

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA



Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

TESI DI LAUREA

IN

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

CONFRONTO DELLE PROPRIETÀ' DI RIMOZIONE DEGLI ACIDI UMICI

DALLE ACQUE SOTTERRANEE DA PARTE DI MATERIALI ZEOLITICI

NATURALI E SINTETICI

Relatori

Ch.mi Prof. Ing. Bruno de Gennaro

Prof. Raffaele Marotta

Candidato

Giulia Parisi

matr 518/678

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

La problematica della presenza di **acidi umici** in acque di falda è strettamente connessa alla forme di **inquinamento del sistema suolo-correnti sotterranee**..

Nell'ambito specifico dello studio della chimica organica dei suoli, quando si parla di sostanza organica del suolo (SOM), di humus o di sostanza umica si fa sempre riferimento a materiale derivante dalla degradazione chimica e biologica dei residui provenienti dai tessuti vegetali ed animali e dall'attività di sintesi dei microrganismi. I prodotti che si formano in tali processi tendono ad associarsi in strutture organiche complesse, più stabili dei materiali di partenza e, di conseguenza, in grado di resistere a lungo nel suolo. Difatti essi giacendo nel suolo possono ritrovarsi ed accumularsi, data la loro solubilità, nelle acque naturali per **LISCIVIAZIONE**, passando quindi dal suolo alle acque sotterranee e favorendo così il loro inquinamento

Le sostanze umiche sono tipicamente costituite da tre componenti distinte in base alle differenti caratteristiche di solubilità in alcali o acidi:

(1) gli **acidi fulvici** (FA) sono quella frazione che si solubilizza sia in soluzioni alcaline sia in soluzioni acide;

(2) gli **acidi umici** (HA) sono la frazione che si solubilizza in soluzione alcalina ma che precipita in soluzioni acide ($\text{pH} < 3$);

(3) l'**umina** (HUM), infine, è la frazione insolubile in qualsiasi condizione di pH; Dalla necessità di abbattere le sostanze umiche presenti in acqua, e in particolare la frazione che si solubilizza in condizioni alcaline, nasce il presente lavoro di tesi che ha avuto come obiettivo principale, quello di mettere a confronto le capacità di rimozione di acidi umici esibite da due diversi materiali zeolitici scambiati preventivamente al calcio, in modo da poter sfruttare tale catione per la formazione superficiale di un micro-ponte tra la superficie esterna della zeolite, caricata negativamente, ed i siti anionici degli acidi umici. La facilità di formazione di tale "micro ponte" può essere impiegata in maniera vantaggiosa non solo per riprodurre in laboratorio i complessi di scambio organo-minerale presenti nei suoli, ma anche per rimuovere gli acidi umici che possono ritrovarsi nelle acque sotterranee eventualmente contaminate dai suddetti fenomeni di lisciviazione.

Trattandosi, infatti, di alluminosilicati, le zeoliti sono caratterizzate da una elevata area superficiale e da una buona capacità di scambio cationico sia complessiva (CEC) che superficiale (ECEC): Quindi da un punto di vista strutturale esse costituiscono delle strutture tridimensionali in cui sono presenti cavità e canali interconnessi, generalmente occupati da cationi debolmente legati al framework anionico e molecole d'acqua. Da qui nascono tutta una serie di importanti proprietà che, aggiunte al moderato costo dovuto alla discreta reperibilità sul nostro territorio e alla facilità di estrazione, rendono l'utilizzo delle zeoliti estremamente interessante.

Precedenti studi hanno evidenziato come l'arricchimento superficiale delle zeoliti con cationi bivalenti riduca drasticamente la concentrazione di acidi umici in soluzione rispetto all'utilizzo del campione tal quale, per cui da questi risultati nasce la necessità di valutarne le effettive potenzialità, in termini di riduzioni di concentrazione di HA, desumibili a valle del processo.

Fasi della ricerca

La ricerca è stata suddivisa nelle seguenti fasi principali:

- *Caratterizzazione chimico mineralogica e delle proprietà di scambio (in particolare superficiale) dei campioni oggetto della sperimentazione, un tufo clinoptilolitico e un campione di sintesi, Na13X;*
- *Realizzazione della forma calcica da impiegare per ottimizzare costi e aliquote di acidi umici rimossi da entrambi gli scambiatori;*
- *Studio cinetico dell'interazione acidi umici - materiale zeolitizzato;*
- *Confronto dei risultati ottenuti, in termini di aliquote di acidi umici rimosse tra il campione naturale, sia sottoforma di polvere che granulato, e quello sintetico commerciale.*

La prima parte della sperimentazione è nata dall'esigenza di completare il quadro delle caratteristiche della zeolite 13X sintetica, in quanto da precedenti risultati sperimentali si sono desunti i parametri necessari per quello che concerne il tufo clinoptilolitico, già abbondantemente caratterizzato dal gruppo di ricerca dell'Ing. De Gennaro, con particolare riferimento alla valutazione della capacità di scambio superficiale (ECEC). Difatti, dato che l'interazione tra scambiatore inorganico, naturale o sintetico che sia, avviene principalmente in superficie, è necessario conoscere la massima aliquota di ioni calcio presenti sulla superficie dello scambiatore stesso.

Per ciò che riguarda la 13X, mentre erano ben note la composizione chimica e il valore della capacità di scambio totale, non era mai stato valutato quello dalla capacità di scambio superficiale. A tale scopo si è proceduto alla realizzazione di una serie di prove cinetiche, impiegando cationi di ammonio tetra sostituito che non sono presumibilmente in grado di accedere all'interno dei canali della 13X, valutandone di conseguenza la ECEC.

Nella fase successiva, si è inteso verificare l'entità di calcio necessaria all'interno dei due scambiatori per ottimizzare sia il processo di rimozione, sia i costi del processo. A tale scopo si è proceduto alla preparazione di una serie di prove di scambio di opportune aliquote di scambiatore con soluzioni 0.1N di Ca^{2+} , prelevando gli stessi a tempi differenti onde avere differenti tenori di calcio per ciascuna serie.

Nel'ultima fase sperimentale della ricerca si sono messi a contatto i campioni, precedentemente scambiati con differenti tenori di calcio, con soluzioni ad eguale concentrazione (100 mg/l) di acidi umici, in modo da realizzare delle prove cinetiche di rimozione degli stessi.

Risultati delle analisi e discussione

I risultati delle prove sperimentali eseguite hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

1. la caratterizzazione delle caratteristiche dei due scambiatori inorganici ha messo in evidenza come i due campioni sono molto differenti in termini strutturali e di caratteristiche di scambio superficiale. Difatti il campione naturale presenta una distribuzione dei canali di tipo bidimensionale con un rapporto Si/Al alto, che si traduce in una bassa capacità di scambio superficiale, mentre il campione sintetico mostra una distribuzione dei canali tridimensionale e un rapporto Si/Al quasi pari ad 1 (valore minimo possibile del rapporto), che porta ad una ECEC quasi otto volte più grande del campione precedente.
2. Di certo è essenziale lo scambio in forma calcica, quindi non c'è ombra di dubbio che il risultato in termini di rimozione di acidi umici sia migliore rispetto all'utilizzo del campione tal quale (specialmente per il campione sintetico completamente sodico). Risultati inattesi sono, però, venuti dal campione sintetico che, mostrando una cinetica di scambio più bassa ed una maggiore ECEC, sembra riuscire a dare valori ottimali di rimozione di acidi umici solo per campioni prescambiati per tempi lunghi.
3. Il campione naturale mostra una maggiore “**selettività**” alla rimozione rispetto al sintetico, questo è probabilmente dovuto alla presenza di canali bidimensionali nella sua struttura che meglio si prestano al contatto con l'acido umico rispetto alle fitte interconnessioni mostrate dalla 13X, nonché al maggiore rapporto Si/Al da esso esibito rispetto al campione sintetico. Nella realtà, i risultati ottenuti per la 13X sono sicuramente sottostimati rispetto ai suoi dati di caratterizzazione. Infatti ci si aspetterebbe che il campione sintetico scambi meglio di quello naturale solo per la sua maggiore ECEC, mentre i due campioni sembrano comportarsi in maniera quasi confrontabile. Una spiegazione di ciò potrebbe risiedere proprio nell'ingombro degli acidi umici (inteso come dimensioni strutturali), in quanto potrebbero andare, una volta formato il ponte calcio con la zeolite, fisicamente ad ostruire siti cationici prossimi a quello ponte, impendendone l'utilizzo ad altre molecole di acidi umici. Questo spiegherebbe perché la 13X si comporta allo

scambio in maniera confrontabile con il tufo che, avendo una distribuzione più ampia dei siti cationici, non sembra mostrare problemi di interferenza tra molecole rimosse. Infine non è da escludere che, date le dimensioni delle finestre di accesso ai canali della 13X, alcune molecole di acidi possono accedere alle posizioni cationiche presenti internamente ai canali e successive a quelle superficiali. Questo potrebbe anche giustificare lo “strano salto” che l’efficienza di rimozione subisce nei campioni tra 5 e 10 giorni di prescambio al calcio.

4. Per ciò che concerne il confronto tra i due campioni naturali a diversa granulometria, ricordando che l’esigenza nasce dalla possibilità di impiegare il tufo anche in un processo dinamico in colonna, cosa non fattibile con le zeoliti di sintesi, è stato verificato che l’effetto della maggiore granulometria, che provoca una riduzione non sensibile dell’area superficiale (da $18 \text{ m}^2/\text{g}$ a $14 \text{ m}^2/\text{g}$) ma non comporta però variazioni sostanziali, almeno rilevabili con le apparecchiature utilizzate, sia nel processo di prescambio che in quello successivo di rimozione, tanto da potere confermare la possibilità di impiegare tale granulometria nella preparazione di un letto di tufo clinoptilolitico per un processo dinamico di rimozione di acidi umici da soluzioni in colonna.

Eventuali sviluppi futuri dovranno essere rivolti, da un lato, alla migliore comprensione del meccanismo di funzionamento del campione sintetico, andando a verificare se:

- (1) caricando in completamente la 13x al calcio, il successivo processo di rimozione migliora;

- (2) la rimozione degli acidi umici da parte della 13X preveda anche la possibilità di sfruttare ioni calcio presenti in posizioni più interne rispetto alla superficie.

- (3) per quanto concerne il tufo clinoptilolitico, si può provare ad implementare una serie di cicli di rimozione in colonna per verificare se in questo caso si possano avere risultati confrontabili con quelli ottenuti in condizioni batch (statiche).