

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI**  
**“FEDERICO II”**



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

**Laurea Magistrale in**  
**“Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio”**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

TESI DI LAUREA

**INGEGNERIZZAZIONE DI PROCESSI DI ADSORBIMENTO DI**  
**COLORANTI ORGANICI DA REFLUO TESSILE SU MATRICI**  
**"LOW-COST"**

**Relatore:**

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

**Correlatore:**

Dott. Ludovico Pontoni

**Candidato:**

Gerardo Spagnuolo

Matr. M67/70

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

## *Introduzione*

L'industria tessile è una delle maggiori produttrici di reflui colorati, questi risultano essere tra i più difficili da trattare a causa della presenza di grandi quantità di solidi sospesi e di sostanze difficilmente biodegradabili. Le tecniche impiegate nei trattamenti convenzionali risultano spesso poco efficaci nei confronti di questi reflui. Per tale motivo, notevole attenzione è oggi rivolta allo sviluppo di metodi innovativi che risultino efficaci, economici e di basso impatto ambientale. Negli ultimi anni, numerosi studi hanno dimostrato che il bioadsorbimento può essere una valida alternativa ai metodi tradizionali e alla biodegradazione microbica o enzimatica. Il bioadsorbimento presenta numerosi vantaggi come l'elevata efficienza, i costi contenuti e le buone rese di rimozione di inquinanti anche da grandi volumi di refluo. La ricerca di nuove matrici adsorbenti si sta focalizzando soprattutto su biomasse inattivate, quest'ultime infatti presentano ulteriori vantaggi: non risentono della tossicità del refluo, non richiedono nutrienti e non rilasciano nell'ambiente tossine o propaguli riproduttivi. In questo lavoro è stata indagata l'efficacia dell'utilizzo dei gusci di gambero nella rimozione di coloranti in miscela, sono stati inoltre individuati i principali parametri di progetto e di ingegnerizzazione del processo di adsorbimento. Per gli esperimenti sono stati utilizzati reflui modello che simulano la composizione chimica delle acque di scarico prodotte durante il processo tintoriale di cotone e lana. Attualmente il materiale adsorbente più comunemente adoperato è il carbone attivo che, tuttavia, presenta numerosi inconvenienti, quali il costo elevato, la non selettività e la limitata efficacia con i coloranti disperdenti e al tino. In più la rigenerazione del carbone, una volta raggiunta la saturazione, risulta costosa e complicata e porta ad una perdita di adsorbente. Per questi motivi nel presente elaborato sono stati testati adsorbenti non convenzionali a basso costo, costituiti da scarti di industrie agroalimentari, evitando di effettuare su di essi, prima dell'uso, pretrattamenti chimico-fisico, che potrebbero aumentarne i costi.

## *Attività Sperimentale*

L'attività sperimentale è stata svolta presso il Laboratorio di Analisi e Ricerche Ambientali "L.A.R.A" del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale D.I.C.E.A dell'Università di Napoli "Federico II". Lo studio focalizza l'attenzione su reflui sintetici, ovvero realizzati in laboratorio attraverso l'utilizzo di coloranti industriali acquistati presso la Sigma-Aldrich Co. LLC. Con tali coloranti sono state realizzate tre tipologie di reflui sintetici, Diretto (W1), Reattivo (W2) ed Acido (W3). Tali reflui risultano rappresentativi di importanti tipi di colori commerciali

strutturalmente diversi e largamente utilizzati nell'industria tessile. I materiali adoperati come massa adsorbente sono di diversa natura. Inizialmente le prove sono state effettuate con gusci di gambero, ossia scarti dei processi dell'industria alimentare il cui utilizzo non comporterebbe, in scala regionale, ingenti costi di trasporto. I trattamenti cui sono stati sottoposti prima delle prove sperimentali sono stati finalizzati esclusivamente alla rimozione del contenuto d'acqua in eccesso e alla frantumazione del materiale per ottenere una granulometria omogenea. In un secondo momento sono stati utilizzati chitina e carbonato di calcio (presenti anche all'interno dei gusci di gambero) in modo da investigare sull'elevata capacità adsorbente di tali gusci, mentre, per soddisfare il confronto con materiali di cui sono già note le potenzialità, sono stati utilizzati chitosano (materiale ottenuto mediante la



Figura 1 - Gusci di gambero essiccati e frantumati

deacetilazione della chitina) e carbone attivo decolorante in polvere. L'attività sperimentale è stata suddivisa in due step. In un primo momento è stata effettuata una caratterizzazione termodinamica del fenomeno di adsorbimento la quale ha previsto prove di adsorbimento in discontinuo in reattori batch che hanno permesso di tracciare le isoterme di adsorbimento ed individuare quindi, le costanti del modello di approssimazione dei punti sperimentali. Successivamente è stata effettuata una caratterizzazione cinetica avvenuta mediante una prova in colonna a letto fisso. Tale prova ha permesso di tracciare le curve di breakthrough e quindi di individuare i principali parametri di progetto ed ingegnerizzazione del processo, quali: EBCT (Empty Bed Contact Time), Carico idraulico superficiale, AUR (Adsorbent Usage Rate) e tempo di vita del filtro. Tale prova è stata effettuata esclusivamente con gusci di gambero e refluò diretto. La scelta della matrice adsorbente è stata dettata dal fatto che i gusci di gambero sono gli unici, tra le matrici investigate, a rispondere ai requisiti di "materiale non convenzionale, a basso costo ed avente elevate capacità adsorbenti". L'esclusione invece, dei restanti due reflui è dovuta al risultato non soddisfacente ottenuto a valle della prova di adsorbimento in discontinuo su gusci di gambero.

## *Risultati*

### *Risultati dello studio termodinamico*

Le prove sperimentali volte alla realizzazione delle isoterme di adsorbimento dei coloranti W2 e W3 su gusci di gambero, non hanno dato esito soddisfacente. In entrambi i casi la percentuale di rimozione del colore non ha raggiunto valori accettabili ed il refluò presentava, al termine della prova, valori di assorbanza piuttosto elevati.

Tabella 1 - Percentuale di rimozione dei diversi coloranti del refluo W2 con concentrazione di adsorbente pari a 4 g/L

Rimozione del colorante W2 con gusci di gambero				
Colore		Reactive Orange	Reactive Black	Reactive Violet
Percentuale di rimozione [%]		16,5	38,5	38,8

Tabella 2 - Percentuale di rimozione dei diversi coloranti del refluo W3 con concentrazione di adsorbente pari a 4 g/L

Rimozione del colorante W3 con gusci di gambero				
Colore		Acid Red	Acid Yellow	Acid Blue
Percentuale di rimozione [%]		67,7	41,4	59,8

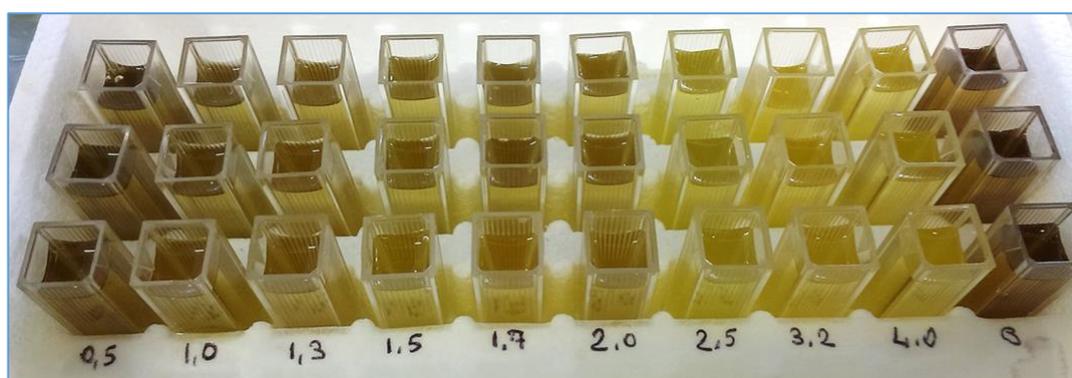


Figura 2 - Risultati della rimozione del colore dal refluo W3 con diverse concentrazioni di gusci di gambero

Di seguito vengono riportati invece, i risultati ottenuti nelle prove batch per i tre coloranti presenti all'interno del refluo W1. Sono state calcolate le percentuali di rimozioni relative alla massima concentrazione di materiale adsorbente e, come è possibile osservare dalla Figura 2 valori non percepibili di colore vengono raggiunti già con concentrazioni di adsorbente pari a 3,2 g/L ma, per conoscere la capacità massima di rimozione, sono state effettuate delle prove anche con concentrazioni maggiori.

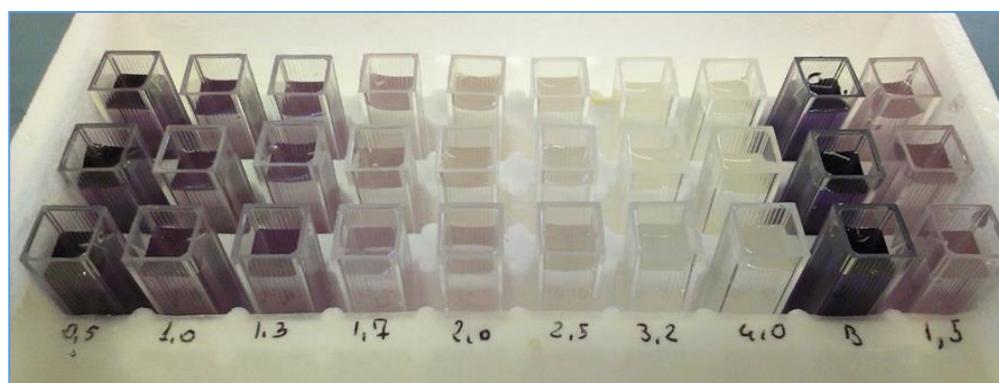


Figura 3 - Risultati della rimozione del colore con diverse concentrazioni di adsorbente

I campioni sono stati sottoposti a prova spettrofotometrica e, attraverso delle rette di taratura precedentemente tracciate, è stato possibile conoscere le concentrazioni di colorante a partire dai valori di assorbanza. Conosciuti i valori della concentrazione all'equilibrio, sfruttando le relazioni del modello di Langmuir è stato possibile tracciare le isoterme di adsorbimento e, mediante un'opportuna linearizzazione di quest'ultime è stato possibile conoscere i parametri che caratterizzano il modello di approssimazione dei punti sperimentali. Tabella 3.

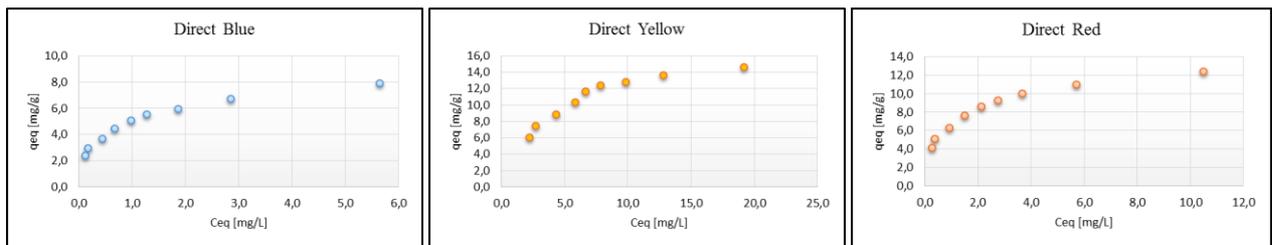


Figura 4 – Isotherme di adsorbimento relative ai tre colori del refluo W1 ( $T=23^{\circ}\text{C}$ )

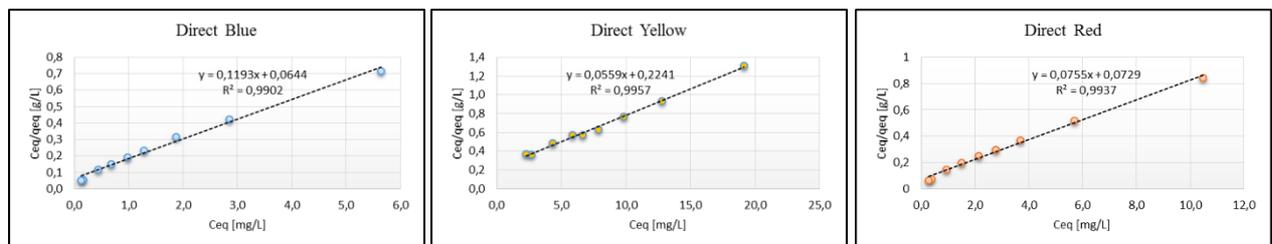


Figura 5 – Linearizzazione delle isoterme relative ai tre colori del refluo W1 ( $T=23^{\circ}\text{C}$ )

Tabella 3 - Costanti del modello di Langmuir relative alla rimozione del colore con gusci di gambero

Costanti modello di Langmuir						
Colore		Coeff ang	Intercetta	$R^2$	$q_{\max}$	$b$
Direct Red		0,0755	0,0729	0,994	13,25	181,69
Direct Yellow		0,0559	0,2241	0,996	17,89	79,83
Direct Blue		0,1193	0,0644	0,9902	8,38	130,16

Per i tre diversi coloranti sono state calcolate le percentuali di rimozioni relative alla massima concentrazione di materiale adsorbente.

Tabella 4 - Percentuale di rimozione dei diversi coloranti del refluo W1 con concentrazione di adsorbente pari a 4 g/L

Rimozione del colorante W1 con gusci di gambero				
Colore		Direct Red	Direct Yellow	Direct Blue
Percentuale di rimozione [%]		98,4	91,5	98,7

I dati evidenziano che i gusci di gambero riescono a rimuovere piuttosto bene i coloranti in esame. Tuttavia, qualche difficoltà si riscontra nel caso del Direct Yellow per il quale la percentuale di rimozione risulta essere inferiore agli altri due coloranti.

La stessa prova è stata condotta anche a diverse temperature (10 e 50°C). A tal proposito, i dati hanno mostrato che l'andamento della capacità di adsorbimento varia con la temperatura; essa diminuisce nel passaggio da 10 a 50°C, in accordo con le indicazioni teoriche e di letteratura secondo cui l'adsorbimento è un fenomeno esotermico, e quindi favorito alle basse temperature. Quanto detto è valido soprattutto per il Direct Yellow, dove la rimozione percentuale passa dal 91,7% verificatosi per T=10°C al 77,1% per 50°C. Per lo stesso colore, all'aumentare della temperatura, si riscontra inoltre, un aumento dell'errore che si commette nell'approssimare il fenomeno reale col modello di Langmuir.

Per quanto concerne i restanti materiali investigati, vengono riportate delle tabelle riassuntive dei principali parametri individuati:

Tabella 5 - Percentuale di rimozione dei diversi coloranti del refluo W1 con concentrazione di adsorbente pari a 4 g/L

Rimozione del colorante W1 con chitina				
Colore		Direct Red	Direct Yellow	Direct Blue
Percentuale di rimozione [%]		98,4	97,3	98,6

Tabella 6 - Costanti del modello di Langmuir relative alla rimozione del colore con chitina

Costanti modello di Langmuir - refluo W1 (T=23°C)						
Colorante		Coeff ang	Intercetta	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	b
Direct Red		0,1444	0,0086	0,998	6,93	805,26
Direct Yellow		0,0796	0,0157	0,94	12,56	800,18
Direct Blue		0,2343	0,0082	0,995	4,27	520,49

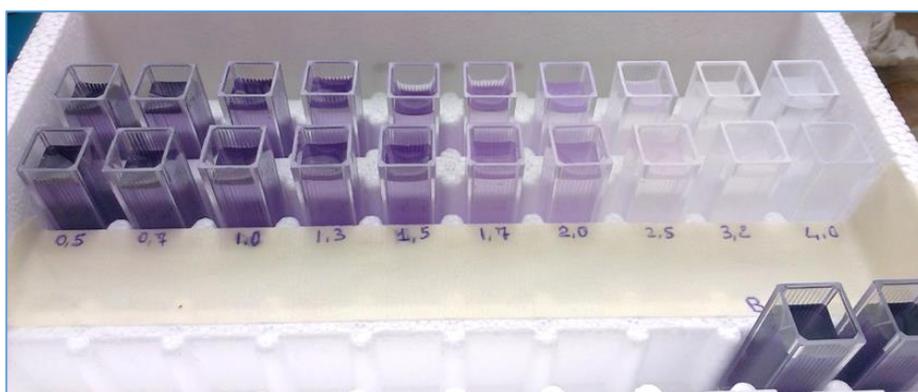


Figura 4 - Risultati della rimozione del colore con diverse concentrazioni di adsorbente (T=23°C)

Tabella 7 - Percentuale di rimozione dei diversi coloranti del refluo W1 con concentrazione di adsorbente pari a 1,3 g/L

Rimozione del colorante W1 con chitosano				
Colore		Direct Red	Direct Yellow	Direct Blue
Percentuale di rimozione [%]		99,5	96,1	99,6

Tabella 8 - Costanti del modello di Langmuir relative alla rimozione del colore con chitosano

Costanti modello di Langmuir - refluo W1 (T=23°C)						
Colorante		Coeff ang	Intercetta	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	b
Direct Red		0,0274	0,0122	0,9949	36,50	2991,50
Direct Yellow		0,0209	0,0614	0,9328	47,85	779,27
Direct Blue		0,034	0,0106	0,9915	29,41	2774,69

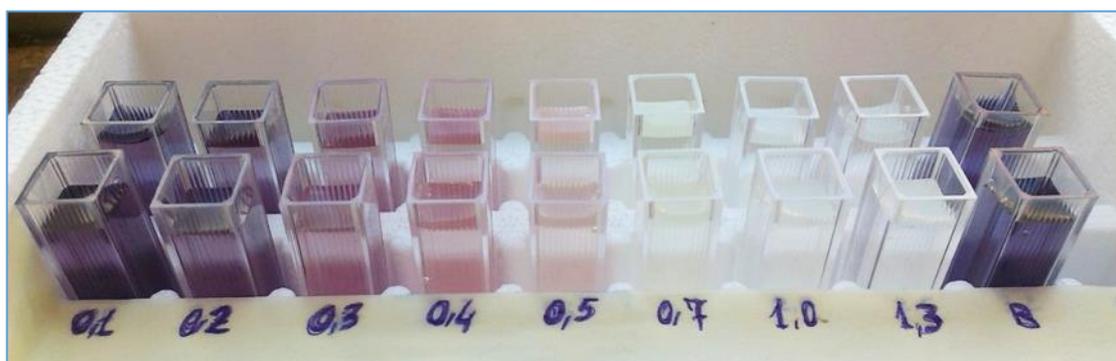


Figura 5 - Risultati della rimozione del colore con diverse concentrazioni di adsorbente (T=23°C)

Tabella 9 - Percentuale di rimozione dei diversi coloranti del refluo W1 con concentrazione di adsorbente pari a 1,3 g/L

Rimozione del colorante W1 con carbone attivo				
Colore		Direct Red	Direct Yellow	Direct Blue
Percentuale di rimozione [%]		96,9	95,2	97,5

Tabella 10 - Costanti del modello di Langmuir relative alla rimozione del colore con carbone attivo

Costanti modello di Langmuir - refluo W1 (T=23°C)						
Colorante		Coeff ang	Intercetta	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	b
Direct Red		0,0311	0,071	0,9488	32,15	452,88
Direct Yellow		0,0105	0,1129	0,4745	95,24	843,56
Direct Blue		0,042	0,0239	0,9996	23,81	996,21

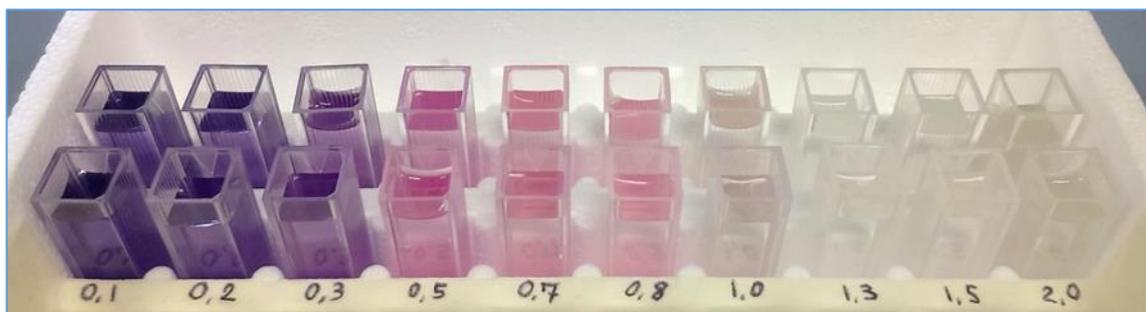


Figura 6 - Risultati della rimozione del colore con diverse concentrazioni di adsorbente ( $T=23^{\circ}\text{C}$ )

### *Risultati dello studio cinetico*

Nel corso delle prove per la realizzazione delle curve di breakthrough il valore della massa adsorbente è stato mantenuto costante e pari a 0,4 g e la granulometria non è cambiata rispetto alle prove batch. Il volume del reattore è risultato pari a  $1,02\text{ cm}^3$ , mentre la portata di alimentazione è stata fissata pari a 23,5 ml/h. Al di sopra del letto filtrante è stato mantenuto costante un battente di circa due centimetri, questo ha permesso di evitare un eventuale disturbo causato dalla caduta del fluido e limitare possibili vie preferenziali del refluo all'interno del letto. Tale condizione ha determinato una zona di trasferimento di materia (MTZ) all'interno del letto adsorbente, di altezza minore del letto stesso, in modo da poter avere una concentrazione in uscita nulla nei primi minuti di esercizio e ottenere curve di "breakthrough" adeguatamente sviluppate, cioè con valori di concentrazione normalizzata crescenti da valori nulli fino a valori prossimi ad uno. La figura seguente mostra le diverse condizioni del filtro durante la prova. È possibile osservare la presenza di vie preferenziali, fenomeno che differenzia la condizione reale dall'idealità.

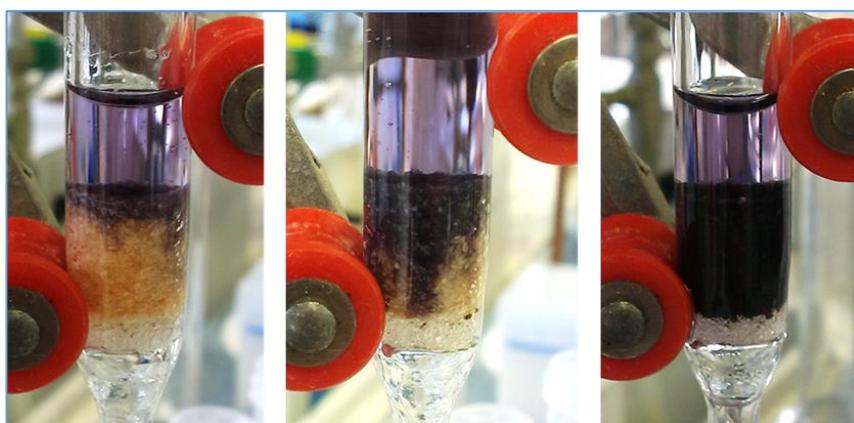


Figura 7 - Condizioni del letto filtrante durante la prova

A titolo esemplificativo vengono successivamente riportate la curva di breakthrough del colore Direct Red e l'andamento dell'efficienza del trattamento osservato per lo stesso colore.

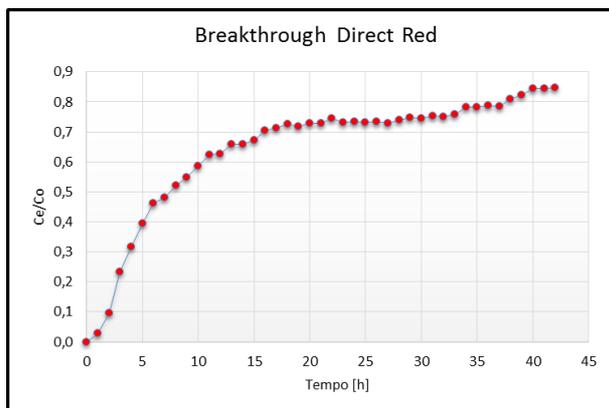


Figura 9 – Curva di breakthrough Direct Red

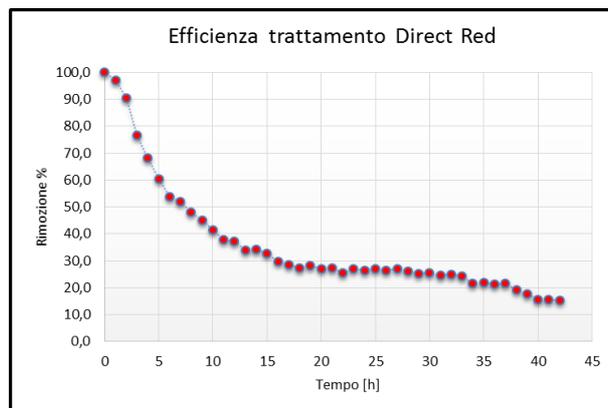


Figura 9 – Efficienza del trattamento nel tempo

Lo studio cinetico del fenomeno di adsorbimento ha permesso di ricavare i principali parametri di dimensionamento (EBCT e CIS) che vengono di seguito riportati:

Tabella 11 – Parametri di dimensionamento

Parametri di dimensionamento					
Grandezza	Volume reattore [mm <sup>3</sup> ]	Portata alimentata [ml/h]	Area filtro [mm <sup>2</sup> ]	EBCT [min]	C.I.S. [mm/min]
	1020,50	23,50	78,50	2,61	4,99

Ipotizzando che il filtro arrivi a rottura nel momento in cui in uscita si verifica una concentrazione pari al 10 per cento di quella in ingresso, è possibile calcolare la massa di adsorbente che si esaurisce per litro di acqua trattata (AUR), ed il suo inverso, corrispondente al volume di acqua trattata per unità di massa di adsorbente esaurita.

Tabella 12 – Parametri di dimensionamento

Parametri di dimensionamento					
Grandezza	AUR [g/L]	1/AUR [L/g]	q <sub>max</sub> [mg/g]	Massa ads [g]	Volume acqua trattabile [L]
	1,31	0,76	13,17	0,40	0,30

I risultati della prova permettono quindi di dire che, nel caso del refluo in esame, per ottenere in uscita un valore della concentrazione pari al 10 per cento di quella in ingresso, sono necessari 1,3 g di adsorbente per litro di refluo trattato. Mentre, il volume di acqua trattabile con la massa di adsorbente presente nel reattore è pari a 0,3 litri.

## *Conclusioni*

I risultati sperimentali hanno mostrato che la matrice non convenzionale costituita dai gusci di gambero rimuove efficacemente i coloranti diretti diversamente da coloranti acidi e reattivi. L'adsorbimento dei coloranti su tutte le matrici in esame è ben approssimato dal modello teorico di Langmuir, per il quale si ottengono valori dei coefficienti di correlazione ( $R^2$ ) determinati mediante regressione lineare dei dati sperimentali, molto elevati. L'analisi sperimentale ha evidenziato che la capacità specifica di adsorbimento risulta crescente al crescere della concentrazione di equilibrio in soluzione ed al diminuire della temperatura. Tra tutte le matrici investigate quelle che presentano i valori più alti di capacità specifica di adsorbimento sono risultati, in accordo con la letteratura, il carbone attivo ed il chitosano, seguono i gusci di gambero e la chitina, la quale presenta i valori più bassi. I risultati hanno evidenziato che il processo di adsorbimento su gusci di gambero, permette di raggiungere valori di rimozione superiori al 97% nel caso della prova in colonna e valori che toccano il 99% nel caso della prova batch. Inoltre, il confronto tra i risultati ottenuti nella prova in colonna e quelli uscenti dalle prove batch, ha permesso di concludere che la prova in continuo permette di avere efficienze migliori. Infatti, nella prova in colonna sono necessari 1,3 g/L per avere una rimozione del 90%. Con la stessa concentrazioni di adsorbente, nella prova batch, in condizioni di equilibrio, si raggiunge un valore più basso, pari al 74%. A valle di tutte le prove effettuate è possibile dire che, il processo di adsorbimento sperimentato nell'ambito di questa attività, si configura come una soluzione efficace per la rimozione dei coloranti presenti nei reflui tessili. Su scala industriale tale processo potrebbe essere sfruttato sia per una depurazione dei reflui finalizzata al raggiungimento dei limiti di normativa per lo scarico in rete fognaria o in corpo idrico recettore sia per un ricircolo in testa all'impianto.