Università degli Studi di Napoli Federico II

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio

(Classe delle Lauree Magistrali in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio, Classe LM-35)

Tesi di Laurea

«Il digestato come materiale adsorbente innovativo e a basso costo utilizzato nella rimozione dei coloranti provenienti dall'industria tessile»

Candidata
Oriella Aimone
M67/414

Relatore:
Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Correlatori:
Ing. Yao Sicong
Prof. Ing. Marco Race

Anno Accademico 2018/2019

«Il digestato come materiale adsorbente innovativo e a basso costo utilizzato nella rimozione dei coloranti provenienti dall'industria tessile»

Materiali

- Coloranti
- Digestato

Adsorbimento

- Fenomeno dell'adsorbimento
- Condizioni operative

Discussione dei risultati

- Efficienza di rimozione
- Cinetiche
- Isoterme

MATERIALI: COLORANTI

Seveso (Lombardia)

Visibili sopra 1 ppm di concentrazione

Le concentrazioni arrivano fino a 300 ppm!!!

Wenzhou (CINA)

Produzione di 700 mila tonnellate all'anno di coloranti

Il 10-15% di essi si trova nelle acque provenienti dai processi di tintura

assenza di normativa!

PROCESSI UTILIZZATI PER IL TRATTAMENTO DEI COLORANTI

Processi biologici	Processi chimici	Processi fisici
• Decolorazione a mezzo di funghi • Adsorbimento tramite biomassa microbica viva o morta • Bioremediation	Ossidazione a mezzo di: • Sali Fenton (H_2O_2-Fe) • Ozono • raggi UV in presenza di H_2O_2 (processo fotochimico)	**Adsorbimento**

Presenza di sostanze biocide

Costosi

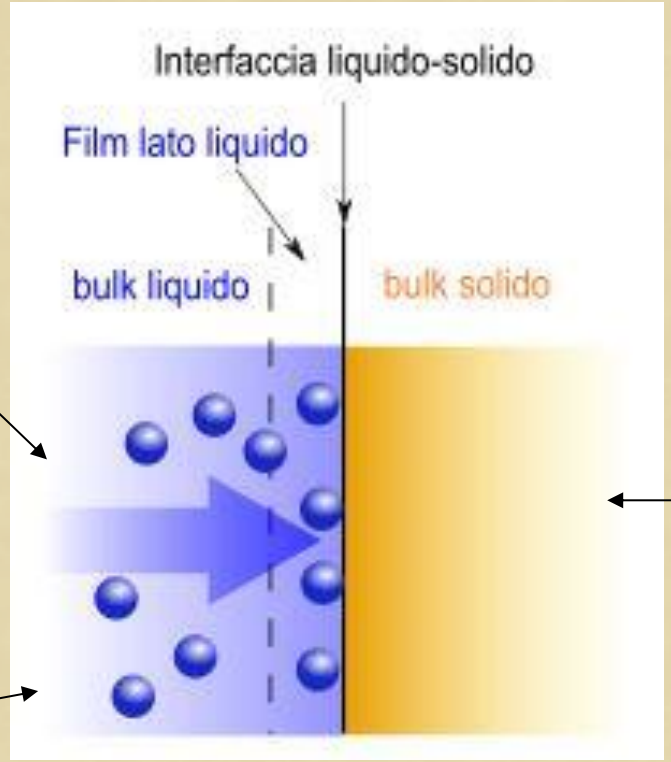
ADSORBIMENTO

Trasferimento di materia, di una certa specie chimica, da un fluido ad un solido.

Fase fluida
In cui sono contenuti
i solidi o i colloidi
da trattare

COLORANTI

ADSORBATO:
specie sottoposta ad
adsorbimento



Materiali assorbenti non convenzionali:
Scarti agroalimentari, gusci di gamberi, gusci di noci e mandorle..

ADSORBENTE:
fase solida

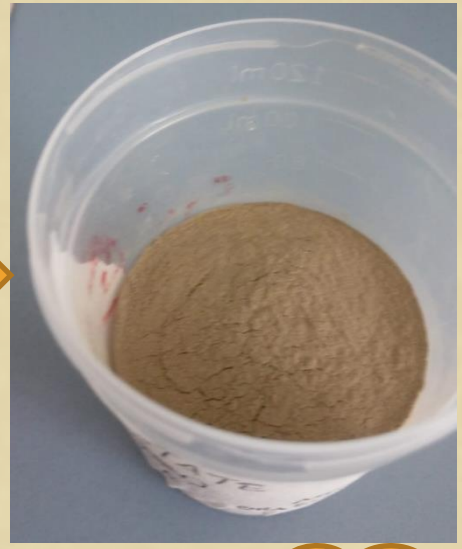
DIGESTATO

MATERIALI: DIGESTATO

MATERIALI: DIGESTATO

Essiccato a 45° C
per 7 gg

Passato in uno
staccio di 200 mesh

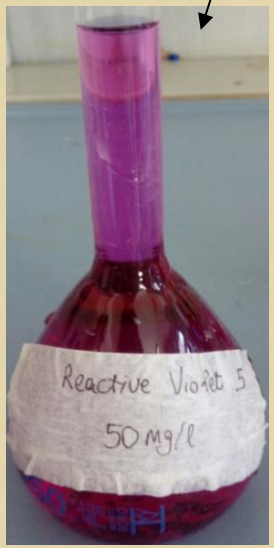


Digestato Not
Washed

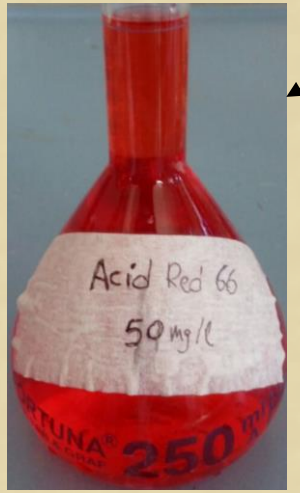
Lavato in un rapporto
1:25 per 24 ore

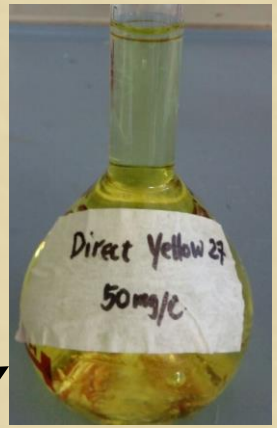
MATERIALI: COLORANTI

Reattivi

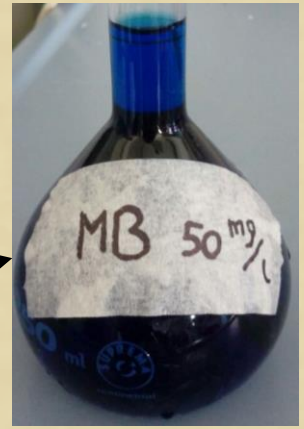


Acidi



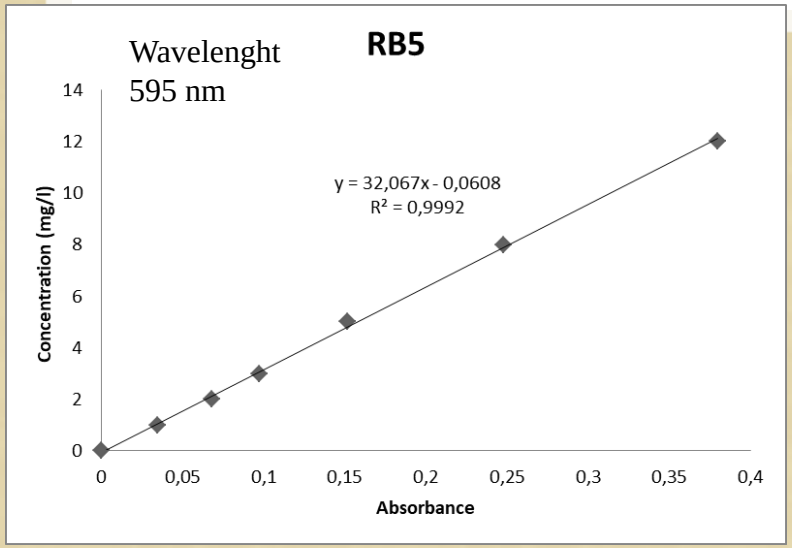


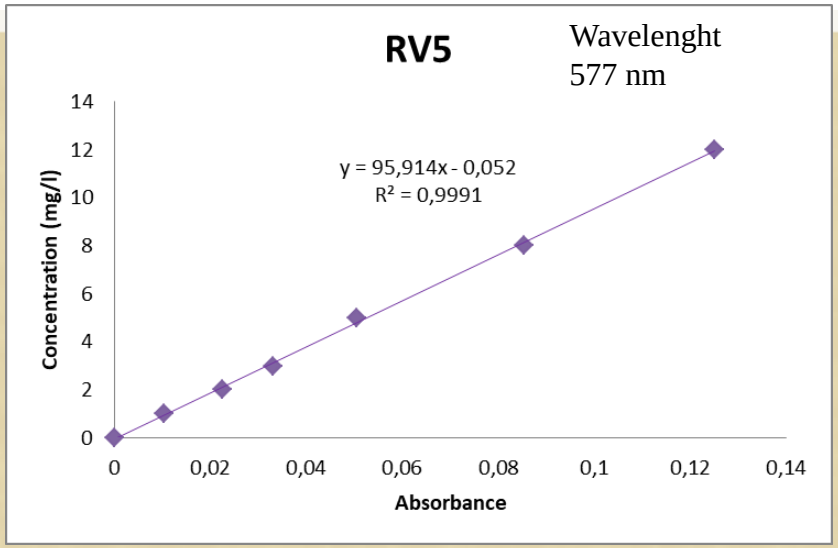
Basici

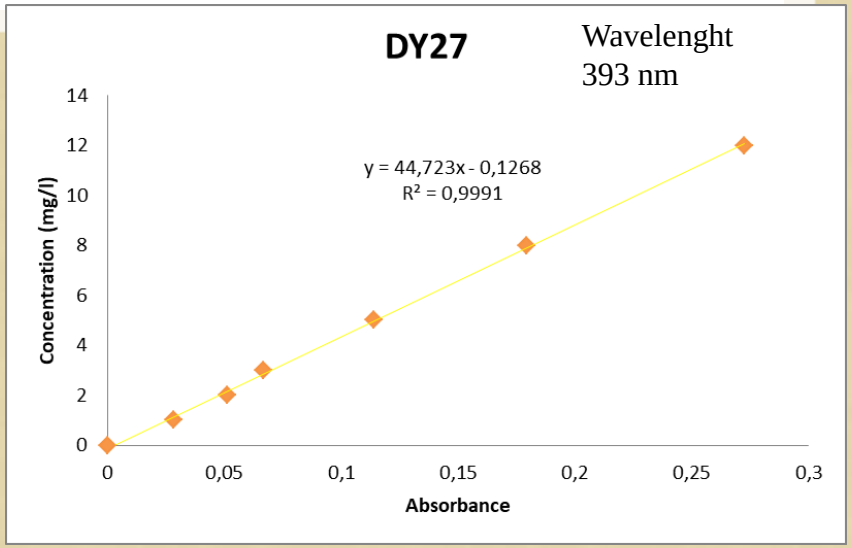


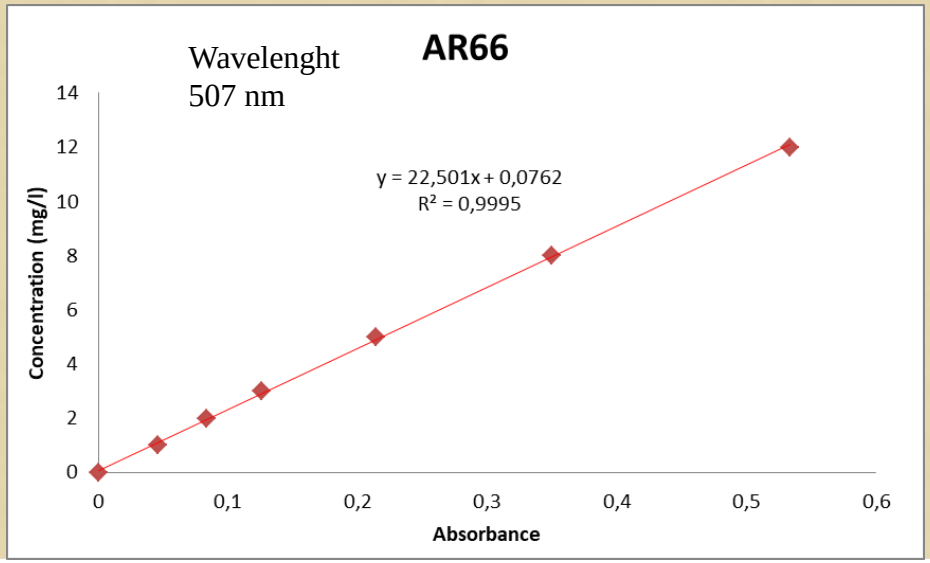
Diretti

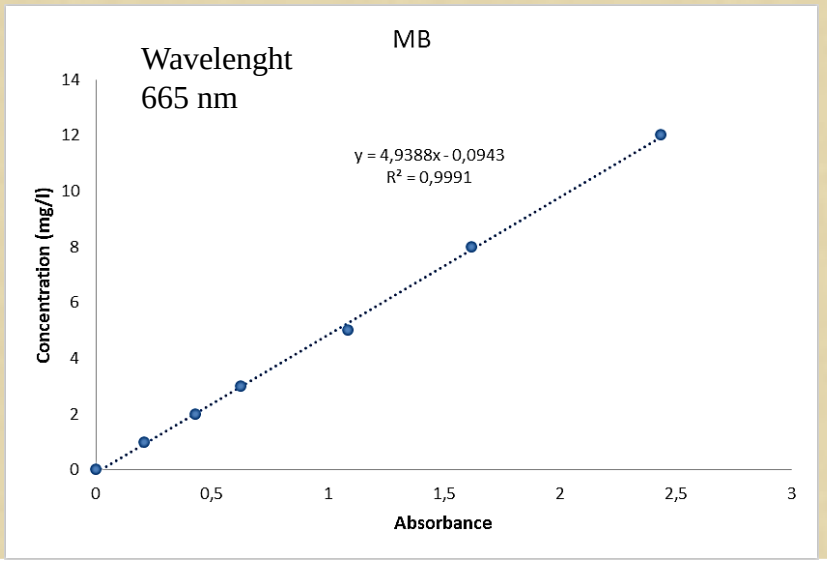
RETTE DI CALIBRAZIONE











CONDIZIONI OPERATIVE

Prove di adsorbimento

in batch

Fissate:

Volume della soluzione → 50 ml

Concentrazione di colorante → 50 mg/l

Velocità di agitazione → 120 oscillazioni al minuto

Variate:

Tempo di contatto → 1, 2, 3, 4, 8, 24, 48 ore

Dosaggio del materiale adsorbente →
2,5
0,25
0,2
0,1
0,05
0,025
0,0125
gr di digestato

CONDIZIONI OPERATIVE

	Digestate (gr)	DIRECT YELLOW	ACID RED	REACTIVE BLACK	REACTIVE VIOLET	METHYLENE BLUE
NOT WASHED	2,5	Y NW 1 : 1	R NW 1 : 1	B NW 1 : 1	V NW 1 : 1	
	0,2	Y NW 1 : 12.5	R NW 1 : 12.5	B NW 1 : 12.5	V NW 1 : 12.5	
	0,1	Y NW 1 : 25	R NW 1 : 25	B NW 1 : 25	V NW 1 : 25	MB NW 1 : 25
	0,05	Y NW 1 : 50	R NW 1 : 50	B NW 1 : 50	V NW 1 : 50	MB NW 1 : 50
	0,025					MB NW 1 : 100
	0,0125					MB NW 1 : 200
WASHED	2,5	Y W 1 : 1	R W 1 : 1	B W 1 : 1	V W 1 : 1	
	0,2	Y W 1 : 12.5	R W 1 : 12.5	B W 1 : 12.5	V W 1 : 12.5	
	0,1	Y W 1 : 25	R W 1 : 25	B W 1 : 25	V W 1 : 25	MB W 1 : 25
	0,05	Y W 1 : 50	R W 1 : 50	B W 1 : 50	V W 1 : 50	MB W 1 : 50
	0,025					MB W 1 : 100
	0,0125					MB W 1 : 200

Esperimenti per le cinetiche

Esperimenti per le isoterme

	Digestate (gr)	DIRECT YELLOW	ACID RED	REACTIVE BLACK	REACTIVE VIOLET	METHYLENE BLUE
NOT WASHED	2,5	Y NW 1 : 1	R NW 1 : 1	B NW 1 : 1	V NW 1 : 1	
	0,5	Y NW 1 : 5	R NW 1 : 5	B NW 1 : 5	V NW 1 : 5	
	0,25	Y NW 1 : 10	R NW 1 : 10	B NW 1 : 10	V NW 1 : 10	
	0,2	Y NW 1 : 12.5	R NW 1 : 12.5	B NW 1 : 12.5	V NW 1 : 12.5	
	0,1	Y NW 1 : 25	R NW 1 : 25	B NW 1 : 25	V NW 1 : 25	MB NW 1 : 25
	0,05	Y NW 1 : 50	R NW 1 : 50	B NW 1 : 50	V NW 1 : 50	MB NW 1 : 50
	0,025					MB NW 1 : 100
	0,0125					MB NW 1 : 200
WASHED	2,5	Y W 1 : 1	R W 1 : 1	B W 1 : 1	V W 1 : 1	
	0,5	Y W 1 : 5	R W 1 : 5	B W 1 : 5	V W 1 : 5	
	0,25	Y W 1 : 10	R W 1 : 10	B W 1 : 10	V W 1 : 10	
	0,2	Y W 1 : 12.5	R W 1 : 12.5	B W 1 : 12.5	V W 1 : 12.5	
	0,1	Y W 1 : 25	R W 1 : 25	B W 1 : 25	V W 1 : 25	MB W 1 : 25
	0,05	Y W 1 : 50	R W 1 : 50	B W 1 : 50	V W 1 : 50	MB W 1 : 50
	0,025					MB W 1 : 100
	0,0125					MB W 1 : 200

SPERIMENTAZIONE PRELIMINARE: RILASCIO

B NW 1:12,5

50 ml di Reactive Black a concentrazione 50 mg/l
+
0,2 gr di digestato

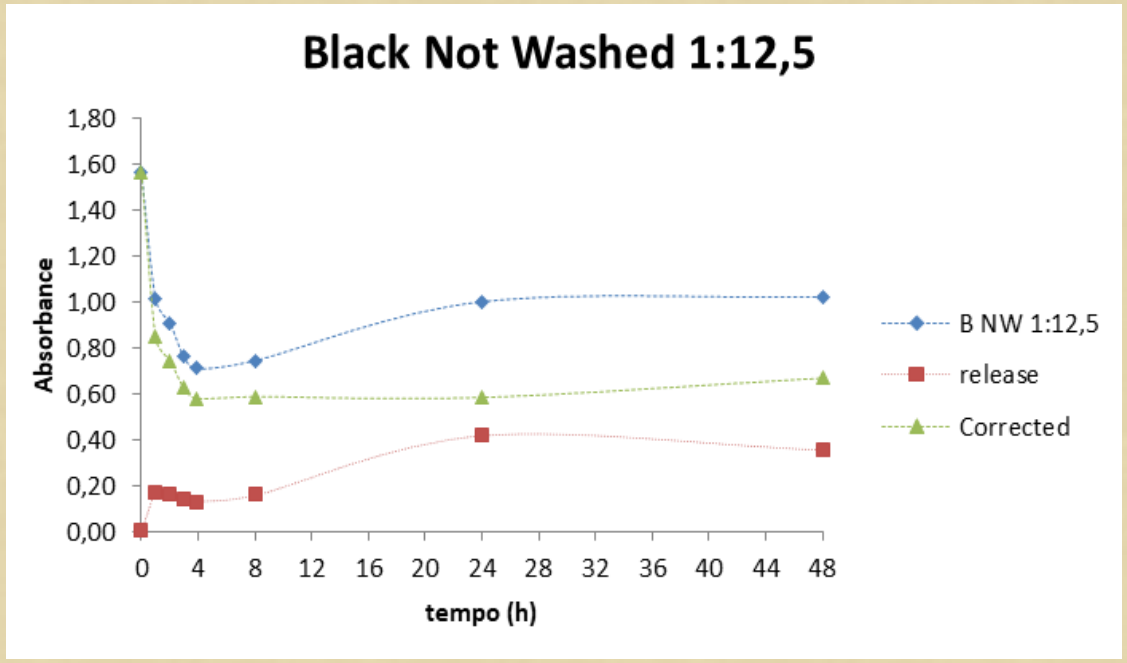
=

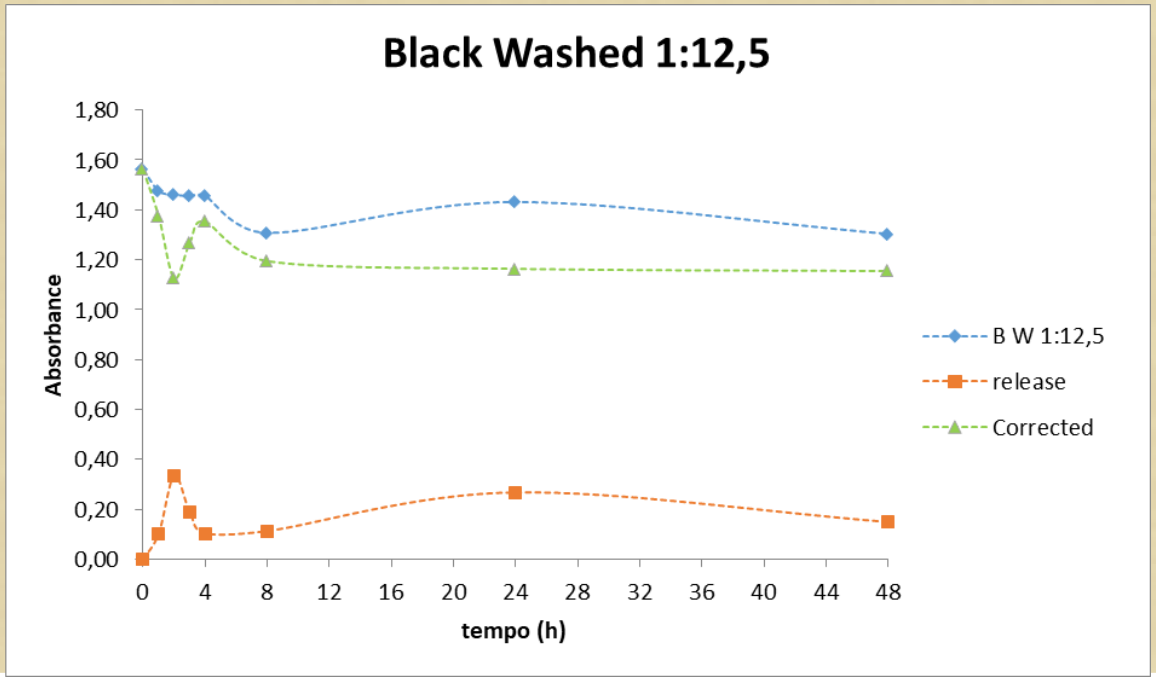
Release

50 ml di acqua distillata
+
0,2 gr di digestato

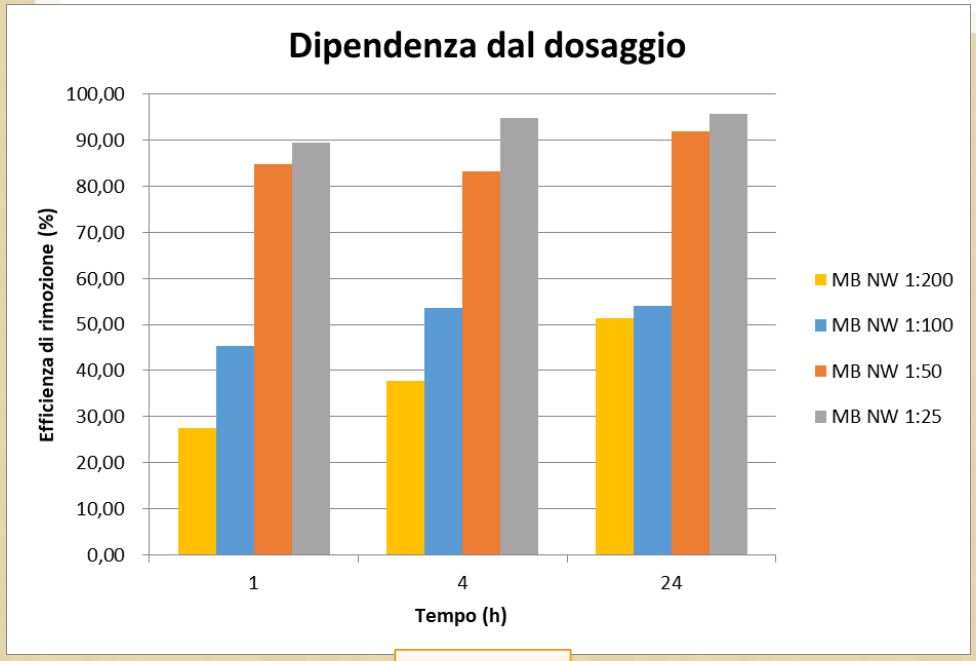
=

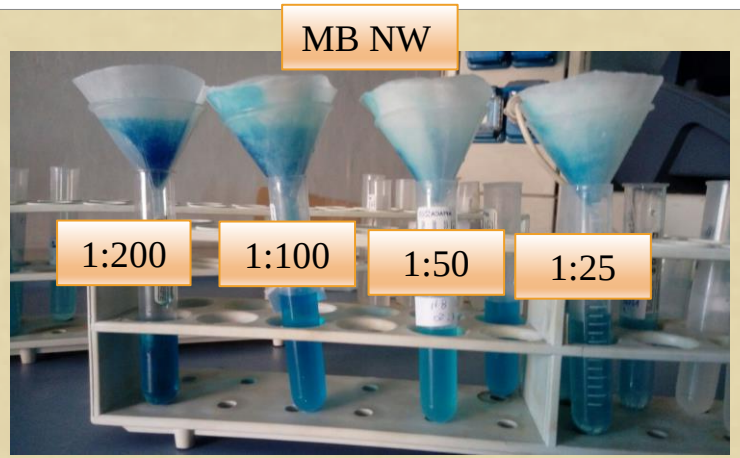
Corrected



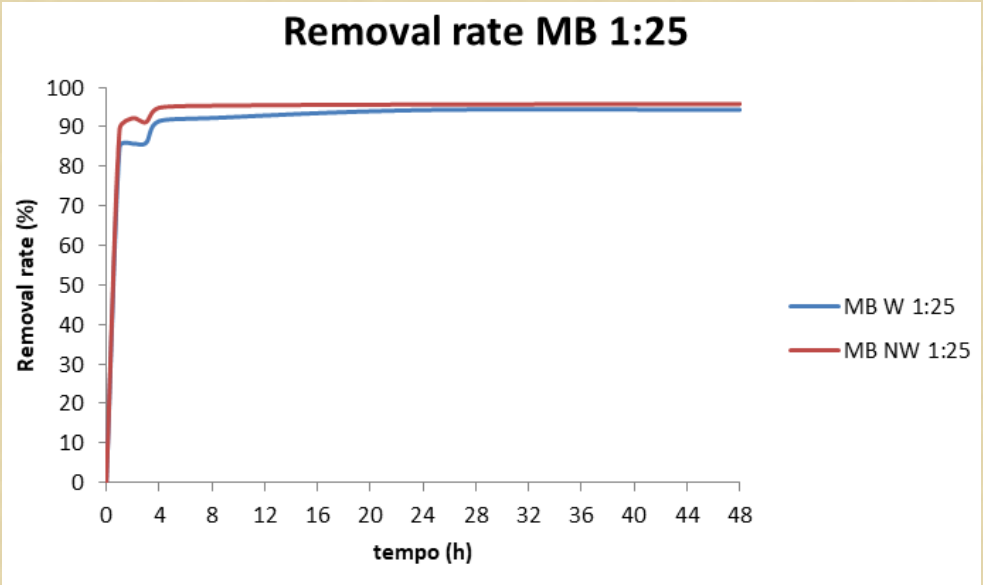


DIPENDENZA DELL'EFFICIENZA DI RIMOZIONE DAL DOSAGGIO DEL MATERIALE ADSORBENTE E DAL TEMPO DI CONTATTO





		NW	W
RED	1 : 1	90%	88%
	1 : 12.5	52%	47%
	1 : 25	36%	28%
	1 : 50	33%	27%
YELLOW	1 : 1	86%	79%
	1 : 12.5	97%	64%
	1 : 25	51%	51%
	1 : 50	38%	62%
BLACK	1 : 1	86%	41%
	1 : 12.5	63%	28%
	1 : 25	67%	27%
	1 : 50	46%	33%
VIOLET	1 : 1	72%	59%
	1 : 12.5	83%	58%
	1 : 25	43%	60%
	1 : 50	54%	50%
BLUE	1 : 25	96%	94%
	1 : 50	95%	93%
	1 : 100	55%	70%
	1 : 200	53%	45%



MODELLI ANALITICI: CINETICA DI ADSORBIMENTO

I modelli cinetici utilizzati per descrivere il processo di adsorbimento:

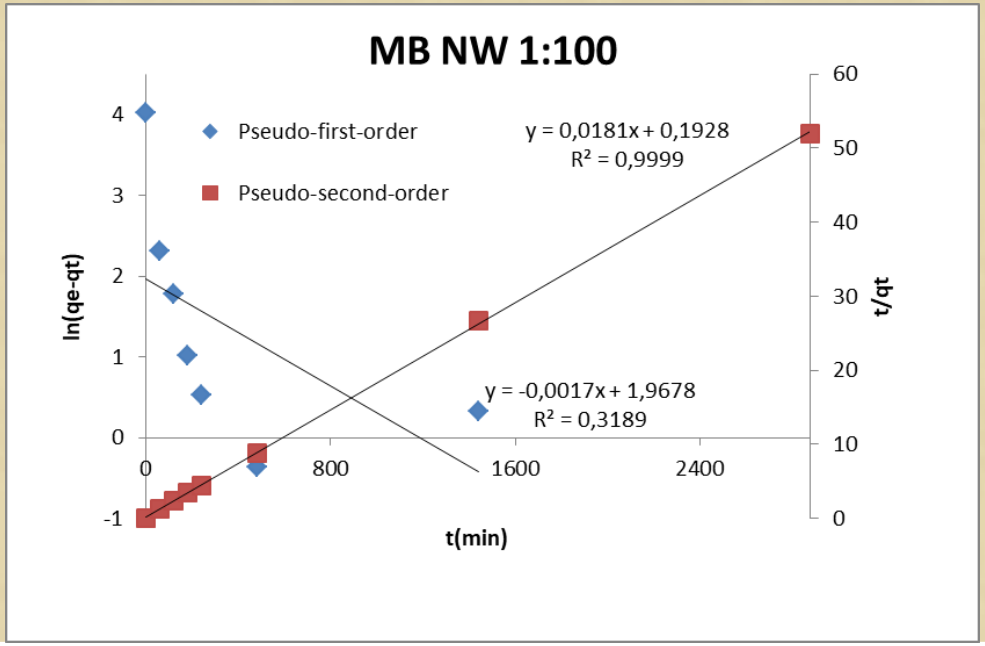
- $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.030}\, t$ **pseudo-primo ordine**
- $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ **pseudo-secondo ordine**
- $q_t = k_p t^{0.5}$ **diffusione intra-particellare**

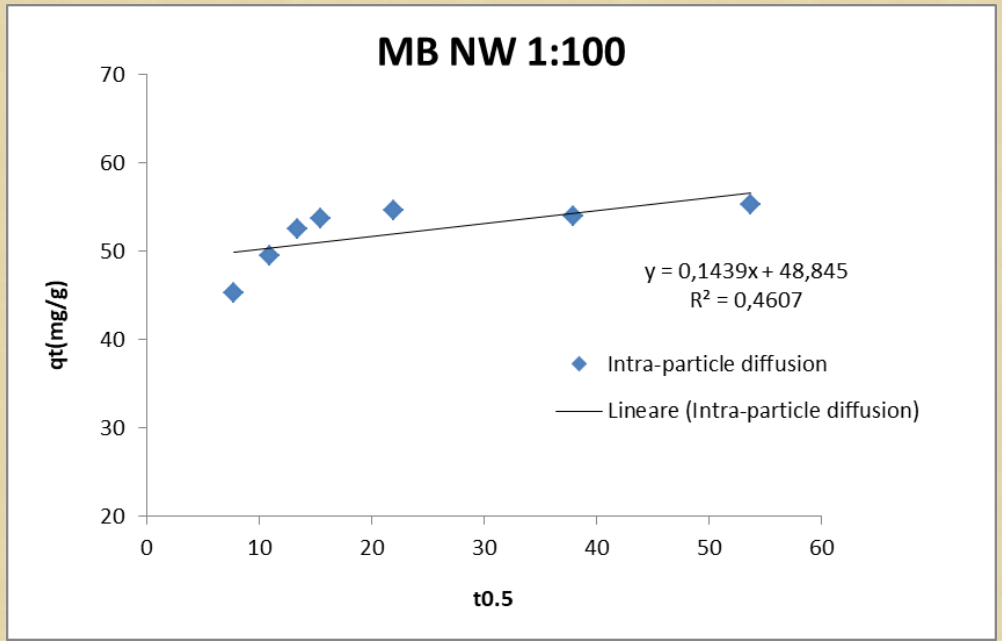
$\mathbf{q_e}$ = capacità di adsorbimento all'equilibrio
$\mathbf{q_t}$ = capacità di adsorbimento al generico tempo t

$\mathbf{k_1}$= tasso di adsorbimento del pseudo-primo ordine
$\mathbf{k_2}$= tasso di adsorbimento del pseudo-secondo ordine
$\mathbf{k_p}$= costante di velocità di diffusione intraparticellare

RISULTATI: CINETICHE

Adsorbents	$q_{e(exp)}$	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intra-particle Diffusion	
		$q_{e(cal)}$	k_1	R_1^2	$q_{e(cal)}$	k_2	R_2^2	k_p	R_3^2
MB NW 1:25	23,95	24	0,0014	0,5257	0,9593	0,2583	0,9999	0,0011	0,5539
MB NW 1:50	45,985	47,495	0,0015	0,4397	47,6190	0,0012	0,9997	0,128	0,7843
MB NW 1:100	53,97	55,36	0,0017	0,3189	55,2486	0,0017	0,9999	0,1439	0,4607
MB NW 1:200	102,85	105,59	0,0023	0,8542	107,5269	0,0002	0,9991	1,0334	0,7735
MB W 1:25	23,59	23,6	0,0021	0,7964	23,6407	0,0046	0,9999	0,0517	0,698
MB W 1:50	45,745	46,8	0,0013	0,2433	46,7290	0,0020	0,9999	0,0596	0,6192
MB W 1:100	57,2	70,33	0,0007	0,3923	69,4444	0,0002	0,9895	0,5553	0,8011
MB W 1:200	83,65	90,698	0,0013	0,5654	90,9091	0,0002	0,9986	0,6282	0,7565





MODELLI ANALITICI: ISOTERMA DI ADSORBIMENTO

- $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$ **Langmuir**

$\mathbf{q_e}$ = capacità di adsorbimento all'equilibrio
$\mathbf{q_{max}}$ = capacità teorica massima di adsorbimento
$\boldsymbol{C_e}$= concentrazione della specie di interesse all'equilibrio
$\boldsymbol{C_0}$= concentrazione iniziale della specie di interesse

Fattore di separazione

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$R_L = 1$ lineare

R_L=0 irreversibile

$0 < R_L < 1$ favorevole

$R_L > 1$ sfavorevole

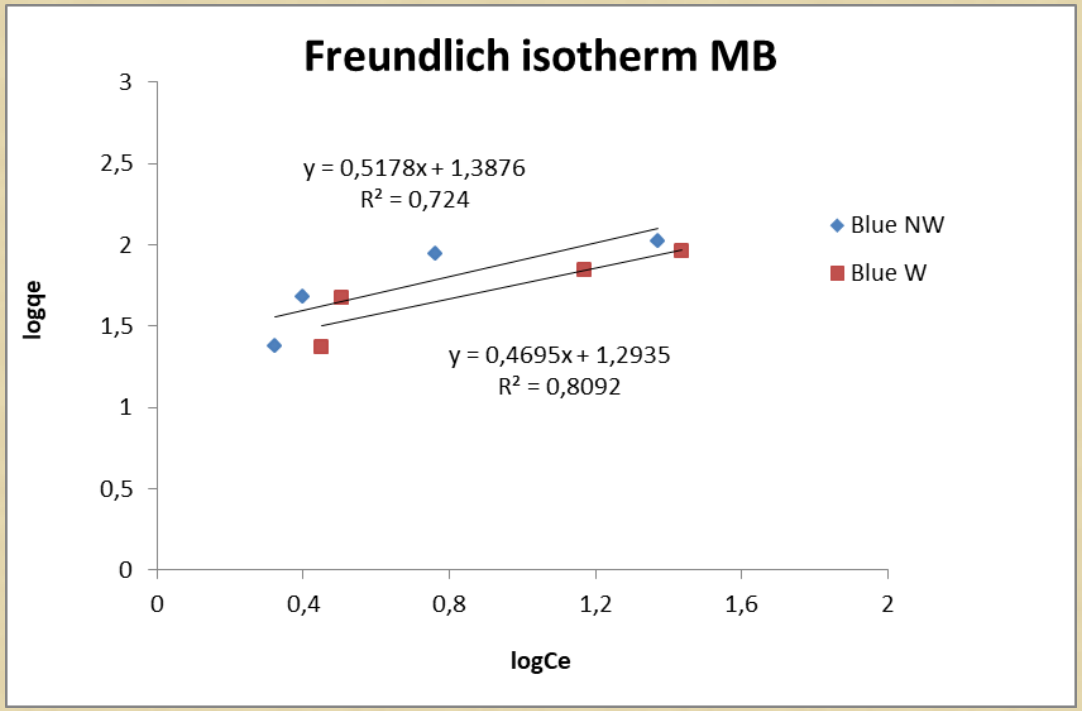
- $log\ q_e = log\ K_F + \frac{1}{n}\ log C_e$ **Freundlich**

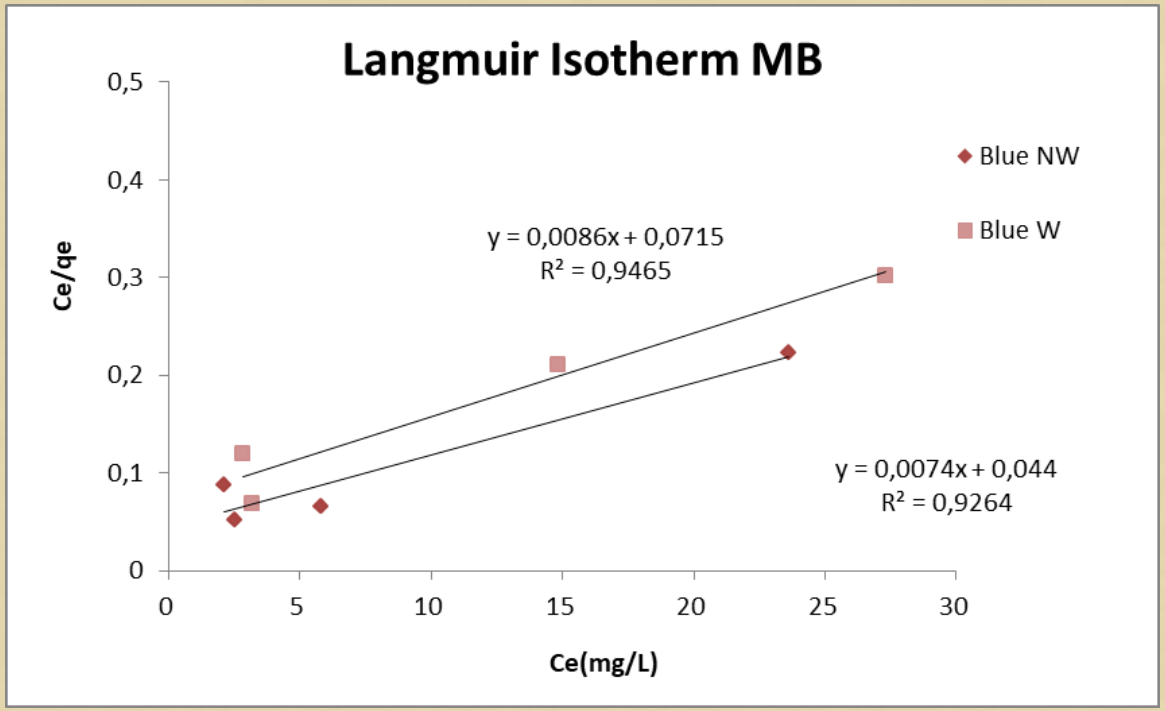
$\mathbf{k_L}$= costante di Langmuir
$\mathbf{k_F}$, $\mathbf{1/n}$ } Parametri di Freundlich

RISULTATI: ISOTERME

Dye	Q_e(mg/g)	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		Qm(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2	K_F(mg/g(L/mg)$^{1/n}$)	1/n(mmol/g)	R^2
Yellow NW	15,288	22,779	0,049	0,9452	622,587	2,577	0,9228
Yellow W	17,032	1,885	0,029	0,8905	1,806	0,0987	0,7801
Black NW	19,405	5,540	0,026	0,5105	29,383	1,8085	0,9234
Red NW	15,520	13,021	0,084	0,5439	1,518	0,5719	0,6292
Violet NW	14,564	25,707	0,010	0,0305	1,429	0,8152	0,4285
Violet W	9,193	3,050	0,015	0,0161	32,419	1,4815	0,1231
Blue NW	105,590	135,135	0,168	0,9264	24,412	0,5178	0,724
Blue W	90,698	116,279	0,120	0,9465	19,656	0,4695	0,8092

	R_L
Yellow NW	0,288
Yellow W	0,409
Blue NW	0,106
Blue W	0,143





IN CONCLUSIONE… IL DIGESTATO È UN VALIDO MATERIALE ADSORBENTE?

- **La percentuale di rimozione dei contaminanti dipende proporzionalmente da :**
  - **dose di digestato**
  - **tempo di contatto**

  in particolare il valore massimo di efficienza di rimozione è stato circa del 96% per il Methylene Blue.

- **Il digestato Not Washed è più performante del digestato Washed**

- **Il plateau si raggiunge dopo 4 ore per il Methylene Blue, dopo 8 ore per la maggior parte dei coloranti, e dopo 48 ore per il Reactive Black trattato con il digestato NW**

- **Dallo studio dei modelli risulta che:**
  - **Il modello cinetico di pseudo secondo-ordine è quello che si adatta meglio ai dati sperimentali**
  - **L'isoterma di adsorbimento risulta essere quella di Freundlich**

- **Futuri studi saranno improntati su:**
  - **Caratterizzazione del digestato**
  - **Analisi dell' acqua di lavaggio del digestato**
  - **Studio del pH**

Grazie per l'attenzione