Università degli Studi di Napoli "Federico II"



TESI DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

ABSTRACT

"Caratterizzazione di zeoliti naturali modificati superficialmente per un loro possibile impiego per la rimozione di inquinanti da acque."

Relatore Candidato

Ch.mo Prof. Molettieri Luigi

De Gennaro Bruno Matr. 518/724

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo quello di eseguire una caratterizzazione delle proprietà di scambio superficiale, di materiali zeolitici naturali provenienti da diverse aree geografiche (tab. 1), modificati superficialmente con molecole di tensioattivi a lunga catena: Esadeciltrimetilammonio bromuro e cloruro (HDTMA-X, con X = Br o Cl), Benzoalconio cloruro (BC-Cl) e Cetilpiridino cloruro (CP-Cl).

Tabella 1 – Zeoliti prevalenti nei campioni esaminati

Campione	Località	Zeolite
CLI_SK	Slovacchia	Clinoptilolite
CLI_BG	Bulgaria	Clinoptilolite
CLI_NM	New Mexico (U.S.)	Clinoptilolite
CLI_CA	California (U.S.)	Clinoptilolite
CHA_AZ	Arizona (U.S.)	Chabazite
CHA_SM	Italia	Chabazite
PHI_SAV	Italia	Phillipsite

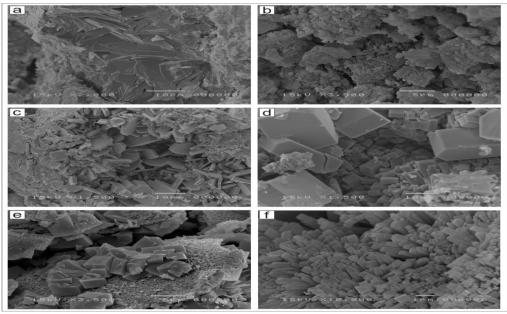
Data l'importanza che si è creata intorno al problema dell'inquinamento delle acque, si è deciso di testare l'efficacia di questi materiali zeolitizzati modificati superficialmente, con lo scopo di impiegarli come costituenti di barriere permeabili per la rimozione di specie inquinanti sia anioniche che cationiche, oltre che grosse molecole organiche.

La caratterizzazione delle zeoliti è una premessa necessaria, al fine di verificare una eventuale insorgenza di elementi chimici potenzialmente tossici, ma anche per verificare se è possibile un loro utilizzo affidabile sulla base delle loro caratteristiche chimiche, mineralogiche e tecnologiche (soprattutto in riferimento alle loro proprietà di superficie). La caratterizzazione mineralogica ha mostrato che solo alcune zeoliti commerciali possiedono delle caratteristiche tali che, modificandone la superficie possano essere impiegate per la rimozione di inquinanti, sia cationici e anionici sia molecolari, da acque. A tale scopo è stata eseguita un analisi diffrattometrica ai raggi X (XRPD), che ci ha permesso di conoscere le fasi zeolitiche prevalenti nei campioni esaminati, ed in particolare di rilevare la presenza, nel campione CHA_AZ, di erionite, zeolite fibrosa potenzialmente pericolosa e di conseguenza tale campione è stato scartato (tab.2).

Tabella 2 – Analisi quantitativa mineralogica dei campioni selezionati

	CLI_SK	CLI_BG	CLI_NM	CLI_CA	CHA_SM	PHI_SAV
Clinoptilolite	55.7	62.7	60.1	80.2		
Cristobalite	6.3	7.8	2.3	2.9		
Chabazite					71.2	4.5
Phillipsite					5.2	69.6
Analcime						3.3
Pirosseno					3.1	3.3
K-feldspato	12.6	4.7	12.4	2.3	16.2	13.3
Quarzo	4.2	tr.	4.7	tr.		
Mica	1.9	2.0	1.5	2.0	1	tr.
Amorfo	19.4	22.3	18.9	11.8	3.3	6.0*

Le micrografie SEM hanno evidenziato diverse caratteristiche morfologiche presenti nei campioni esaminati, in particolare si è rilevato che il campione CLI_SK presenta una struttura molto compatta, mentre nel campione CLI_BG troviamo dei cristalli laminari minuscoli, nei campioni CLI_NM e CLI_CA troviamo cristalli ben formati, nel campione PHI_SAV troviamo dei cristalli acicolari di phillipsite, infine nel campione CHA_SM osserviamo dei cristalli romboidali di cabazite e smectite (fig.1).



Figural – Micrografie SEM dei campioni CLI_SK (a), CLI_BG (b), CLI_NM (c), CLI_CA (d), CHA_SM (e) e PHI_SAV (f).

Attraverso le analisi chimiche in spettrometria di fluorescenza (XRF), sono state rilevate alcune differenze tra lo studio di detti materiali in letteratura, ed i risultati ottenuti nella presente ricerca, dovuto in particolare alla presenza o assenza di smectite. In particolare è stato osservato nel campione CLI_NM un valore della LOI relativamente elevato rispetto al suo contenuto di Clinoptilolite, dovuto ad una presenza di quantità significative di smectite (fig.2). Al contrario, l'assenza di smectite registrata nei campioni CLI_SK e CLI_BG, insieme ai valori della LOI, potrebbero trovare giustificazioni nella presenza alquanto elevata di materia amorfa altamente idrata (tab.3).

Tabella 3 – Analisi chimica XRF dei campioni selezionati (ossidi % wt)

	CLI_SK	CLI BG	CLI_NM	CLI CA	CHA_SM	PHI_SAV
SiO_2	68.30	67.47	65.39	66.63	53.00	55.64
TiO_2	0.23	0.16	0.26	0.19	0.47	0.41
Al_2O_3	11.27	10.10	11.28	10.06	14.83	15.04
Fe_2O_3	1.44	1.11	1.96	1.65	4.02	3.29
MnO	0.01	0.09	0.04	0.04	0.15	0.11
MgO	1.22	1.33	1.87	0.91	1.28	0.96
CaO	3.56	3.49	3.68	1.49	4.25	2.09
Na_2O	0.31	0.32	0.31	3.32	1.20	2.68
K_2O	3.34	3.06	2.75	3.87	6.83	7.52
P_2O_5	0.04	0.02	0.05	0.02	0.12	0.10
LOI	10.26	12.85	12.40	11.82	13.85	12.16
totale	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

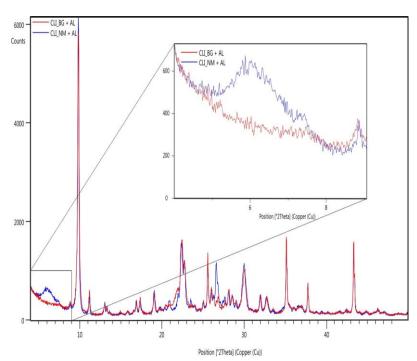


Figura 2 – XRPD dei campioni CLI_NM e CLI_CA.

Inoltre i quattro campioni di clinoptilolite esaminati, presentano tutte un tenore di silice elevato, compreso tra il 65,39% ed il 70,00%, essi possono essere distinti per il loro contenuto cationico extra-reticolare. Infatti le clinoptiloliti europee (CLI_SK e CLI_BG) sono fortemente ricche di Ca²⁺ e K⁺; il campione CLI_NM è una clinoptilolite calcica con un contenuto abbastanza elevato di Mg²⁺ (MgO=1,87%), mentre il campione CLI_CA è ricco di Na e K. Cabazite e phillipsite presentano bassi valori del rapporto Si/Al (circa 2,5); la cabazite è piuttosto ricca di Ca²⁺ e K⁺, mentre la phillipsite è ricca di K⁺ e secondariamente di Ca²⁺ e Na⁺.

Per quanto riguarda i valori della capacità di scambio cationico (CEC), è stato rilevato che i campioni clinoptilolitici mostrano valori della CEC compresi tra 1,12 e 1,97 meq/g (tab.5) (fig.3), in buon accordo con il contenuto di zeolite, mentre il campione CLI_BG è stato scartato in quanto presenta una discrepanza tra CEC teorica pari a 1,48 meq/g e CEC sperimentale (1,12 meq/g).

Tabella 5 – Confronto tra CEC calcolata sperimentalmente e CEC teorica

Camp Catione	CLI SK t	CLI SK s	CLI BG t	CLI BG s	CLI NM t	CLI NM s	CLI CA t	CLI CA s	CHA SM t	CHA SM s	PHI SAV t	PHI SAV s
Mg	0.33	0.19	0.28	0.12	0.72	0.25	0.05	0.02	0.11	0.06	0.01	0.01
Ca	1.31	0.88	1.17	0.63	1.32	0.90	0.15	0.40	2.38	1.09	1.17	0.71
Na	0.12	0.02	0.20	0.07	0.17	0.06	1.07	0.90	0.19	0.21	0.52	0.72
K	0.60	0.40	0.74	0.30	0.23	0.17	1.02	0.65	0.81	1.03	1.85	1.03
CEC Teorica (meq/g)	2.36		2.36		2.45		2.30		3.49		3.55	
CEC Sperimentale (meq/g)		1.49		1.12		1.37		1.97		2.39		2.47
CEC Teorica basata sulla % zeolite (meq/g))	1.31		1.48		1.47		1.84		2.66*		2.62**	

^{*} Comprende il contributo della CEC della phillipsite (0.18 mEq/g; Langella et al.. 2013);** Comprende il contributo della CEC della chabazite (0.15 mEq/g; de Gennaro et al.. 2000).

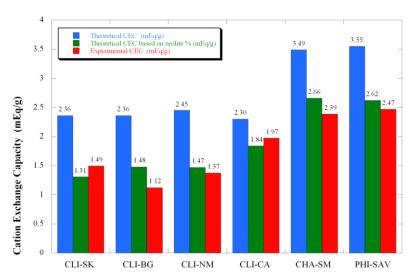


Figura 3 – Confronto tra CEC teorica (da analisi EDS), CEC sperimentale (metodo BEM) e CEC teorica (da contenuto zeolitico)

Dai valori di ECEC calcolati, è stato possibile trarre importanti considerazioni, infatti per tutti i campioni selezionati, i valori di ECEC non sembrano essere influenzati dal tipo di tensioattivo, mentre confrontando le diverse zeoliti (CLI_CA, CHA_SM, PHI_SAV) risulta evidente che L'ECEC è influenzato dal framework, oltre che dal contenuto e dal tipo di

zeolite. Infine è stato anche rilevato che nell'ambito delle stesse zeoliti, a parità di contenuto zeolitico, il valore di ECEC è influenzato dalla presenza di smectite. Ciò è evidente nel campione CLI_NM, che presenta un valore più elevato di ECEC ed è caratterizzato da una notevole quantità di smectite, di conseguenza tale campione è stato scartato dalla presente sperimentazione (tab. 6).

Tabella 6 – Valori della ECEC dei campioni selezionati rispetto ai differenti surfattanti considerati

Campioni	ECEC (meq/g) HDTMA-Br	ECEC (meq/g) HDTMA-Cl	ECEC (meq/g) BC-Cl	ECEC (meq/g) CP-Cl	ECEC MEDIA (meq/g)
CLI_CA	0.460	0.474	0.484	0.490	0.477
CLI_NM	0.284	0.294	0.304	0.291	0.293
CLI_BG	0.153	0.160	0.152	0.160	0.156
CLI_SK	0.110	0.121	0.115	0.130	0.119
CHA_SM	0.229	0.242	0.225	0.219	0.229
PHI_SAV	0.133	0.167	0.139	0.137	0.144

Dalle analisi delle aree superficiali (BET), i campioni zeolitici mostrano dei valori coerenti con i dati in letteratura, l'unica eccezione è data dal campione cabasitico, che presenta un valore di area superficiale di gran lunga più elevato rispetto agli altri. Una possibile spiegazione di questo comportamento può derivare dalla presenza nella struttura della cabazite di una gabbia molto più ampia rispetto alle SBU (secondary building units) che caratterizzano le altre zeoliti (Baerlocher et al., 2007).

Dalle analisi dei campioni attraverso gli spettri IR (fig.4 a, b, c, d) non sono state osservate variazioni rilevanti nella frequenza delle bande assegnate alle zeoliti dopo il trattamento con le molecole di tensioattivo, questo indica che la struttura della zeolite rimane inalterata dopo la funzionalizzazione, e che il tensioattivo è presente solo sulla superficie della zeolite.

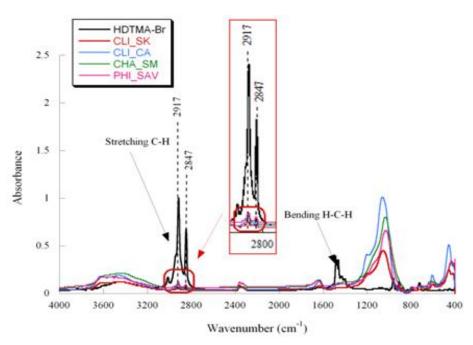


Figura 4 a – Spettri FTIR dei campioni selezionati modificati superficialmente con HDTMA-Br, confrontati con HDTMA-Br puro.

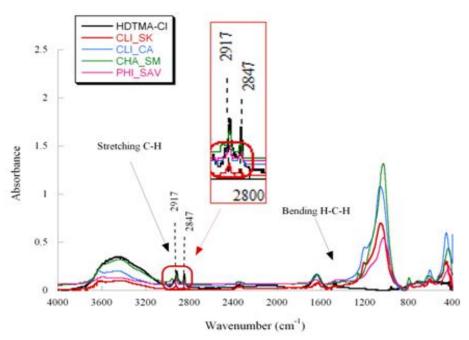


Figura 4 b – Spettri FTIR dei campioni selezionati modificati superficialmente con HDTMA-Cl, confrontati con HDTMA-Cl puro.

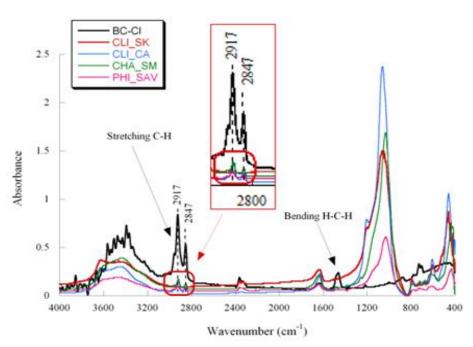


Figura 4 c – Spettri FTIR dei campioni selezionati modificati superficialmente con BC-Cl, confrontati con BC-Cl puro.

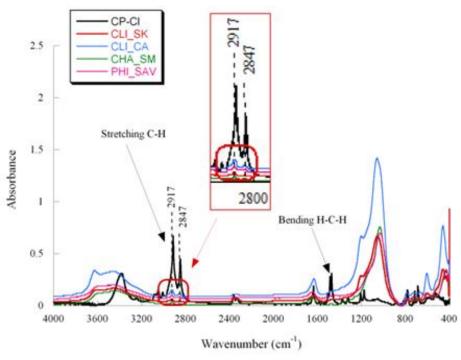


Figura 4 d – Spettri FTIR dei campioni selezionati modificati superficialmente con CP-Cl, confrontati con CP-Cl puro.

I test termodinamici sui tensioattivi impiegati nella presente sperimentazione, hanno permesso di tracciare le isoterme di assorbimento. Quest'ultime hanno dimostrato che le diverse tipologie di zeoliti (clinoptilolite, phillipsite e cabasite), mostrano meccanismi di interazione con i tensioattivi selezionati, ed inoltre la formazione e la compattezza del bilayer dipende dalle specie anioniche che bilanciano il tensioattivo, e non dalla tipologia di tensioattivo. L'unica eccezione è rappresentata dal campione CLI_CA, che si discosta da questo schema, infatti la sequenza di assorbimento sembra essere influenzata anche dalla morfologia del tensioattivo utilizzato (fig. 5, 6, 7, 8).

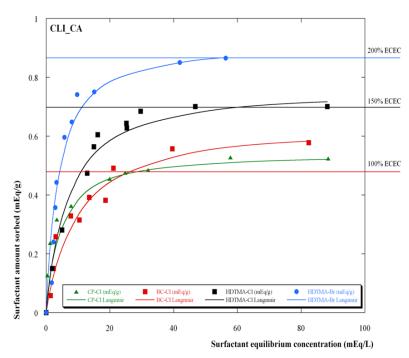


Figura 5 – Curve termodinamiche di assorbimento tra CLI_CA ed i differenti tensioattivi. Punti=curva sperimentale Linea=Modello di Langmuir.

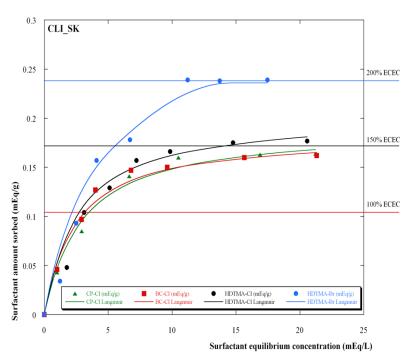


Figura 6 – Curve termodinamiche di assorbimento tra CLI_SK ed i differenti tensioattivi. Punti=curva sperimentale Linea=Modello di Langmuir.

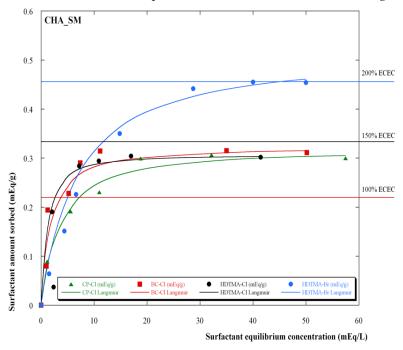


Figura 7 – Curve termodinamiche di assorbimento tra CHA_SM ed i differenti tensioattivi. Punti=curva sperimentale Linea=Modello di Langmuir.

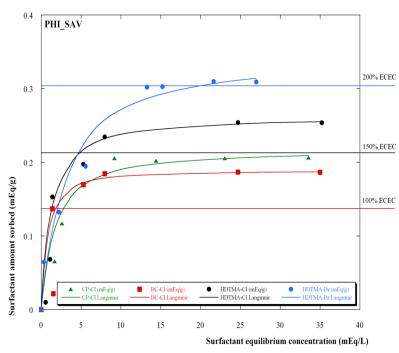


Figura 8 – Curve termodinamiche di assorbimento tra PHI_SAV ed i differenti tensioattivi. Punti=curva sperimentale Linea=Modello di Langmuir.

I risultati ottenuti, riguardanti la possibilità di una modifica superficiale delle zeoliti naturali sono piuttosto incoraggianti, infatti i valori di assorbimento del tensioattivo sono sufficienti per la formazione di micelle, in quanto sono superiori al 150% dell'ECEC.

Alla luce di questi risultati, concludiamo che le zeoliti possono essere efficacemente impiegate, per l'addolcimento delle acque da potabilizzare, ossia per la riduzione della durezza, più precisamente per la riduzione del contenuto di calcio e magnesio, presenti nelle acque sotto forma di Sali acidi (bicarbonati) ed altri Sali (cloruri e solfati).

Tale operazione è richiesta, per ovviare alle incrostazioni di natura calcarea e solfatica, e le zeoliti rappresentano un valido sostituto al classico metodo della "calce-soda", in quanto presentano delle cavità all'interno del reticolo cristallino, nella quali i cationi metallici sono debolmente legati e perciò possono essere facilmente scambiati con altri ioni, facendo passare attraverso uno strato di zeolite un'acqua dura, questa cede ioni Mg²⁺ e Ca²⁺ alla zeolite e si arricchisce di ioni Na⁺.

In conclusione, alla luce dei buoni risultati delle capacità di scambio dei campioni analizzati nella presente sperimentazione, e per le caratteristiche strutturali, le zeoliti modificate superficialmente, possono essere anche impiegate per la costruzione di barriere chimiche, quest'ultima rappresenta una soluzione innovativa e soprattutto economica per la decontaminazione delle acque.