

Università degli Studi di Napoli Federico II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

RIMOZIONE DI DICLOFENAC DA ACQUE DI SCARICO MUNICIPALI MEDIANTE L'IMPIEGO DI ZEOLITI MODIFICATE

Relatore:
Prof. Ing. Bruno de Gennaro

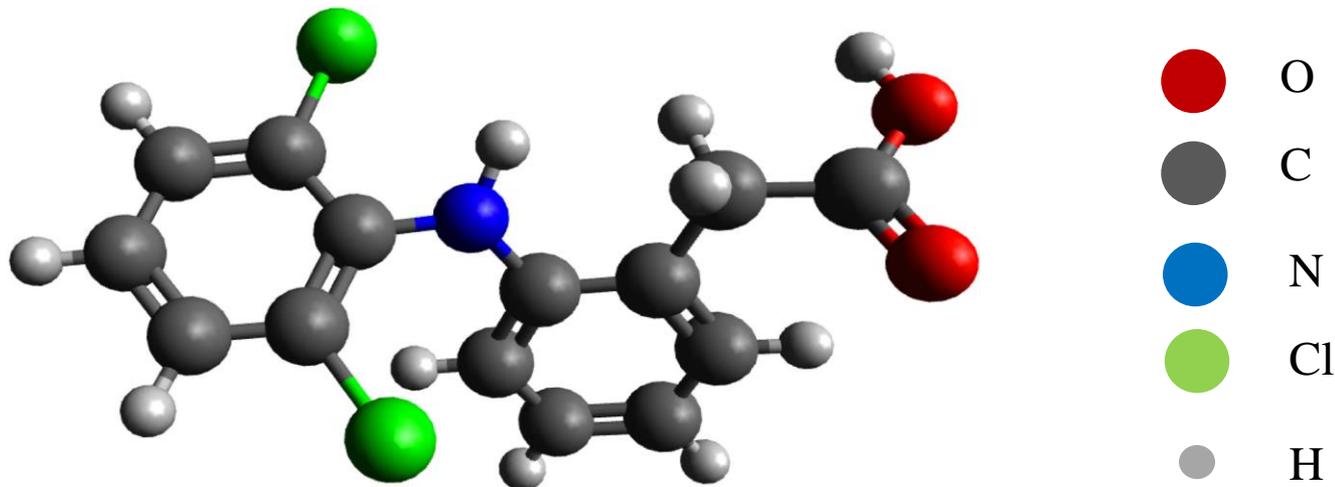
Candidato:
Francesco PALERMITO
Matricola: N49/591

Obiettivo del lavoro

Studio della possibile rimozione di Diclofenac mediante l'utilizzo di zeoliti modificate superficialmente con un tensioattivo (SMZ), prendendo come riferimento il lavoro sperimentale svolto da Zhaohui Li et al. (2016)

Il Diclofenac

Il diclofenac (DC) è uno dei farmaci anti-infiammatori non steroidei più prescritti in campo medico ed è comunemente presente in ambienti acquatici.



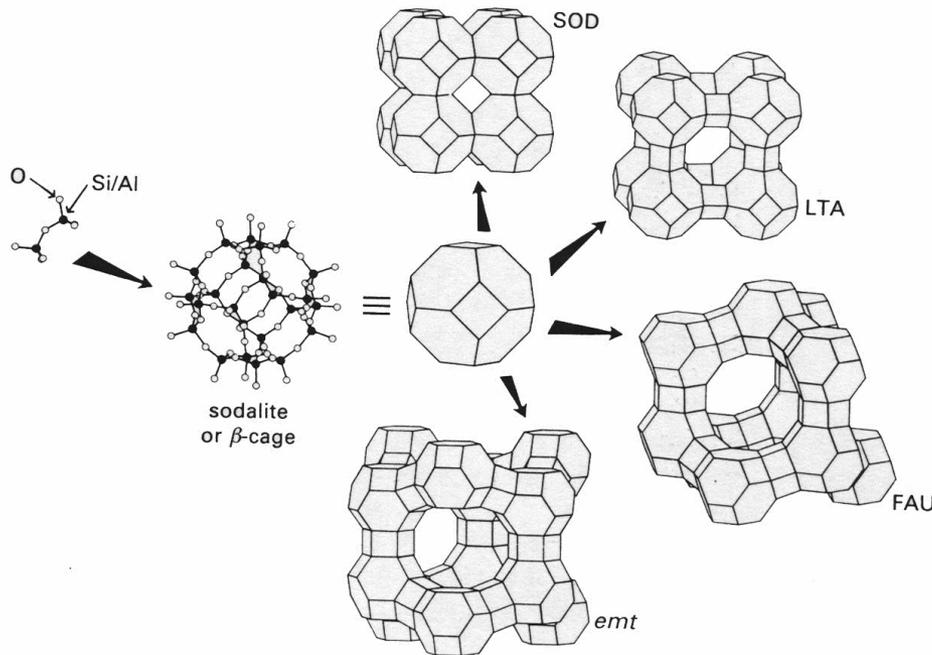
- In Europa dal 2013 le concentrazioni massime ammissibili sono 0.1 $\mu\text{g/L}$ in acqua dolce e 0.01 $\mu\text{g/L}$ nelle acque marine.
- Il principale percorso di contaminazione nell'ambiente è legato agli effluenti degli impianti di depurazione dei reflui civili.

Presenza in ambiente acquatico

Environmental medium	Concentration (ng L ⁻¹)	Country
River	2-3	Finland
River	21-90	Canada
River	18-50	Canada
Estuary	195	UK
River	6.2	Germany
River	1030	Germany
Ground water/wells	2	Mediterranean region
Wells	380	Germany
Drinking water tap	10	Germany
River	100-200	Germany
River	100-4900	Pakistan
Lake	370	Switzerland
River	5-40	UK
River	26-72	Spain, Belgium, Germany, Slovenia
River	20-91	UK
Rivers and lakes	1.1-6.8	South Korea
River	0.7	France
Well	0.9	France
River	9-282	Slovenia
River	20-150	Switzerland
Well	4.9-24	European Union (23 countries)
Aquifer	1.7	Spain
Well	3.1	Spain
River delta	29.5-380	Spain
Drinking water	1.2	US
River	15.8-35.5	Austria
River	7.8-64.8	China
Harbor lagoon	100	Pakistan
Well	590 (max. observed)	Germany
River	260 (max. observed)	Spain
River	15	South Korea
River	49	Spain
Tap water	18	Spain
River	34-145	Argentina
Seawater (subtropical coastal zone)	19.4	Brazil
River	230 (max. observed)	China

Le zeoliti

Le zeoliti sono alluminosilicati idrati di metalli alcalini e alcalinoterrosi organizzati secondo strutture cristalline tridimensionali.



Proprietà

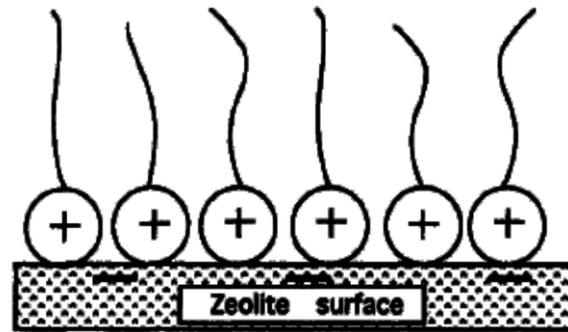
- Funzione di adsorbente specifico
- Funzione di catalizzatore
- Scambiatore cationico
- Superfici interne molto estese

Zeoliti modificate superficialmente

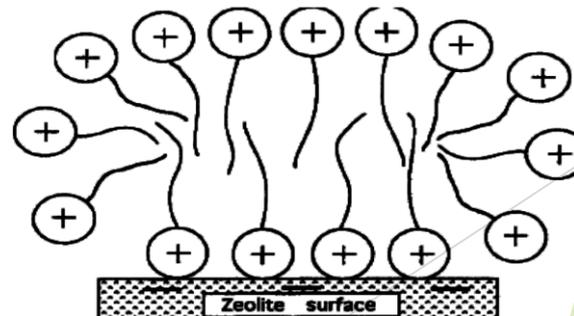
- L'utilizzo delle zeoliti come scambiatori di ioni è soggetto a delle limitazioni come la stabilità e l'efficacia di rimozione di alcune specie ioniche.
- Per superare tali limitazioni vengono modificate superficialmente con dei **tensioattivi** che hanno la proprietà di ridurre la tensione superficiale di un liquido.

Il processo di interazione superficiale tra la zeolite ed il tensioattivo avviene attraverso due meccanismi consecutivi :

1) scambio ionico superficiale



2) formazione di un doppio strato

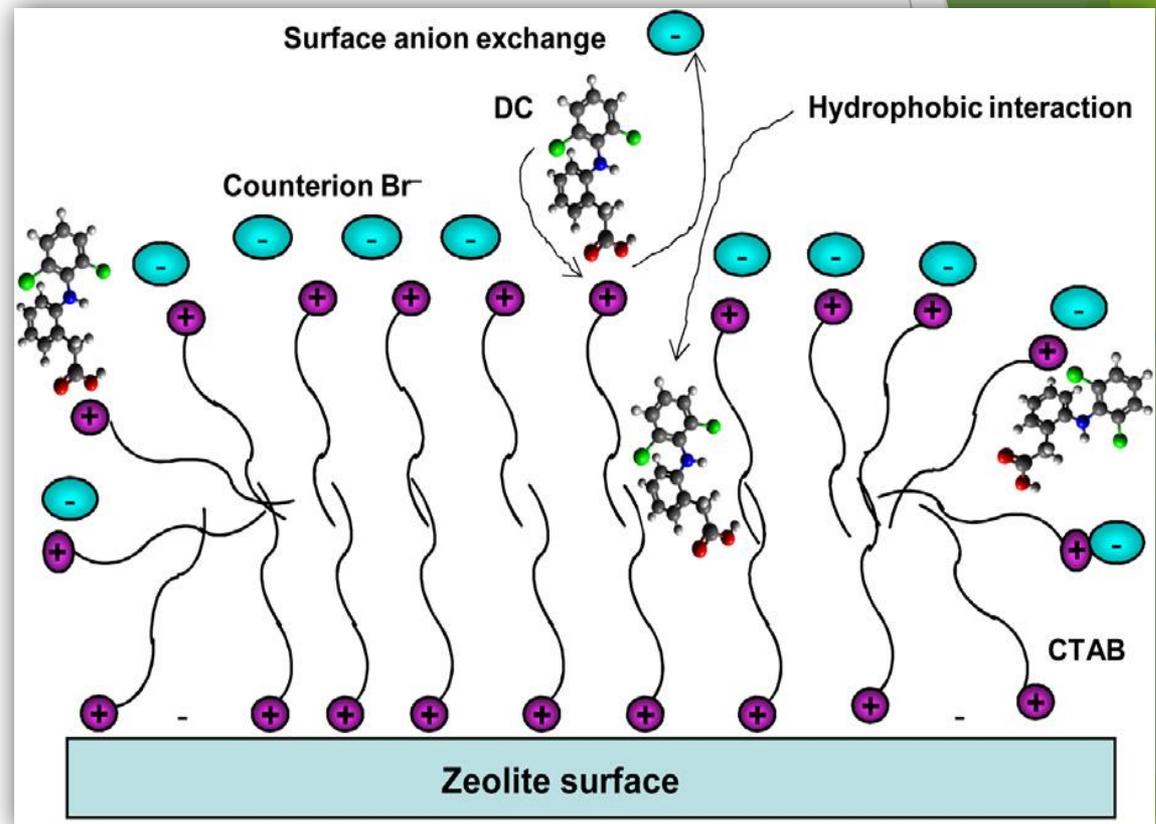


SMZ

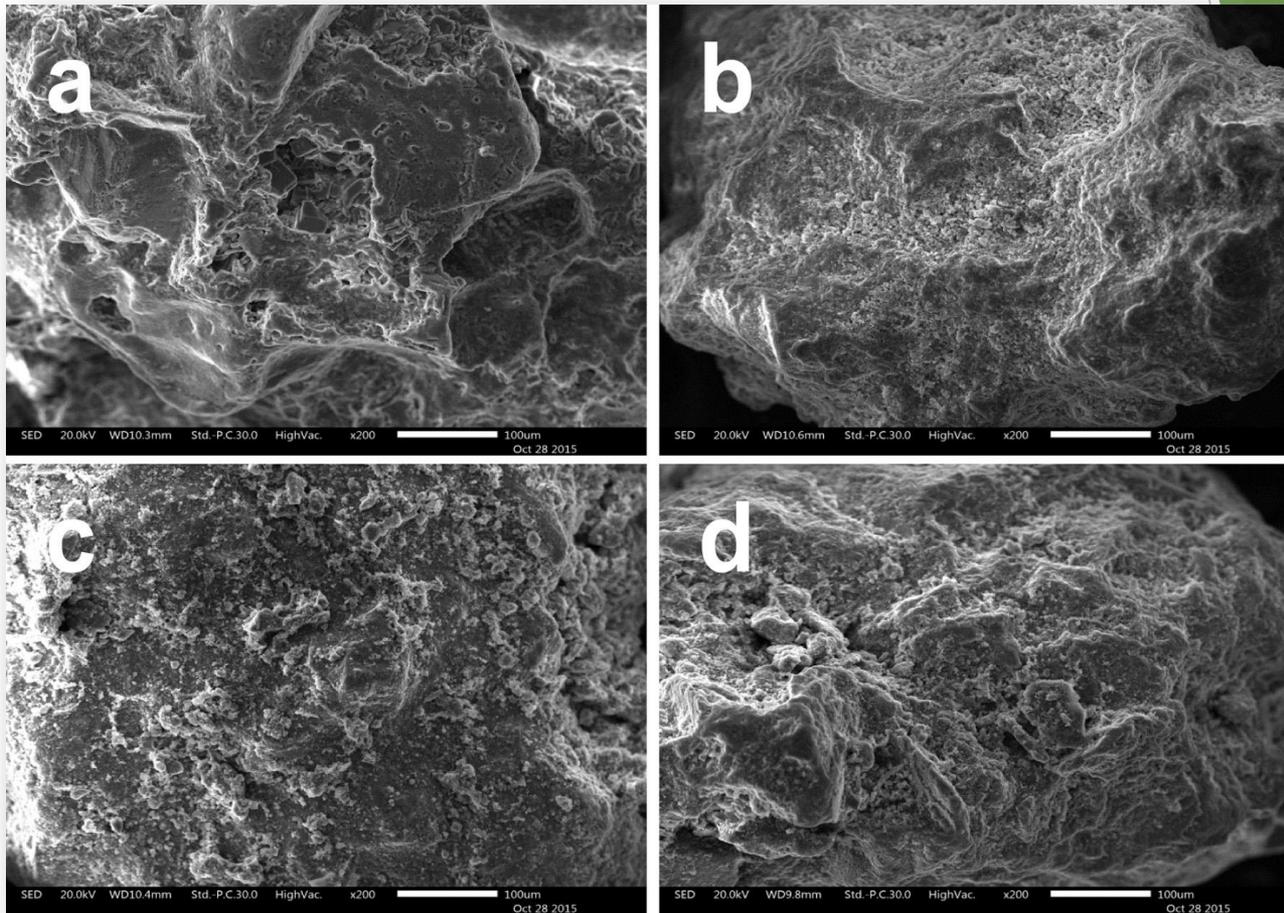
Si ottiene così un sistema in grado di scambiare specie anioniche sulla superficie e specie cationiche nei siti interni, inoltre funge da trappola adsorbente per grosse molecole organiche con le quali la zeolite originaria non era in grado di interagire.

L'SMZ è un materiale ottenuto da una zeolite alterata fissando delle lunghe molecole di tensioattivo sulla sua superficie.

Il tensioattivo utilizzato può essere il CTAB o il CTAC.

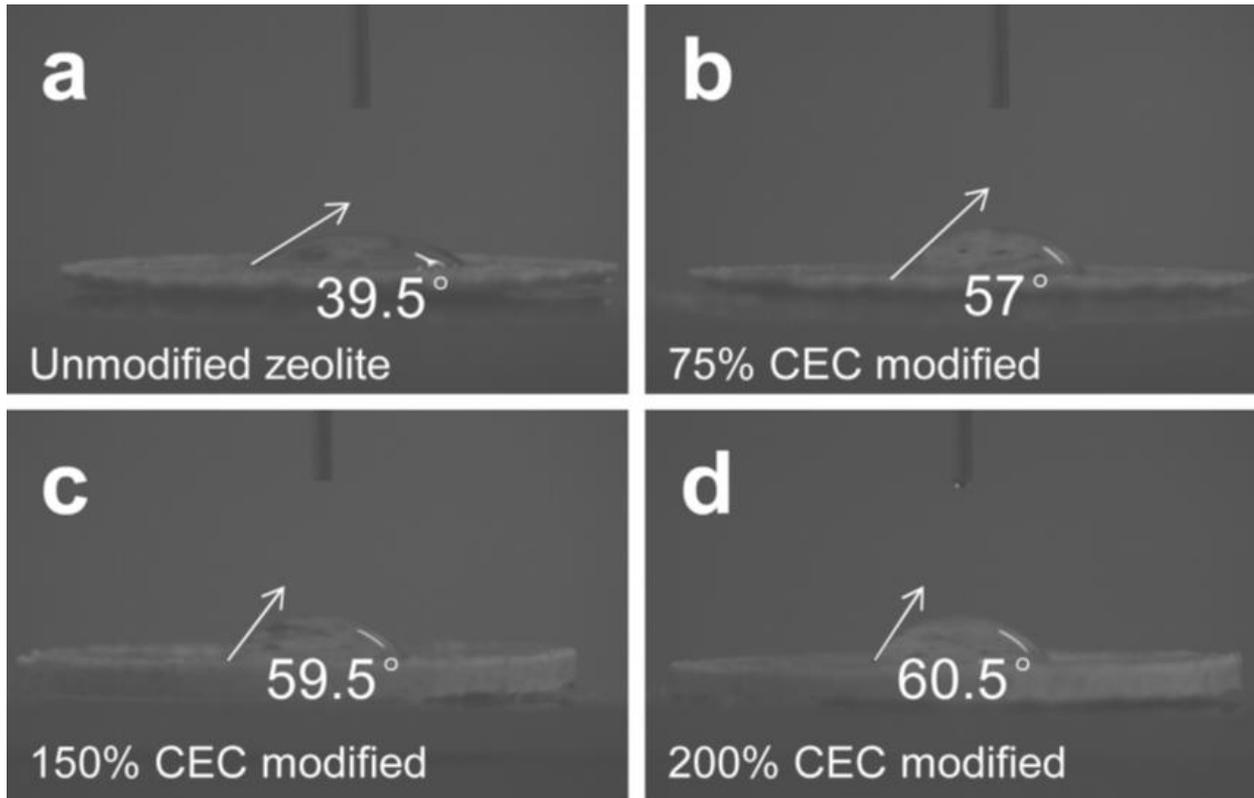


SEM



Osservazioni SEM della zeolite grezza (a) e della zeolite modificata con CTAB al 75, 150, 200% di copertura ECEC (b-c-d).

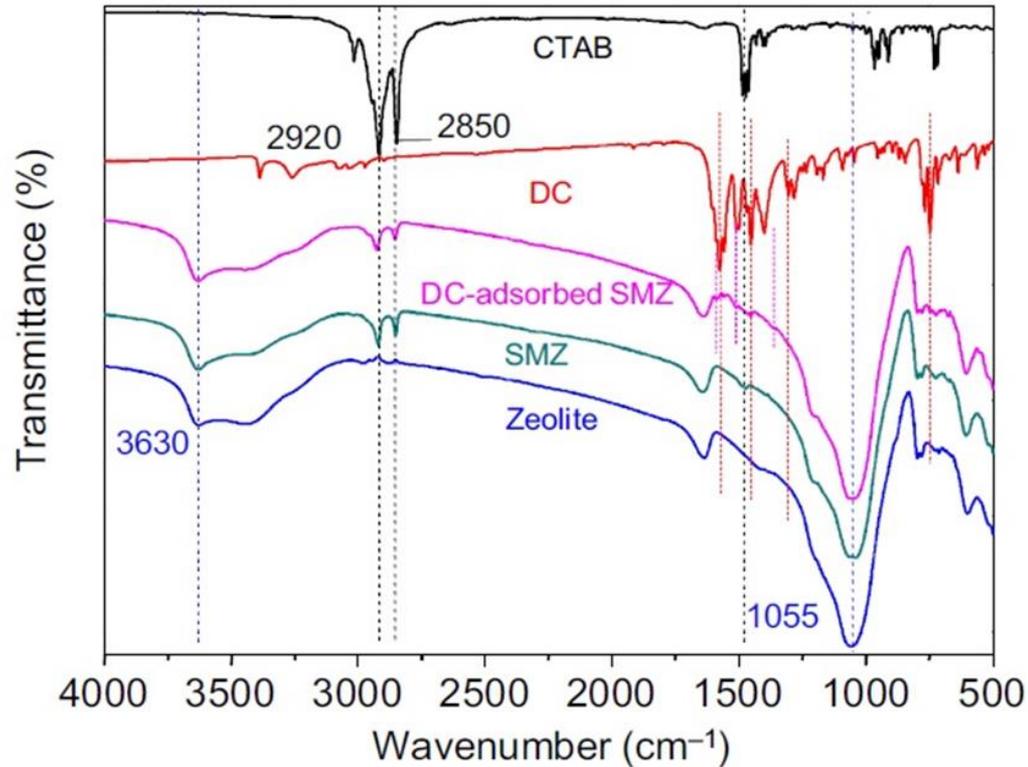
Misura angolo di contatto



- L'idrofobicità è aumentata all'aumentare dell'angolo di contatto.
- All'aumentare degli angoli di contatto si è ridotta energia libera di superficie.

Analisi FTIR

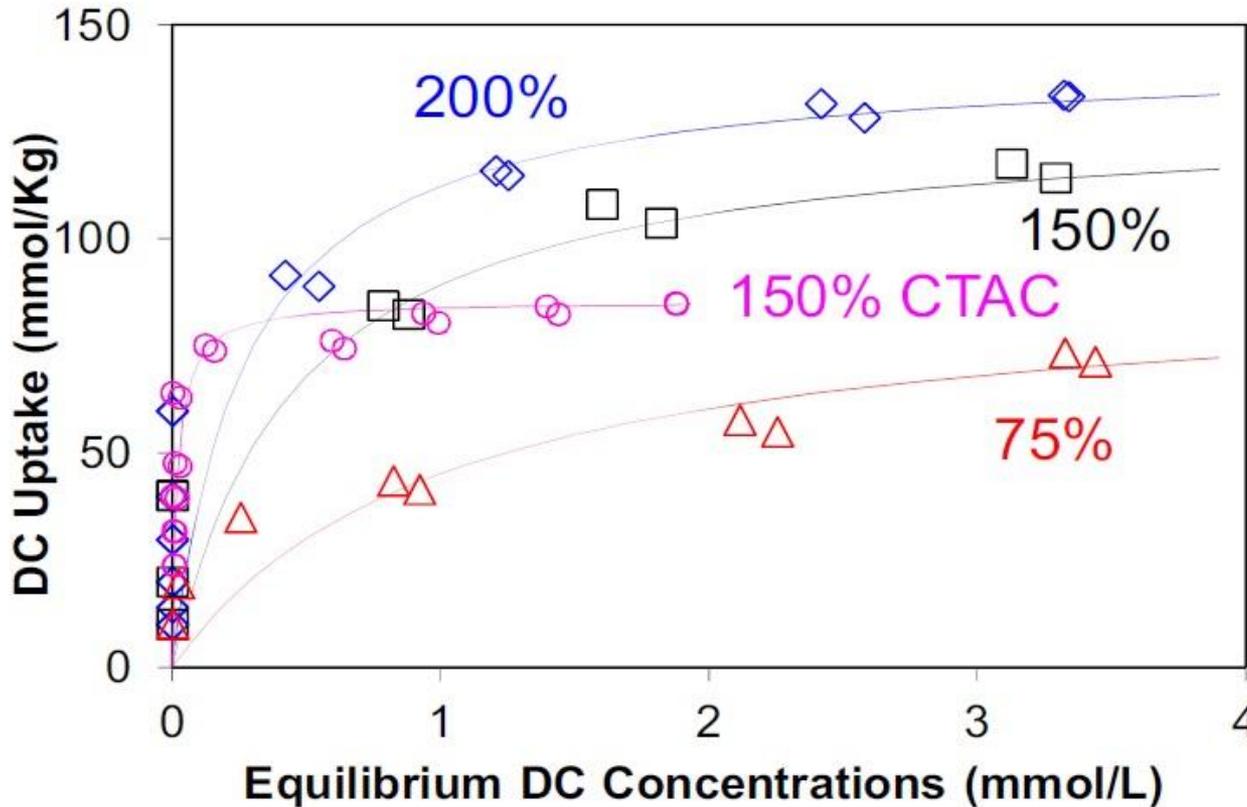
Spettri FTIR di DC cristallino, CTAB cristallino, zeolite grezza, SMZ e DC assorbito su SMZ:



L'immagine mostra come la funzionalizzazione modifichi lo spettro della zeolite. Purtroppo la sola analisi FTIR non è sufficiente a confermare l'avvenuto adsorbimento del DC.

Risultati

Isoterma di uptake del diclofenac:



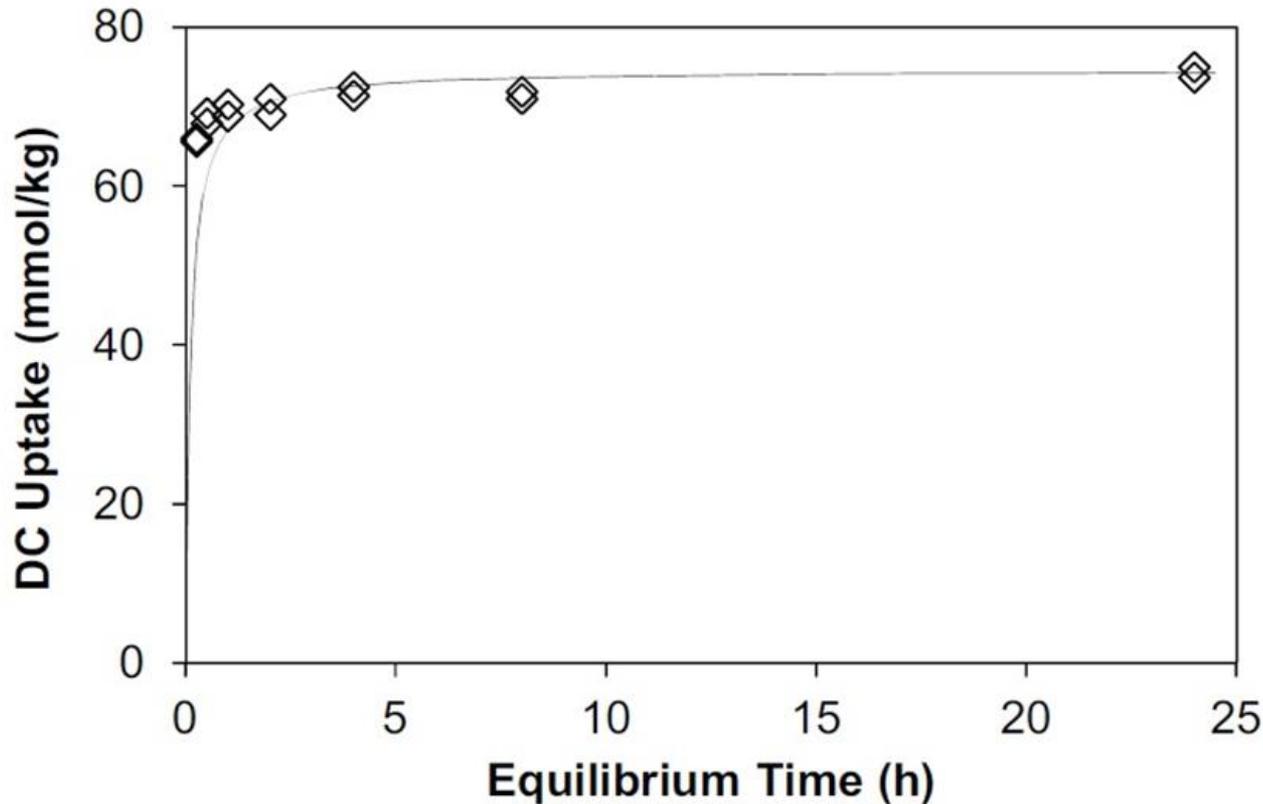
I risultati sperimentali sono stati modellati con un'equazione di pseudo secondo ordine

$$C_s = \frac{K_L S_m C_L}{1 + K_L C_L}$$

La capacità di assorbimento di DC è stata pari a 90, 130, e 145 mmol/kg per l'SMZ modificato con CTAB, con una superficie coperta ECEC del 75, 150 e 200%.

Cinetica di assorbimento del DC

L'assorbimento del DC sull'SMZ è stato veloce e l'equilibrio potrebbe essere raggiunto in appena 2 ore.

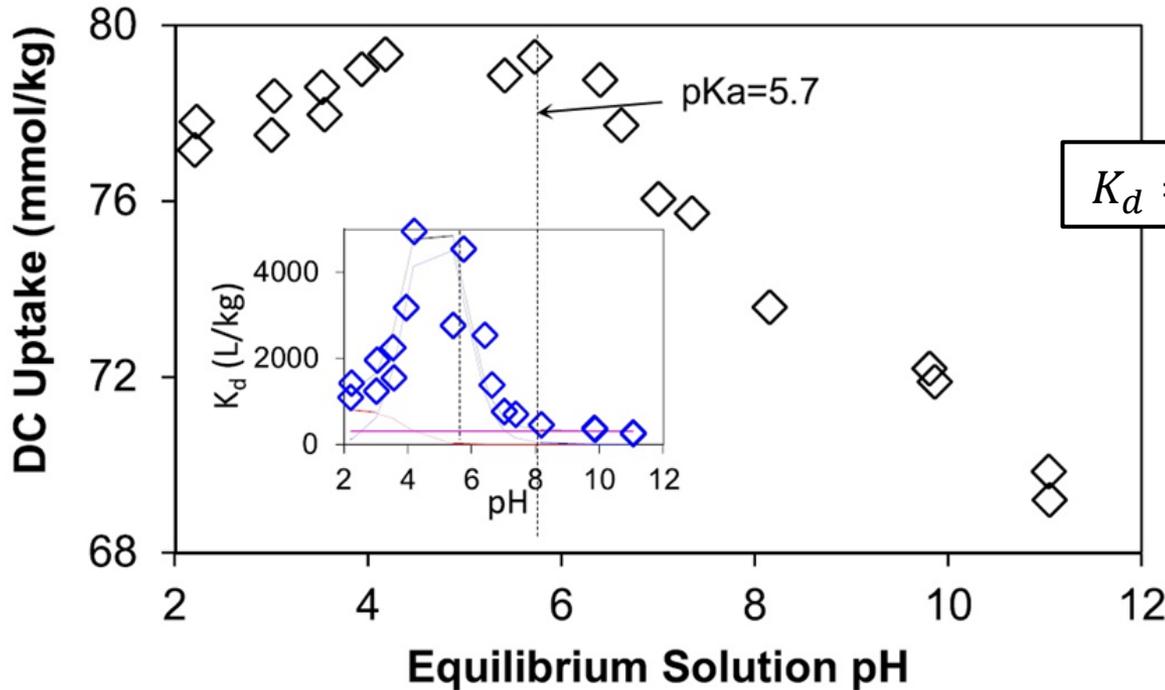


$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t}$$

Il rapido assorbimento di DC fa ritenere che i siti di assorbimento sono stati quelli sulle superfici esterne.

Effetto del pH

Quando l'assorbimento del DC è aumentato da 77 a 79 mmol/kg, il pH (ovvero il pKa mostrato in figura) all'equilibrio è aumentato da 2,2 a 5,7.



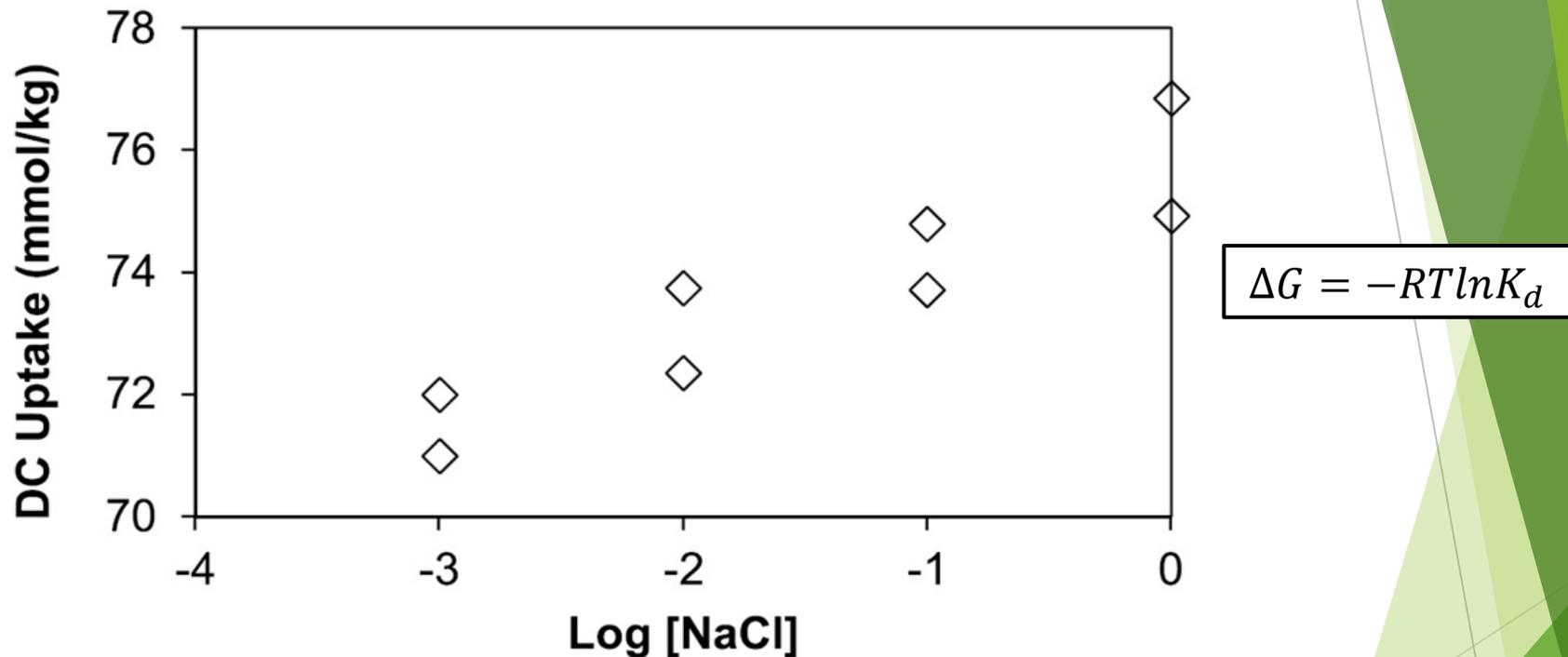
$$K_d = K_d^{SMZ+DC^0} \alpha^0 + K_d^{SMZ+DC^-} \alpha^-$$

$$K_d = C_s / C_L$$

K_d ottenuto: 800 L/kg per $K_d^{SMZ+DC^0}$ e 7000 L/kg per $K_d^{SMZ+DC^-}$, con un intercetta di 300 L/kg.

Effetto della forza ionica

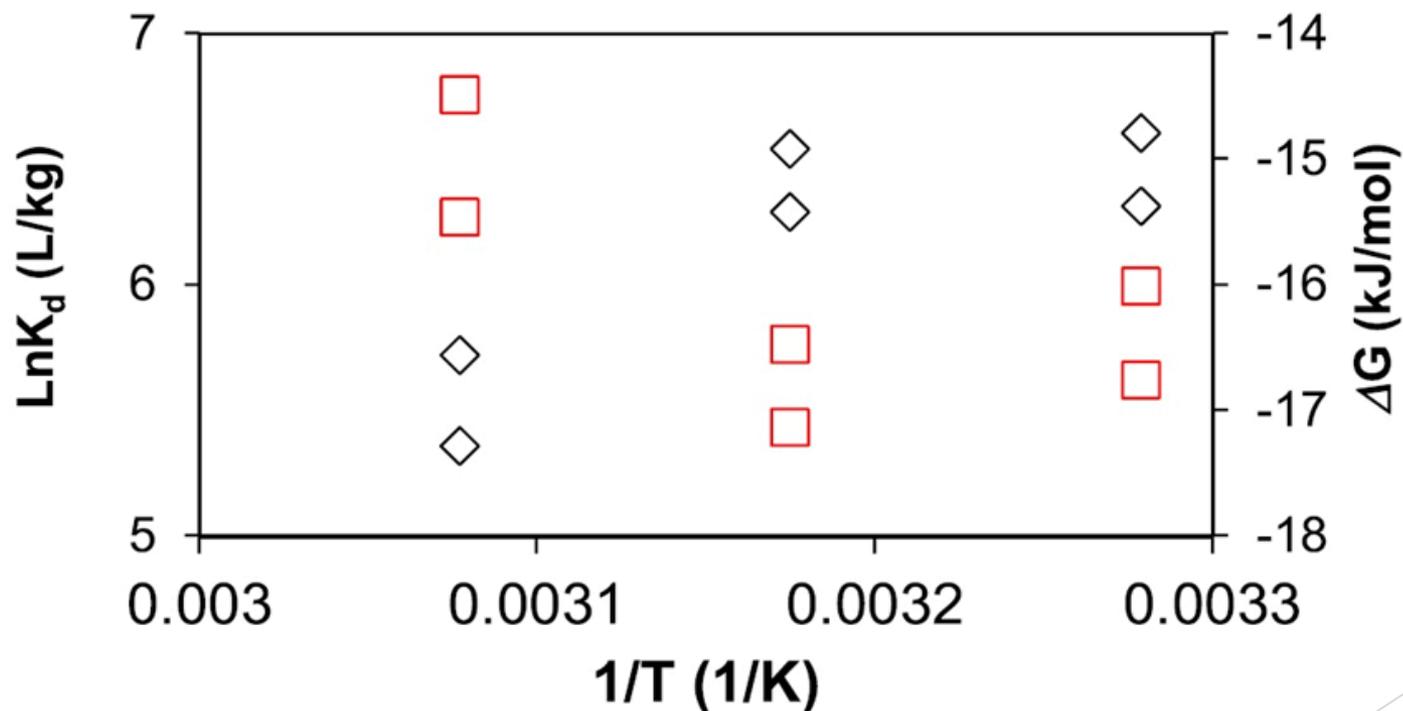
L'assorbimento è stato influenzato in modo minimo dalla forza ionica della soluzione.



Quando la concentrazione di fondo di NaCl è stata incrementata da 0,001 a 1,0 mmol/L, è stato notato un lieve aumento dell'assorbimento di DC da 72 a 76 mmol/kg.

Effetto della temperatura

Anche l'effetto della temperatura sull'assorbimento del DC è stato minimo, sebbene sia stato trovato un leggero aumento del valore di G (da -17 a -15 kJ/mol) quando la temperatura è aumentata da 295 a 325 K.



Quindi a temperatura elevata, più molecole anioniche di DC sono state adsorbite su SMZ.

Conclusioni

- L'assorbimento del DC è innanzitutto attribuito alla superficie di scambio anionico a causa delle nette interazioni attrattive tra bistrato di CTAB o CTAC e gli anioni di DC negativi.
- I risultati del FTIR hanno in parte mostrato come l'adsorbimento di DC avvenga grazie al SMZ.
- Il legame tra le variazioni di pH della soluzione e della forza ionica con l'adsorbimento del DC è risultato essere non particolarmente forte.
- Una maggiore funzionalizzazione della zeolite, oltre ad un aumento di adsorbimento di DC, ha aumentato l'effetto idrofobico della zeolite grezza.
- La funzionalizzazione con CTAB favorisce l'adsorbimento di DC rispetto alla funzionalizzazione con CTAC. In compenso, il tensioattivo con cloro ha tempi di adsorbimento più rapidi..