

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

Scuola Politecnica e della Scienze di Base



Tesi di Laurea in

Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della
Produzione Industriale

*“Review sulle principali tecniche di
rimozione del mercurio
dalle acque reflue e non”*

Relatore:
Ch.mo Prof. de Gennaro Bruno

Candidato:
Fabiana Saraceno
N49/363

Anno Accademico 2013-2014

Obiettivo studio

Review delle tecniche di rimozione del mercurio (II) da acque reflue e non, mediante carboni attivi *ecologici e economici* per la salvaguardia della salute umana e dei corpi idrici.

Indice

1. Mercurio nell' Ambiente :
2. Principali tecniche di rimozione del mercurio(II) dalle acque reflue e non
 - ▣ Papaina immobilizzata su perle di alginati
 - ▣ Palm shell impregnato con TOMATS
 - ▣ Perle di chitosano amminato

Il Mercurio nell' Ambiente

Proprietà Chimico-Fisiche

Il mercurio è un metallo del terzo gruppo di transizione con numero atomico 80

La normativa: Dlgs 152/06 “*norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche*”. Regolamento (CE) n 1881/2006 : tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari permessi in Unione Europea

Il Ciclo del Mercurio: La diffusione del mercurio è governata da un complesso ciclo di carattere globale e transfrontaliero, che coinvolge tutti i comparti naturali, ovvero l'atmosfera, l'idrosfera e la geosfera

La sorgente antropica: emissioni di impianti termoelettrici alimentati a carbone

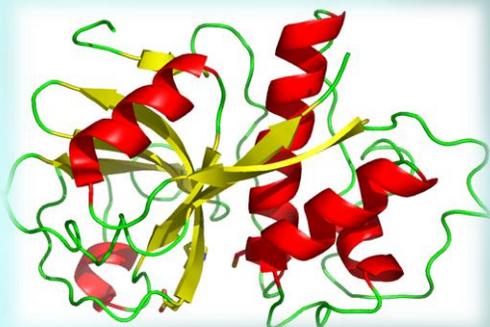
La metilazione: La capacità bioaccumulante e tossicità del metilmercurio per pesci e uomo

Intossicazione acuta : causa danni irreversibili al sistema nervoso, fino alla paralisi o al decesso

cronica: colpisce il sistema nervoso in maniera insidiosa i cui effetti si presentano solo dopo molto tempo

Principali tecniche di rimozione del mercurio(II) dalle acque reflue e non.

▣ CASO 1: Papaina immobilizzata su perle di alginati (AIP).



Schema della Papaina: Enzima proteolitico

• Metodo di gelificazione ionotropica:

alginato di sodio (solubile) + papaina + cloruro di calcio = perle di alginato di calcio

Insolubili, su cui è immobilizzata la papaina **AIP**



• Gli alginati sono sale di sodio dell'acido alginico

$NaC_6H_7O_6$, solubili e gelificanti.

• Le reazioni coinvolte nel processo di **adsorbimento chimico** del mercurio utilizzando la papaina sono:

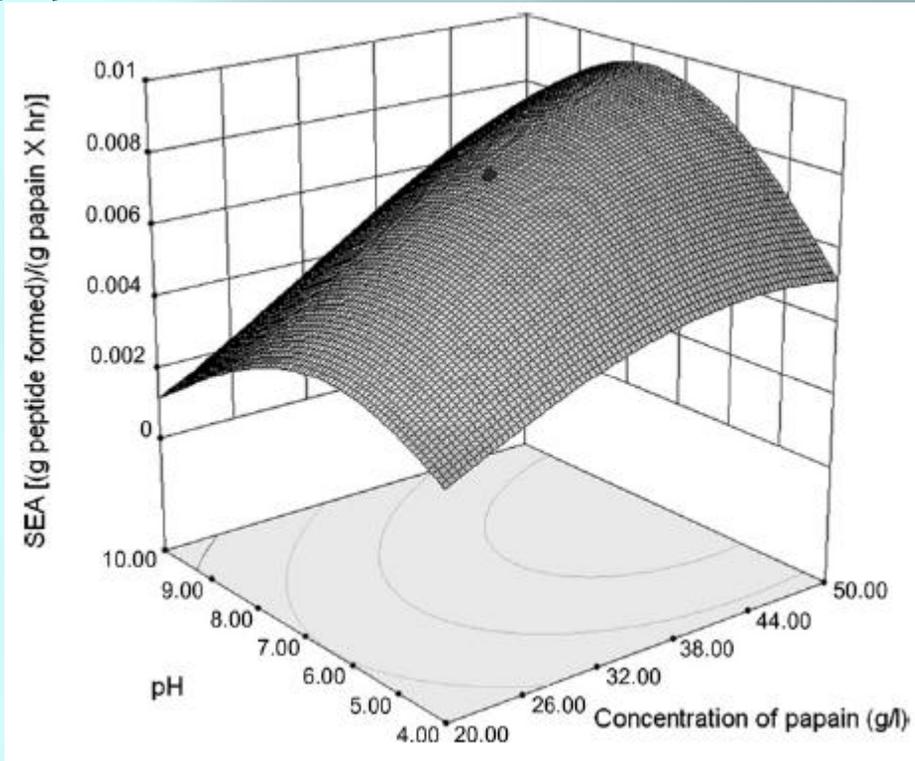
1. $EH = E^- + H^+$
2. $E^- + M^{+2} = EM^+$

$$K_1 = \frac{([E^-][H^+])}{[EH]}$$

$$K_2 = \frac{[EM^+]}{([E^-][M^{+2}])}$$

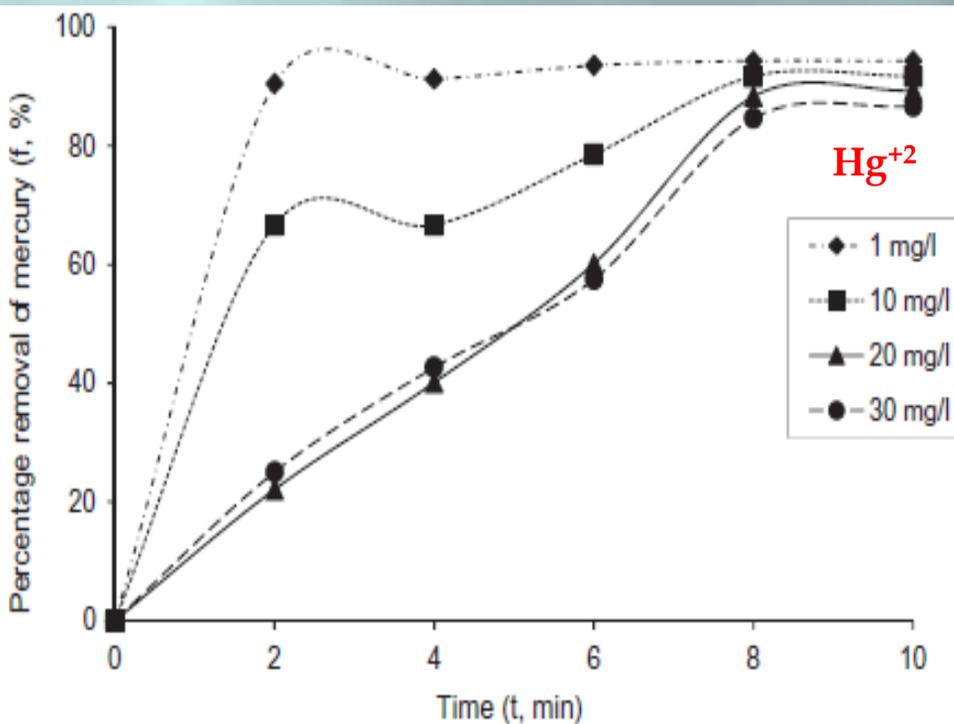
Risultati e discussione

Effetti coniugati del pH e della concentrazione della papaina sul SEA



Il massimo valore del SEA è ottenuto per la concentrazione della papaina pari a 50g/L e pH pari a 7.

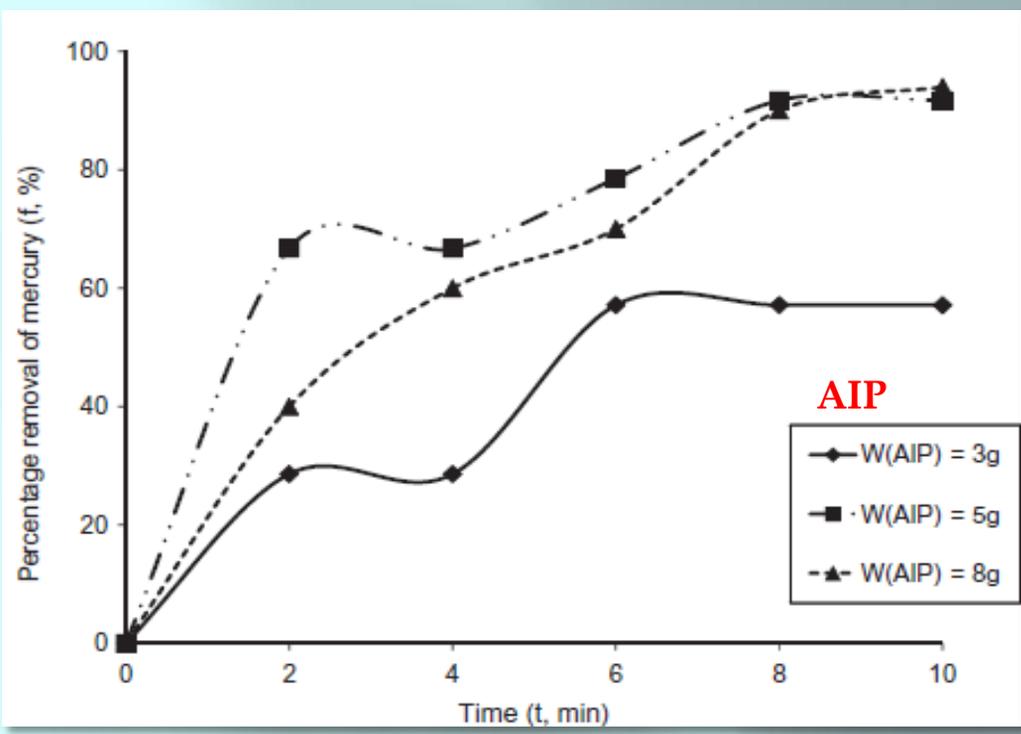
Cinetica di rimozione di mercurio (II) variando la concentrazione iniziale di mercurio .



Per concentrazioni elevate, a reazione di rimozione è più veloce, ma la percentuale rimossa è più ridotta e resta in soluzione una concentrazione di mercurio all'equilibrio più elevata.

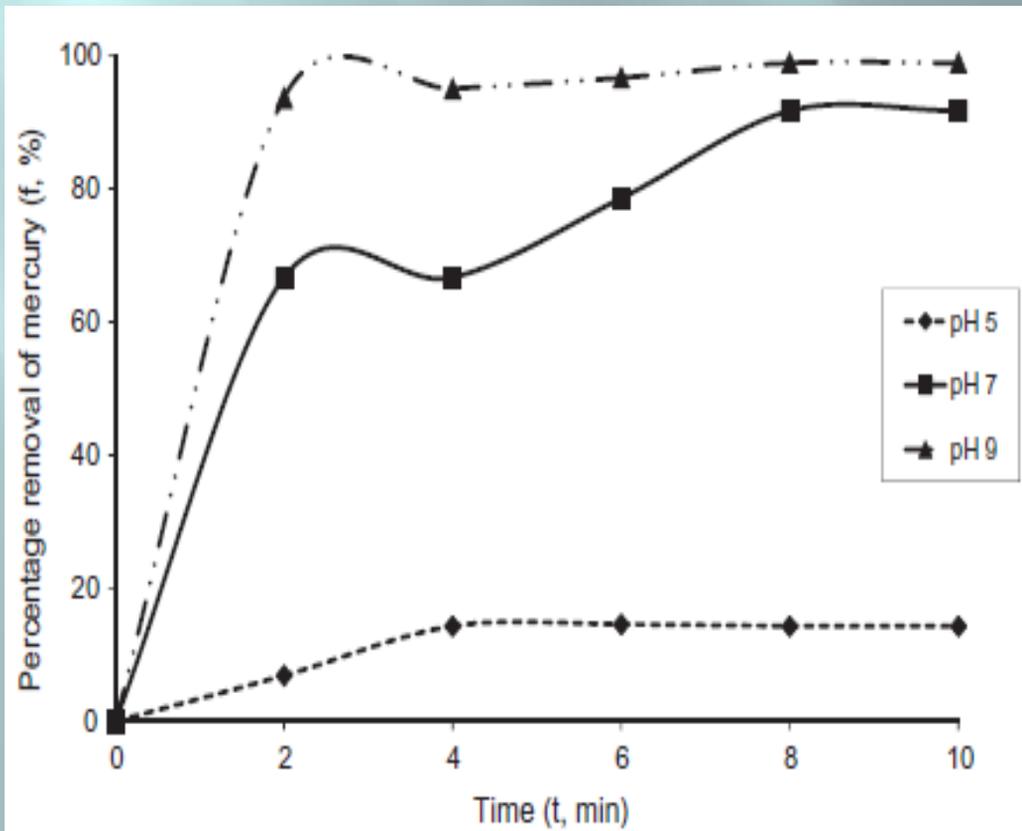
Cinetica della rimozione del mercurio (II), variando il carico dell' AIP.

Aumentando la quantità di AIP, maggiore è il numero di enzimi dissociati E^- che si legano agli ioni mercurio. Pertanto si ha una quantità di complessi EM^+ elevata.



Cinetica di rimozione di mercurio variando il pH

Grazie all'incremento del pH da 5 a 9, la percentuale rimossa all' equilibrio passa da un valore di 14.28% a 98.88%.



CASO 2: Palm shell impregnato con TOMATS: adsorbente per la rimozione di mercurio da acqua contaminata.

- ▣ Matrice solida: guscio di palma (*Palm-shell*)
- ▣ Un *chelante* per incrementare l'adsorbimento di una particolare specie ionica di metallo presente in soluzione: I **liquidi ionici** sono sali organici (*TOMATS* contenente gruppo -SH)



Il *legame di coordinazione* si instaura tra: l'acido **Hg(II)** di Lewis tende a legarsi a composti che donano coppie elettroniche non sfruttate e che sono definiti basi di Lewis (-SH).



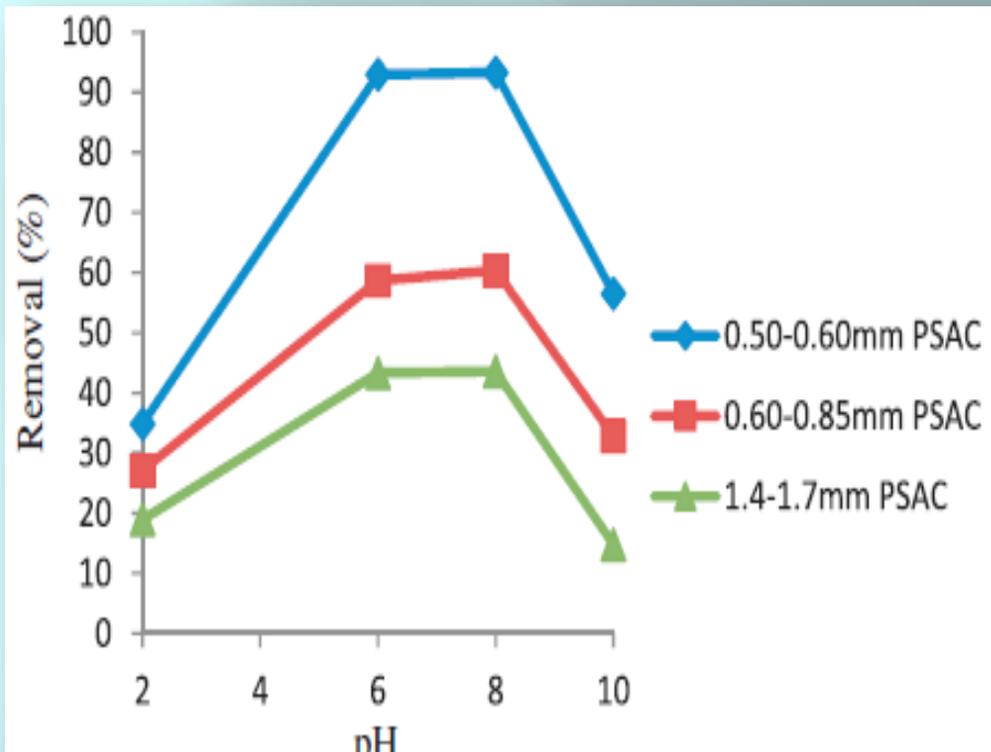
ADSORBIMENTO CHIMICO

La% di mercurio rimossa dalla soluzione è:

$$100 \frac{(C_0 - C_e)}{C_0}$$

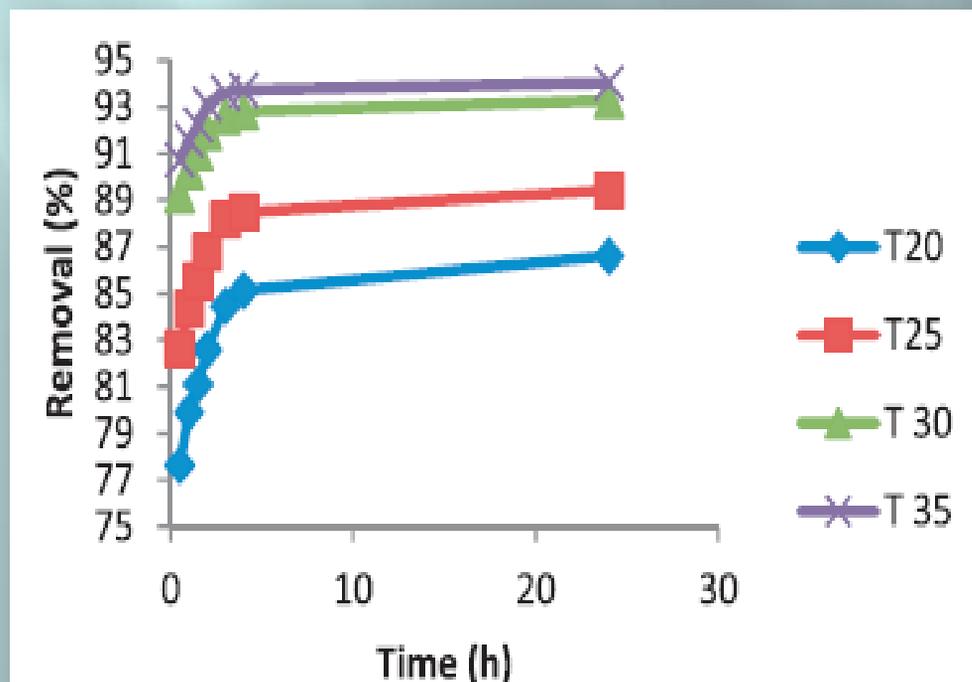
Risultati e discussione

Effetto del pH sulla rimozione del mercurio (II)



L'efficienza della rimozione è costante ed assume valori massimi per valori di pH compresi tra 6 e 8; tale range può essere utilizzato per ottimizzare l'adsorbimento.

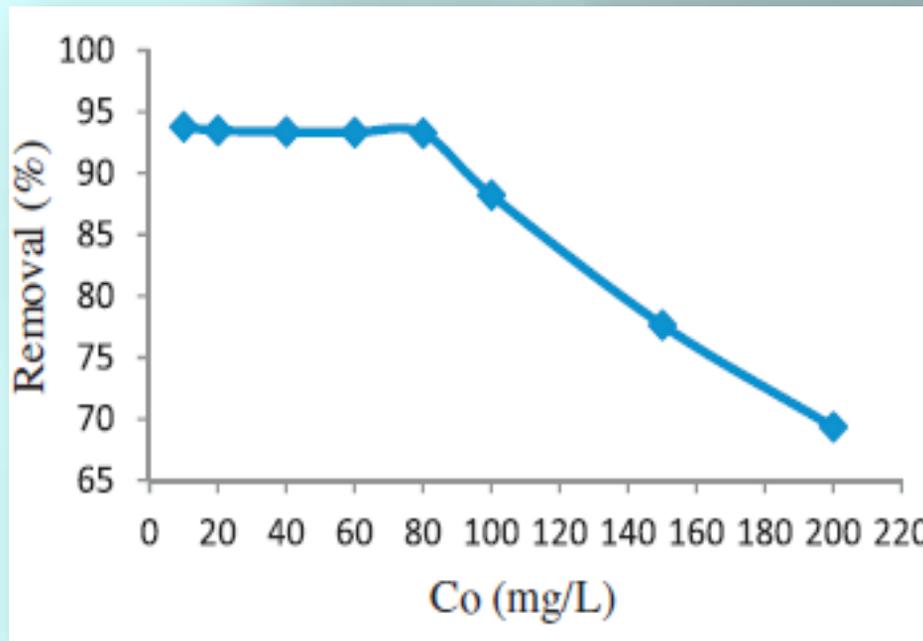
Effetto del tempo di contatto e della temperatura sulla rimozione del mercurio (II)



Il processo di adsorbimento è rapido nelle prime 3 ore. L'equilibrio si ha quando sono formati il massimo numero possibile di legami.

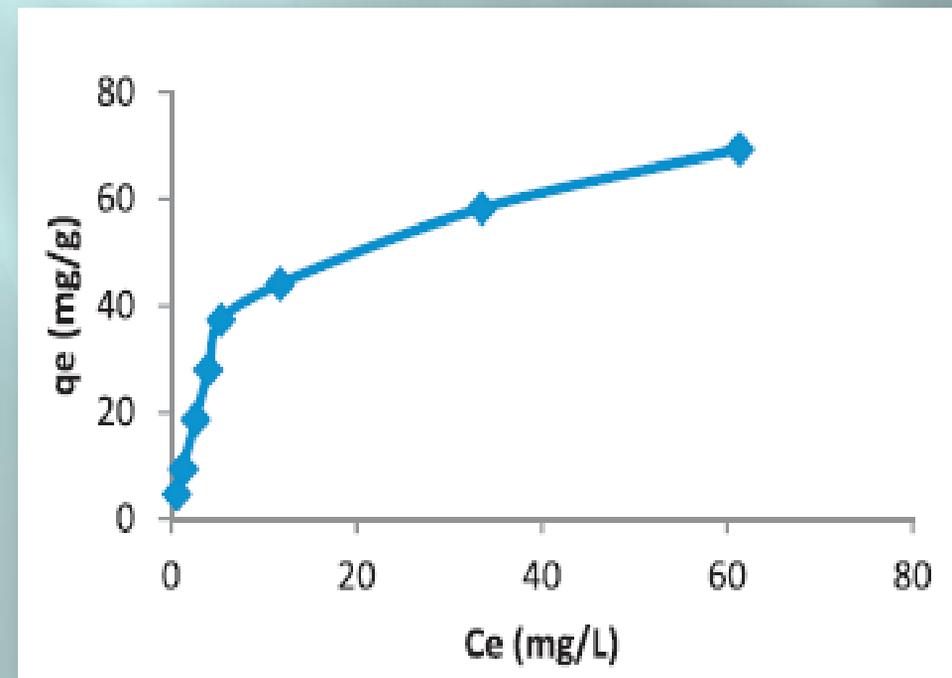
La temperatura ottimale è 35 °C

Effetti della concentrazione iniziale di mercurio (II) sulla percentuale rimossa



La percentuale rimossa rimane costantemente **elevata** per i valori di concentrazione di Hg(II) compresi tra **10-80 mg/L**. Per valori di concentrazioni $C_0 > 80$ mg/L, la percentuale di mercurio rimossa decresce rapidamente.

Isoterma di adsorbimento del mercurio (II)



Nella trattazione dell'adsorbimento il parametro chiamato **capacità di adsorbimento** q_e , è definito dal rapporto della massa di soluto rispetto alla massa di adsorbente

$$q_e = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{adsorbente}}}$$

Modelli di isoterme di adsorbimento

Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

$R_L \in [0.476 ; 0.430]$ alla temperatura di 30°C

⇒ isoterma è favorevole

Freundlich

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \frac{1}{n} \in [0.63-0.57]$$

⇒ isoterma identica a Langmuir.

Dubinini & Radushkevich $\ln q_e = \ln q_s - B \varepsilon^2$

$$E = 1/(2B)^{(1/2)},$$

$E \in [8-16 \text{ kJ/mol}]$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right]$$

Adsorbimento chimico

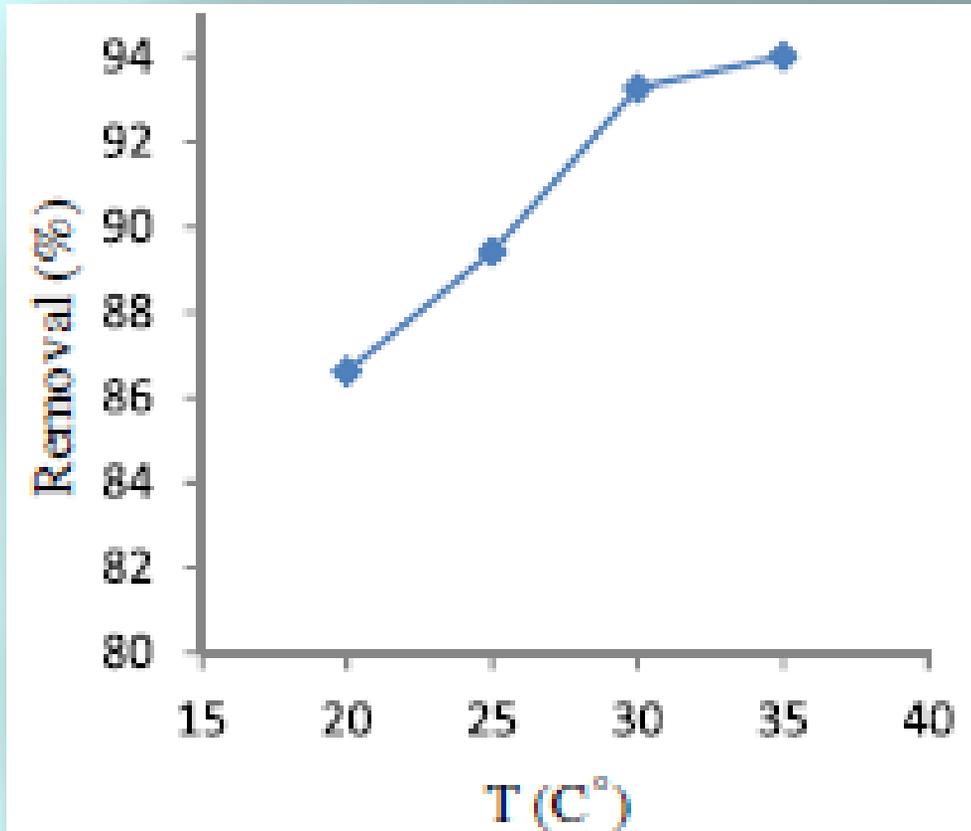
T(°C)	Langmuir isotherm parameters		
	q_{max}	K_L	R^2
20	76.92	0.0588	0.992
25	76.92	0.0778	0.994
30	83.33	0.110	0.993
35	83.33	0.125	0.991

Freundlich isotherm parameters		
$1/n$	K_F	R^2
0.63	5.470	0.916
0.59	6.887	0.906
0.56	9.354	0.892
0.57	10.16	0.898

Dubinin-Radushkevich isotherm parameters		
q_e	E	R^2
3.569	45.644	0.786
3.616	67.420	0.798
3.691	111.80	0.805
3.723	129.10	0.813

Termodinamica dell' adsorbimento chimico del mercurio con palm-shell

Effetto della temperatura sulla rimozione del mercurio(II)

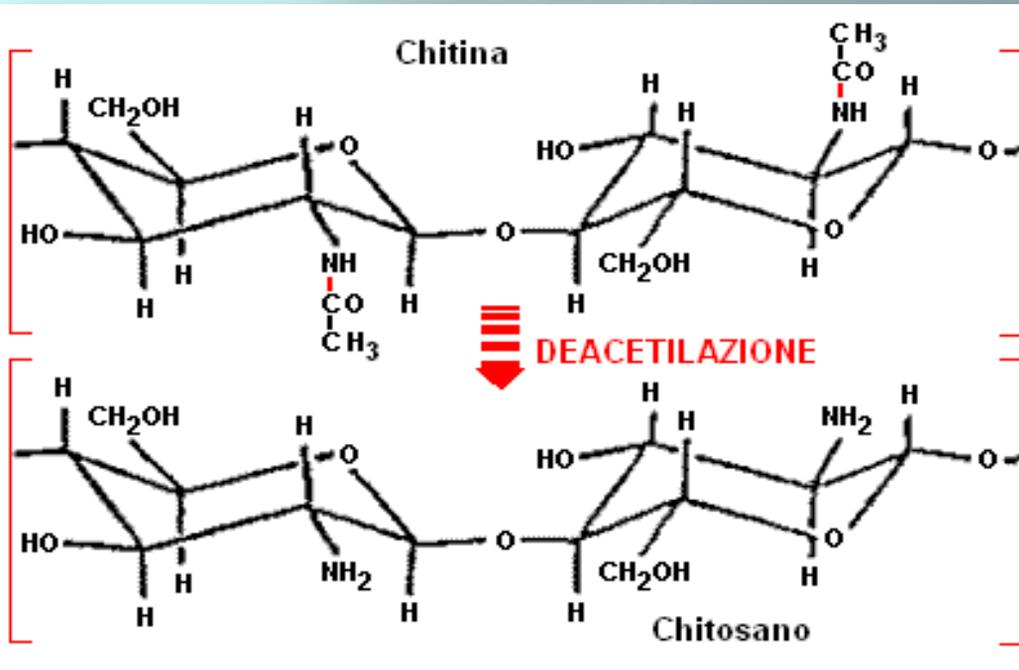


L'incremento di percentuale di mercurio rimosso all'aumentare della temperatura implica che **processo è endotermico**

Risultato migliore: capacità di adsorbimento massimo è **83.33 mg/g** pH ottimale **6-8**, concentrazione iniziale massima di mercurio è **200 mg/L**, temperatura **35°C**.

CASO3:

Perle di chitosano amminato per la rimozione del mercurio dalle acque.



Il chitosano è un polisaccaride ottenuto dalla chitina
 $(C_8H_{13}NO_5)_n$
mediante deacetilazione

Amminazione del chitosano: aggiungere gruppo amminico al chitosano ($-NH_2$, $-NHR$ o $-NR_2$)

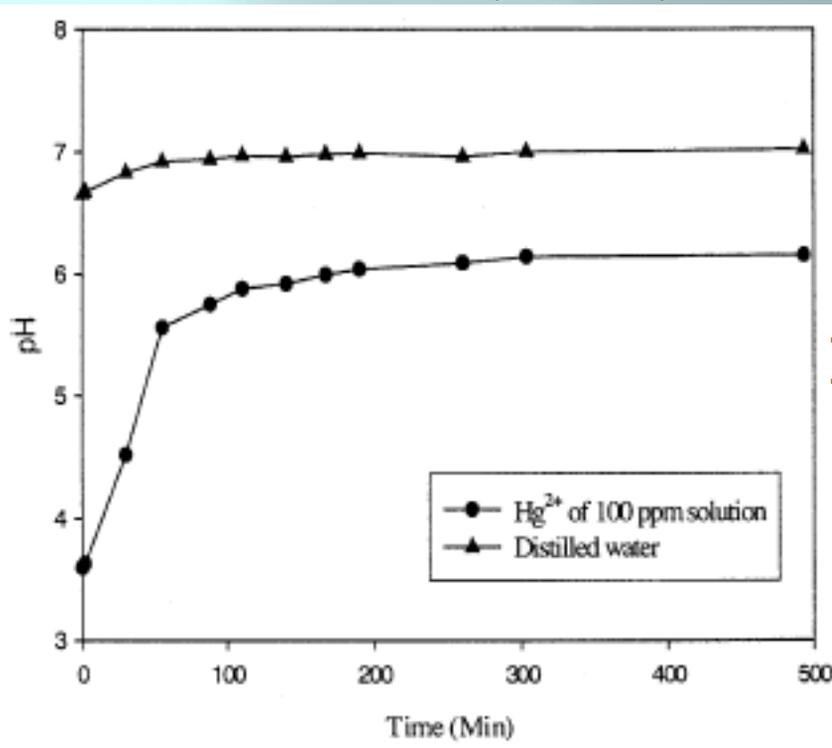
Step 1: Chitosano + acido cloroacetico ($ClCH_2CO_2H$) = chitosano carbossilico

Step 2: Chitosano carbossilico + Etilendiamina ($C_2H_8N_2$) + Metanodiimmina ($RN=C=NR$) =

PERLE DI CHITOSANO AMMINATO

Risultati e discussione

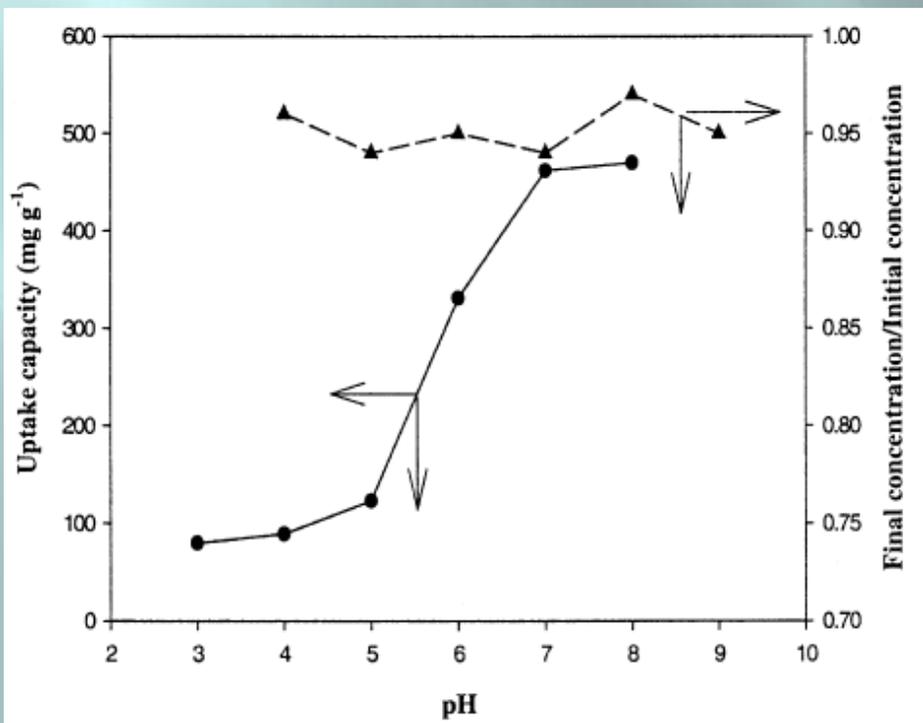
Andamento nel tempo del pH della soluzione



Queste sono le reazioni che avvengono:

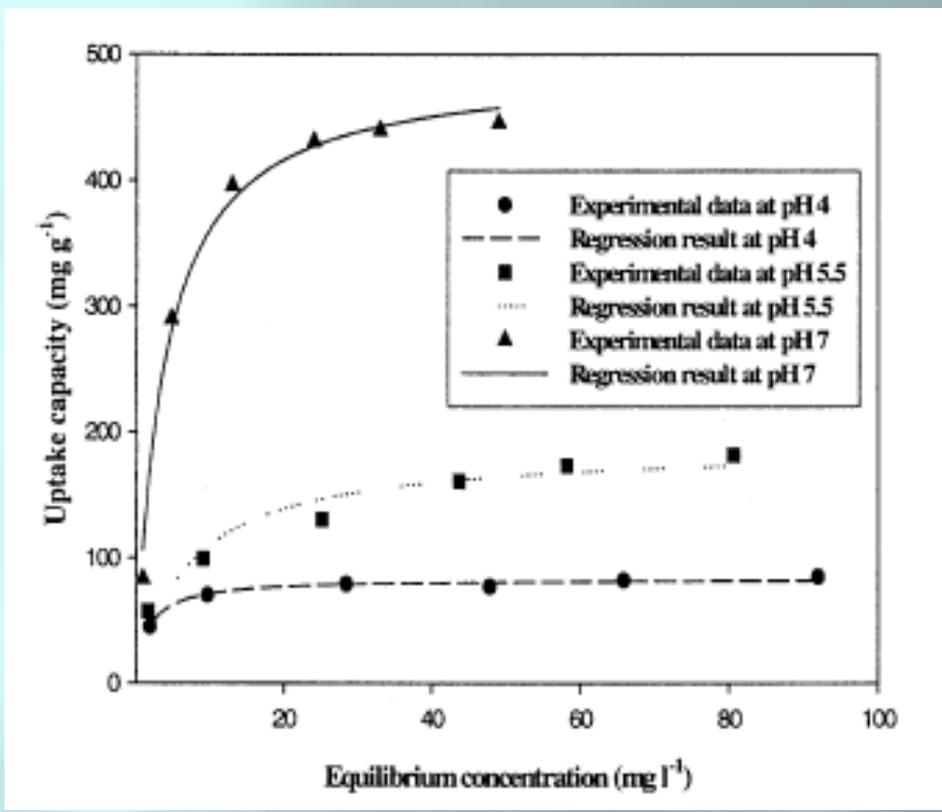


Effetto del pH sulla rimozione del mercurio.



La figura mostra la variabilità della capacità di adsorbimento di Hg(II) con l'aumento del pH della soluzione. C'è una forte competizione tra gli ioni idrogeno e gli ioni mercurio

Isoterme di adsorbimento per la rimozione del mercurio al variare del pH



L'efficacia è massima a pH neutro.

Costanti dell' isoterma sperimentale di Langmuir

pH	Adsorption constant		R^2
	Maximum adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Affinity constant (l mg ⁻¹)	
4.0	89	0.0035	0.9998
5.5	191	0.0056	0.9995
7.0	496	0.0173	0.9997

Si evince che la massima capacità cioè 496 mg/g si ottiene a pH pari a 7, essa risulta essere 2.5 e 5.5 volte più grande rispetto alle condizioni di pH pari a 5.5 e 4 rispettivamente.

Valutazioni conclusive

PAPAINA IMMOBILIZZATA SU PERLE DI ALGINATI :

Il risultato migliore cioè la rimozione del 98.88% di mercurio è ottenuto considerando 30 ml di soluzione di mercurio con una concentrazione iniziale di 10 mg/L, considerando 5 gr di AIP, pH7, temperatura di 35°C.

PALM SHELL IMPREGNATO CON TOMATS:

50mL di soluzione di Hg(II) con una concentrazione variabile da 10 a 200 mg/L, utilizzando 0.1 gr di carbone attivo modificato
Risultato migliore: capacità di adsorbimento massimo è 83.33 mg/g
pH ottimale 6-8, concentrazione iniziale massima di mercurio è 200 mg/L, temperatura 35°C.

PERLE DI CHITOSANO AMMINATE:

la massima capacità cioè 496 mg/g si ottiene a pH pari a 7