

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale

Corso di Laurea in

Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Tesi di Laurea

**APPLICAZIONE DELLE ZEOLITI MODIFICATE SUPERFICIALMENTE
CON TENSIOATTIVI NEL TRATTAMENTO DELLE ACQUE**

Relatore:

Prof. Ing.
Bruno de Gennaro

Candidato:

Pasquale Rivetti
Matr. N47000271

ANNO ACCADEMICO 2015 / 2016

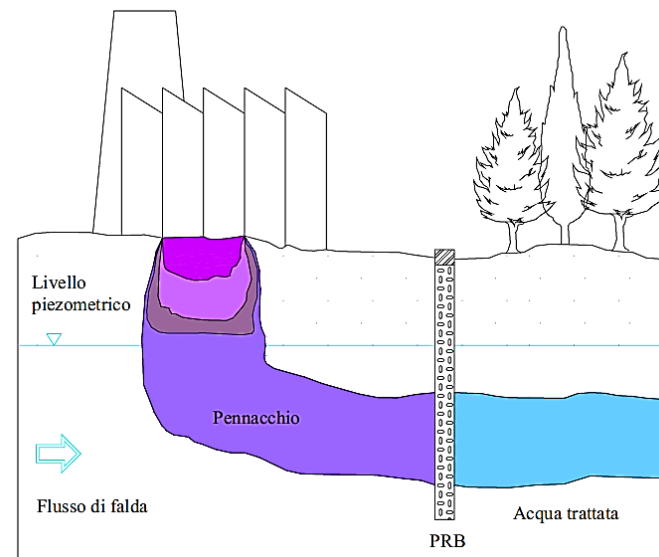
La bonifica delle acque contaminate rappresenta oggi un obiettivo di primaria importanza, per garantire la conservazione delle risorse naturali e l'eliminazione di rischi inaccettabili per la salute umana e per l'ambiente.

Trattamenti chimico-fisici



barriere reattive permeabili (**PRB**)

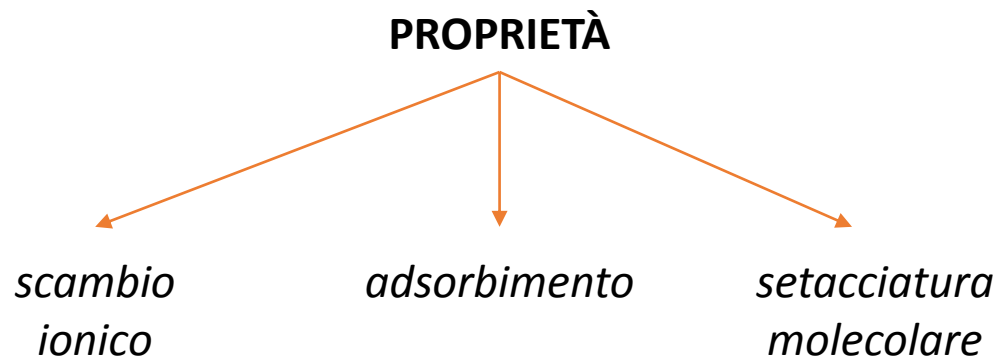
ZEOLITI
MODIFICATE
SUPERFICIALMENTE
(**SMZ**)



LE ZEOLITI

Alluminosilicati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi:

- largamente presenti in natura;
- alti valori di superficie specifica;
- capacità di scambio cationico elevata.



TUFO ZEOLITICO RICCO DI CLINOPTILOLITE



\$ 60 / \$ 100 per tonnellata

L'utilizzo delle zeoliti come scambiatori di ioni è soggetto a delle limitazioni come la stabilità e l'efficacia di rimozione di alcune specie ioniche.

Per superare tali limitazioni, vengono

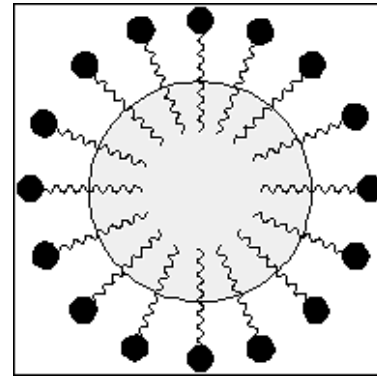
MODIFICATE SUPERFICIALMENTE CON TENSIOATTIVI.

COMPOSIZIONE

Sono composti organici costituiti da una "testa" idrofila polare a cui è legata una "coda" idrofoba non polare

PROPRIETÀ

Riduzione della tensione superficiale di un liquido.



Se la concentrazione in soluzione è maggiore della soglia di concentrazione micellare critica (**cmc**), si organizzano in aggregati sopramolecolari, chiamati **MICELLE** che si respingono reciprocamente per via della repulsione elettrostatica delle loro "teste" ionizzate.

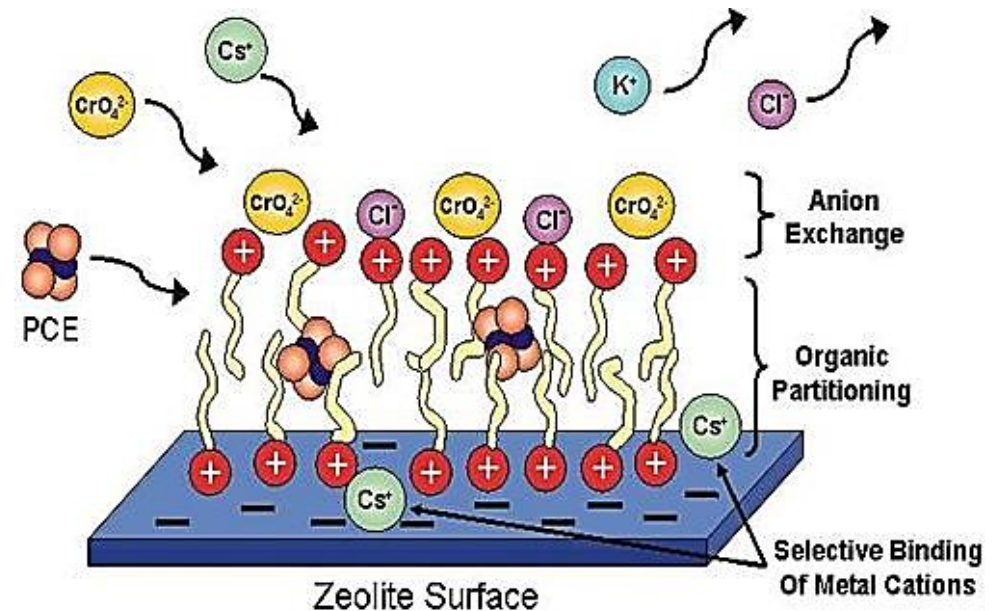
FATTORI CHE REGOLANO L'EFFICACIA DI ASSORBIMENTO DEL TENSIOATTIVO SULLA SUPERFICIE ZEOLITICA:

- la concentrazione iniziale di tensioattivo in soluzione;
- la capacità di scambio cationico esterna (**ECEC**) della zeolite

PROCESSO DI INTERAZIONE TRA LA ZEOLITE ED IL TENSIOATTIVO

1) **scambio cationico superficiale**: le molecole di tensioattivo vanno a sostituirsi con i cationi presenti nei siti cationici superficiali, formando un' emimicella o **primo strato**.

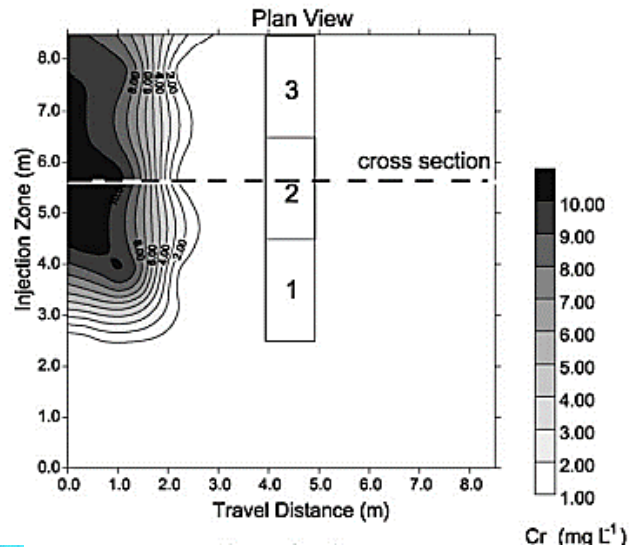
2) **l'interazione coda-coda** tra le catene idrofobiche delle molecole di tensioattivo genera la vera e propria micella o **doppio strato**, invertendo così la carica superficiale della zeolite che da negativa diventa positiva.



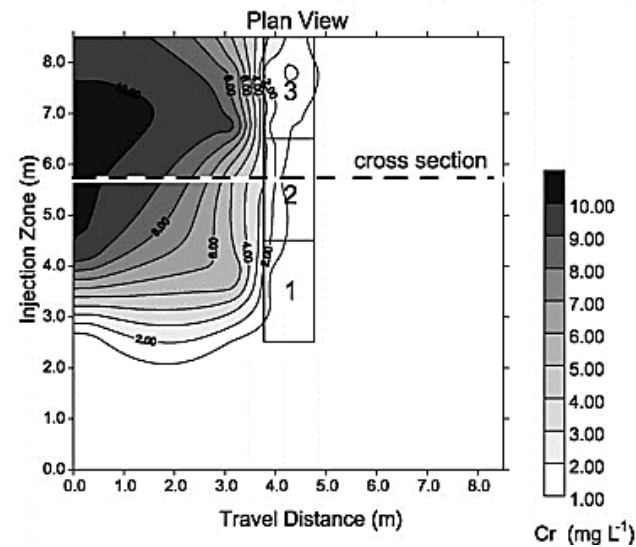
Si ottiene così un sistema in grado di scambiare specie anioniche sulla superficie e specie cationiche nei siti interni, inoltre funge da trappola adsorbente per grosse molecole organiche con le quali la zeolite originaria non era in grado di interagire.

Fattore Di Ritardo

Cr Distribution after 4 days of injection (7/14/98)



Cr Distribution after 41 days of injection (8/20/98)



Bowman effettuò una valutazione delle prestazioni della SMZ attraverso l'aggiunta di cromato in una falda acquifera costituita da sabbia.

Dopo 56 giorni venne confrontata la velocità dei contorni del contaminante in falda con e senza l'inserimento della PRB-SMZ.

$$V_{senza} = 0,35 \text{ m/giorno}$$

$$V_{PRB} = 0,008 \text{ m/giorno}$$

$$R = \frac{V_{senza}}{V_{PRB}}$$

il fattore di ritardo del cromato risulta essere di **44**

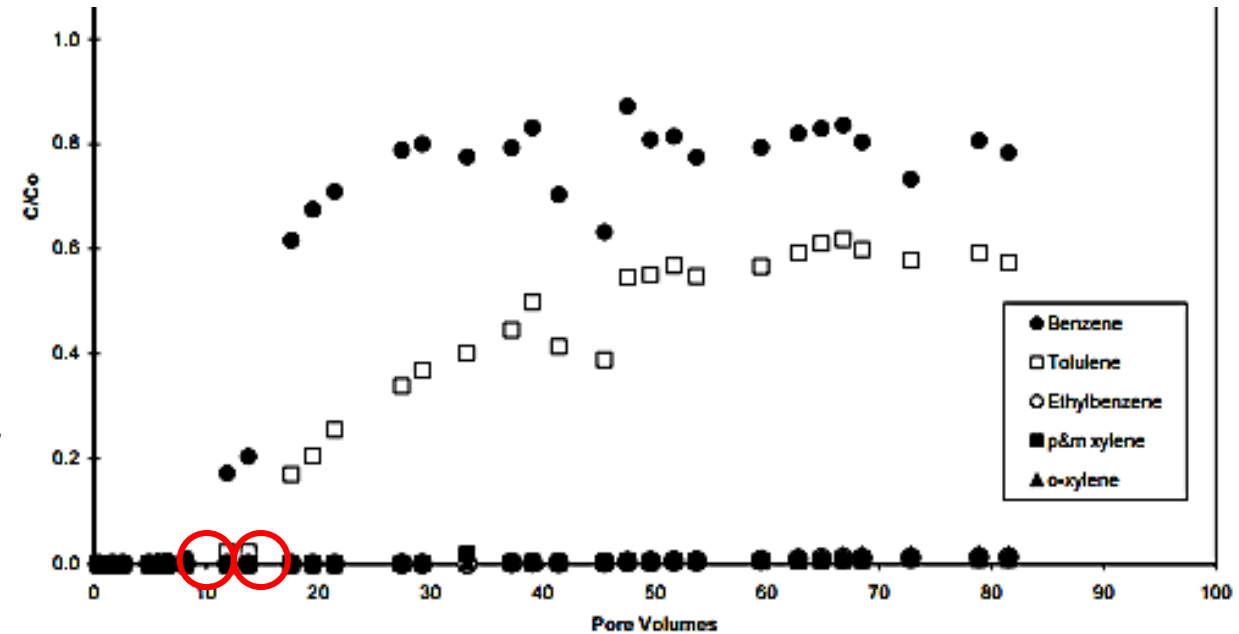


Questo risultato confermò quindi che la performance della PRB con SMZ è **ottimale** per andare ad effettuare procedimenti di adsorbimento di contaminanti.

Rimozione di benzene-toluene-etilbenzene-xilene (BTEX)

Esperimento di Rank:

- **Parametro analizzato:** eluizione.
- **Zeolite:** tufo naturale a clinoptilolite.
- **Tensioattivo:** cloruro di esadeciltrimetilammonio (HDTMA-Cl).
- **Strumenti:** colonne di adsorbimento SMZ field scale.



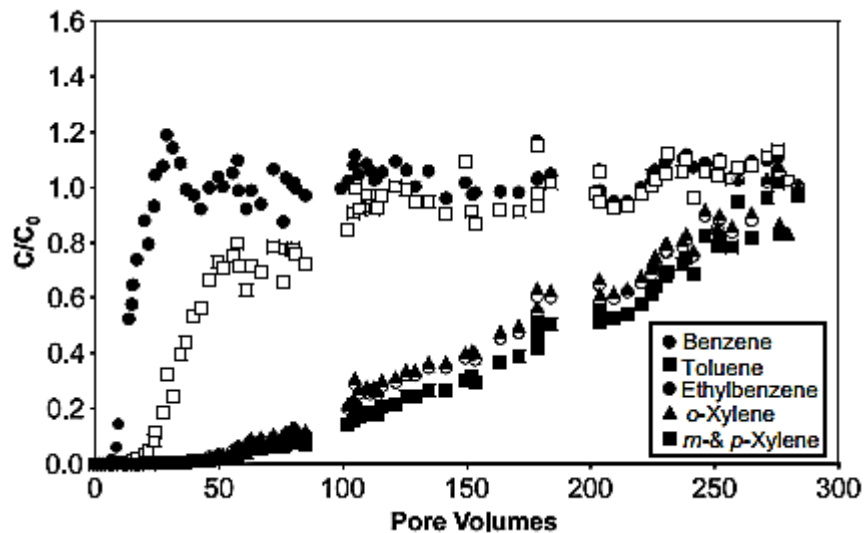
RISULTATI:

- La SMZ rimuove completamente il BTEX dall'acqua fino ad una capacità specifica;
- La SMZ può essere rigenerata mediante **air sparging** senza perdita di capacità di adsorbimento.

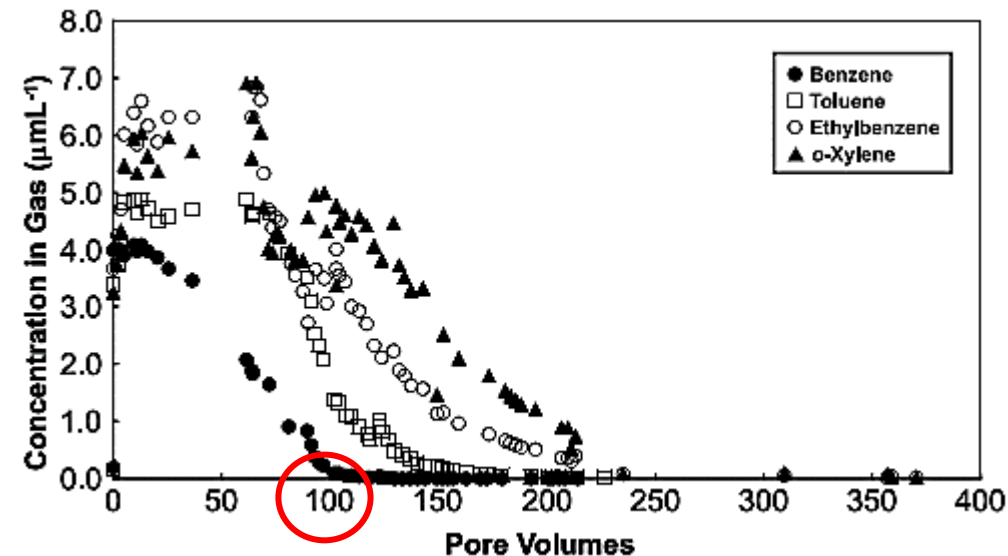
Questo conferma che le SMZ portano a un risultato efficiente ed economico.

RIGENERAZIONE ED EFFETTI

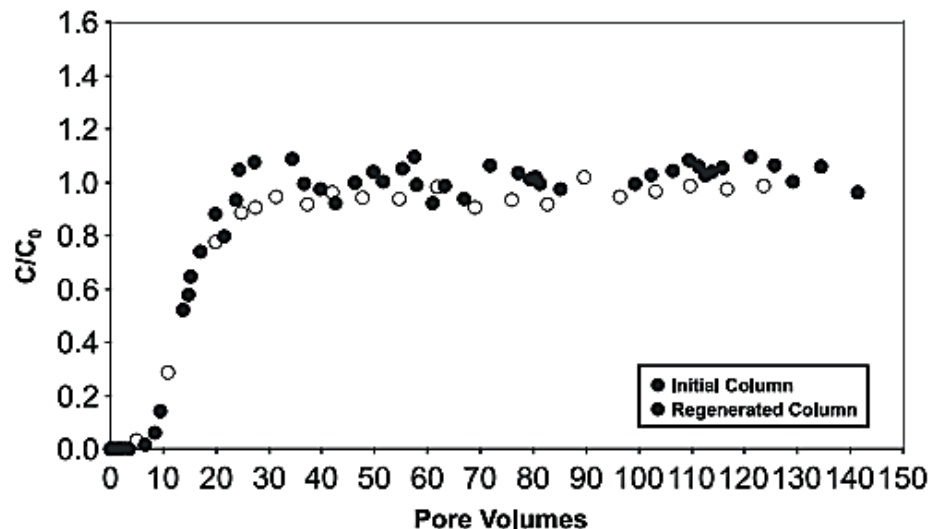
PRIMA SATURAZIONE DI BTEX DA PARTE DELLE SMZ
IN COLONNA VERGINE



RISULTATI DELL'AIR-SPARGING SULLA SMZ SATURA



Confronto c.d.s. del
benzene della colonna di
SMZ iniziale e quella
rigenerata

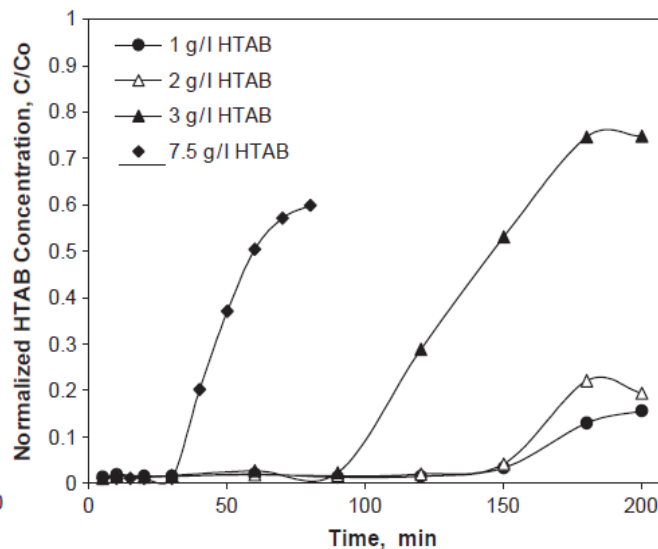
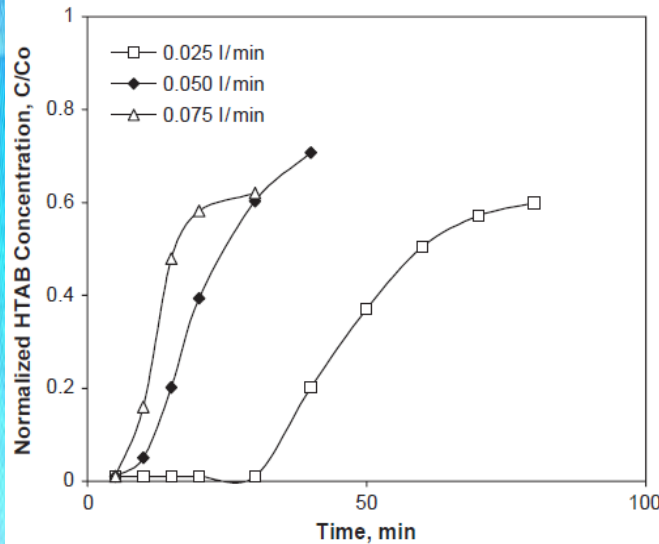


I profili di rigenerazione della
SMZ subivano variazioni solo
partire da poco più di **50 cicli di**
adsorbimento/rigenerazione
indicando una perdita di affinità
di adsorbimento a causa dal
logoramento delle particelle
generato dall'attrito.

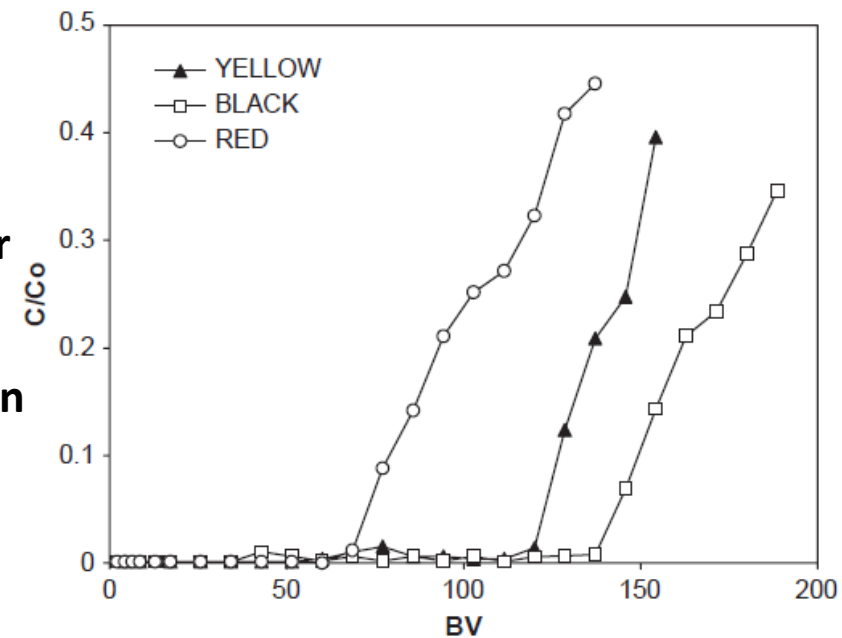
Rimozione Coloranti

Esperimento di Benkli:

- **Parametro analizzato:** Preparazione SMZ.
- **Zeolite:** tufo naturale a clinoptilolite.
- **Tensioattivo:** bromuro di esadeciltrimetilammonio (HDTMA-Br).
- **Strumenti:** sistemi batch.



3 g/l di
HDTMA-Br
→
0.025 l/min



La capacità di adsorbimento massima calcolata cresce all'aumentare della concentrazione iniziale di colorante, ma non vi è alcuna relazione con parametri come pH e temperatura.

La condizione migliore, che favorisce l'adsorbimento, è la formazione a **doppio strato** perchè favorisce le interazioni dei gruppi colorante anionico - superficie zeolitica cationica coperta dal tensioattivo.

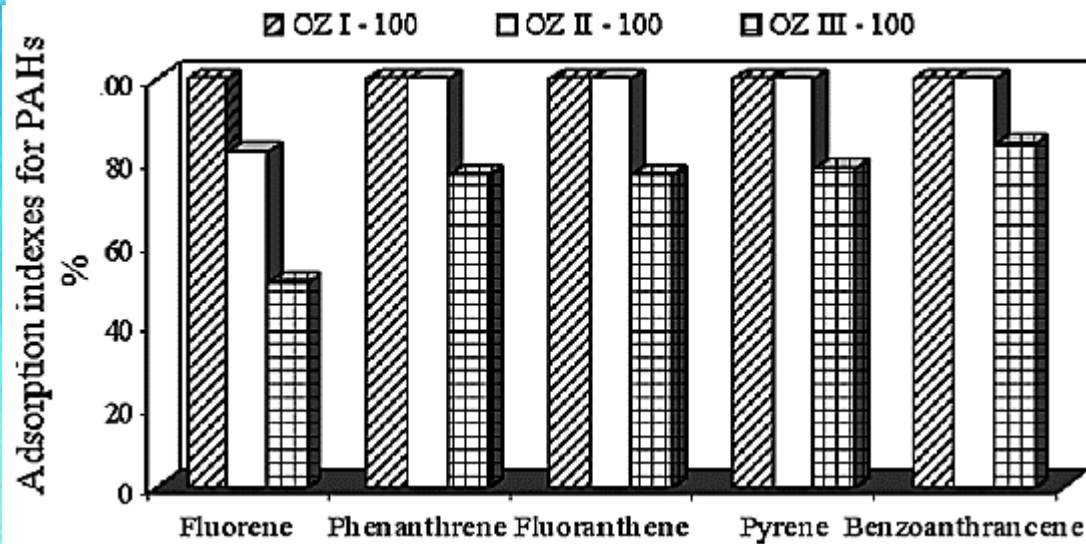
Rimozione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Esperimento di Lemic:

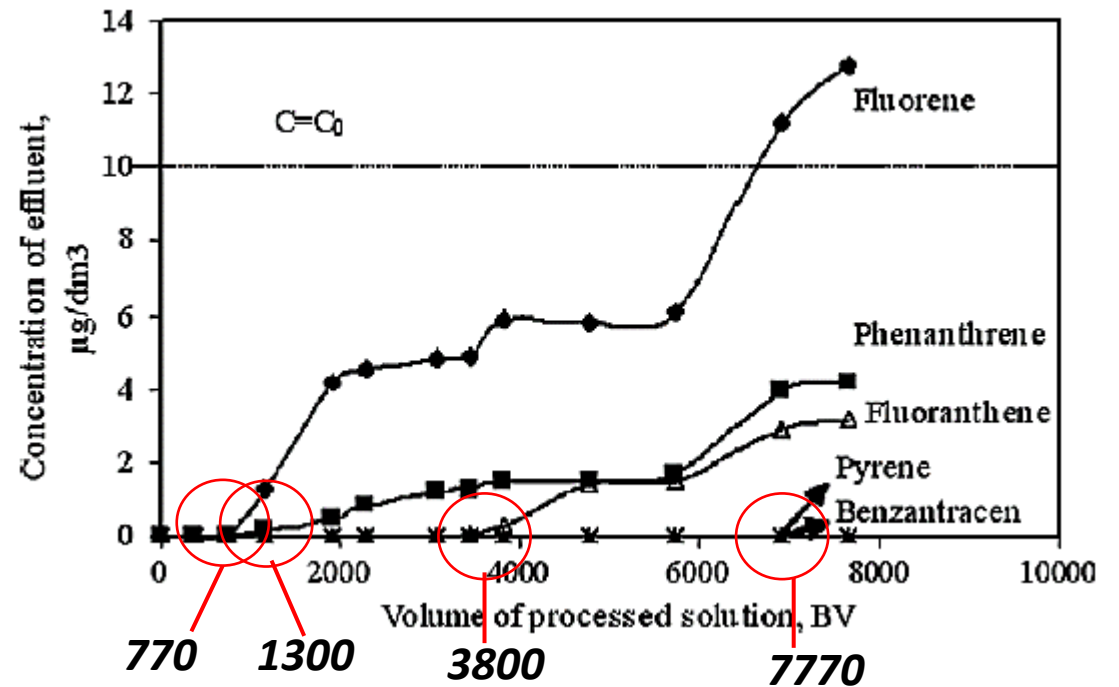
- **Parametro analizzato:** Interazione sorbente-sorbato.
- **Zeolite:** tufo naturale a clinoptilolite.
- **Tensioattivo:** cloruro di stearildimetilbenzilammonio (SDBAC).
- **Strumenti:** colonne di adsorbimento.



OZ I 100 (\varnothing 0-0,4 mm)
OZ II 100 (\varnothing 0,4-0,8 mm)
OZ III 100 (\varnothing 0,8-3 mm)



100% -> OZ II 75 (MONOSTRATO)

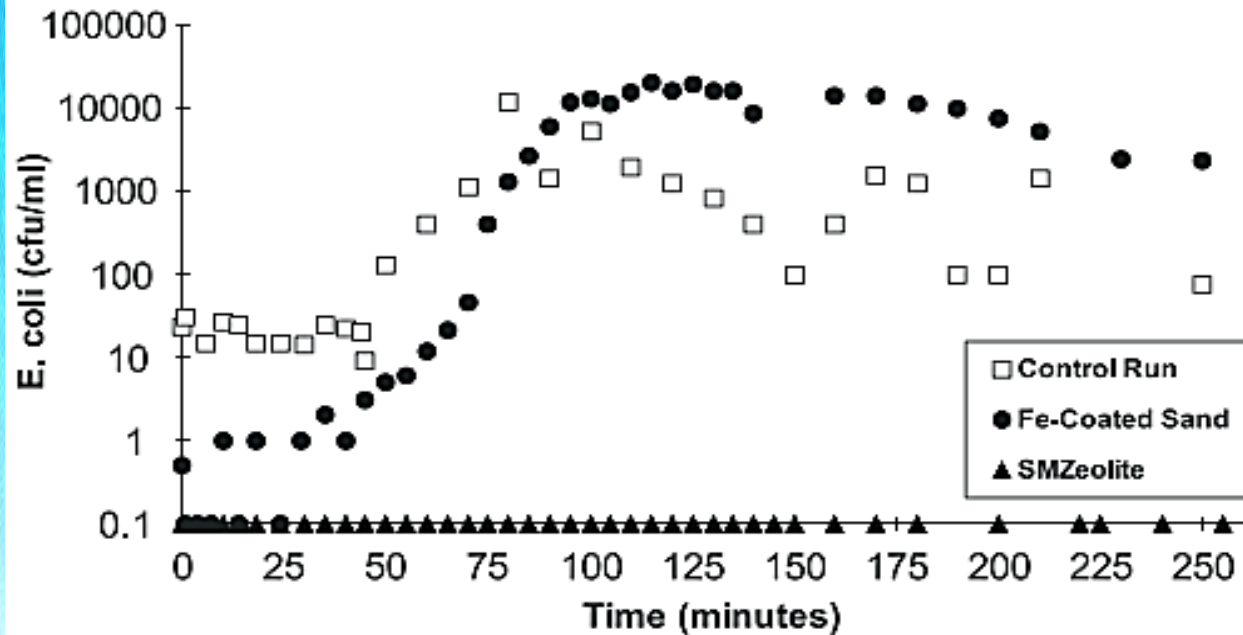


L'adsorbimento di **IPA** con **SMZ** è un processo competitivo a livello industriale.

Rimozione di Microrganismi

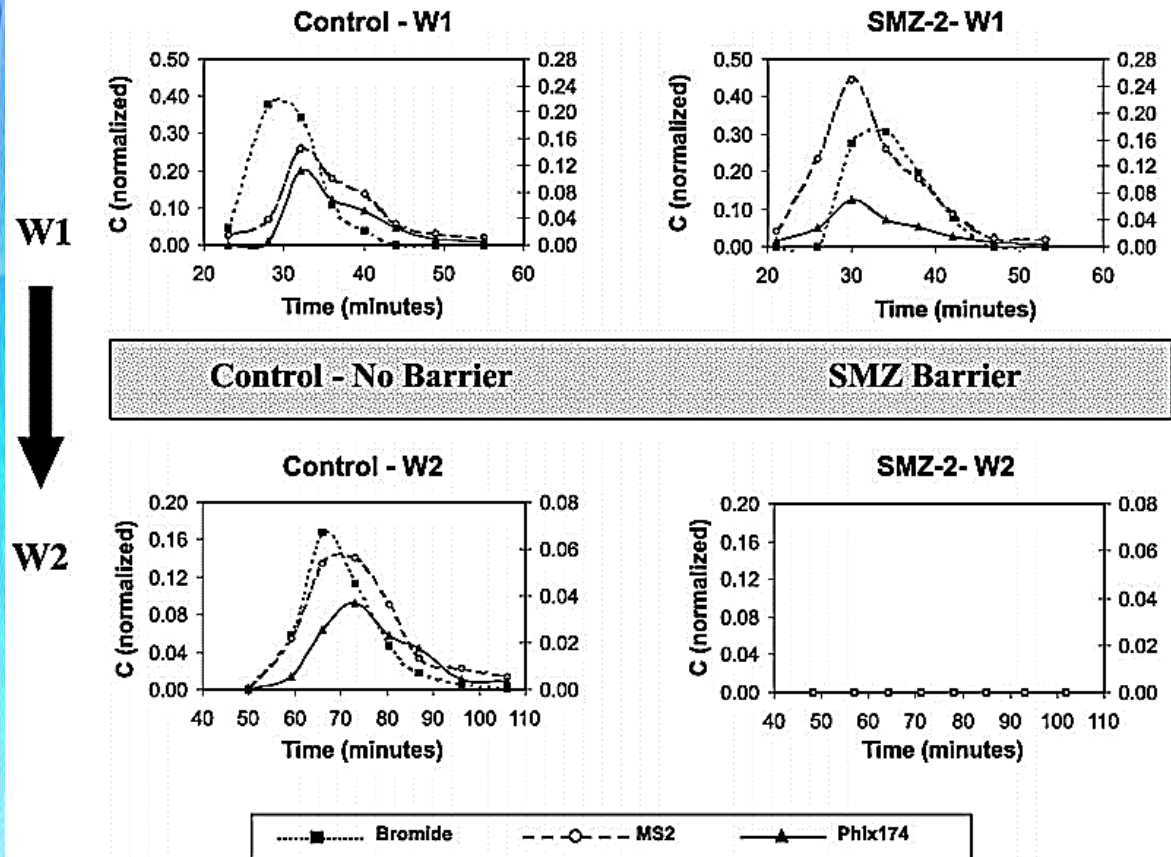
Esperimento di Bowman:

- **Parametro analizzato:** miglior sistema di rimozione e.coli.
- **Zeolite:** tufo naturale a clinoptilolite.
- **Tensioattivo:** tridimetilammonio (**HDTMA**).
- **Strumenti:** colonne di adsorbimento.



*L'e. coli può rimanere **vitale** per un periodo di tempo ma a causa della tossicità dell'**HDTMA** in soluzioni acquose il virus è notevolmente ridotto o eliminato.*

CONFRONTO TRA ESPERIMENTO DI CONTROLLO (SENZA BARRIERA) E BARRIERA SMZ



L'unica preoccupazione è la NON SELETTIVITÀ delle SMZ

Visti gli ottimi risultati sperimentali, la SMZ è oggi utilizzata per la protezione da virus in pozzi di acqua potabile e in falde.

CONCLUSIONI

Le SMZ hanno la capacità di adsorbire tutte le principali classi di contaminanti e possono inoltre essere combinate insieme ad altre tecniche (riduzione chimica con ferro zero valente, degradazione biologica da microrganismi) per fornire la ritenzione dei contaminanti e la successiva distruzione.

Gli obiettivi da raggiungere per l'applicazione di **successo** delle SMZ sono tre:

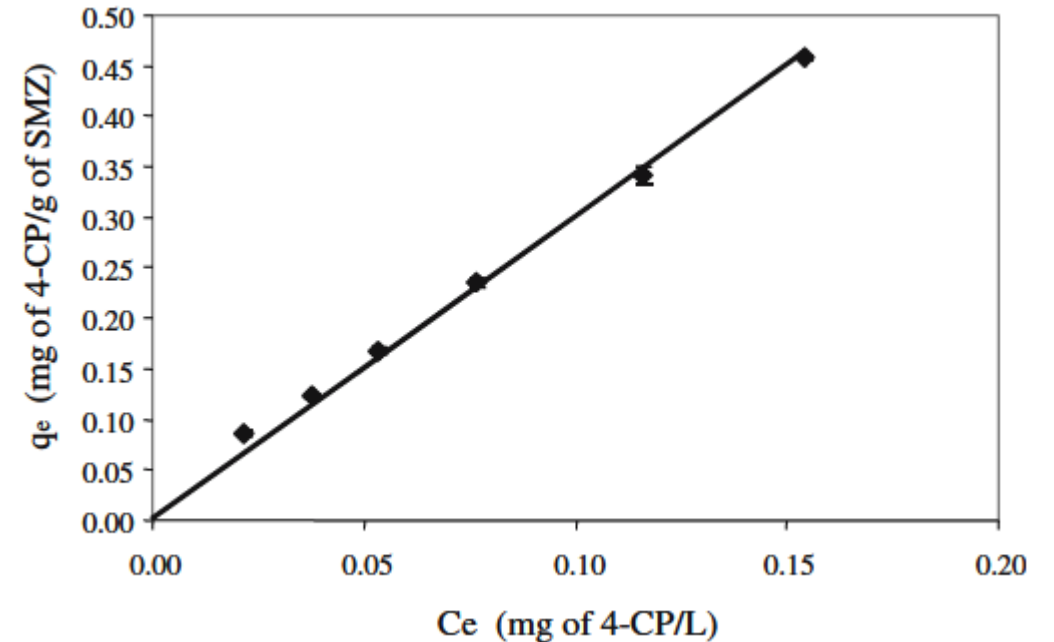
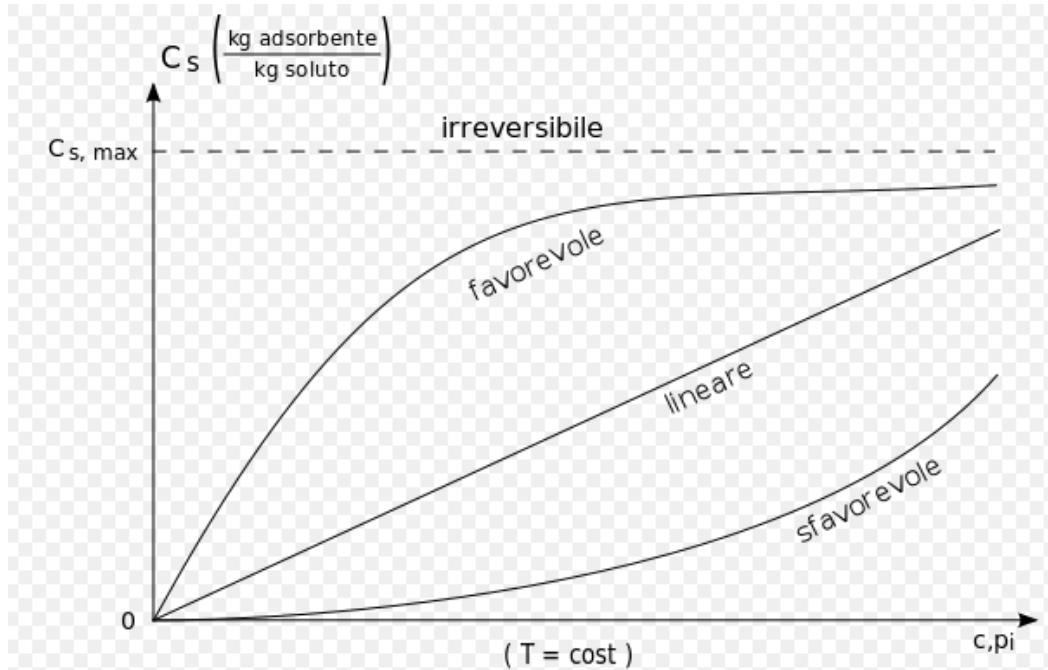
- ❖ Miglioramento a lungo termine della stabilità chimica;
- ❖ Miglioramento a lungo termine della stabilità fisica;
- ❖ Rigenerazione.

Nuovi sviluppi fanno ben sperare nel raggiungimento di un livello di utilizzo delle zeoliti tale da poter risolvere al meglio il problema dell'inquinamento delle acque in ogni settore, ottenendo **tassi di rimozione** sempre maggiori e **costi** sempre più bassi.

RIMOZIONE DI CLOROFENOLO

Esperimento di Cortés e Martínez:

- **Parametro analizzato:** isoterme di adsorbimento.
- **Zeolite:** tufo naturale a clinoptilolite.
- **Tensioattivo:** bromuro di esadeciltrimetilammonio HDTMA-Br.
- **Strumenti:** sistemi batch.



Le SMZ possono essere considerate un adsorbente ideale per la rimozione di fenolo e 4-clorofenolo da soluzioni acquose di ogni genere.