

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

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

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e
della Produzione Industriale

ABSTRACT

**“STUDIO DELLE PROPRIETÀ DI ZEOLITTI
NATURALI MODIFICATI CON FERRO (IMZ)
NELLA RIMOZIONE DI ARSENICO DALL'ACQUA”**

Relatore

Ch.mo Prof.

De Gennaro Bruno

Candidato

Gioino Carmine Amato

Matr. M67/135

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

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 testare un metodo di rimozione dell'arsenico alternativo alle tecniche tradizionali, impiegando materiali zeolitici naturali (a basso costo e facile reperibilità) modificati mediante l'impiego di cloruri di ferro ed idrossido di sodio (IMZ).*

Si è quindi valutata la capacità di assorbimento di tali materiali nei confronti di soluzioni di arsenico a varie concentrazioni. Facendo variare la massa di solido (IMZ) utilizzato, sono state implementate prove cinetiche e prove termodinamiche del processo di rimozione in modo da verificare il raggiungimento di concentrazioni di arsenico finali in soluzione al di sotto degli attuali limiti fissati dalla legislazione. Altro obiettivo della presente tesi è stato quello di mettere a confronto tre IMZ ottenuti a partire da differenti supporti zeolitizzati, a clinoptilolite, a phillipsite e a cabasite (IMZ-CLI, IMZ-CAB, IMZ-TGN) in modo da mettere a confronto l'efficienza dei tre materiali zeolitizzati naturali più utilizzati nel campo dello scambio ionico.

La ricerca è stata sviluppata seguendo due filoni paralleli. Il primo ha ripreso la ricerca della Dr.essa A. Dakovic dell'Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials (ITNMS) di Belgrado, Serbia; il secondo ha ripreso la ricerca di R.S. Bowman al New Mexico Institute of Mining and Technology (NMT). Entrambi hanno sviluppato tecniche simili per la preparazione di zeoliti naturali modificate con ferro (IMZ) e per lo studio delle proprietà di assorbimento di tali materiali.

E' stata fatta una caratterizzazione chimica e mineralogica sia del campione scambiato al ferro sia del campione tal quale.

Si nota in tutti i casi un incremento del ferro contenuto a spese dei cationi degli elementi alcalini e/o alcalino-terrosi inizialmente presenti. Tale sostituzione è però maggiormente evidente nei campioni a phillipsite e cabasite piuttosto che in quello a clinoptilolite.

Successivamente sono state approntate delle prove cinetiche per i tre materiali, facendo variare di volta in volta le concentrazioni delle soluzioni di arsenico e la massa di IMZ utilizzata.

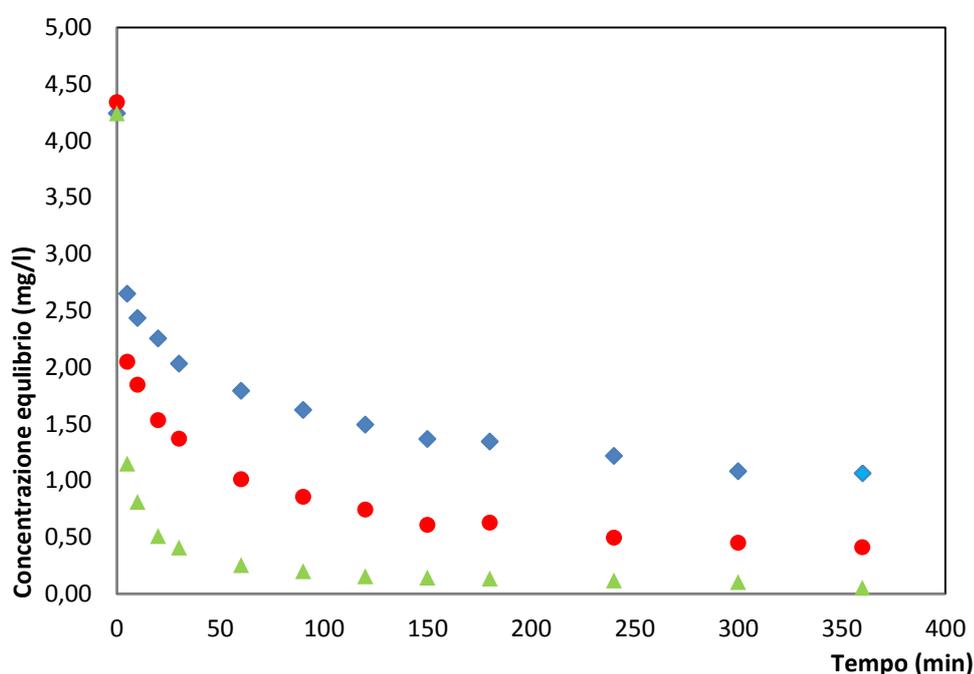


Figura 5.1 Confronto delle prove cinetiche eseguite tra IMZ-CLI (blu), IMZ-CAB (verde), IMZ-TGN (rosso), Arsenico (5mg/l)

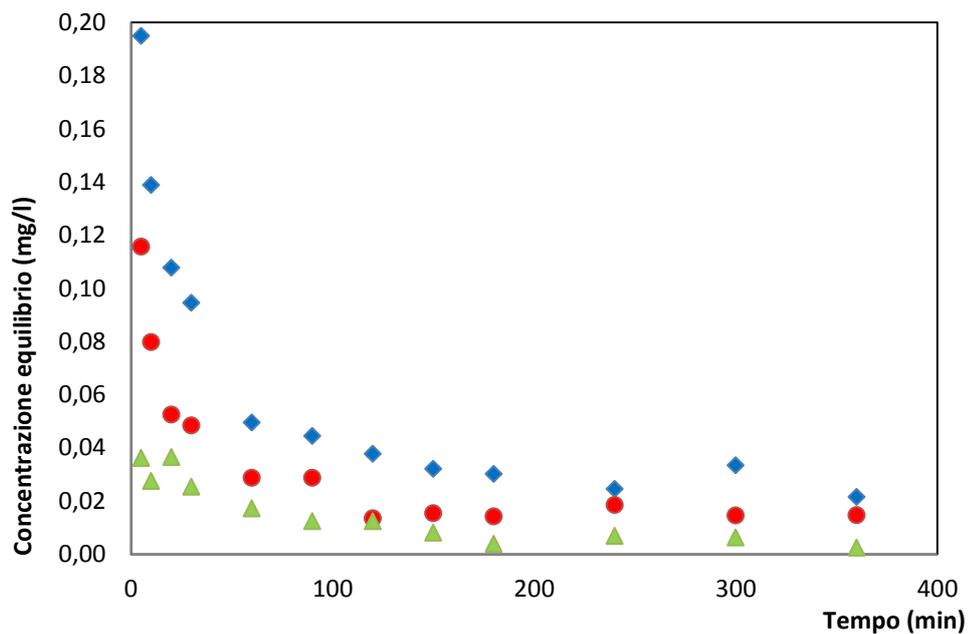


Figura 5.2 Confronto Prove Cinetica tra IMZ-CLI (blu), IMZ-CAB (verde), IMZ-TGN (rosso), Arsenico (1mg/l)

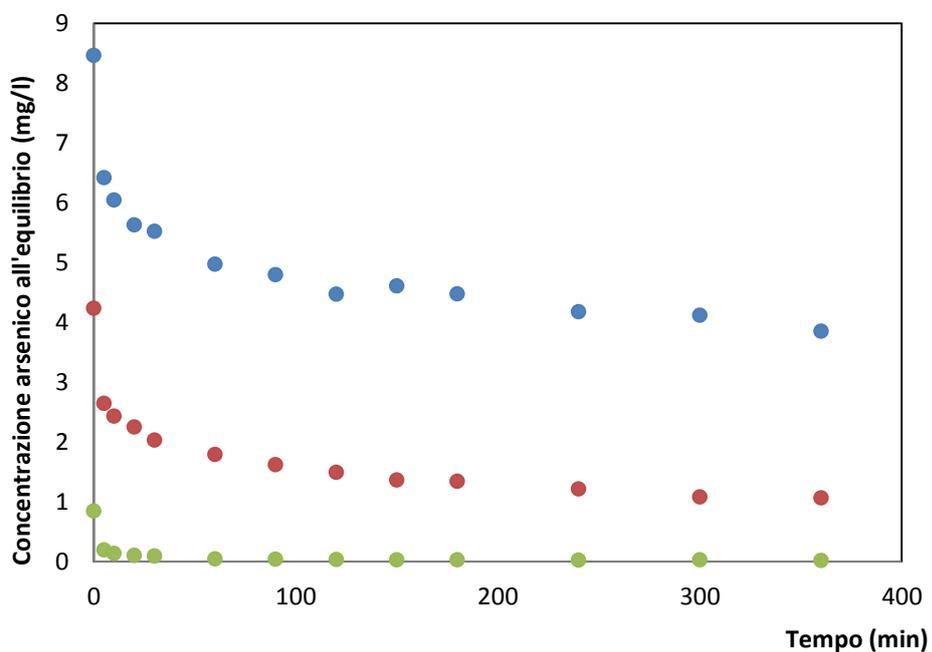


Figura 5.3 Confronto cinetiche IMZ-CLI (5g) in soluzioni di arsenico 10 mg/l (blu), 5 mg/l (rosso), 1 mg/l (verde)

Da queste prove cinetiche si evince che per tutti e tre i materiali il massimo uptake si raggiunge dopo circa 90 minuti di prova. Quest'ultimo

dato è stato confermato sia dall'analisi di letteratura, sia dalla verifica sperimentale; difatti prove condotte per tempi più lunghi non hanno registrato variazioni sostanziali della massima concentrazione di arsenico rimovibile per le condizioni operative prescelte.

I risultati ottenuti mettono in evidenza come l'IMZ-CAB sembra comportarsi meglio rispetto agli altri due campioni in quanto con questa si riesce ad ottenere una maggiore rimozione di arsenico. La disparità di comportamento tra l'IMZ-CLI e l'IMZ-CAB può essere spiegata dalle differenze strutturali presenti; infatti, i due termini zeolitici presenti nel campione CAB 70 hanno entrambi un rapporto Si/Al minore (circa 2.5) rispetto alla clinoptilolite (circa 4.9). Questo implica una maggiore distribuzione di siti cationici extraretecolari presenti nella struttura zeolitica, e quindi sulla superficie. A questo va aggiunto che il campione a cabasite presenta una maggiore area superficiale, connessa con una struttura (*gabbia cabasitica*) tridimensionale più ampia, che probabilmente ne accentua la capacità di formazione dell'IMZ, ovvero assorbimento di ferro, e quindi maggiori capacità di rimozione dell'arsenico dall'acqua. L'IMZ-TGN e l'IMZ-CAB hanno un comportamento differente nella rimozione dell'arsenico non dovuto né al differente rapporto Si/Al, che è confrontabile, e quindi alla distribuzione dei siti cationici extraretecolari, né alla differente quantità di ferro scambiato, ma al tenore di cabasite presente (solo il 4% nel caso del TGN, 27% nel caso del CAB70). Questo conferma ancora una volta che la struttura della cabasite, dotata di un'area superficiale maggiore sembra essere quella che meglio si presta ad una modifica di questo genere. Nonostante l'ottimo comportamento dei tre sistemi, in particolare dell'IMZ-CAB, non si riesce comunque a rispettare il limite normativo di 0.01 mg/l poichè dopo 360 minuti la concentrazione di arsenico nella fase liquida all'equilibrio è ancora di 0.05 mg/l.

Sulla base di queste prove cinetiche è stato messo a confronto il comportamento delle zeoliti modificate con ferro (IMZ) con il comportamento delle zeoliti modificate superficialmente con HDTMA (SMZ).

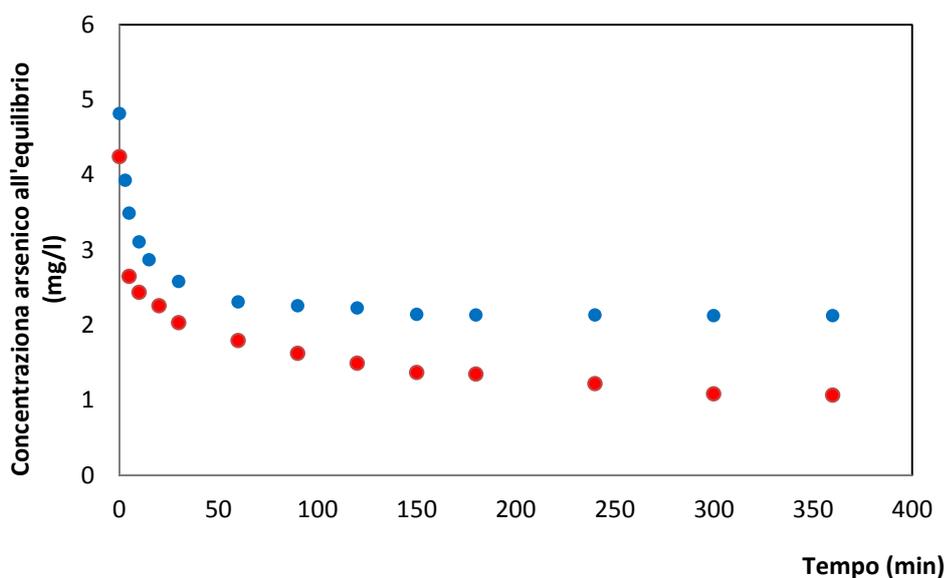


Figura 5.4 Confronto tra prove cinetiche per la rimozione di As (5 mg/l) utilizzando l'IMZ-CLI (rosso) - SMZ-CLI (blu),

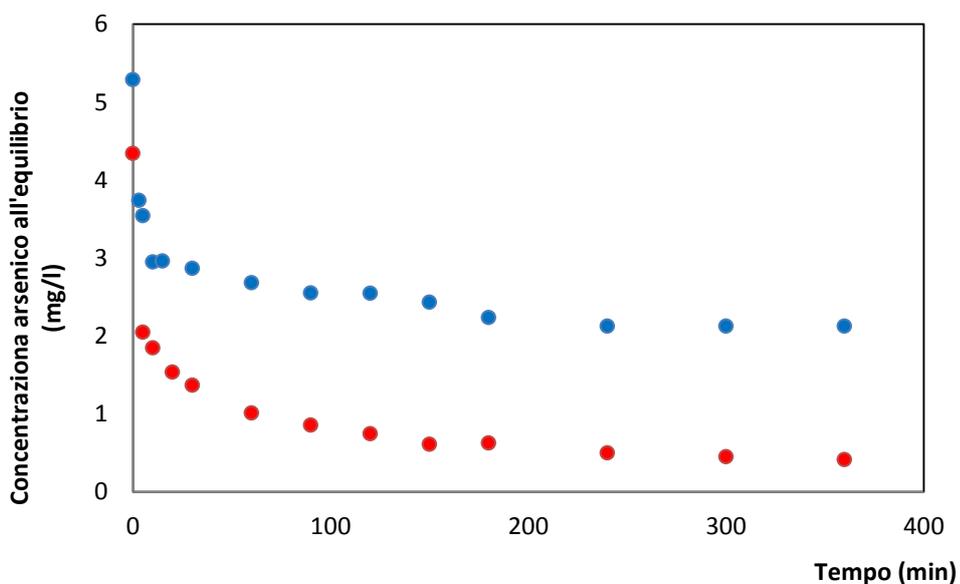


Figura 5.5 Confronto tra prove cinetiche per la rimozione di As (5 mg/l) utilizzando l'IMZ-CLI (rosso) - SMZ-CLI (blu),

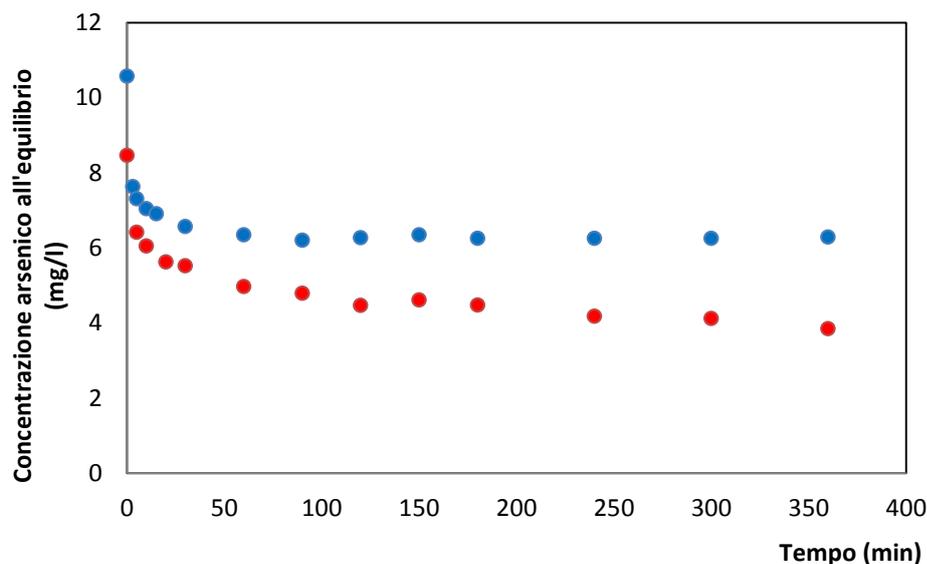
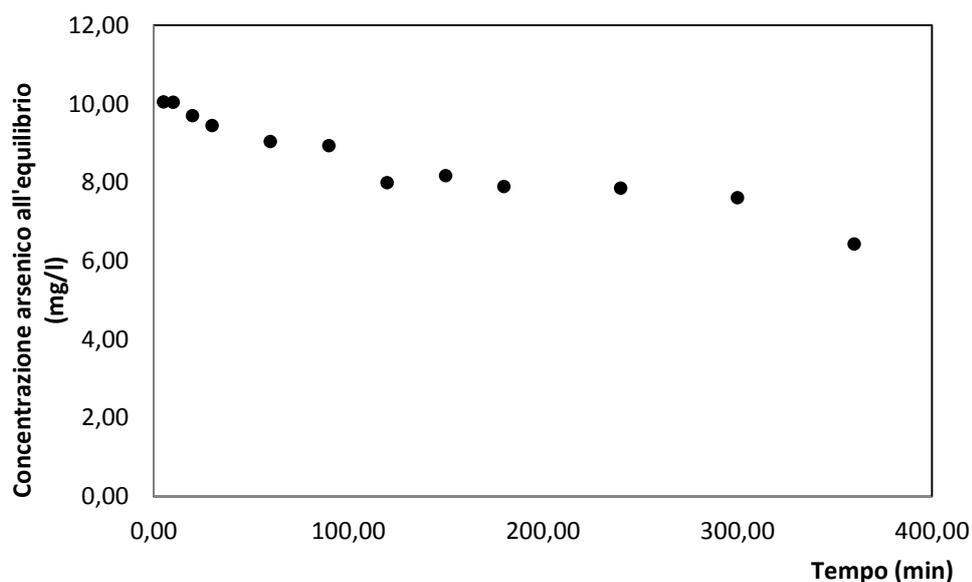


Figura 5.6 Confronto tra prove cinetiche per la rimozione di As (10 mg/l) utilizzando l'IMZ-CLI (rosso) - SMZ-CLI (blu),

Come si può notare dai grafici riportati sopra, le zeoliti modificate con ferro (**IMZ**) riescono in tutti i casi a rimuovere quantità di arsenico leggermente maggiori rispetto alle zeoliti modificate superficialmente con HDTMA (**SMZ**). Questo può essere spiegato con il fatto che gli **SMZ** in quanto scambiatori anionici presentano una discreta selettività solo per determinate forme anioniche dell'arsenico ed in particolare l'affinità dell' HAsO_4^{2-} verso la zeolite superficialmente modifica è maggiore di quella dell' H_2AsO_4^- (anione di idrogeno arseniato). Dato che, nelle condizioni di pH 7 scelte per l'esecuzione delle prove sperimentali sono presenti tutte e due le forme anioniche indicate, gli **SMZ** non riescono a rimuovere in maniera efficace l'As dall'acqua. Gli **IMZ**, si comportano probabilmente in maniera differente, non essendo influenzati dal rapporto tra il potenziale di carica zero ed il pH della soluzione così come gli **SMZ**, mostrando quindi una maggiore capacità di rimozione degli arseniati presenti in soluzione in quelle condizioni di pH. In ogni caso l'effetto sembra essere più marcato quando la concentrazione di As nell'acqua è minore.



. *Figura 5.7* Prova cinetica di rimozione di arsenico (10mg/l) mediante impiego di IMZ-CAB (10g)

Infine si è fatta una prova cinetica utilizzando una quantità di IMZ di 10 g (Fig. 5.7), a parità degli altri parametri in gioco, per vedere come varia il comportamento nella rimozione dell'arsenico, al variare della massa di zeolite modificata superficialmente con ferro utilizzata.

Sulla base delle prove cinetiche sono state approntate isoterme di assorbimento per poter valutare la capacità degli IMZ oggetto dello studio nel rimuovere arsenico da soluzioni acquose, facendo variare la concentrazione di arsenico e mantenendo costante il rapporto tra il solido (IMZ) ed il liquido.

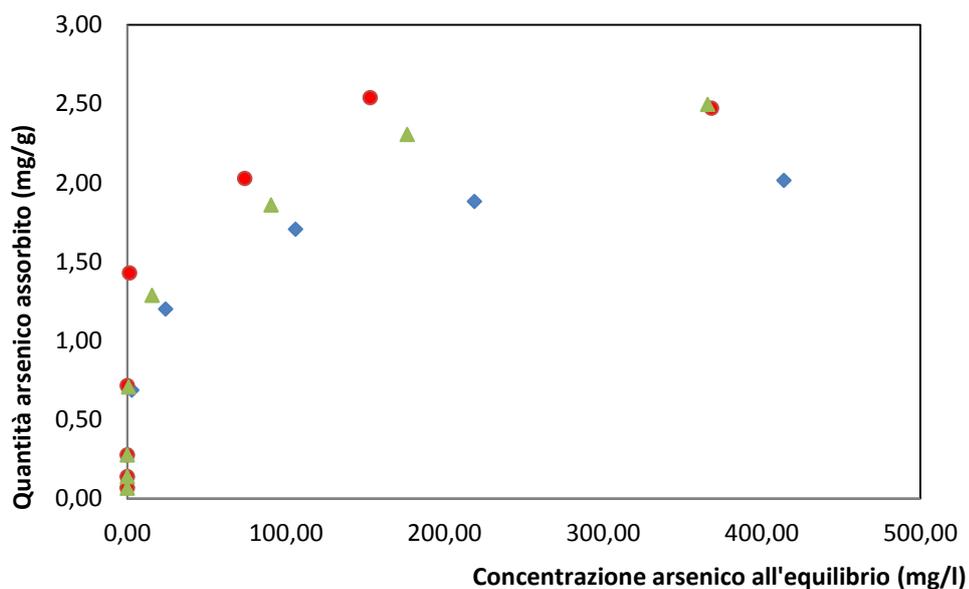


Figura 5.8 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-CLI (blu), IMZ-TGN (rosso), IMZ-CAB (verde) (10g), in soluzioni di arsenico da 5 a 500 mg/l

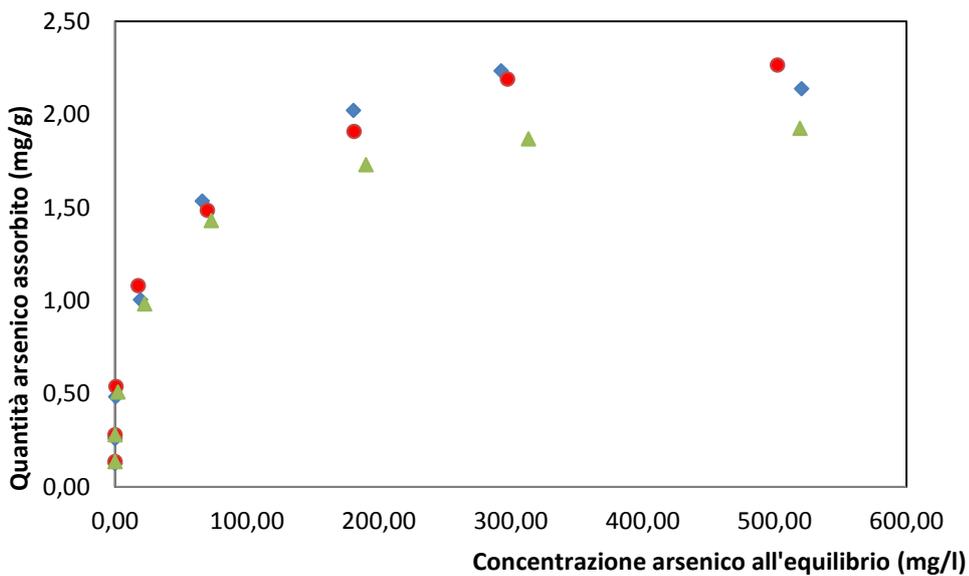


Figura 5.9 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-CLI (blu), IMZ-TGN (rosso), IMZ-CAB (verde) (5g), in soluzioni di arsenico da 5 a 500 mg/l

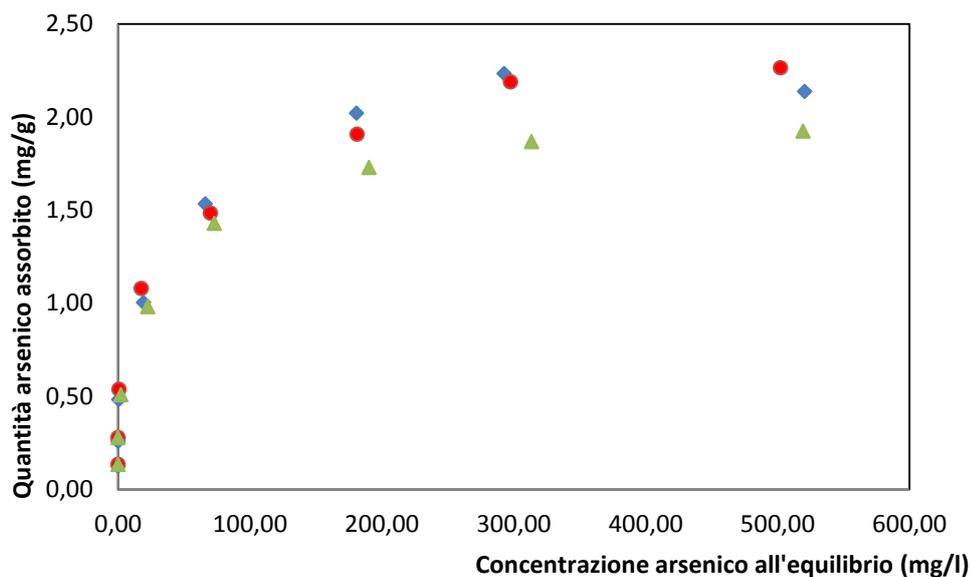


Figura 5.10 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-CLI (blu), IMZ-TGN (rosso), IMZ-CAB (verde) (5g), in soluzioni di arsenico da 5 a 500 mg/l

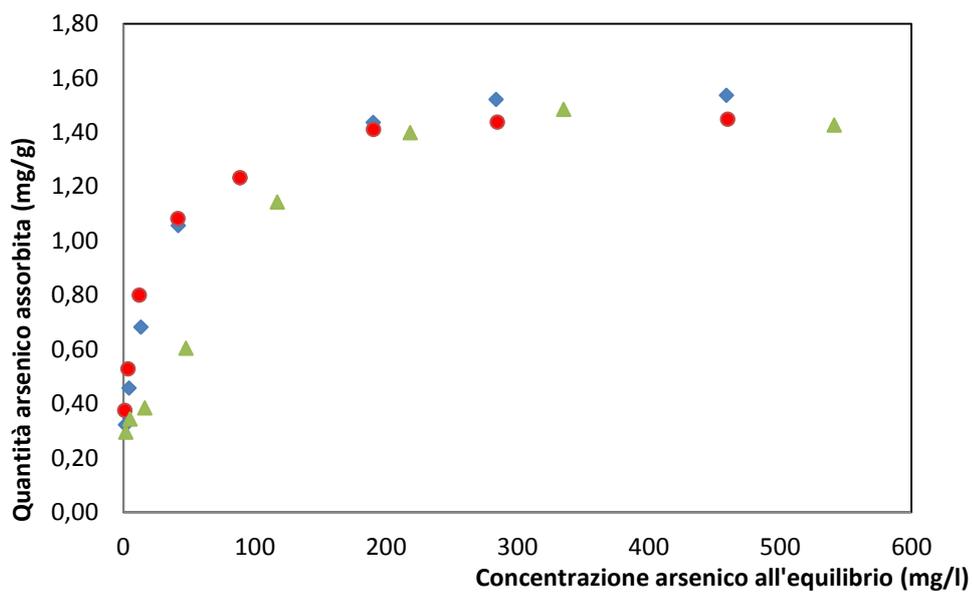


Figura 5.11 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-CLI (blu), IMZ-TGN (rosso), IMZ-CAB (verde) (1g), in soluzioni di arsenico da 5 a 500 mg/l

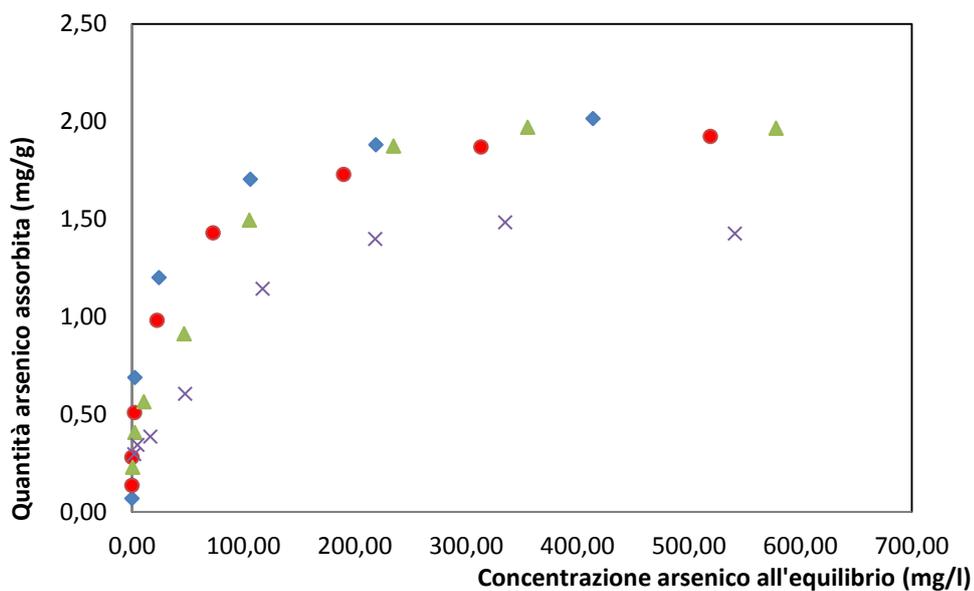


Figura 5.12 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-CLI in soluzioni di arsenico da 5 a 500 mg/l al variare della massa di IMZ utilizzato

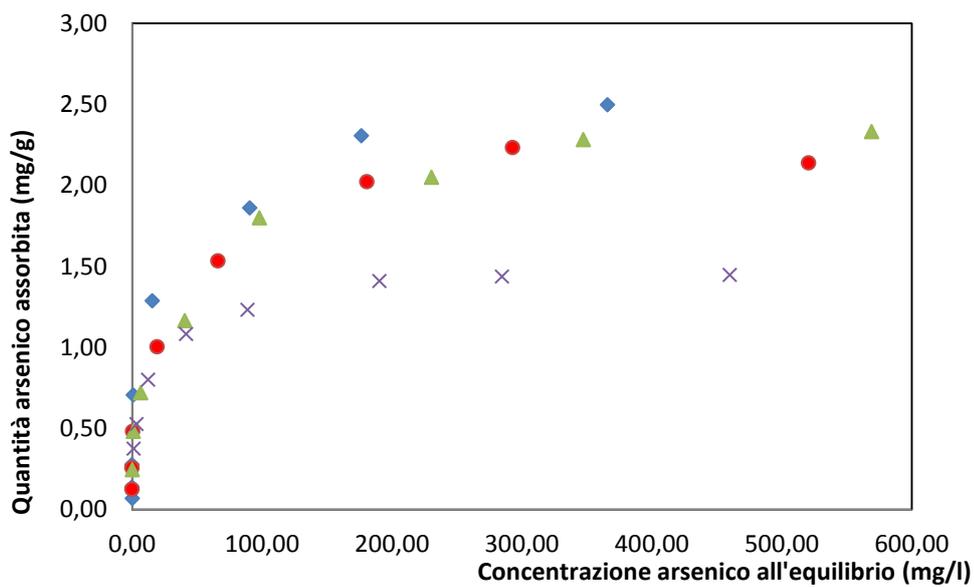


Figura 5.13 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-TGN in soluzioni di arsenico da 5 a 500 mg/l al variare della massa di IMZ utilizzato

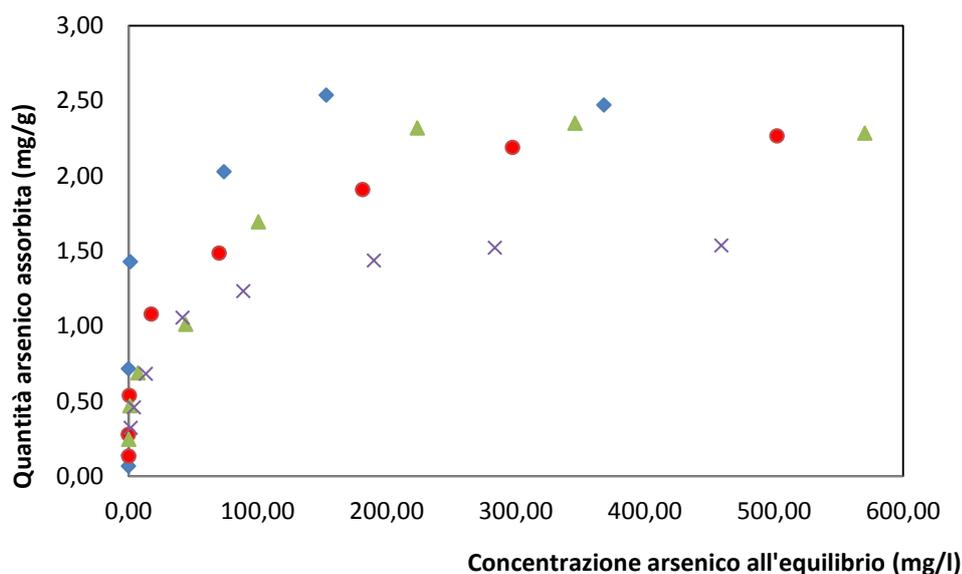


Figura 5.14 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-CAB in soluzioni di arsenico da 5 a 500 mg/l al variare della massa di IMZ utilizzato

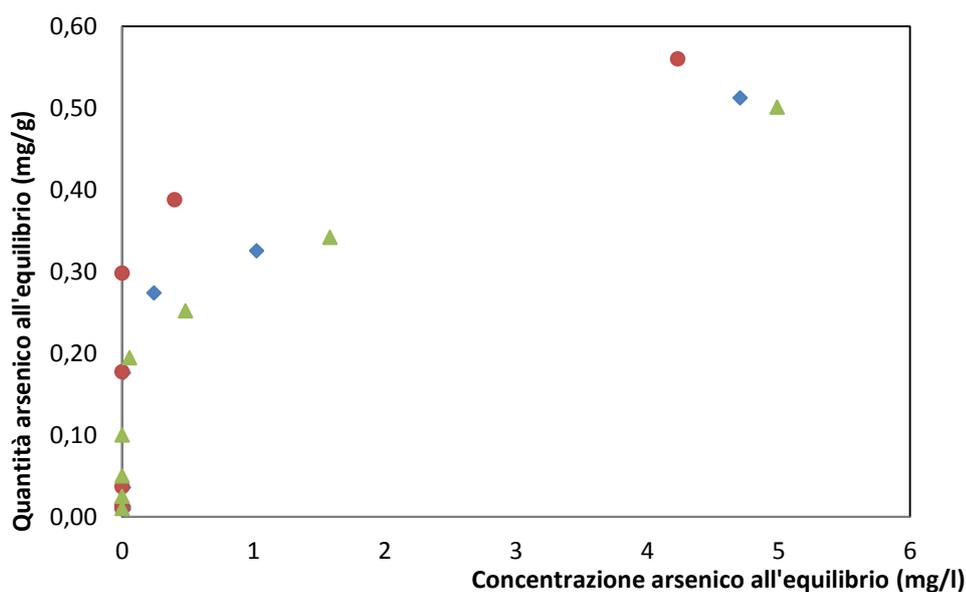


Figura 5.15 Confronto isoterme di assorbimento IMZ-CLI (blu), IMZ-TGN (rosso), IMZ-CAB (verde) (1 g), in soluzioni di arsenico da 0.1 a 10 mg/l

Dalle prove termodinamiche si ha di nuovo la conferma che, sia per motivi strutturali che di scambio cationico con ferro, l'IMZ-CAB e l'IMZ-TGN (massimo uptake di 2.50 mg/g) si comportano meglio dell'IMZ-CLI (massimo uptake 2.00 mg/g) nel rimuovere l'arsenico. Sono state fatte isoterme di assorbimento variando la massa di IMZ utilizzato allo scopo di

ottimizzare questo parametro; ovvero si è testata la minima aliquota di IMZ utilizzabile che dia ancora risultati soddisfacenti in termini di rimozione dell'arsenico.

Osservando le isoterme ottenute utilizzando una massa di IMZ-CLI 1g (Fig. 5.11) si nota che diversamente da tutti i casi precedenti le tre curve seguono un andamento molto simile tra loro. Il processo limitante per tali condizioni non è rappresentato dalle differenze di carattere strutturale (come avviene per le isoterme di assorbimento a 10g, 5g, 2.5g) presenti per i tre materiali ma è dovuto alla massima capacità adsorbente che si raggiunge utilizzando 1 g di materiale con un determinato tenore di ferro.

Dal grafico 5.15 si nota come per concentrazioni di arsenico più basse non si raggiunge l'equilibrio. Questo implica che nelle condizioni operative scelte in quest'ultimo caso la massa di IMZ utilizzata (1 g) è maggiore rispetto a quella che servirebbe per avere comunque un ottimo rendimento nella rimozione di arsenico. Questo ci consente, per le condizioni operative scelte, di avere un ottimo margine di sicurezza.

I risultati ottenuti sono da considerarsi preliminari e di difficile interpretazione, anche per la scarsità di riscontri che si hanno in letteratura.

Si può evidenziare l'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 (potabile).