

Università degli Studi di Napoli “Federico II”



Department of Building, Civil and Environmental Engineering

Stevens Institute of Technology



Center for Environmental Systems

Master thesis in Environmental Engineering

*Sulfide effects in adsorption processes of arsenic removal*

Supervisors:

Prof. Massimiliano Fabbricino

Prof. Xiaoguang Meng

Candidate:

Davide Borrillo

Matr. M 67/79

Academic Year 2013/2014

# EFFETTO DEI SOLFURI SUI PROCESSI D' ADSORBIMENTO PER LA RIMOZIONE DELL'ARSENICO

## ABSTRACT

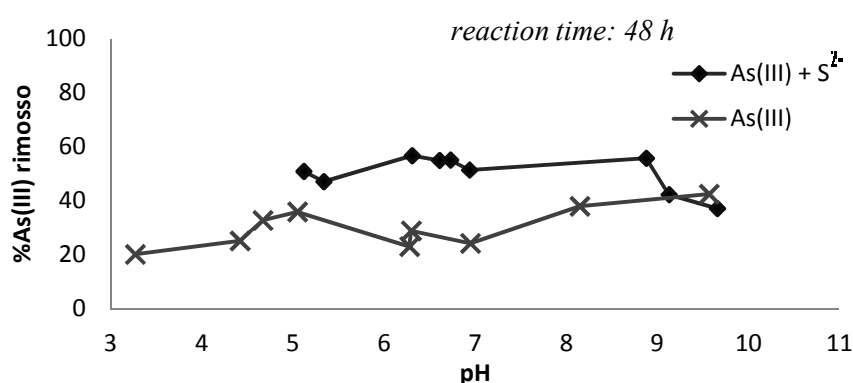
Il presente lavoro di ricerca ha come obiettivo quello di trattare acque da destinare a consumo umano, contaminate da arsenico (As); in particolare, si è cercato di studiare l'effetto e l'interazione dei solfuri nel processo di adsorbimento dell'arsenico. Questo elemento, del quale è ben nota la tossicità, è presente in natura prevalentemente in forma di  $As^{III}$  e  $As^V$ ; tra i due stati d'ossidazione più comuni, è dimostrato che l' $As^{III}$  è più pericoloso in quanto più tossico, più mobile e meno stabile. Il comportamento chimico dell'arsenico in soluzione è molto complicato in quanto dipendente dal suo stato di ossidazione. Che provenga da attività antropiche o da processi naturali, quali erosione e solubilizzazione di rocce, l'arsenico è sempre presente sia in acque superficiali che in quelle sotterranee. Nonostante particolare attenzione sia dedicata alla rimozione dell'arsenico da parte della comunità scientifica, un numero elevato di esseri umani è esposto ancora oggi al rischio di avvelenamento attraverso acque di approvvigionamento, contenenti concentrazioni al di sopra dei limiti normativi.

La situazione più critica si è verificata in Bangladesh, dove circa 57 milioni di persone bevono ancora oggi acqua con concentrazioni di arsenico ben al di sopra dei limiti di legge fissati nel mondo occidentale (in Europa e negli Stati Uniti d'America il limite è 0.010 ppm).

Tra le tecniche comunemente utilizzate per abbattere l'arsenico si hanno: processi di flocculazione con sali di ferro, processi di adsorbimento tramite l'utilizzo di sostanze ferrose, processi di filtrazione a mezzo di membrane e processi biologici a mezzo dell'utilizzo di piante o batteri. Per l'abbattimento di alte concentrazioni di  $As^{III}$ , solitamente si provvede ad ossidarlo ad  $As^V$  (con ozono, permanganato di potassio, acqua ossigenata o reazioni di Fenton) poiché la rimozione dell'arsenico in forma di  $As^V$  risulta economicamente e tecnicamente più vantaggiosa.

Il percorso di ricerca è stato avviato partendo dallo studio di un processo chimico-fisico ben noto in letteratura ed ampiamente discusso nell'ambito della rimozione dell'As: l'adsorbimento.

In tale prospettiva, si è proceduto a produrre due solidi adsorbenti: il **solfuro di ferro (FeS)** e la **Goethite (FeOOH)**. La preparazione di questi solidi è avvenuta in laboratorio attraverso l'utilizzo di metodi pubblicati nella letteratura scientifica. Diversi test sono stati effettuati con lo scopo di valutare l'efficienza di tali solidi nella rimozione dell'As(III) e As(V). I risultati sono illustrati attraverso grafici e tabelle del tipo seguente:



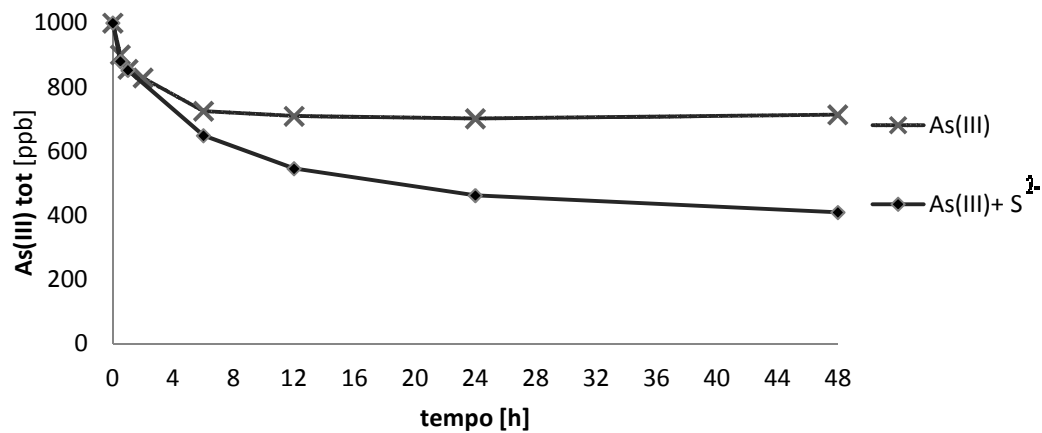
Come sistema di riferimento e paragone per l'efficienza dei solidi utilizzati, sono stati effettuati dei test di rimozione dell'arsenico utilizzando nano cristalli di diossido di Titanio (TiO<sub>2</sub> - prodotto commerciale), la cui efficienza è ampiamente comprovata.

Una prima attenzione è stata dedicata all'utilizzo del solfuro di ferro, che, come riportato nella più recente letteratura, ha ottime potenzialità sia come solido adsorbente (nano particelle) che come rivestimento su un mezzo inerte (es. sabbia).

I primi esperimenti sono stati effettuati con due diversi tipi di solfuro di ferro con campioni di solido bagnati e asciugati rispettivamente a 33°C e 110°C. Sono stati calcolati coefficienti di conversione dei pesi dei solidi da "bagnati" in asciutti per ottenere, in soluzione, le medesime concentrazioni e quindi poter paragonare i risultati a parità di adsorbente utilizzato.

I test effettuati riguardano la dipendenza delle concentrazioni di arsenico rimosso da parametri quali pH, tempo di reazione, concentrazioni di solfuri. In particolare si è investigata la dipendenza della percentuale di rimozione di As(III) e As(V) tra pH compresi

tra 4 e 11; gli esperimenti sono stati condotti con un tempo di reazione variabile da 2 a 48 ore.

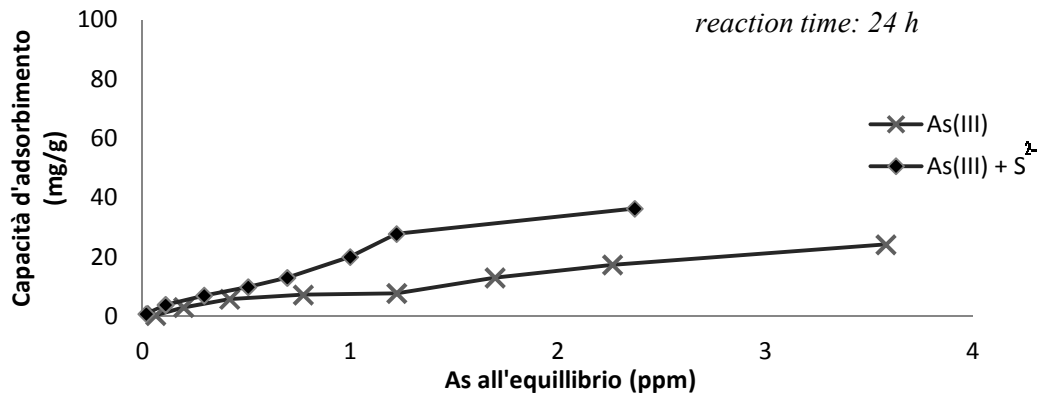


Il solfuro di ferro, testato in forma di particelle granulari, presenta un'ottima efficienza, raggiungendo picchi di rimozione percentuale fino al 99%. Uno dei principali svantaggi nell'utilizzo di questo solido è la sua rapida ossidazione, che ne impedisce una pratica e duratura conservazione. È infatti noto che il  $\text{Fe}^{2+}$  in presenza di ossigeno tende a ossidarsi in  $\text{Fe}^{3+}$  e quindi a formare idrossidi di ferro, i quali danno luogo a reazioni che portano a risultati privi di efficacia. Per questo motivo, l'utilizzo del solfuro di ferro è stato messo da parte. Ulteriori studi sono necessari al fine di individuare una appropriata tecnica di sintesi e/o conservazione al fine di prevenire l'ossidazione del solido.

Nella seconda parte dell'attività di ricerca, si è indagato sull'interazione degli ioni solfuro ( $\text{S}^{2-}$ ) sul processo di adsorbimento effettuato a mezzo della Goethite.

Sono stati dunque svolti tre tipi di esperimenti per individuare un possibile "effetto solfuri" e in seguito stabilire quanto tale effetto potesse incidere sul processo di adsorbimento:

- Rimozione di As(III) e As(V) in funzione della variazione del pH;
- Rimozione di As(III) e As(V) in funzione della concentrazione iniziale di arsenico (isoterme);
- Rimozione di As(III) e As(V) in funzione del tempo (cinetiche).



Parte dello studio, inoltre, è stata incentrata sullo stimare quale sia la velocità di ossidazione dei composti (S, As, Fe) e quanto siano state efficaci le precauzioni prese durante lo svolgimento degli esperimenti, al fine di evitare tale ossidazione (es. pompaggio di azoto in continuo nel reattore).

Questo lavoro si inserisce in un filone di ricerca ben più ampio e soggetto a numerose complicazioni. In letteratura sono limitati gli studi che trattano l'effetto degli ioni solfuro e la loro possibile interazione nei processi di rimozione dell'arsenico, probabilmente a causa delle difficoltà che si incontrano nell'assicurare le condizioni anossico/riducenti.

Dai risultati ottenuti, si può dedurre che un effetto dovuto ai solfuri presenti in soluzione esiste e favorisce il processo di adsorbimento dell'arsenico sulla superficie del solido adsorbente. L'effetto, che inizialmente era stato osservato con i test del pH, è stato riscontrato e confermato nei test "isoterme" e "cinetiche". Ciò che si evince è che, se il processo avviene in presenza di una concentrazione di solfuri paragonabile a quella dell'inquinante, l'adsorbimento di quest'ultimo è maggiore del 20-25%.

Un ulteriore contributo alla verifica del positivo effetto dei solfuri nella rimozione dell'arsenico potrà venire da ulteriori test volti a misurare le cariche elettriche superficiali degli elementi coinvolti, prima e dopo il processo di adsorbimento.