UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

Scuola Politecnica e della Scienze di base
Tesi di laurea in
Ingegneria per l'ambiente e il territorio
Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei materiali e della produzione industriale

Meccanismi di rimozione di acidi umici da suolo e/o acqua mediante l'utilizzi di materiali zeolitizzati

Relatore:
Ch.mo Prof. de Gennaro Bruno

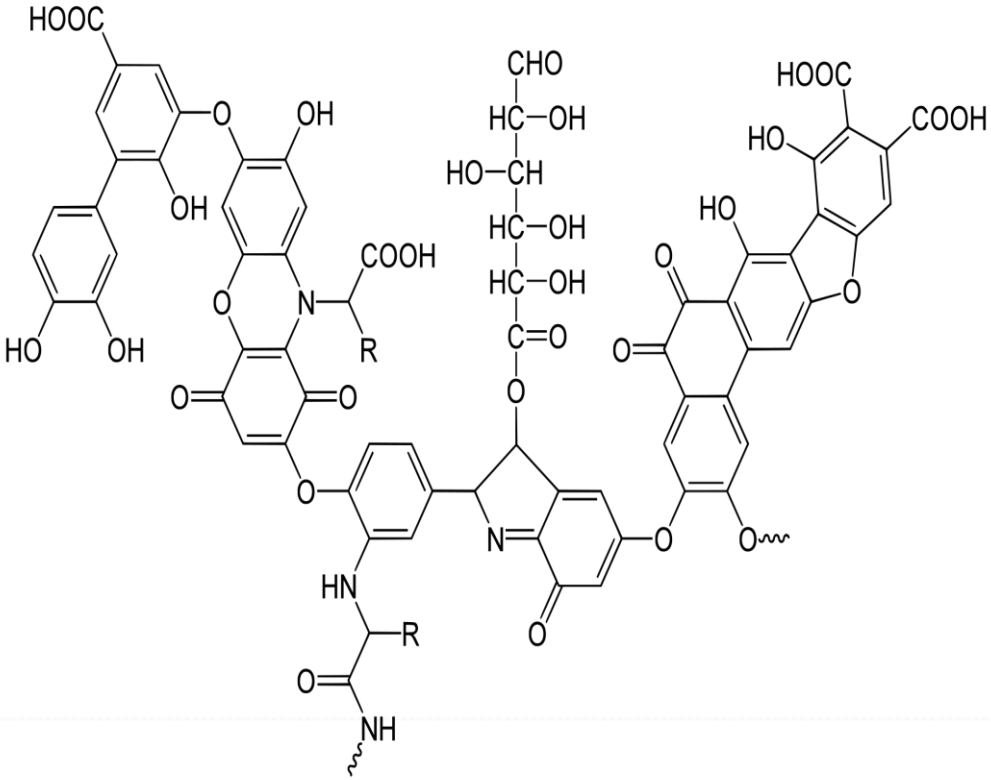
Candidato:
Mirco Petrosino
matr. N49/83

SVILUPPO DELLA TESI

- Introduzione sugli acidi umici: cosa sono, perché rappresentano una forma di inquinamento per acqua e suolo, relativi aspetti normativi
- Analisi sulle zeoliti e relative proprietà
- Utilizzo delle zeoliti naturali per la rimozione di acidi umici dalle acque sotterranee
- Utilizzo delle zeoliti naturali per il ripristino di terreni degradati

PROBLEMATICHE CONNESSE ALLA PRESENZA DI ACIDI UMICI IN ACQUA E/O SUOLO

Gli acidi umici giocano un ruolo importante nella diffusione e/o migrazione degli inquinanti nel suolo, a causa della loro particolare struttura. Alcune ipotesi affermano che all'interno degli acidi umici vi sia la presenza di nuclei aromatici condensati, i quali fungono da scheletro e rendono possibili svariati legami sia con i composti organici che con altre sostanze, come i metalli.



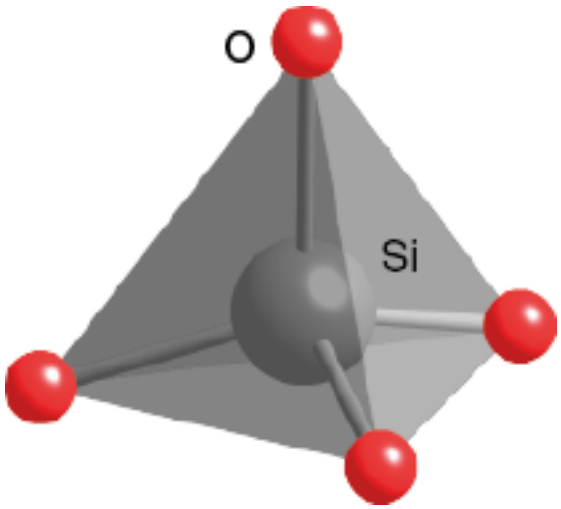
ASPETTI NORMATIVI

La normativa di riferimento è il D. Lgs. 152/06 noto come **TESTO UNICO AMBIENTALE**

Essa fornisce le concentrazioni massime consentite (C_{MAX}), espresse in mg/Kg, in acqua e in suolo di composti organici aromatici

SOSTANZA	**C_{MAX} IN ACQUA**	**C_{MAX} IN SUOLI RESIDENZIALI**	**C_{MAX} IN SUOLI INDUSTRIALI**
Benzene	1	0.1	2
Etilbenzene	50	0.5	50
Stirene	25	0.5	50
Toluene	15	0.5	50
Xilene	10	0.5	50

LE ZEOLITI



Le zeoliti sono una famiglia di minerali con struttura cristallina regolare e microporosa.

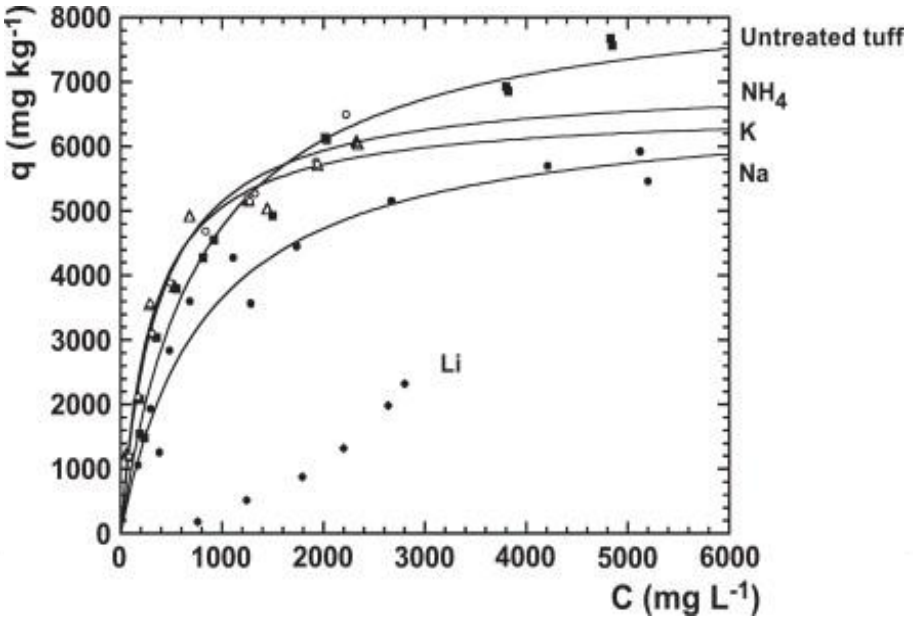
CLASSE DI APPARTENENZA STRUTTURALE: **TECTOSILICATI**.

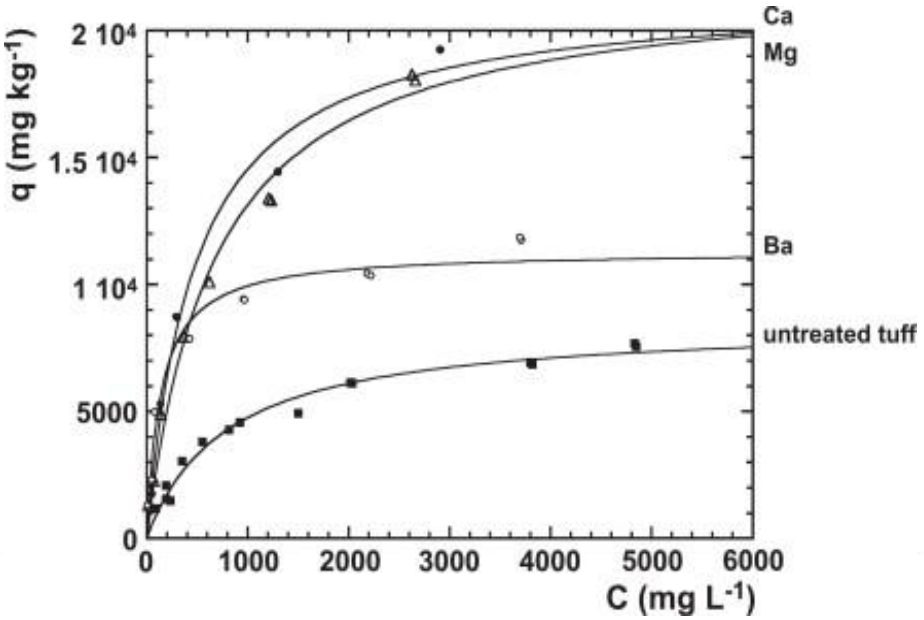
PRINCIPALI PROPRIETÀ:

- SCAMBIO CATIONICO
- ADSORBIMENTO
- CATALISI
- ATTIVITÀ SUPERFICIALE

INFLUENZA DELLE DIVERSE SPECIE CATIONICHE

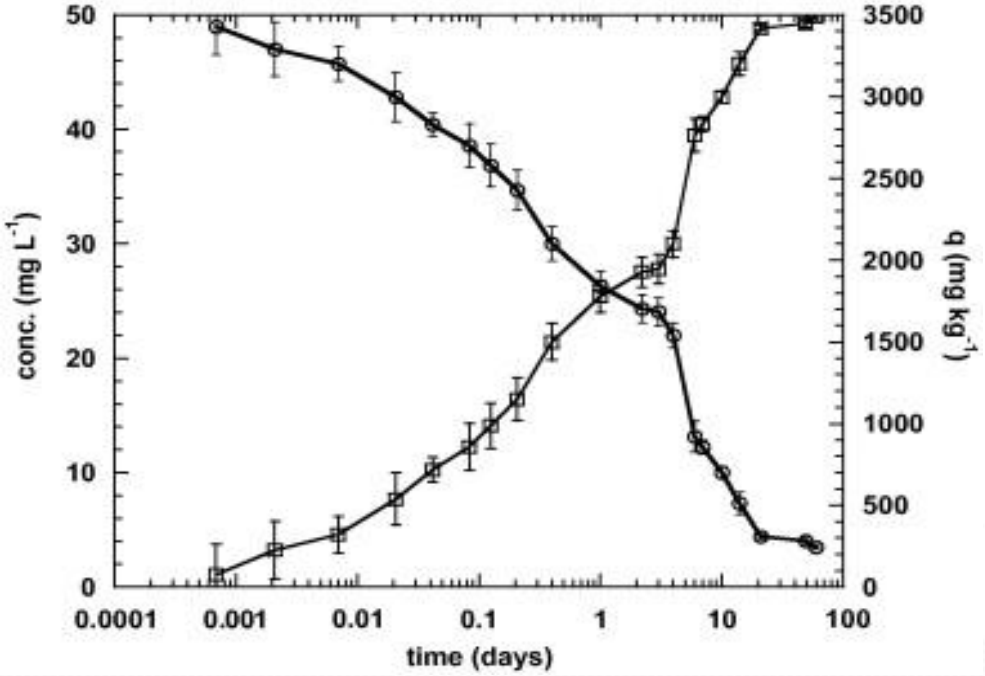
Campioni di Tufo Giallo Napoletano sono stati arricchiti con varie specie cationiche. Le curve di adsorbimento degli acidi umici mostrano una maggiore efficacia dei cationi bivalenti rispetto ai monovalenti ed ai campioni non trattati.



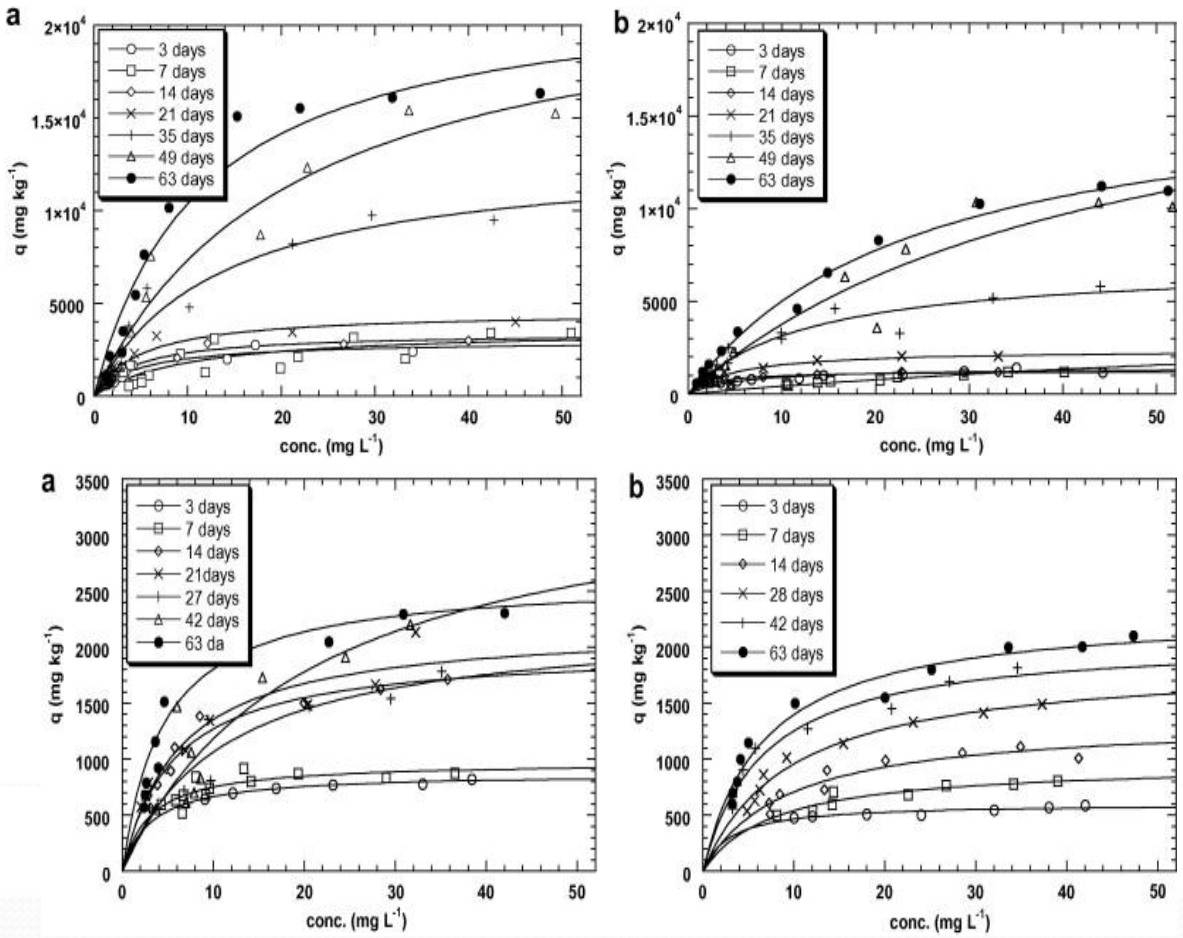


ADSORBIMENTO DI ACIDI UMICI, DA PARTE DI ZEOLITI NATURALI ARRICCHITE CON CATIONI CALCIO, IN FUNZIONE DEL TEMPO

L’adsorbimento di acido umico avviene attraverso due percorsi paralleli, uno dei quali è caratterizzato da un periodo di induzione di pochi giorni.

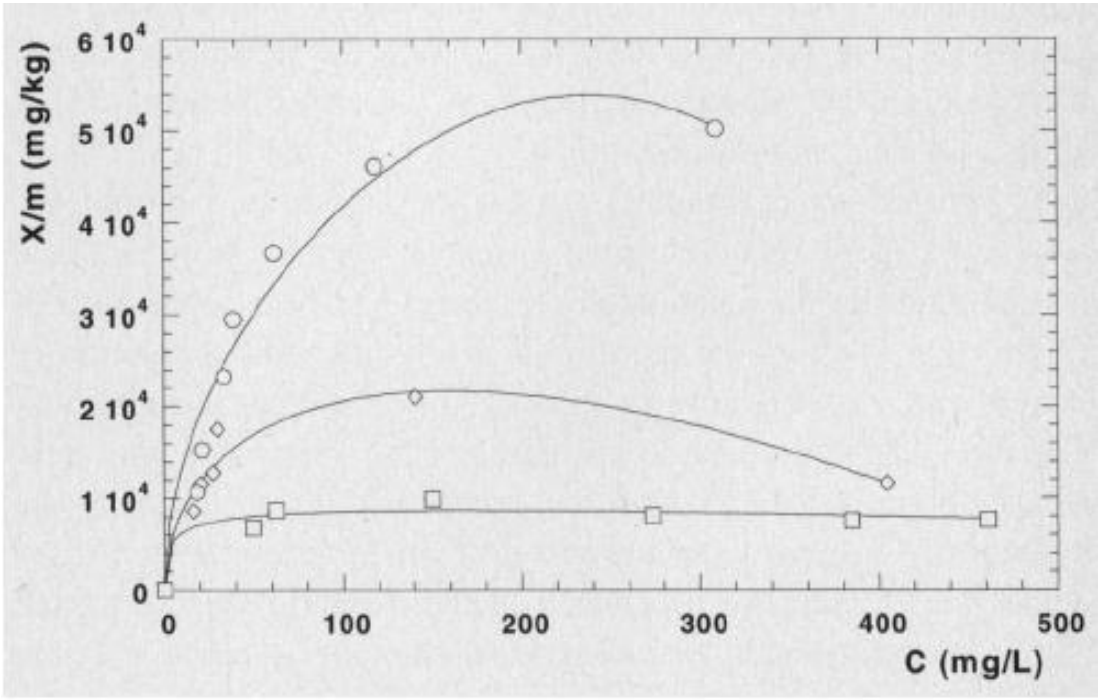


CONFRONTO TRA ADSORBIMENTO DI UN TUFO GIALLO NAPOLETANO E ADSORBIMENTO DI UN TUFO CLINOPTILOLITICO



La capacità di adsorbimento del tufo giallo napoletano risulta maggiore rispetto a quella del tufo clinoptilolico sia nei campioni arricchiti con cationi Ca^{2+} sia nei campioni in forma nativa.

INFLUENZA DEL PH SULLE CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO



La capacità di adsorbimento è massima in corrispondenza di un valore del pH molto vicino a quello tipico sotterraneo, ovvero 7,4.

INTERAZIONE TRA MATERIA ORGANICA E TUFI ZEOLITICI

Recenti studi hanno mostrato la capacità delle zeoliti naturali di reagire con sostanze organiche per formare aggregati stabili somiglianti ad unità strutturali naturali del suolo, utili nelle strategie pedotecniche in sostituzione degli aggregati materia organica-minerali argillosi.

Gli aggregati studiati sono 6, ottenuti mescolando un tufo giallo napoletano (NYT) ed un tufo clinoptilolitico (TCT) rispettivamente con 3 acidi riconducibili alla materia organica: acido tannico (TA), acido umico (HA), acido poligalatturonico (PGA).

I principali parametri ricavati sono 2:

- Carbonio organico ossidabile (OCox)
- Capacità di scambio cationico (CEC)

VALORI DI CARBONE ORGANICO OSSIDABILE CALCOLATI (C) E MISURATI (M) NEI VARI MODELLI AGGREGATI

I valori di carbone organico ossidabile (OCox) mostrano maggiore stabilità negli aggregati di TCT.

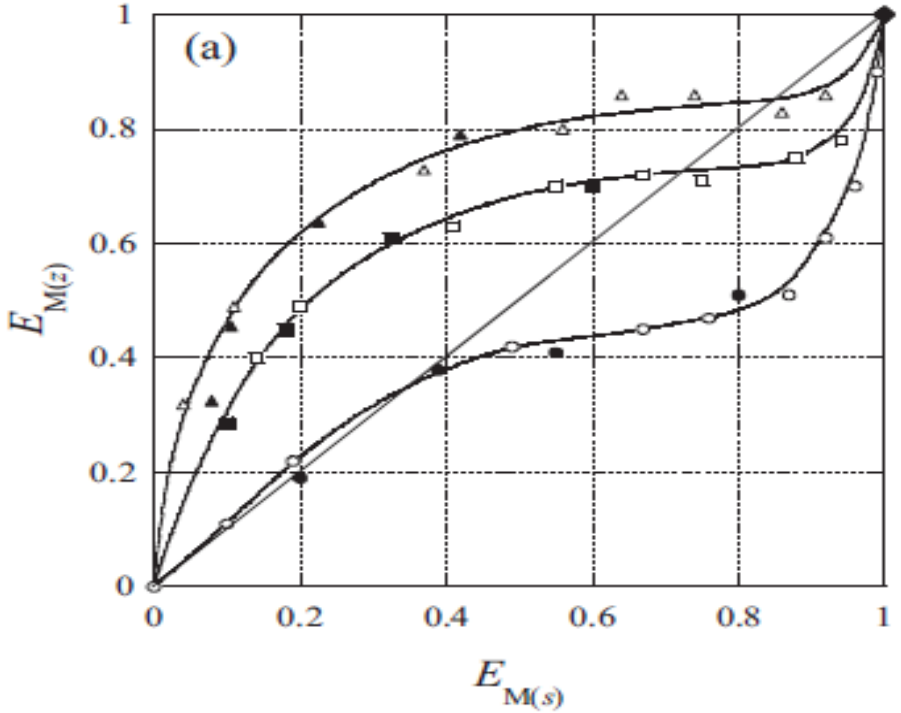
	TCT-HA	**TCT-PGA**	**TCT-TA**	**NYT-HA**	**NYT-PGA**	**NYT-TA**
OC_{OX} (C) [g/Kg]	197.38	136.39	178.86	197.38	136.39	178.86
OC_{OX} (M) [g/kg]	161.14	116.77	140.03	162.4	128.9	154.45

VALORI DEL CEC E VARIAZIONI PERCENTUALI DEL CEC PER I VARI AGGREGATI

Le elevate variazioni percentuali di CEC dimostrano una maggiore accessibilità dei siti attivi per scambio di materia organica negli aggregati con NYT.

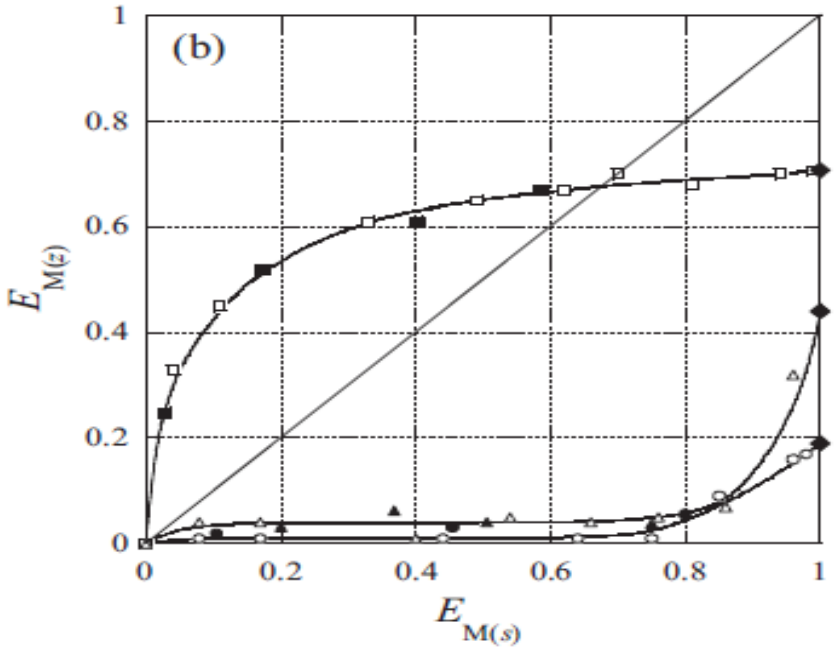
	TCT-HA	**TCT-PGA**	**TCT-TA**	**NYT-HA**	**NYT-PGA**	**NYT-TA**
CEC	0.6	0.45	0.16	0.63	0.47	0.47
ΔCEC (%)	500	350	60	950	683	683

SELETTIVITÀ DI UN TCT NEI CONFRONTI DI CATIONI NUTRIENTI



La clinoptilolite scambiata con ioni calcio si è rivelata abbastanza selettiva e prontamente reattiva nei confronti di alcuni cationi nutrienti come ad esempio ***NH_4^+(□), K^+ (Δ), Na^+(o)***

SELETTIVITÀ DI UN TCT NEI CONFRONTI DI CATIONI NOCIVI



La clinoptilolite scambiata con ioni calcio ha mostrato scarsa affinità nei confronti di cationi nocivi (come ***Cu***$^{2+}$***(Δ), Zn***$^{2+}$***(o)***) eccetto che per il catione ***Pb***$^{2+}$.

CONCLUSIONI

- Gli acidi umici rappresentano una forma di diffusione di inquinanti in acqua e/o suolo
- Le zeoliti naturali, grazie alle proprietà di scambio cationico possono essere utilizzate per adsorbire acidi umici e dunque eliminarli dalle acque sotterranee
- Le zeoliti naturali arricchite con specie cationiche bivalenti (Ca^{2+} ed Mg^{2+}) mostrano maggiori capacità di adsorbimento
- Il tufo giallo napoletano è più efficace nella rimozione di acidi umici rispetto ad altri tufi zeolitici come il tufo turco Clinoptilolico
- L'adsorbimento è influenzato dal pH e risulta massimo a valori di pH pari a 7,4
- Le zeoliti naturali sono utilizzate anche nelle strategie di recupero e ripristino di terreni degradati. In questo contesto il tufo Clinoptilolico risulta più efficace
- Il tufo Clinoptilolico dimostra buona selettività nei confronti dei cationi nutrienti presenti nel terreno ma scarse affinità nei confronti dei cationi nocivi (fatta eccezione che per il catione Pb^{2+})