

UNIVERSITÀ 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



“Una overview delle tecniche di modifica superficiale di zeoliti naturali per la rimozione di arsenico da acque”

Relatore: Ch.mo Prof. de Gennaro Bruno

Candidato : Raniero Madonna matr. N49/386

Anno accademico : 2013/2014

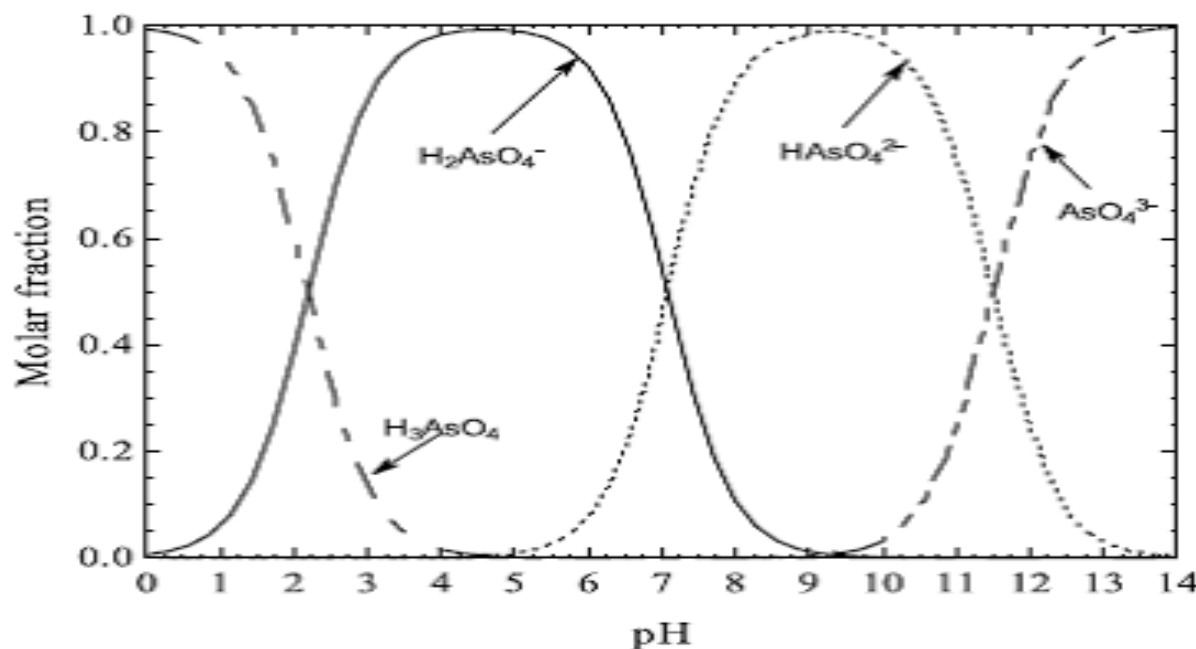
Obiettivi del lavoro

- ▶ Fotografare lo stato dell'arte della ricerca relativa all'utilizzo di zeoliti modificate superficialmente per la rimozione dell'arsenico dalle acque.
- ▶ Fornire un quadro generale dello stato di avanzamento delle sperimentazioni effettuate per valutare i campi d'applicazione di questi materiali.

Inquinamento da arsenico delle acque

- ▶ L'arsenico è un pericoloso inquinante che si accumula negli organismi viventi ed è altamente cancerogeno;
- ▶ Il limite normativo relativo alla concentrazione di arsenico nelle acque potabili, in Italia è di 10 µg/l;
- ▶ La presenza anomala di tale inquinante nelle acque è dovuta a:
 - uso eccessivo di pesticidi e fertilizzanti in agricoltura;
 - smaltimento illecito di residui di produzione industriale;
 - inadeguato trattamento dei reflui civili.

La prevalenza e la stabilità delle forme dell'arsenico nelle acque dipendono strettamente dal pH; l'arsenico pentavalente è stabile per intervalli di pH 0-2 come H_3AsO_4 , mentre lo si trova prevalentemente come H_2AsO_4^- per pH tra 3 e 6, come HAsO_4^{2-} quando il pH varia tra 7 e 11, e come AsO_4^{3-} nell'intervallo pH=12-14



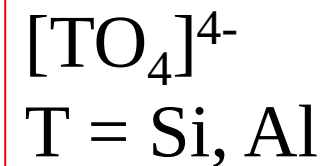
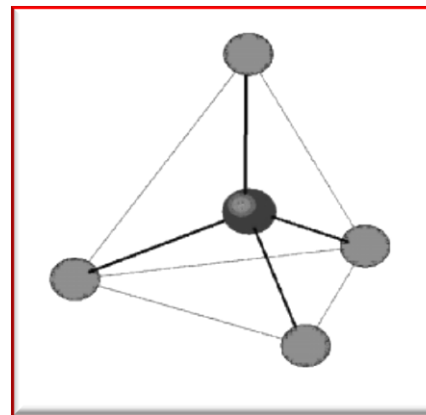
Speciazione dell'arsenico al variare del pH

Zeoliti

Le zeoliti sono alluminosilicati idrati di metalli alcalini e alcalinoterrosi organizzati secondo strutture cristalline tridimensionali caratterizzate da:

- ▶ Struttura cristallina e simmetrica;
- ▶ Superfici interne estese;
- ▶ Volumi interni ampi;
- ▶ Ottime proprietà di scambio cationico;
- ▶ Buone proprietà idrauliche e meccaniche;
- ▶ Buone capacità assorbenti;
- ▶ Buon capacità catalizzatrici .

Per questo vengono impiegate nel campo del risanamento ambientale e nel trattamento delle acque



Zeoliti modificate con tensioattivo : SMZ

L'SMZ (Surfactant Modified Zeolite) è un materiale ottenuto da una zeolite alterata fissando delle lunghe molecole di tensioattivo sulla sua superficie.

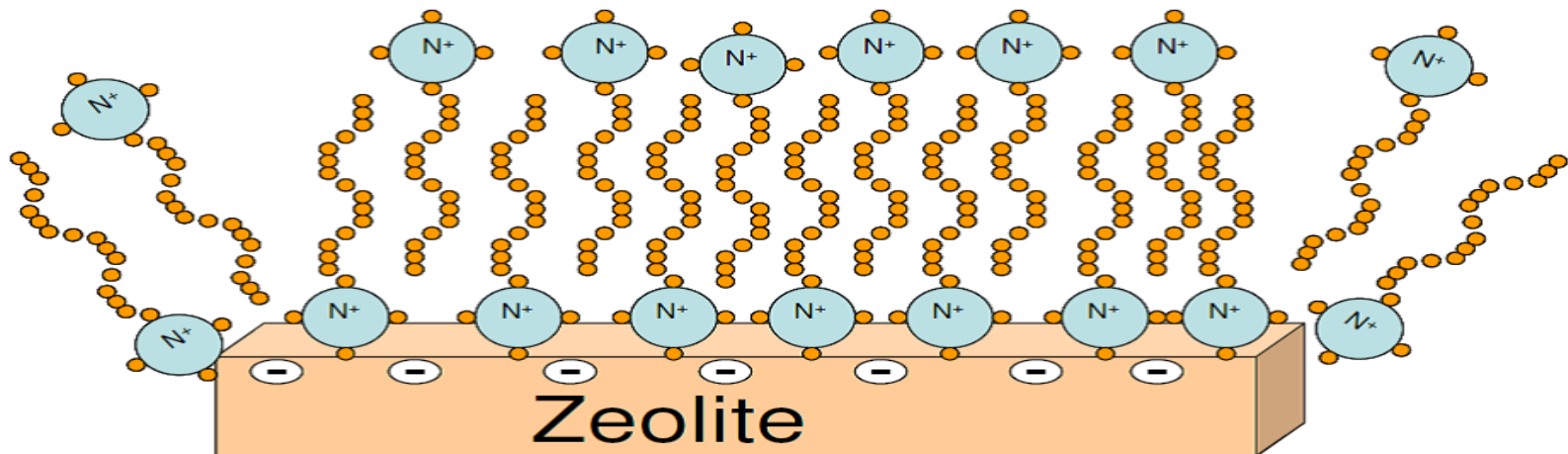
La modifica superficiale con tensioattivi, sfruttando anche l'idrofobicità delle lunghe code di queste molecole, permette l'inversione della carica superficiale della zeolite, trasformandola da anionica in cationica e di contro trasformando il materiale in uno scambiatore anionico.

Il processo di interazione superficiale tra il materiale zeolitizzato e il tensioattivo avviene attraverso due meccanismi consecutivi:

1. all'inizio avviene lo scambio ionico superficiale tra i cationi presenti sulla superficie del tufo zeolitizzato e la testa azotata del complesso organo-metallico del tensioattivo;
2. successivamente le code idrofobiche delle molecole di tensioattivo interagiscono tra di loro, allontanando l'acqua di soluzione e andando a formare una struttura micellare sulla superficie del tufo stesso.

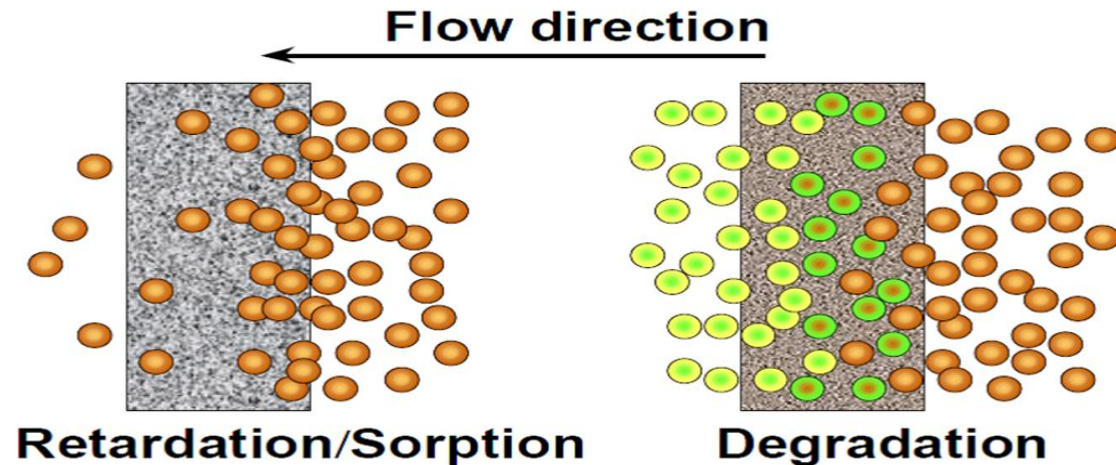
Zeoliti modificate con molecole di tensioattivo : SMZ

Sulla superficie della zeolite si forma un doppio strato composto da due molecole di tensioattivo che si attraggono reciprocamente attraverso i gruppi non polari di coda e polari di testa.



Zeoliti modificate con tensioattivo e ferro zerovalente: SMZ/ZVI

- ▶ L'SMZ/ZVI (Surfactant Modified Zeolite/Zero Valent Iron) è un materiale che è stato prodotto in laboratorio con l'intenzione di combinare gli effetti del ferro zerovalente (ZVI) e delle zeoliti modificate superficialmente con tensioattivi (SMZ) in modo da valutare la possibilità di fornirsi di un assorbente efficace ed economico
- ▶ Questo materiale combina meccanismi di assorbimento con meccanismi di degradazione degli inquinanti.



Zeoliti modificate con ferro: IMZ

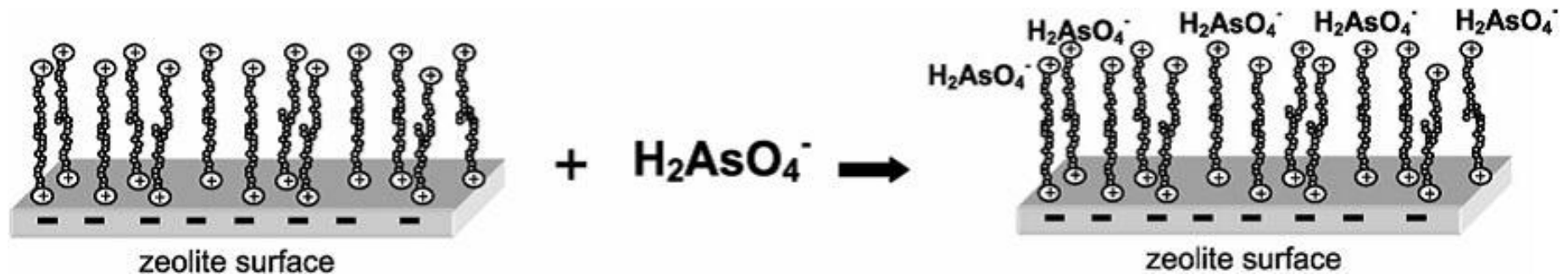
- ▶ L'IMZ (Iron Modified Zeolite) è un materiale che si ottiene dal trattamento di una zeolite grezza con cloruro di ferrico (FeCl_3) o ferroso (FeCl_2) e con idrossido di sodio (NaOH).
- ▶ Le proprietà del materiale prodotto dipendono in gran parte dal procedimento di modifica eseguito e dalla quantità di ferro utilizzata

I fattori che influenzano il processo

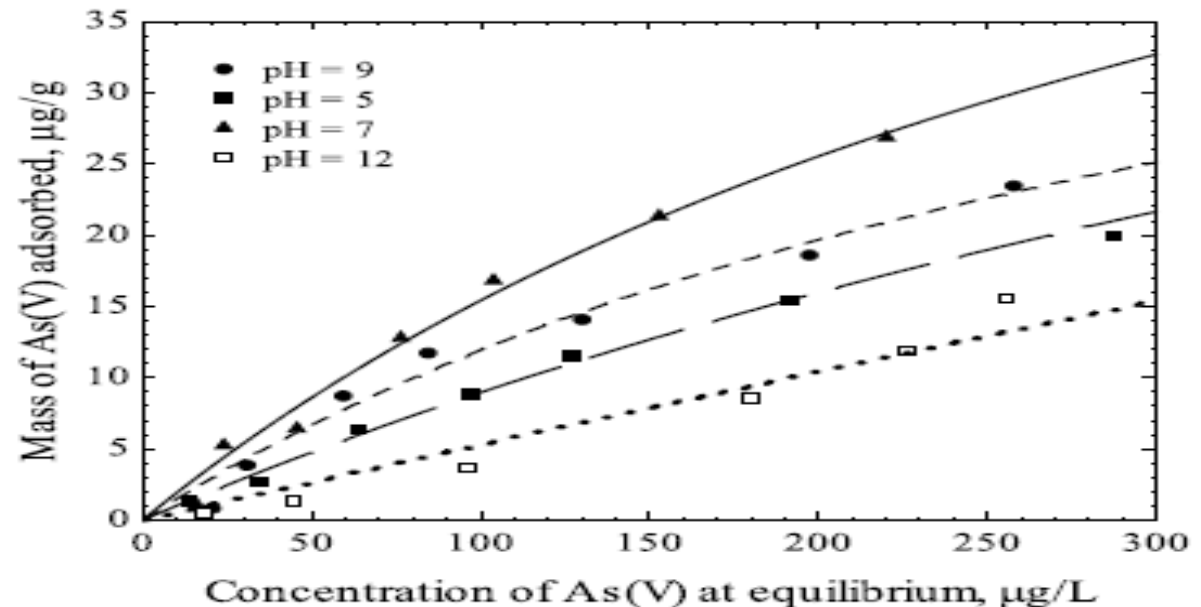
- ▶ L'assorbimento dell'arsenico su zeoliti modificate dipende dalle caratteristiche dell'acqua da trattare, dalle condizioni di esercizio e dalla tipologia di assorbente utilizzato. Nello specifico i risultati sperimentali sono stati fortemente influenzati da:
 - pH della soluzione;
 - ossigeno disciolto;
 - proprietà chimiche dei sali presenti in soluzione;
 - portata influente;
 - area superficiale del supporto assorbente.

Rimozione arsenico con SMZ : risultati

Meccanismo di assorbimento dell'arsenico su SMZ



Forte
dipendenza
dal pH



Rimozione arsenico con SMZ : risultati

Per le sperimentazioni condotte in laboratorio con particelle di SMZ del diametro di 0.42 mm in un range di concentrazioni di arsenico di estremi 20 e 400 $\mu\text{g/l}$

- ▶ La massima massa di As adsorbita su SMZ è 32.7 $\mu\text{g/g}$
- ▶ pH ideale $\cong 7$
- ▶ Solo 0,5% dei siti disponibili è stato occupato da arsenico. (Mendoza-Barrón et al.,2010)

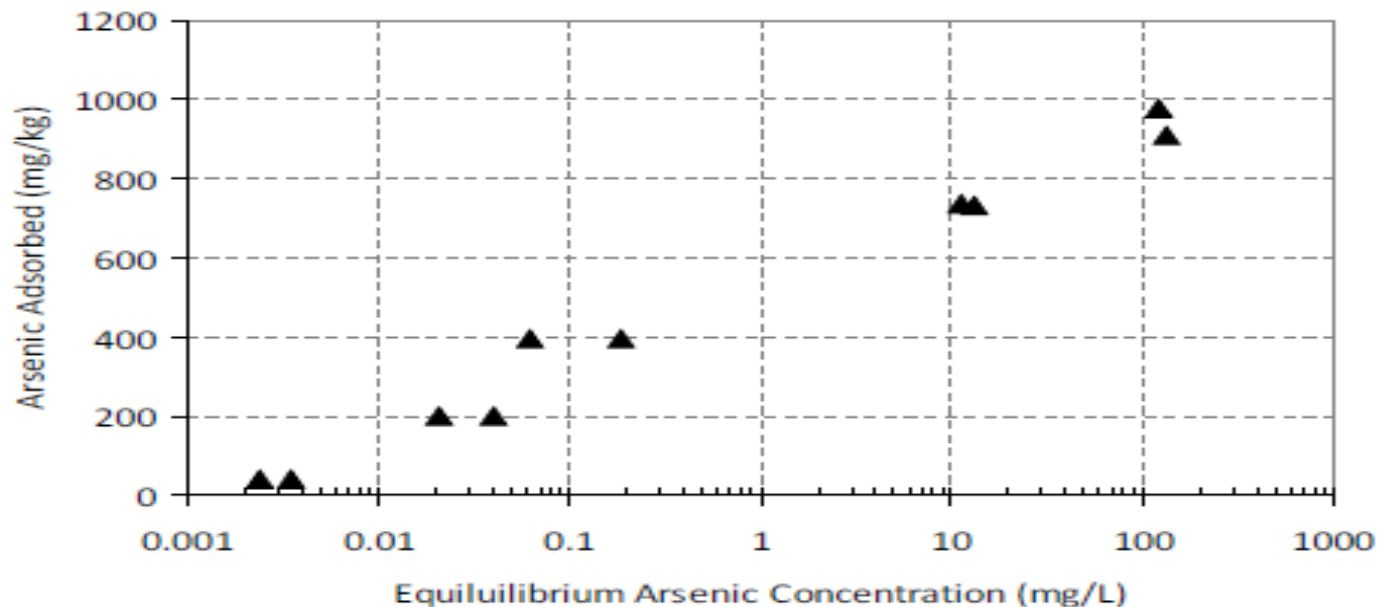
Dalla letteratura si evince che l'SMZ è più selettiva verso HAsO_4^{2-} piuttosto che rispetto a H_2AsO_4^- . Il difficile raggiungimento della completa rimozione dell'arsenico è connessa al fatto che a pH=7 l'arsenico è presente al 50% come HAsO_4^{2-} e al 50% come H_2AsO_4^- . Per questo l'SMZ non sembra essere una delle migliori soluzioni per la potabilizzazione delle acque.

Il costo di produzione del materiale è di 450 dollari per tonnellata.

- ▶ Per sperimentazioni condotte con concentrazioni di arsenico più alte le capacità di assorbimento trovate sono state anche 100 volte maggiori (Chutia et al.,2009)

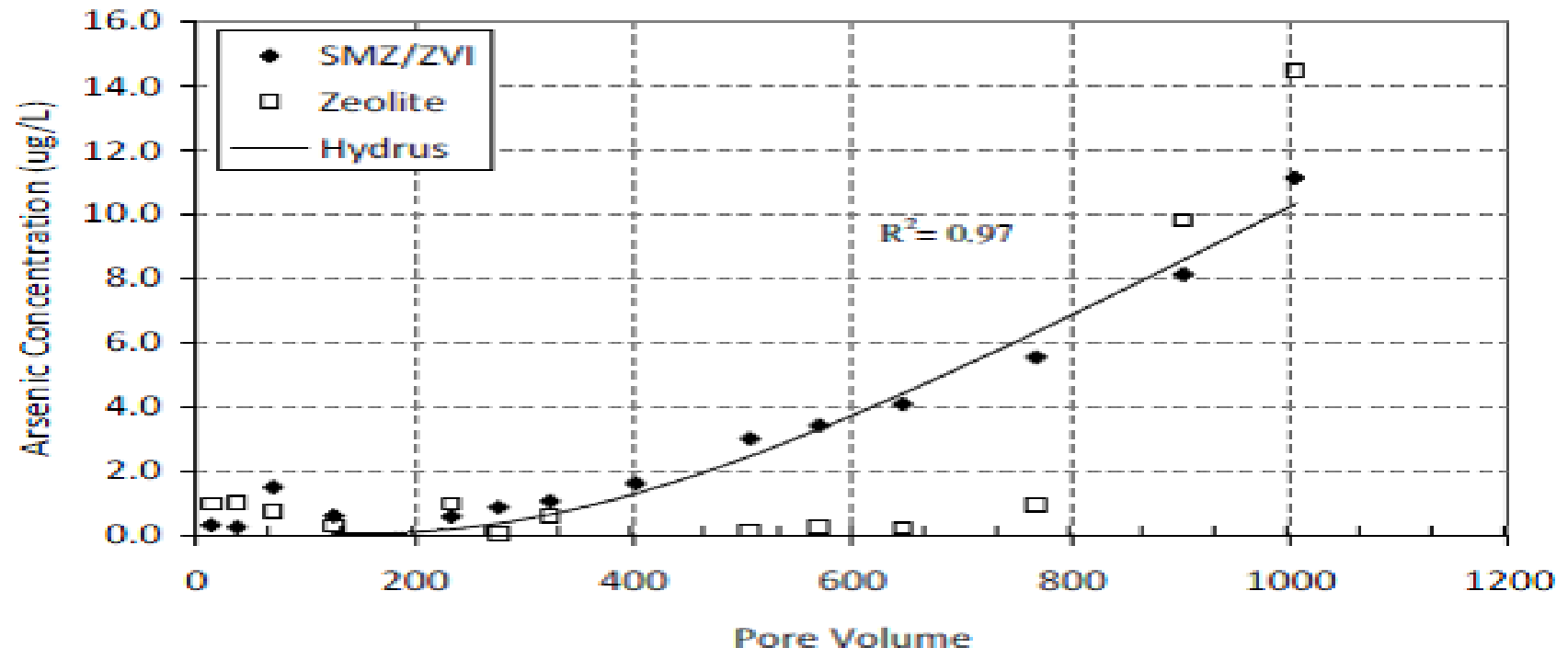
Rimozione arsenico con SMZ/ZVI : risultati (J.Andrews,2009)

- ▶ l'assorbimento dell'arsenico è molto rapido; per i campioni acquosi con concentrazioni di arsenico di 0,78 mg/L il processo si esaurisce entro 20 minuti mentre per quelli a concentrazioni minori, pari a 60 µg/L, durante il primo minuto di contatto è adsorbito il 98% dell'arsenico
- ▶ La massima capacità di assorbimento trovata durante i test in batch è 512 mg/ kg.
- ▶ pH ideale $\cong 6.5$



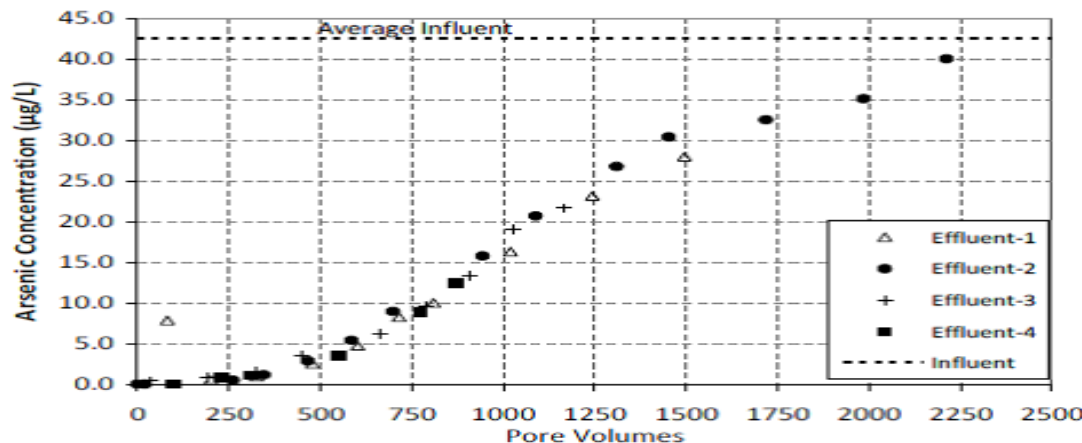
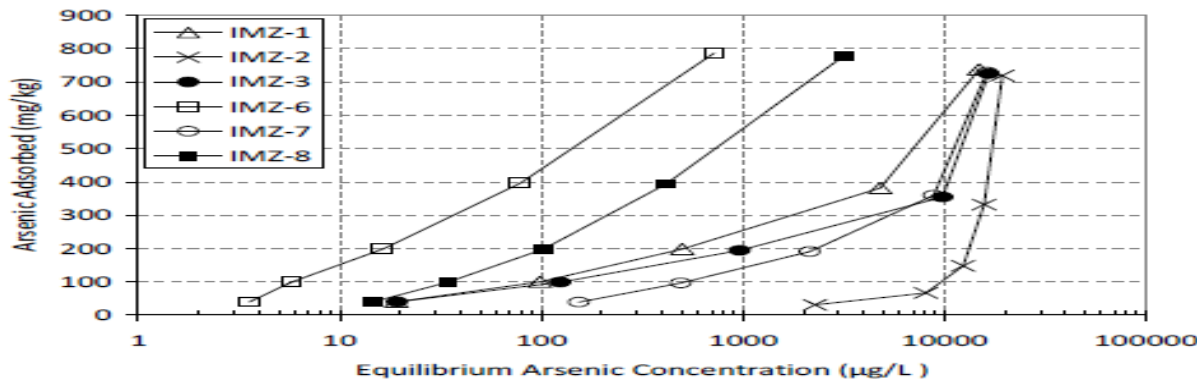
Rimozione arsenico con SMZ/ZVI : risultati

- I test in colonna hanno mostrato che per concentrazioni di arsenico pari a $44\mu\text{g/l}$, pH aggiustato a 6.6 si può trattare, impiegando in serie colonne di SMZ/ZVI e zeoliti grezze, un volume pari a 1000 volte il volume dei pori rappresentanti la permeabilità della membrana. (J.Andrews)



Rimozione arsenico con IMZ: risultati

- ▶ L'assorbimento dell'arsenico su IMZ dipende in maniera molto forte dalla tecnica di applicazione del rivestimento in ferro impiegata (J. Andrews)



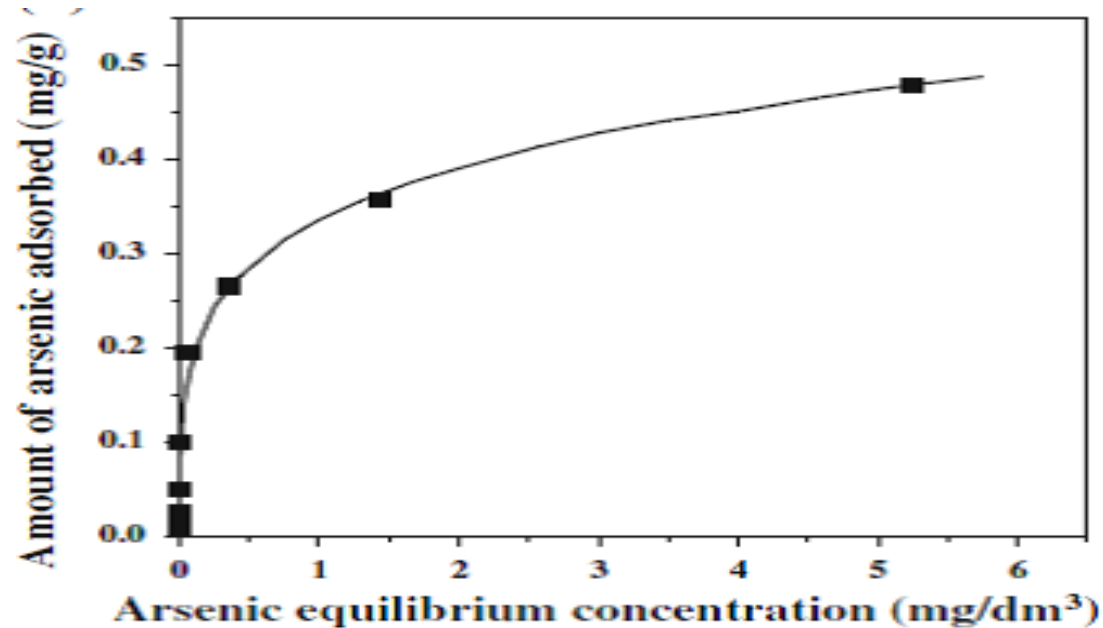
(J. Andrews, 2009)

- dimensioni = 0,4-1,4mm
- concentrazioni di arsenico: 10 e 200 mg/l
- pH ideale = 2-7
- La massima capacità di assorbimento per l'IMZ-8 è 654 mg/kg
- nei test in colonna, è stato trattato un volume pari a circa 800 volte il volume dei pori del materiale
- costo: 0,50 dollari per 1000 litri

Rimozione arsenico con IMZ: confronto risultati sperimentali

(Daković A. et al., 2008)

- dimensioni=0,2 mm
- concentrazioni di arsenico :0,1 a 10 mg/l;
- pH delle soluzioni 6-7.
- La massima quantità di arsenico assorbito 1,55 mg/g.



Isoterma di
assorbimento
(Daković A. et al.)

Conclusioni

- ▶ Le zeoliti modificate superficialmente rappresentano già ad oggi una valida alternativa ai tradizionali supporti assorbenti usati per la rimozione dell'arsenico dalle acque e un interessante campo di ricerca per future applicazioni.
- ▶ l'efficacia del trattamento con i supporti studiati in questo lavoro dovrebbe essere valutata di volta in volta, nelle condizioni specifiche relative al contesto di lavoro in cui ci si sta muovendo prima dell'attuazione su larga scala.
- ▶ L'SMZ sembra essere, tra i materiali esaminati, quello con minori prospettive di applicazione; di fatti, ha mostrato capacità di assorbimento inferiori sia rispetto all'SMZ/ZVI e all'IMZ
- ▶ Le IMZ, invece, possono rappresentare una buona soluzione per la rimozione dell'arsenico dalle acque sia per la semplicità dei trattamenti di modifica e l'ampia disponibilità delle materie prime per la produzione dei materiali sia per i costi bassi e le capacità di assorbimento confrontabili con molti dei supporti più diffusi in commercio.
- ▶ Anche le SMZ/ZVI hanno mostrato delle buone capacità di assorbimento e un costo relativamente basso rispetto ad altri supporti ma probabilmente non sono ancora tra le migliori opzioni per la potabilizzazione

Conclusioni

- ▶ è comunque necessario accrescere il grado di conoscenza relativo all'influenza di alcuni dei fattori che determinano il rendimento del processo
- ▶ Infine sarebbe utile - soprattutto per l'IMZ, che ha dimostrato ottime capacità adsorbenti - implementare le ricerche riguardo alle possibili applicazioni ingegneristiche ,quali barriere reattive permeabili

