

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II
Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Tesi di Laurea in

Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale



*“Applicazione dei materiali zeolitici
per la rimozione di pesticidi da acque”*

Relatore: Ch.mo Prof. de Gennaro Bruno
Candidata : Francesca Mennella matr. N49/232
Anno accademico : 2013/2014

L'inquinamento idrico

- ▶ **Causa principale :** L'intensificazione dell'agricoltura e l'uso scorretto di fertilizzanti con cui vengono trattati i terreni



Effetto: Alterazione della qualità delle acque superficiali e profonde



Cos'è un pesticida?

Termine generale definito dalla "United States Environmental Protection Agency" come: "qualsiasi sostanza o miscela di sostanze destinate alla prevenzione, distruzione, repulsione, o attenuazione di ogni parassita"

Gli **effetti** nel sistema terreno-acqua sono governati da:

- ❖ *Tipo, proprietà e quantità di pesticidi*
- ❖ *Condizioni climatiche*
- ❖ *Proprietà chimico-fisiche e struttura del terreno*
- ❖ *Tipo di vegetazione*
- ❖ *Vulnerabilità del sistema idrogeologico*

Pesticidi più comuni: 2,4-D, DDT, alacloro, atrazina, metalocloro, etc.



Controllo delle quantità ammesse ➡️ Regolamenti UE (*Water Framework Directive*)

Le zeoliti: un'efficace soluzione

Le zeoliti sono alluminosilicati idrati di metalli alcalini e alcalinoterrosi aventi le seguenti caratteristiche:

- ▶ **Struttura:** cristallina regolare e microporosa con un' enorme quantità di volumi vuoti interni ai cristalli e cationi intrappolati all'interno di cavità a "tunnel" o a "gabbia".
- ▶ **Proprietà:** *adsorbimento fisico*, elevata selettività, scambio cationico, reattività con metalli alcalini, tendenza all'espansione ed all'isolamento termico, resistenza alla compressione e durabilità.

- ▶ **Vantaggi:**

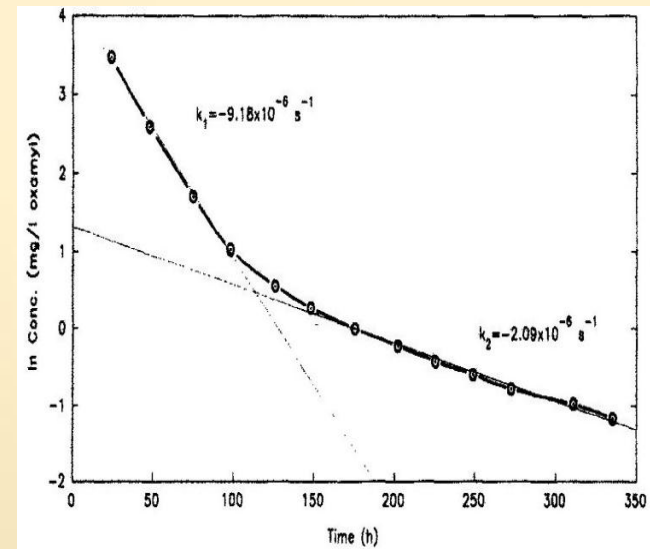
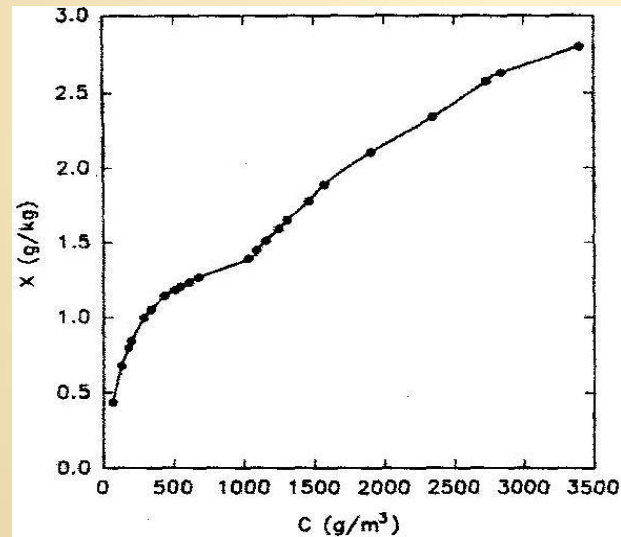
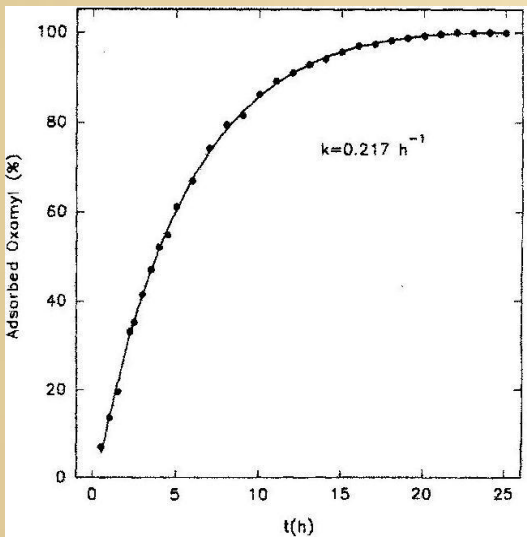
Funzione di supporto a lento-rilascio nel suolo (es. clinoptilolite);



Scambio ionico : l'aggiunta di zeolite al suolo si traduce in un incremento della capacità di scambio nei confronti dei nutrienti e, in definitiva, un miglioramento della fertilità del terreno

Applicazione I : tufo phillipsitico

- ▶ Insetticida **Oxamyl** stabilizzato con **tufo phillipsitico** delle Isole Canarie
- ▶ Meccanismo : *adsorbimento e formulazione a lento rilascio*



Cinetica di adsorbimento → **Isoterma di adsorbimento**
su tufo zeolitico trattato
con soluzione acida.

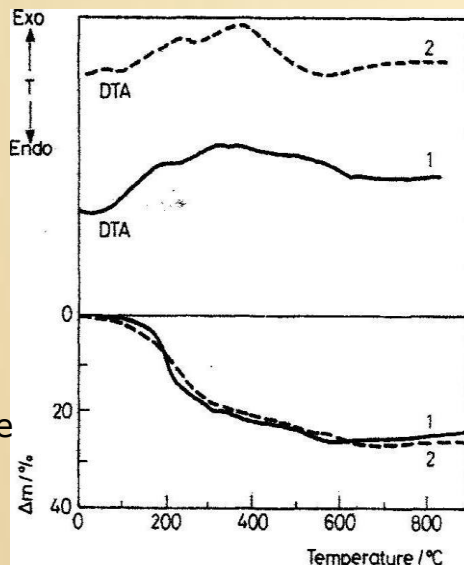
Cinetica di rilascio
da un sottostrato di
zeolite-oxamyl

Applicazione II: clinoptilolite

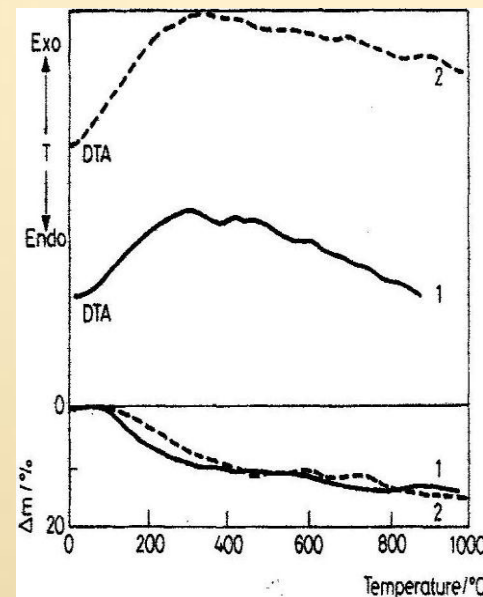
- ▶ **Insetticida stabilizzato (ospite)** : Pyrethroide sintetica (*Supercypermethrin SCM*) in forma liquida
- ▶ **Materiale utilizzato (supporto)**: materiale zeolitico naturale a *clinoptilolite (CT)* utilizzato in studi preliminari anche in una *forma attivata con ioni di rame (CuCT)*

Materiale zeolitico CT

- Temperatura di decomposizione :65°C
- Perdita tot in massa di acqua assorbita: 14%
- Temperatura di perdita maggiore di acqua: 220°C
- Temperatura di distruzione del reticolo : 750°C



Curve *TG, DTG e DTA* di materiale zeolitico CT (2) e della forma attivata CuCT (1)



Curve *TG, DTG e DTA*. 1- Forma zeolitica di rame (CuCT)-contenente SCM; 2- prodotto zeolitico (CT) contenente SCM racchiuso.

Forme di CuCT

- Temperatura di decomposizione: 80°C
- Perdita tot in massa di acqua assorbita: 14%

SCM

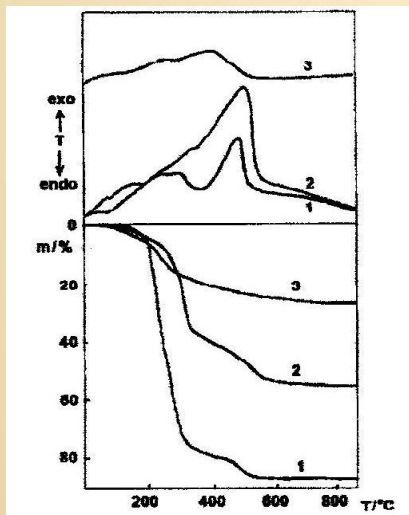
- Temperatura di perdita :80°C
- Perdita tot in massa di acqua assorbita: 24%

Applicazione II: clinoptilolite

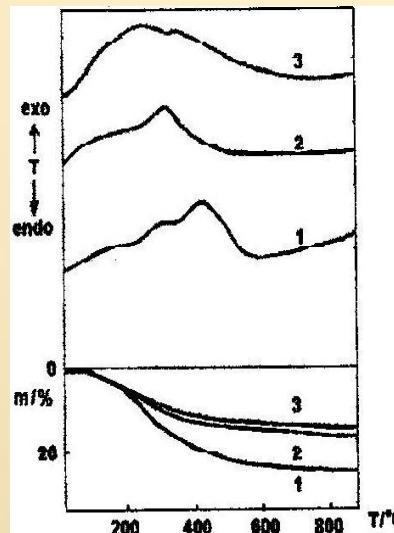
- ▶ **Insetticida stabilizzato (ospite):** Pyrethroide sintetica (*Supercypermecin SCM*) in forma solida
- ▶ **Materiale utilizzato (supporto):** materiale zeolitico naturale a *clinoptilolite* (CT) utilizzato in studi preliminari anche in una *forma attivata con ioni di rame* (CuCT)
- ▶ **Solventi testati :** acqua distillata e acetone
- ▶ **Risultati :** il prodotto insetticida a *lento rilascio* è risultato più stabile

Prodotto SCM-CuCT

- Non si esibiva come un processo endotermico
- Perdita tot di massa : 26%



Analisi termiche:
1.insetticida SCM; 2. miscela fisica: zeolite e insetticida; 3.prodotto: CuCT-SCM



Analisi termiche: 1.prodotto (CuCT-SCM) dopo il desorbimento in acqua distillata per 5 o 10 giorni; 2. prodotto (CuCT-SCM) dopo il desorbimento in acetone per 1 giorno; 3.prodotto (CuCT-SCM) dopo il desorbimento in acetone per 3 giorni

Desorbimento di SCM

Eseguito solo in prove di laboratorio.

• Risultati :

-Desorbimento lieve in **acqua distillata** (1.43 %)

-Totale rilascio di SCM in **acetone** (99.79 %)

Applicazione III: zeolite come supporto di esterificazione

- ▶ **Erbicida stabilizzato:** Acido diclorofenossiacetico (2,4 -D)
- ▶ **Materiali Zeolitici utilizzati:** *tufi heulanditici, clinoptilolitici e mordenitici*
- ▶ **Sintesi:** Assistita da microonde con elevato rendimento. Creazione di una miscela omogenea dei reagenti , 2,4-D e alcol (generalmente isottanolo) ,con il supporto solido inorganico (zeolite).
- ▶ **Altro supporto per la sintesi :** suolo (eccetto se sono presenti ossidi di ferro)



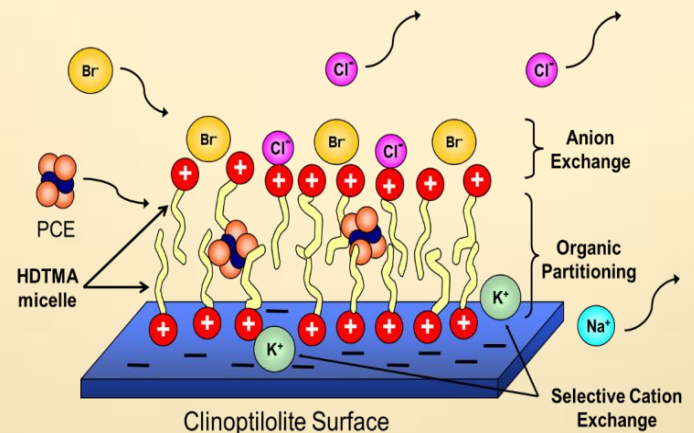
Le zeoliti modificate

- ❖ Materiali argillosi e zeoliti *modificati superficialmente* con ammine quaternarie di alto peso molecolare, possono accrescere la loro capacità di rimozione di molecole organiche presenti in soluzioni acquose.
- ❖ La funzionalizzazione superficiale di questi materiali prevedono *lo scambio con molecole surfattanti cationiche*.
- ❖ Le caratteristiche per la modifica della superficie sono la capacità totale di scambio cationico (CEC) e la capacità di scambio cationico superficiale (ECEC)

Procedimento

Lo scambio cationico superficiale con ammine quaternarie, neutralizza la *carica negativa netta*. Ma la formazione del *bilayer* (doppio strato) dovuta alle catene idrofobe, comporta un'inversione della carica superficiale sulla zeolite, creando siti in cui possono essere scambiati gli anioni. Così uno scambiatore cationico si trasforma in uno anionico sulla superficie, con in aggiunta proprietà di adsorbimento di molecole organiche all'interno del *bilayer*.

Sorption mechanism of surfactant modified clinoptilolite



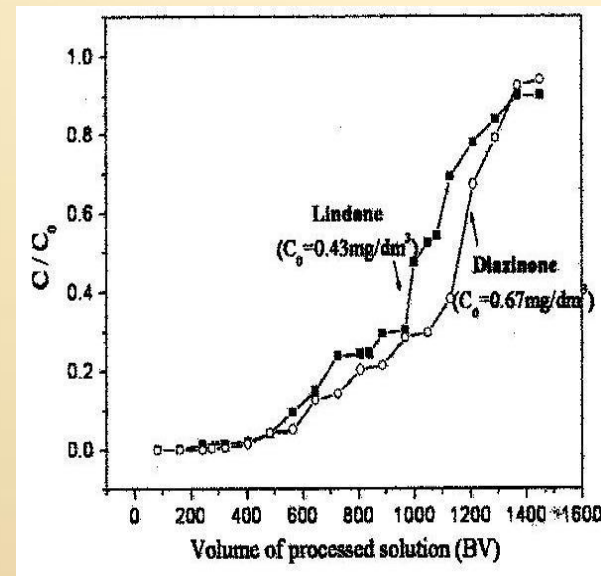
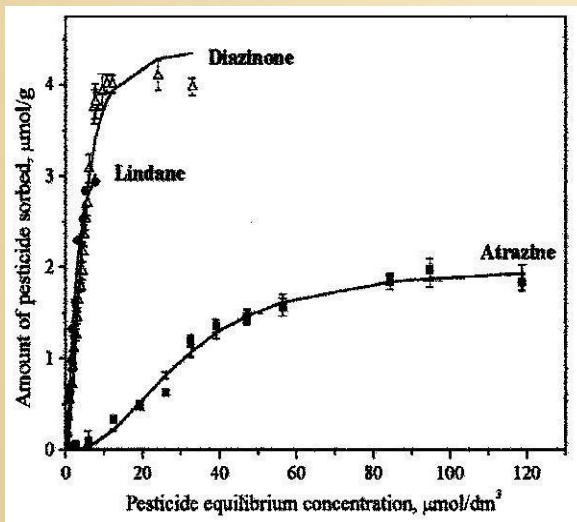
Rappresentazione schematica della modificazione superficiale della zeolite mediante interazione con un catione surfattante e del meccanismo di interazione con anioni, cationi e composti molecolari.

Applicazione I: complessi zeolite- surfattante

L'efficienza di organo-zeoliti (OZ) è stata determinata ai fini di rimuovere **atrazina**, **lindano** e **diazinone** dalle acque.

- **Materiale utilizzato:** Tufo zeolitico proveniente dalla città di Beocin, in Serbia.
- **Catione surfattante scelto :** SDBAC in quantità di 25, 50, 75, 150 mmol/kg .
- **Risultati esperimenti in batch :** capacità di adsorbimento di 2.0 mol/g per l'*atrazina*, 4.4 mol/ g per *diazinone* e 3.4 mol/g per *lindano*.
- **Risultati esperimenti in colonna:** partendo da soluzioni acquose di *lindano* e *diazinone* prossime alla saturazione, potevano essere raccolti volumi di acqua depurata pari a circa 500-600 volte il volume del letto.

Quantità di diazinone, lindano e atrazina assorbiti rispetto alla concentrazione di equilibrio durante gli esperimenti in batch



Curve di abbattimento per lindano e atrazina durante esperimento in colonna con organo-zeoliti.
C: concentrazione effluente;
C₀: concentrazione influente

Applicazione II: zeoliti acido-attivate

Materiali studiati: Tufo giallo Napoletano (TGN) e tufo clinoptilolitico dalla Turchia (T-CLP)
Erbicida stabilizzato: atrazina



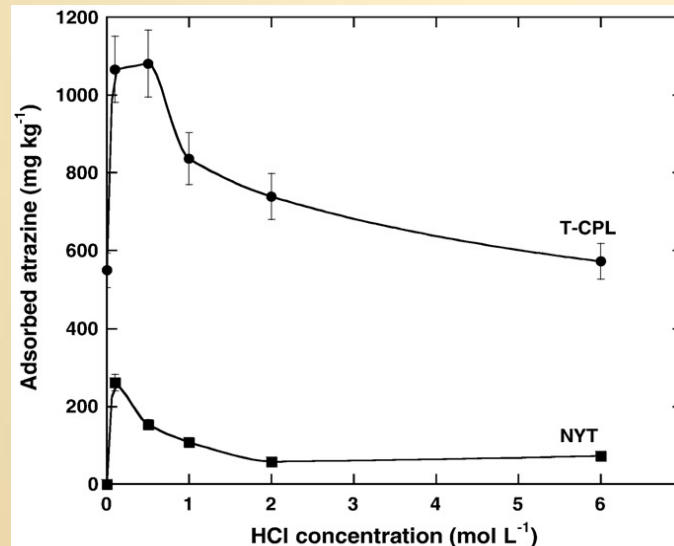
I pretrattamenti di acido-attivazione con concentrazioni crescenti di HCL determinano un aumento della **capacità di adsorbimento** differente per i due materiali (stimato con metodo *batch*) seguiti da una progressiva riduzione.

TGN

- 37% di phillipsite e 17% di cabasite

RISULTATI

- Equilibrio ottenuto dopo il contatto con atrazina per 2 giorni
- CEC alta
- Instabile in soluzione acida
- Bassa capacità di adsorbimento



T-CLP

- 79% di clinoptilolite

RISULTATI

- Equilibrio ottenuto dopo il contatto con atrazina per 10 giorni
- CEC bassa
- Stabile in soluzione acida
- Alta capacità di adsorbimento

Assorbimento di atrazina a temperatura ambiente con tufi di zeolite acido-attivati. T-CPL=●; NYT=■. Acido attivazione= 1 giorno; concentrazione iniziale di atrazina = 25 mg L⁻¹; contatto tufo/soluzione: 10 giorni.

Valutazioni conclusive

Obiettivo della tesi: Illustrazione delle varie proprietà ed applicazioni in campo di materiali zeolitici, naturali e sintetici, per dare una corretta valutazione sulla possibilità di un loro impiego in processi di rimozione di pesticidi da acque di varia provenienza.

- ▶ Le zeoliti posseggono:
 - a) elevata capacità di scambio cationico con spiccata selettività per cationi a bassa energia di solvatazione;
 - b) elevata e selettiva capacità di adsorbimento molecolare all'interno di ampie e varie cavità strutturali di volume complessivo fino al 50% dell'intero cristallo;
 - c) capacità di disidratazione reversibile con perdita di acqua dal 15 al 25% in peso per riscaldamento a 300-400 °C e reidratazione pressoché completa per successivo raffreddamento a temperatura ambiente.
- ▶ **Argomenti più discussi :** elevato adsorbimento, il rilascio graduato nel sistema e l'elevata cinetica di rimozione, che consente di ridurre i tempi di trattamento e i costi

Valutazioni conclusive

➤ Applicazioni in agricoltura

Aggiunta al terreno, la zeolite svolge le seguenti funzioni:

- Cede gradualmente il potassio;
- Cattura gli elementi nutritivi apportati da fertilizzanti e concimi e li rilascia gradualmente;
- Neutralizza gli eccessi di acidità;
- Rallenta la retrogradazione del fosforo;
- Favorisce la rimobilizzazione del fosforo, rendendolo nuovamente disponibile per le piante.

➤ Vantaggi economici e ambientali

- Miglioramento quali - quantitativo della produzione
- Riduzione dell'utilizzo dei fertilizzanti e dei concimi
- Riduzione dell'utilizzo di acqua per l'irrigazione
- Riduzione dell'inquinamento del sistema idrogeologico

La situazione attuale delle nostre acque rivela che alcune sostanze pesticida sono state riscontrate con una frequenza maggiore rispetto al passato.

Le cause di inquinamento idrico vanno attribuite a

➔ Scorretta manodopera dell'uomo

➔ Non completa efficienza dei metodi di rimozioni di inquinanti dalle acque.