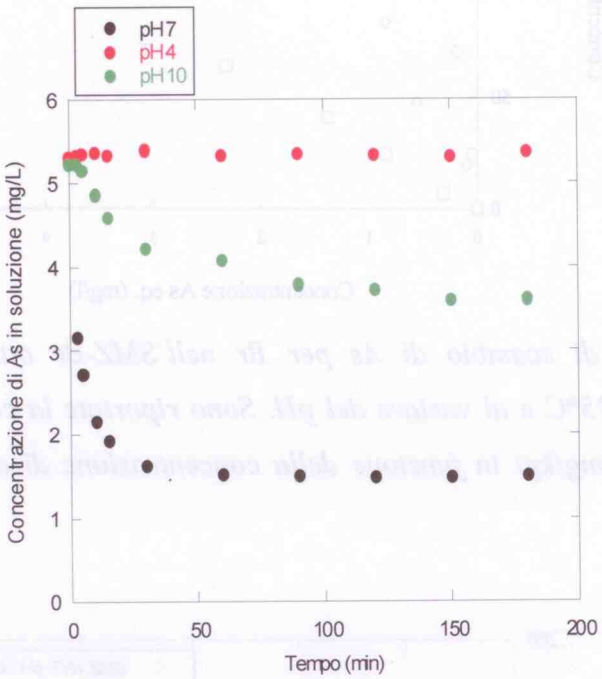

***Figura** 7 Confronto cinetiche scambio Arsenico (5mg/L) SMZ-IZ Clino. Punti rossi=pH4; punti verdi pH=10; punti neri pH=7.*

Sulla base dei risultati ottenuti con lo studio del pH, sono state approntate le prove cinetiche di rimozione dell'arsenico variando massa di solido, nonché la granulometria dei campioni e concentrazione delle soluzioni impiegate.

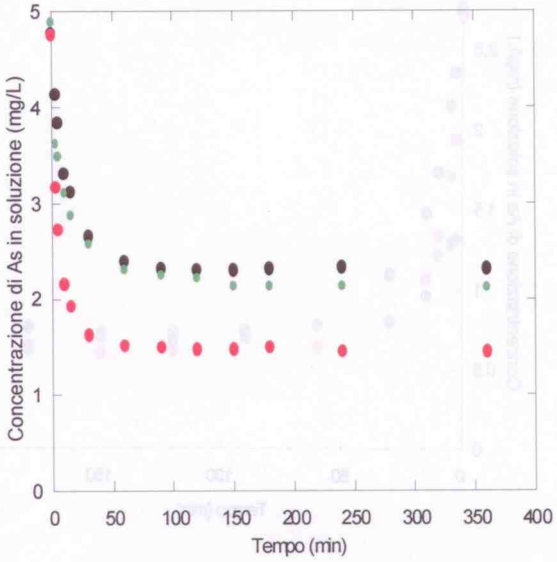

Figura 8 *Confronto cinetica scambio Arsenico (5mg/L) SMZ-IZ Clino (5gr). Punti rossi=d compreso tra 0.5 ÷ 0.3 mm; punti neri=d compreso tra 1.4 ÷ 0.84 mm; curva punti verdi.*

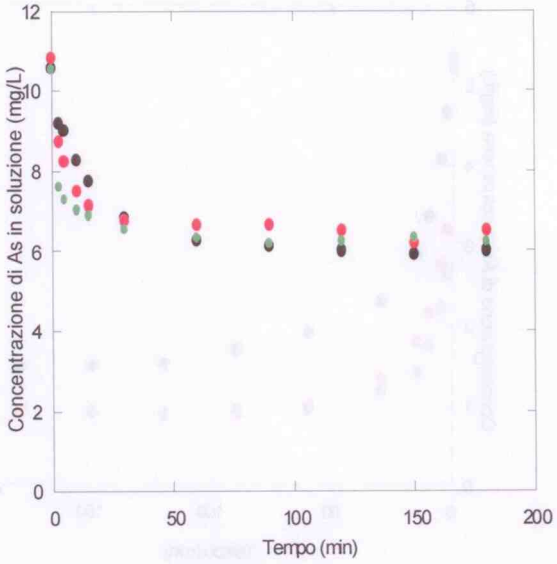

Figura 9 *Confronto cinetica scambio Arsenico (10mg/L) SMZ-IZ Clino (5gr). Punti rossi=d compreso tra 0.5 ÷ 0.3 mm; punti neri=d compreso tra 1.4 ÷ 0.84 mm; punti verdi.*

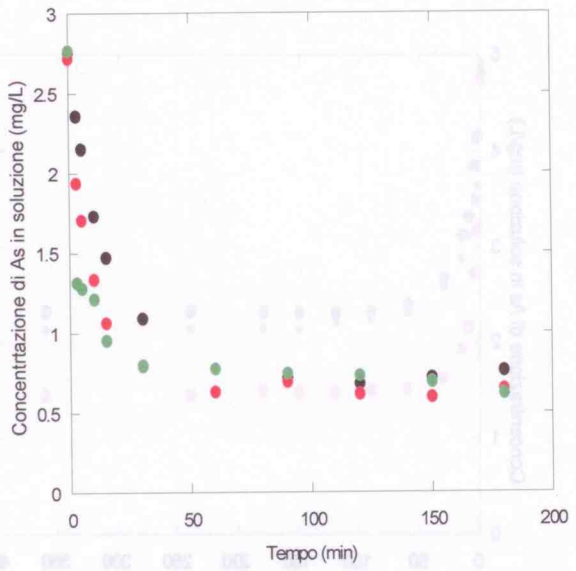

Figura 10 *Confronto cinetica scambio Arsenico (2,5mg/L) SMZ-IZ Clino (5gr). Punti rossi=d compreso tra 0.5 ÷ 0.3 mm; punti neri=d compreso tra 1.4 ÷ 0.84 mm; punti verdi.*

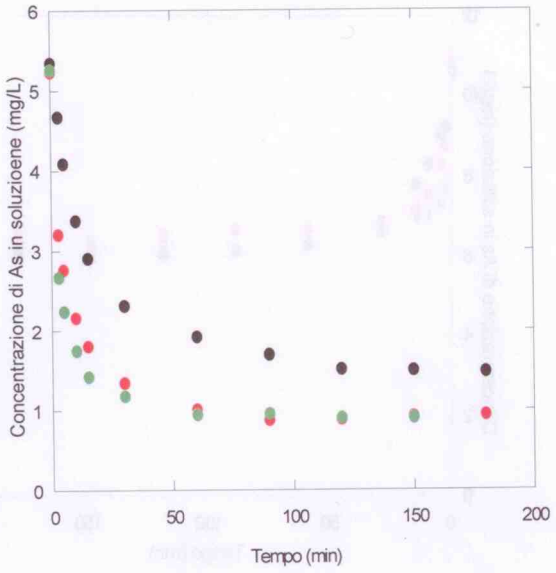

Figura 11 *Confronto cinetica scambio Arsenico (5mg/L) SMZ-IZ Clino (10 gr) Punti rossi=d compreso tra 0.5 ÷ 0.3 mm; punti neri=d compreso tra 1.4 ÷ 0.84 mm; punti verdi.*

In tutte le prove cinetiche l'equilibrio, e di conseguenza il massimo uptake, si raggiunge dopo circa 90 minuti; a concentrazione e massa di solido fissati, la granulometria che fornisce il miglior risultato è quella con d compreso tra 0.5 ÷

0.3 mm; al contrario, variando la concentrazione di arsenico e mantenendo costante la massa di solido, non si nota alcuna differenza sostanziale di rimozione tra le tre granulometrie; aumentando invece la massa di zeolite messa a contatto con la soluzione di arsenico, il meccanismo di rimozione migliora notevolmente. Il dato rilevante emerso è che in quasi tutti e tre i casi le granulometrie selezionate sembrano comportarsi alla stessa maniera, ma che nella realtà, per problemi di tipo impiantistico (fenomeni di leaching e/o di formazione di fanghi eccessivamente polverosi e compatti) la granulometria da selezionare è quella intermedia. Questa granulometria è stata quindi scelta per ripetere le prove cinetiche con il campione di tufo phillipsitico e per le successive prove dinamiche in colonna.

PROVE CINETICHE CON L'SMZ-NYT E CONFRONTI CON L'SMZ-CLIO

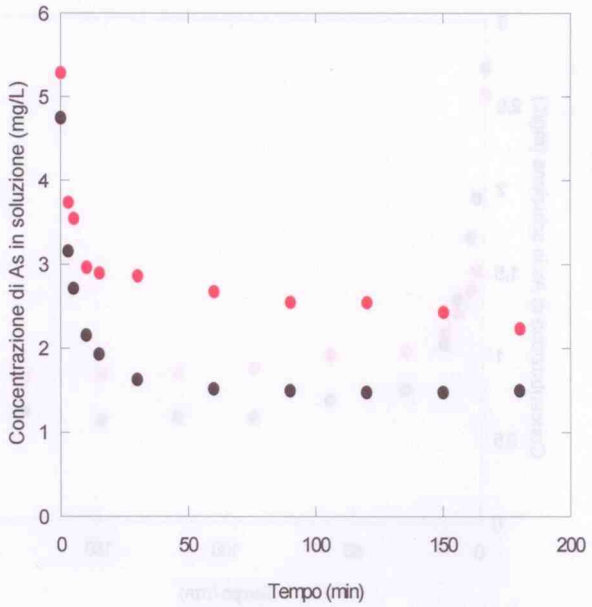

Figura 12 *Confronto cinetica scambio Arsenico (5mg/L).*
Punti neri=SMZ IZ-Clino; Punti rossi=SMZ NYT.

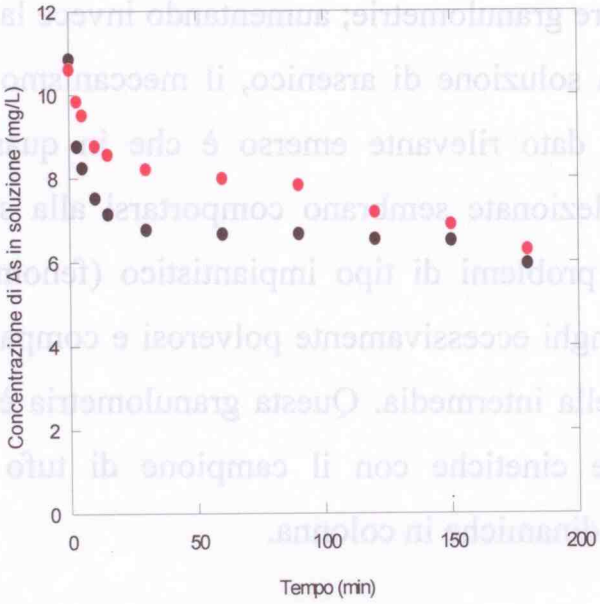

Figura 13 *Confronto cinetica scambio Arsenico (10mg/L).*
Punti neri=SMZ IZ-Clino; Punti rossi=SMZ NYT.

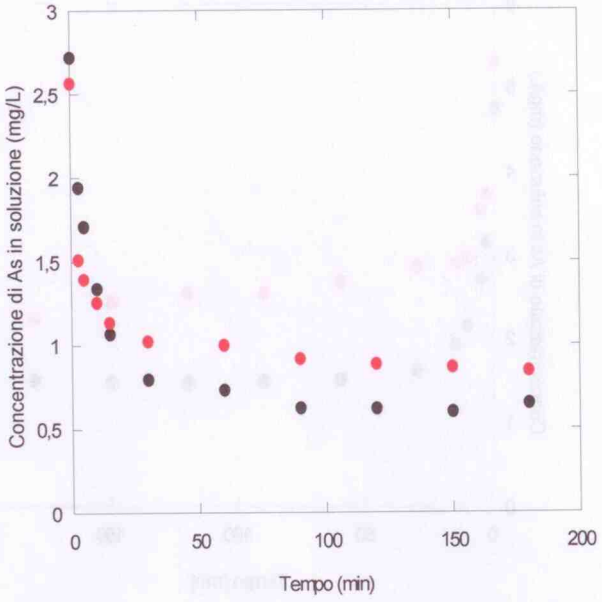

Figura 14 *Confronto cinetica scambio Arsenico (2,5mg/L).*
Punti neri=SMZ IZ-Clino; Punti rossi=SMZ NYT

Da un confronto tra le curve cinetiche dei due materiali, SMZ-Clino ed SMZ-NYT, utilizzati si evince che la migliore rimozione di arsenico si ottiene utilizzando l'SMZ-Clino.

MODELLO DI LANGMUIR

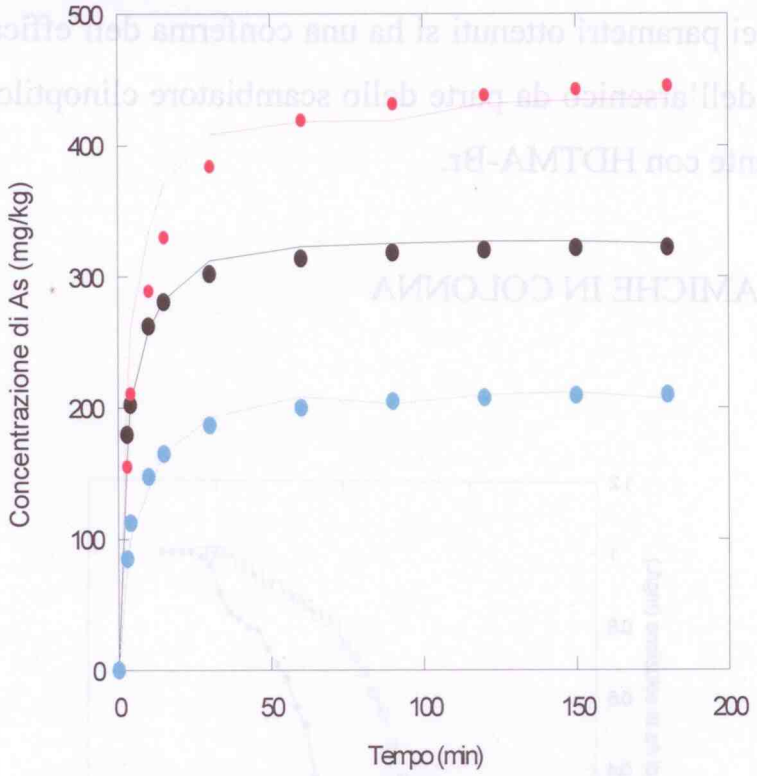

Figura 14 *Confronto modelli di Langmuir SMZ-CLINO*
Linea nera=5mg/L di As; Linea rossa=10mg/L di As; Linea azzurra=2,5mg/L di As.

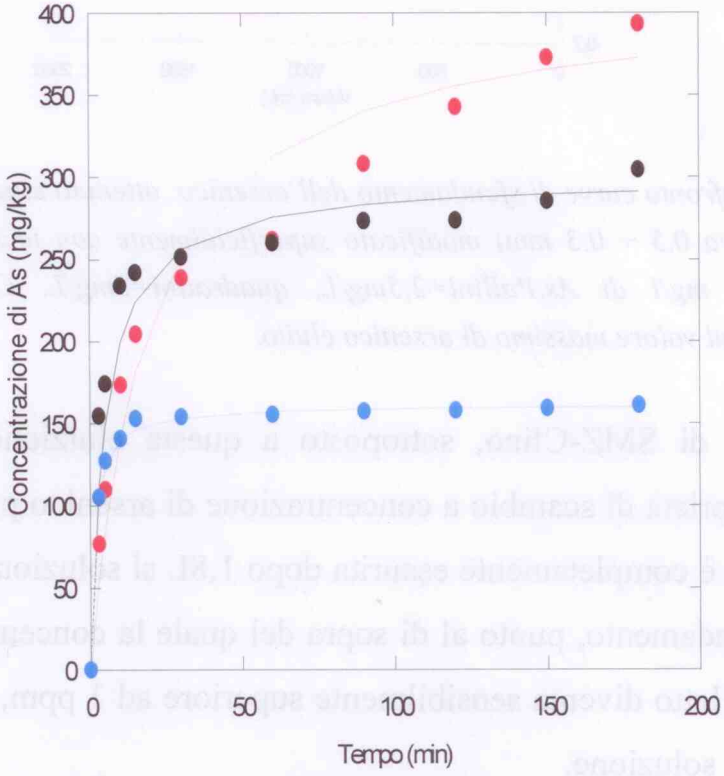

Figura 15 *Confronto modelli di Langmuir SMZ-NYT*
Linea nera=5mg/L di As; Linea rossa=10mg/L di As; Linea azzurra=2,5mg/L di As.

Il modello risulta fittare con buona approssimazione i punti sperimentali e dalla valutazione dei parametri ottenuti si ha una conferma dell'efficacia del processo di rimozione dell'arsenico da parte dello scambiatore clinoptilolitico modificato superficialmente con HDTMA-Br.

PROVE DINAMICHE IN COLONNA

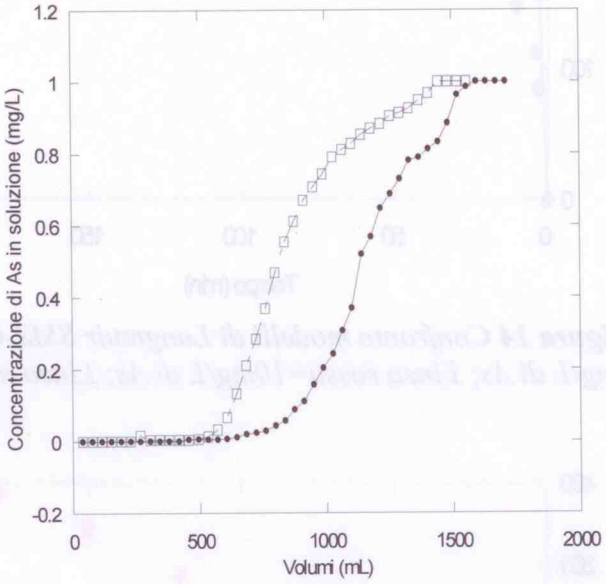

Figura 16 *Confronto curve di sfondamento dell'arsenico ottenuta eluendo un letto SMZ-CLI (d compreso tra 0.5 ÷ 0.3 mm) modificato superficialmente con una soluzione contenente 5mg/L e 2,5 mg/l di As.Pallini=2,5mg/L, quadratini=5mg/L. C/C0= concentrazione normalizzata sul valore massimo di arsenico eluito.*

Il campione di SMZ-Clino, sottoposto a questa eluizione ha mostrato una migliore proprietà di scambio a concentrazione di arsenico pari a 5 mg/L; difatti la colonna si è completamente esaurita dopo 1,8L si soluzione e si è raggiunto il punto di sfondamento, punto al di sopra del quale la concentrazione di arsenico in uscita dal letto diventa sensibilmente superiore ad 1 ppm, dopo l'eluizione di circa 1,3L di soluzione.

Successivamente è stato eluito un letto di SMZ NYT utilizzando una soluzione di 2,5 mg/L di arsenico. Si può notare che la colonna si è completamente

esaurita dopo quasi 2 L di soluzione. Confrontando i due scambi in colonna (figura 5.46), si può notare che l'SMZ Clino si esaurisce utilizzando un volume di soluzione minore (circa 1,8L).

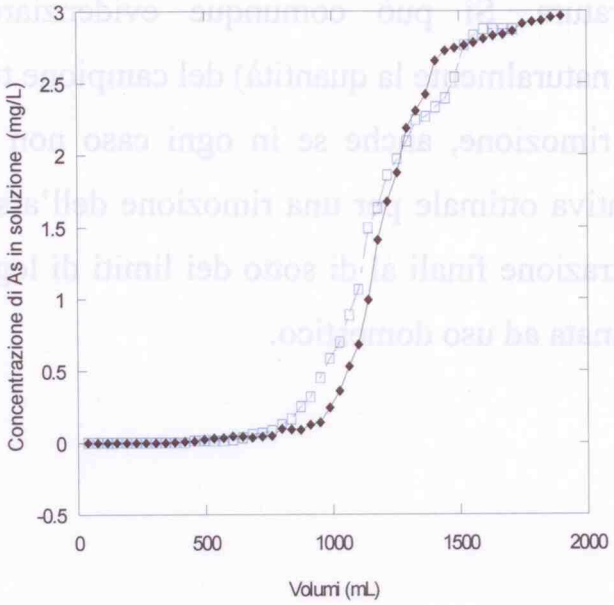

Figura 17 *Confronto curve di sfondamento dell'arsenico ottenuta eluendo un letto IZ-Clino (d>0,5mm) e un letto di NYT modificati superficialmente con una soluzione contenente 2,5 mg/l di As. Curva blu= SMZ Clino; Curva nera= SMZ NYT.*

Per ciò che riguarda le prove dinamiche in colonna da un confronto delle curve di sfondamento dell'arsenico ottenute eluendo un letto di IZ-Clino ed un letto di NYT modificati superficialmente si evidenzia un migliore comportamento del tufo giallo napoletano rispetto alla clinoptilolite che mostra una perdita delle caratteristiche dello scambio, sia in termini di volume di soluzione trattata fino al punto di breakthrough, sia in termini di selettività inferiore evidenziata dalla minore pendenza e maggiore lunghezza e asimmetricità della sigmoide di sfondamento. I risultati ottenuti hanno dimostrato una non applicabilità del processo dinamico, almeno nelle condizioni operative sperimentali, in quanto il volume di soluzione rigenerante impiegato è risultato quasi pari al volume eluito, e dunque il processo non è vantaggioso ai fini del trattamento di opportuni volumi di acque inquinate. Comunque un aspetto che è stato

evidenziato durante tutto il ciclo di prove sperimentali eseguite è che la buona selettività delle zeoliti modificate superficialmente verso l'arsenico comporta anche una non reversibilità del processo di rimozione e quindi una non applicabilità del processo in colonna. I risultati ottenuti sono da considerarsi preliminari e di difficile interpretazione, anche per la scarsità di riscontri che si hanno in letteratura. Si può comunque evidenziare l'influenza che la granulometria (e naturalmente la quantità) del campione tufaceo ha sull'efficacia del processo di rimozione, anche se in ogni caso non si è ancora trovata la condizione operativa ottimale per una rimozione dell'arsenico tale da garantire valori di concentrazione finali al di sotto dei limiti di legge, qualora si trattasse di un'acqua destinata ad uso domestico.