

**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**



**Indagine sperimentale sui processi di rimozione di ioni di metalli pesanti da soluzione acquosa attraverso adsorbimento su carboni attivi a basso costo prodotti da fanghi della depurazione e gusci di noce**

**Experimental investigation on heavy metal ions removal from aqueous solutions through adsorption processes on low cost activated carbons derived from wastewater treatment sludge and walnut shells**

**Relatore**

Massimiliano Fabbricino

**Candidato**

Paolo Pettineo

**Correlatore**

Sicong Yao

**Matricola**

M67000185

**ANNO ACCADEMICO 2018/2019**

## ABSTRACT

Scopo di questo lavoro di tesi è stata la conduzione di un'analisi sperimentale sulla rimozione di ioni di metalli pesanti da soluzioni acquose attraverso processi di adsorbimento su carboni attivi derivati da fonti a basso costo (nello specifico, gusci di noce e fango di depurazione).

Quattro diverse tipologie di carbone attivo sono state prodotte e testate:

1. WS-AC = carbone attivo derivato da gusci di noce;
2. M-WS-AC = carbone attivo modificato derivato da gusci di noce. Il modificatore usato per questa tipologia è stato la polvere di Litio-Silicio;
3. S-AC = carbone attivo derivato da fango di depurazione;
4. M-S-AC = carbone attivo modificato derivato da fango di depurazione. Per questa tipologia è stato possibile scegliere due diversi agenti modificanti, o la polvere di Litio-Silicio o la Pirolusite.

Per ogni tipologia di carbone attivo sono stati condotti test di adsorbimento. I metalli pesanti indagati sono stati:  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ . Sono stati testati diversi dosaggi per i carboni attivi: 0,3 grammi per il WSAC; 0,2 grammi per il MWSAC; 0,2 e 0,1 grammi per il SAC e 0,1 grammi per le versioni modificate dello stesso. Tutti gli esperimenti sono stati basati sul modello isoterma, ergo tutti gli esperimenti sono avvenuti a temperatura costante e controllata. I diversi campioni da analizzare sono stati spostati in apposite beute e sono state sottoposte ad agitazione. I campioni sono stati poi analizzati a diversi tempi di contatto tramite uno spettrofotometro ad assorbimento atomico a fiamma. Gli esperimenti hanno mostrato interessanti

caratteristiche nel comportamento dei carboni attivi. Tutte le varietà sono state molto performanti nella rimozione di almeno un inquinante. In linea generale è stato possibile notare come i carboni attivi derivanti dai gusci di noce hanno presentato ottime prestazioni nei confronti della rimozione di tutti gli ioni di metalli pesanti ad esclusione del rame, mentre i carboni ottenuti dalla pirolisi del fango di depurazione hanno mostrato un comportamento eccellente nella rimozione proprio del rame, risultando meno adatti, però, per le altre tipologie di inquinamento da metalli. Inoltre è possibile sottolineare come, in tutti i casi, l'aggiunta degli agenti modificanti ha sempre avuto un impatto positivo sul comportamento di adsorbimento dei carboni attivi testati, incrementandone tassi e capacità di adsorbimento.

Proprio questi ultimi sono stati interpretati con il coadiuvo di tre diversi modelli cinetici. Le cinetiche di adsorbimento dei diversi metalli sono state investigate interpolando i dati sperimentali con il modello cinetico di pseudo-ordine-primo, il modello cinetico di pseudo-ordine-secondo e con il modello di diffusione intra-particellare. Le equazioni sono state implementate nella seguente forma:

1. Modello cinetico di pseudo-ordine-primo

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

2. Modello cinetico di pseudo-ordine-secondo

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

3. Modello di diffusione intra-particellare

$$q_t = k_{d,1} t^{0,5} + k_{d,2}$$

Tutti i parametri cinetici sono stati determinati ed è stato possibile affermare che il coefficiente di correlazione dell'ordine pseudo-secondo è stato quasi sempre più alto di quello dell'ordine pseudo-primo. Questo indica che, nei carboni attivi oggetto di studio, il fenomeno dell'adsorbimento meglio viene interpretato dall'equazione del modello di ordine pseudo-secondo la quale è basata sull'assunto che il processo di adsorbimento coinvolga forze di valenza, con lo scambio e/o la condivisione di elettroni tra l'adsorbato e la superficie dell'adsorbente. Dunque è possibile concludere che il processo di adsorbimento è prettamente di tipo chimico, rientrando nella definizione di chemiadsorbimento. L'analisi del modello di diffusione intra-particellare ha inoltre mostrato, nella quasi totalità di casi investigati, che i risultati degli esperimenti hanno seguito un singolo andamento lineare, indicando la presenza di un meccanismo di diffusione. Dall'analisi dei dati è possibile affermare che il processo di adsorbimento si è sviluppato dapprima con una diffusione degli ioni di metalli pesanti verso la superficie del carbone attivo e solo in seguito si è verificata la diffusione interna al carbone stesso.

Questa sperimentazione ha mostrato come l'utilizzo di precursori a basso costo per la produzione di carboni attivi possa essere una soluzione sostenibile e performante per il trattamento delle acque. I carboni attivi prodotti hanno mostrato caratteristiche consistenti ed affidabili, sia per quanto riguarda i tassi e le capacità di adsorbimento ma anche per i comportamenti cinetici emersi dall'analisi dei dati, rappresentando una buona alternativa all'utilizzo dei carboni attivi di produzione industriale.

## ABSTRACT

This thesis was aimed at carrying an experimental investigation on heavy metal ions removal from artificial water samples through adsorption processes on activated carbons derived from low-cost precursors (walnut shells and wastewater treatment sludge).

Four different types of activated carbons were produced and tested:

5. WS-AC = walnut shell activated carbon;
6. M-WS-AC = modified walnut shell activated carbon. Modifier used for this variety was the Lithium-Silicium powder;
7. S-AC = sludge activated carbon;
8. M-S-AC = modified sludge activated carbon. Modifiers used for this variety were Lithium-Silicium powder or Pyrolusite.

Adsorption experiments were carried for each activated carbon. Heavy metal ions investigated were:  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ . Different dosages of activated carbons were tested: 0.3 grams for the WSAC and 0,2 grams for the MWSAC; 0.2 and 0,1 for the SAC and 0,1 g for its modified versions (PMSAC and LMSAC). All experiments were based on the isotherm model therefore all tests were carried at constant temperature. Samples were moved in Erlenmeyer flasks and subjected to shaking to achieve equilibration and were analyzed after different contact times with a Flame Atomic Absorption Spectrophotometer. Experiments have shown interesting behavior of the activated carbons. All varieties performed very well in the treatment and removal of at least one pollutant. As a general guideline it is possible to affirm that AC derived from walnut shells performed very well toward all heavy metal ions except copper, while AC derived from wastewater treatment sludge shined in the treatment of waters befouled by copper ions. Modifications performed with Pyrolusite and/or Lithium-Silicium powder always positively impacted activated carbons performances.

Adsorption capacities and adsorption rates of the different experiments have been interpreted with the aid of 3 models. The adsorption kinetics data of heavy metals ions was investigated by fitting the experimental data with the pseudo-first-order kinetic model, the pseudo-second-order kinetic model and the intra-particle diffusion model. Equations used are as follows:

1. Pseudo-first-order kinetic model

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

2. Pseudo-second-order kinetic model

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

3. Intra-particle diffusion model

$$q_t = k_{d,1} t^{0,5} + k_{d,2}$$

All the kinetic parameters were determined and, in general, the second-order model showed higher correlation coefficients compared to the pseudo-first-order model. This indicates that adsorption on the studied type of activated carbons can be more favorably approximated by the pseudo-second-order equation, based on the assumption that the adsorption processes involve valency forces, with the exchange and/or the sharing of electrons between the adsorbate and the adsorbent surface. Hence it can be concluded that the sorption process is mainly of chemisorption. The analysis of the intra-particle model showed that in many cases all heavy metals experiments followed a single linear trend, indicating that for the used adsorbent materials an intra-particle diffusion mechanism was more likely to control the process. Adsorption processes developed starting with an early diffusion toward the

adsorbent surface and only afterward intra-particle diffusion into micro-pores took place.

This experimentation has shown that low-cost precursors for the production of activated carbons can be a viable solution for water treatment, since the activated carbons produced have shown consistent and reliable adsorption rates and kinetics, representing a good alternative to the use of industrially produced carbon.