

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”
FACOLTÀ DI INGEGNERIA



**Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della
Produzione industriale**

TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

ABSTRACT

**RIMOZIONE DI CROMATI ED ARSENIATI DA ACQUE MEDIANTE
PROCESSI DI SCAMBIO ANIONICO CON CLINOPTILOLITE
MODIFICATA CON CTAC E CTAB**

Relatore Prof. Ing. Bruno de Gennaro

Correlatori:

Dott. Ing. Barbara Galzerano

Dott. Ing. Antonio Peluso

Candidato

Sara Capaccio

Matr. N49000607

ANNO ACCADEMICO 2016 / 2017

Il presente lavoro di tesi (sviluppato a seguito del tirocinio svolto all'interno del Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale) ha avuto come obiettivo quello di completare lo studio dell'attività di superficie dei materiali zeolitici naturali in modo da poterne modificare opportunamente la superficie con molecole di tensioattivi a lunga catena (CTAC e CTAB) e dare origine ad un sistema complesso che sia in grado di rimuovere anche le specie anioniche verso le quali i materiali zeolitici non presentano alcuna affinità, nel caso specifico cromati ed arseniati.

Trattandosi di alluminosilicati, le zeoliti sono caratterizzate da una elevata area superficiale e da una buona capacità di scambio cationico, struttura cristallina e simmetrica; volumi interni ampi; buone capacità assorbenti; buone capacità catalizzatrici. Esse costituiscono delle strutture tridimensionali in cui sono presenti cavità e canali interconnessi, generalmente occupati da cationi debolmente legati al framework anionico e molecole d'acqua. Da qui nascono tutta una serie di importanti proprietà che, aggiunte al moderato costo dovuto alla discreta reperibilità sul nostro territorio e alla facilità di estrazione, rendono l'utilizzo delle zeoliti estremamente interessante.

L'SMZ (Surfactant Modified Zeolite) è un materiale ottenuto da una zeolite modificata con lunghe molecole di tensioattivo sulla sua superficie. 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. Se la concentrazione dei tensioattivi supera

la concentrazione critica di micella riusciamo ad ottenere una configurazione compatta.

Il cromo esavalente è considerato uno dei più importanti e pericolosi contaminanti ambientali: grandi quantità sottoforma di cromati, sono rilasciate nell' ambiente in seguito ad attività di cromatura dei metalli , conservazione del legno, produzione di pigmenti.

L'arsenico invece ha limitate applicazioni in alcune leghe, in particolare vi è un notevole impiego di acido di arsenico e di arseniato di calcio e di sodio in agricoltura come insetticidi, diserbanti e defolianti.

In quest'ottica è rientrato lo studio di un possibile caso applicativo per la rimozione di arseniati e cromati da acque inquinate in modo da impiegare la zeolite Clinoptilolite come elemento coadiuvante o in alternativa alle tecniche di rimozione già utilizzate sul territorio italiano.

Per il presente lavoro di tesi è stato scelto un campione di tufo a clinoptilolite proveniente dalla Turchia. Dalla composizione chimica nonché mineralogica, del campione di tufo studiato è stato possibile ricavare la sua formula chimica, corrispondente ad un rapporto Si/Al pari a 4.90 il che sta ad indicare che è caratterizzata, come la maggior parte delle zeoliti naturali, da un debole campo anionico, avendo un numero di atomi di alluminio nel framework (apportatori di cariche negative) relativamente basso. Infine l'analisi microporosimetrica ha evidenziato un valore dell'area superficiale pari a 11.5 g/cm^2 .

Dalle prove sperimentali in Batch ed in colonna è stato possibile ricavare un valore della capacità di scambio superficiale del campione di tufo clinoptilolitico pari a 142 mmol/kg.

Le prove eseguite con una soluzione di HDTMA pari a 20 mM hanno permesso di confermare che il tempo di 24 h è sufficiente per il raggiungimento dell'equilibrio, e che si determina la formazione di un bilayer completo e compatto sulla superficie del tufo in esame. Per lo studio delle proprietà di scambio anionico del campione di SMZ

sono state allestite delle prove di equilibrio in cui i due campioni di SMZ-Br e SMZ-Cl sono stati posti in contatto con opportune aliquote di As(V) o Cr(VI). A tale scopo sono state realizzate una serie di prove termodinamiche di equilibrio mettendo in contatto, a $T=25^{\circ}\text{C}$ ed in continua agitazione, campioni di 1g di SMZ-X (con $X = \text{Cl}$ o Br) con soluzioni contenenti una volta arsenico (come As(V)) in concentrazioni crescenti da 1mg/l fino a 500 mg/l, ed una seconda volta Cr (come Cr(VI)) sempre in concentrazioni crescenti da 1mg/l fino a 500mg/l. Dopo 24h, tempo stimato sufficiente per l'ottenimento. Successivamente campioni sono stati centrifugati per separare il solido dal liquido

Le figure 4.3 - 4.8 riportano le isoterme di scambio di SMZ-Br ed SMZ-Cl ottenuti a partire da clinoptilolite, a $T=25^{\circ}\text{C}$, in continua agitazione e a concentrazione crescente da 1 a 500 mg/l, nei confronti di cromati ed arseniati. I grafici riportano la concentrazione in mg/l dell'anione entrante presente in fase liquida e la concentrazione dello stesso in fase solida (mg/g) una volta che si sono raggiunte le condizioni di equilibrio nel sistema di scambio.

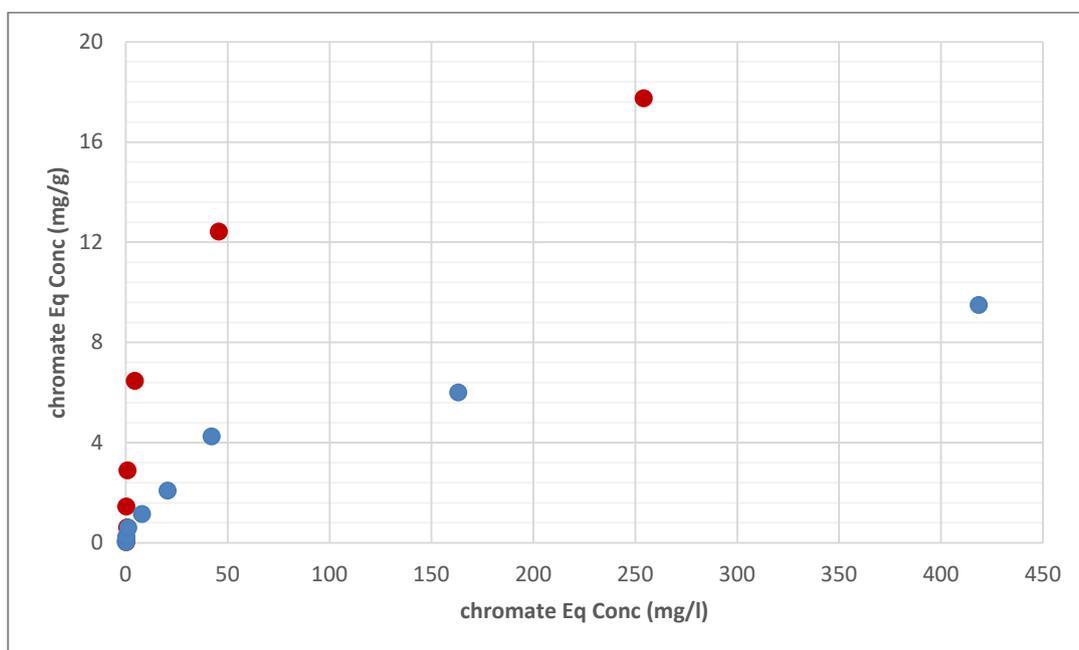


Figura 4.3 Confronto tra le isoterme di scambio di $(\text{CrO}_4)^{2-}$ per Br^- e Cl^- ottenute a partire da tufo clinoptilolitico modificato con HDTMA a $T=25^{\circ}\text{C}$. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/g) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l). Pallini Rossi = HDTMA-Br; Pallini Blu = HDTMA-Cl

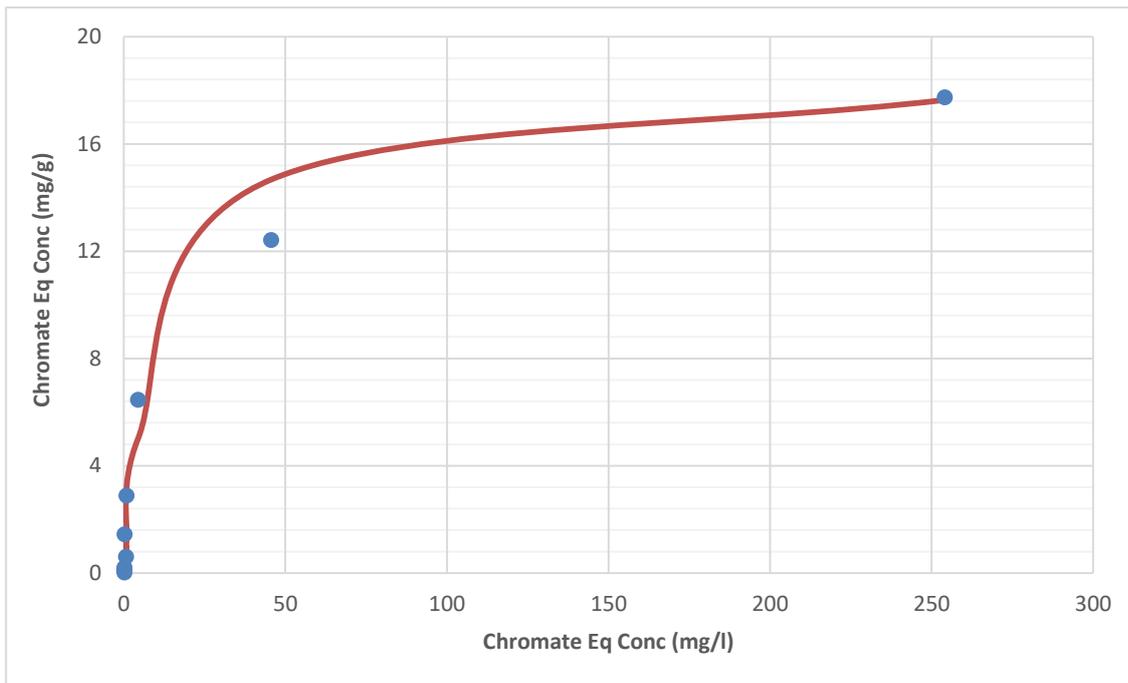


Figura 4.4 Isotherma di scambio di $(CrO_4)^{2-}$ per Br^- nella CLI/HDTMA-Br a $T=25^\circ C$. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/g) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l). Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello pseudo primo ordine applicato.

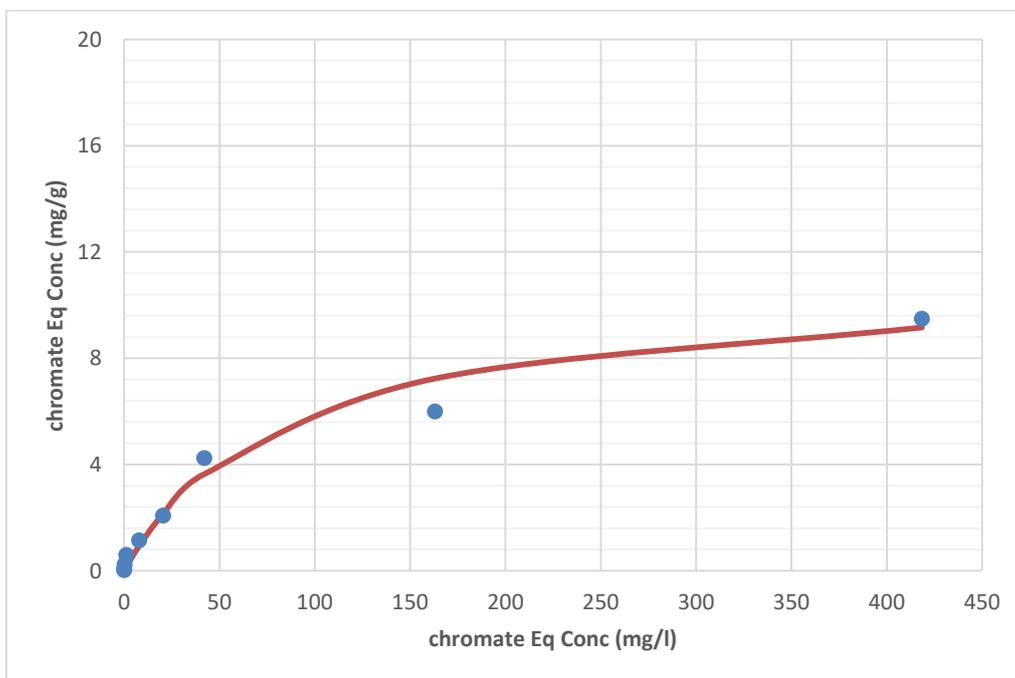


Figura 4.5 Isotherma di scambio di $(CrO_4)^{2-}$ per Cl^- nella CLI/HDTMA-Cl a $T=25^\circ C$. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/g) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l). Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello pseudo primo ordine applicato.

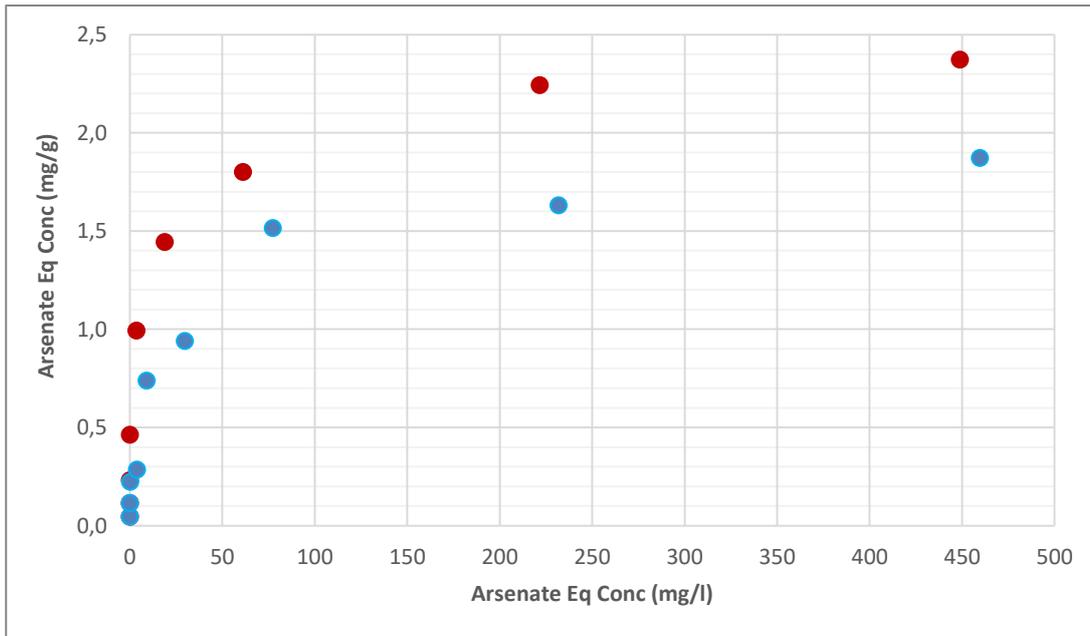


Figura 4.6 Confronto tra le isoterme di scambio di $(AsO_4)^{3-}$ per Br^- e Cl^- ottenute a partire da tufo clinoptilolitico modificato con HDTMA a $T=25^\circ C$. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/g) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l) Pallini Rossi = HDTMA-Br; Pallini Blu = HDTMA-Cl.

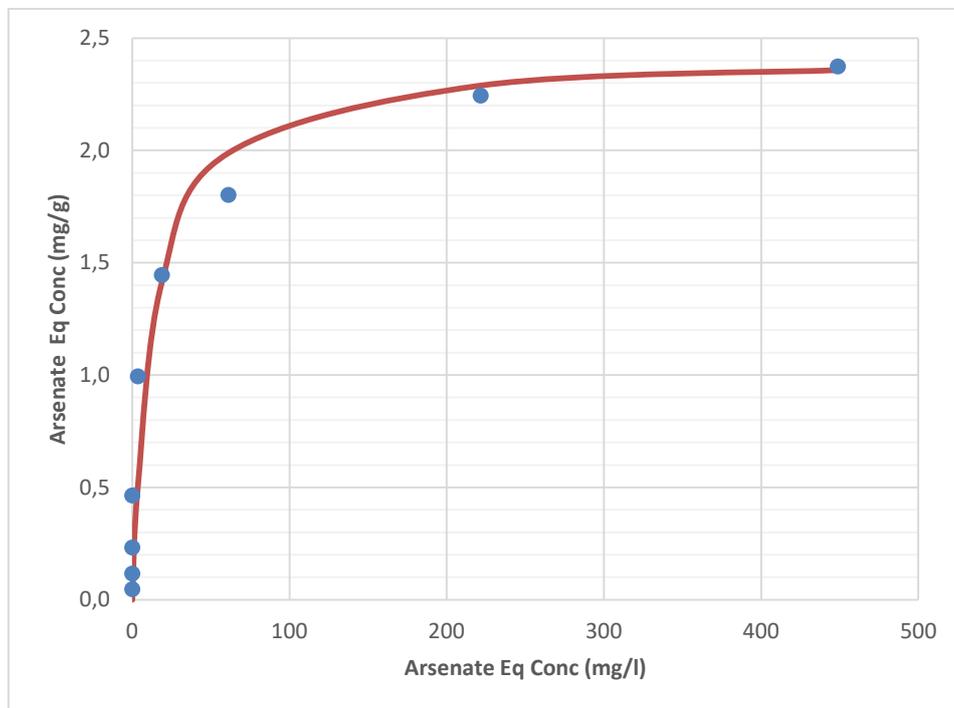


Figura 4.7 Isoterma di scambio di $(AsO_4)^{3-}$ per Br^- nella CLI/HDTMA-Br a $T=25^\circ C$. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/g) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l). Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello pseudo primo ordine applicato.

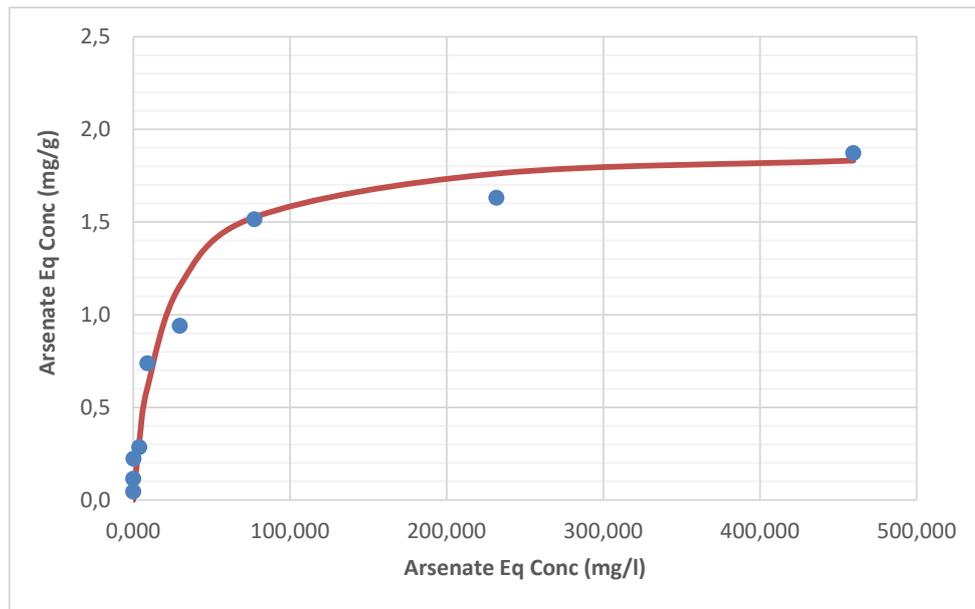


Figura 4.8 Isotherma di scambio di $(AsO_4)^{3-}$ per Cl^- nella CLI/HDTMA-Cl a $T=25^\circ C$. Sono riportate la concentrazione dell'anione entrante nel solido (mg/g) in funzione della concentrazione di equilibrio dello stesso nel liquido (mg/l). Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello pseudo primo ordine applicato.

Dai dati ottenuti dalle prove di equilibrio di evince che:

- i. il campione che si comporta sempre meglio è quello modificato con CTAB dove il massimo uptake di anione è risultato essere pari a circa 18 mg/g e 2,5 mg/g per il cromato e l'arseniato, rispettivamente. Questo perché nel caso di CTAB la struttura micellare che si ottiene sulla superficie della clinoptilolite è completa e compatta, permettendo all'SMZ di scambiare un numero maggiore di anioni (cromato o arseniato) rispetto al Cloruro. In quest'ultimo caso si genera una struttura a micella parziale, che quindi possiede un numero di cariche negative (Cl^-) scambiabili inferiore rispetto al caso del Br^- .
- ii. Dal confronto dei processi di rimozione dei due anioni, invece, si deduce come entrambi gli SMZ (Br^- e Cl^-) presentino una maggiore affinità per il cromato. Una nostra ipotesi riguardo a questo dislivello risiede nella differente struttura anionica dei due elementi analizzati. Infatti nonostante abbiano entrambi geometria tetraedrica, il cromato è bivalente, mentre l'arseniato è trivalente. Questo ci dice che, mentre per il primo anione lo scambio comporta il rilascio di due anioni, nel secondo caso ve ne sono tre. Quindi si può parlare di un

maggiore “ingombro” superficiale dell’arseniato, che comporta una riduzione dell’uptake.

Una volta terminato lo studio termodinamico delle reazioni di scambio, si è proceduto alla valutazione delle prove cinetiche dello scambio stesso. Allo scopo, sono stati messi in contatto campioni a massa opportuna (5g) con 1 litro di soluzione di arsenico o cromo in batch a diverse concentrazioni (40 e 100 mg/l). A tempi prefissati sono stati prelevati in batch circa 10 ml di soluzione, filtrati allo scopo di separare la fase liquida dalla fase solida. La fase liquida, è stata poi analizzata mediante spettrofotometria al plasma, per determinare la quantità di sostanza scambiata dal campione di zeolite modificata superficialmente. Infine le concentrazioni ottenute (in mg/l) sono state riportate in grafici in funzione del tempo (in min).

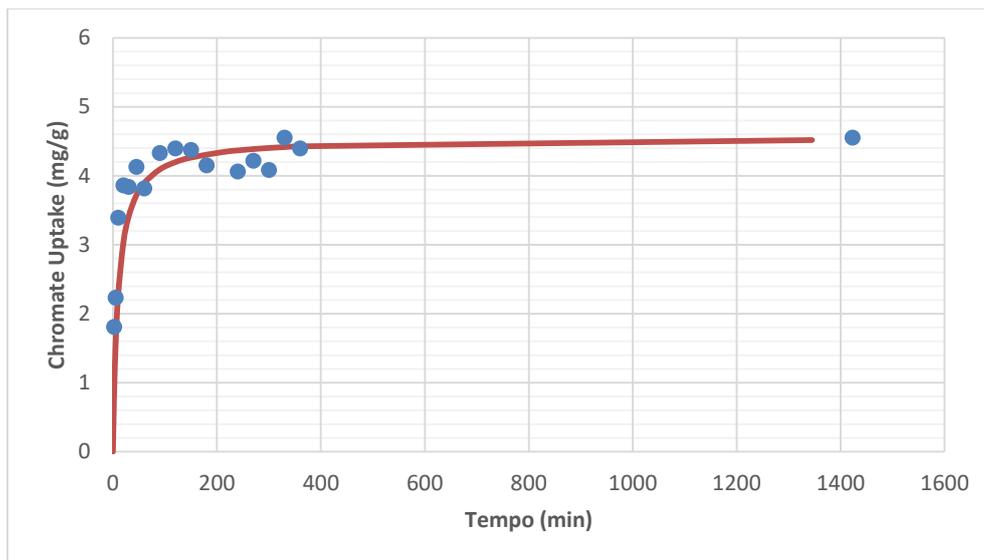


Figura 4.9 Cinetica scambio del cromato (mg/l) in funzione del tempo (min) su CLI/HDTMA-Cl. Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello dello pseudo primo ordine. Concentrazione iniziale 100mg/l

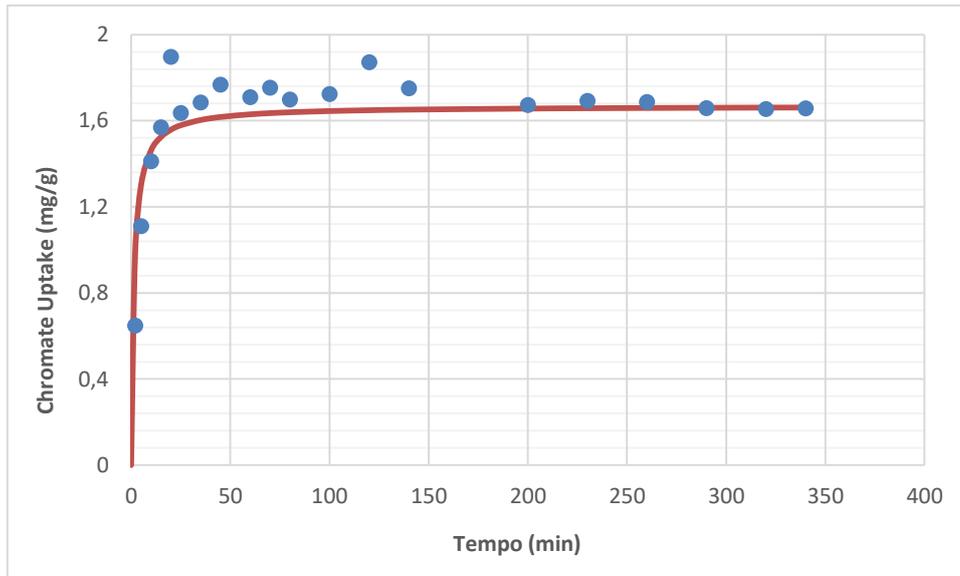


Figura 4.10 Cinetica scambio del cromato (mg/l) in funzione del tempo (min) su CLI/HDTMA-Cl. Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello dello pseudo primo ordine. Concentrazione iniziale 20mg/l

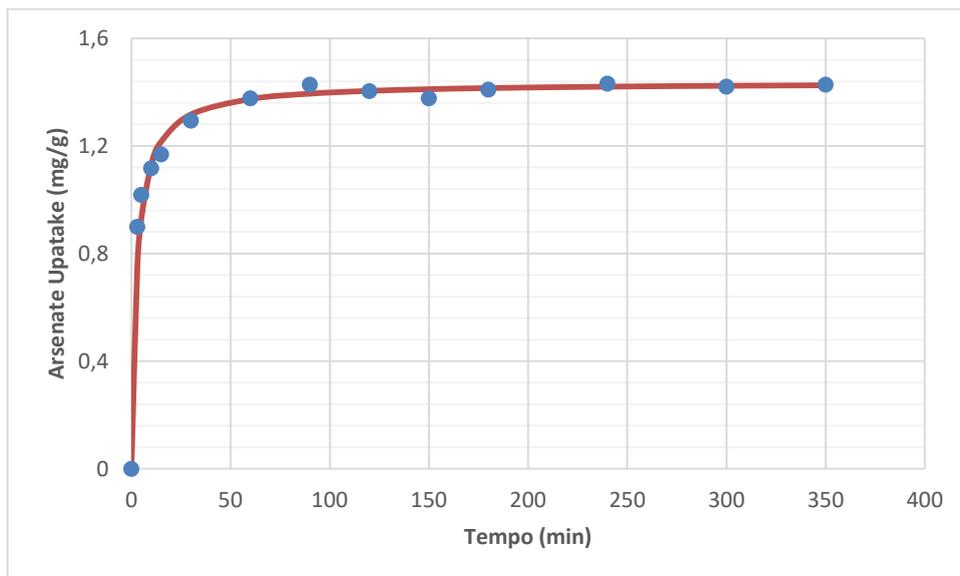


Figura 4.11 Cinetica scambio dell'arseniato (mg/l) in funzione del tempo (min) su CLI/HDTMA-Cl. Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello dello pseudo primo ordine. Concentrazione iniziale 100mg/l

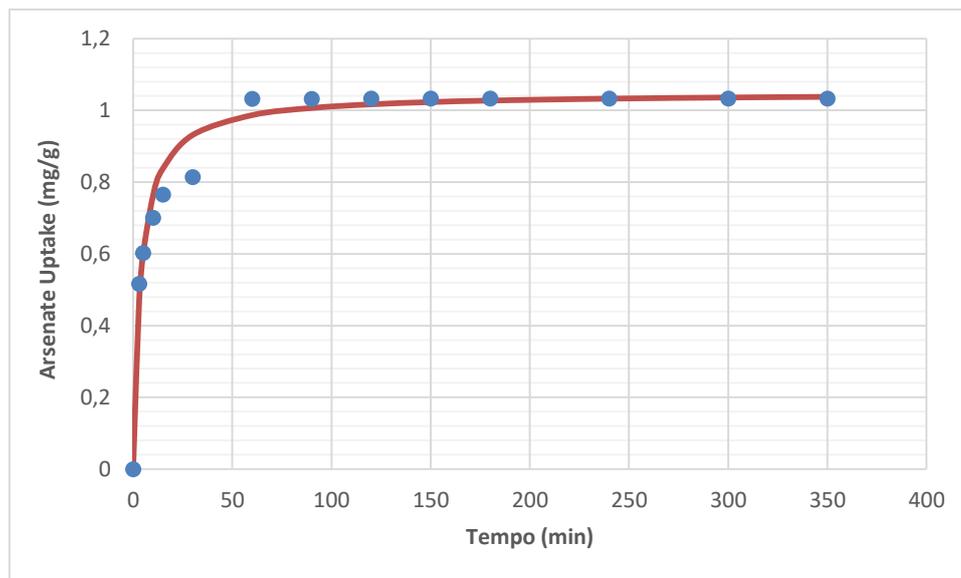


Figura 4.12 Cinetica scambio dell'arseniato (mg/l) in funzione del tempo (min) su CLI/HDTMA-Cl. Punti = Dati sperimentali; Linea = Modello dello pseudo primo ordine. Concentrazione iniziale 20mg/l

Come si evince dalle figure, in entrambi i casi il meccanismo di rimozione in batch risulta essere estremamente rapido; difatti, già dopo 60 minuti per entrambi gli anioni si è raggiunto più dell'80% di rimozione, rimozione che si completa, come evidenziato dal plateau raggiunto nelle figure, dopo circa 2 ore. In ogni caso la massima aliquota rimossa per ogni anione, corrispondente al raggiungimento delle condizioni di equilibrio per la prova selezionata, corrisponde all'equivalente punto di equilibrio ritrovabile in una delle isoterme precedentemente descritte. Infine dal confronto tra i due processi di scambio, ancora una volta si conferma quanto visto in precedenza, ovvero che la zeolite modificata superficialmente sembra avere una maggiore affinità per il cromato che non per l'arseniato.

I risultati delle prove sperimentali di scambio cinetico, sono state elaborate con un modello basato su di una equazione dello pseudo primo ordine per ottenere i parametri caratteristici quali la massima concentrazione di anione rimossa e la velocità del processo di scambio nei tempi iniziali dello stesso (salita della curva di rimozione). I risultati ottenuti dal modello non solo hanno confermato quanto verificato sperimentalmente, ma hanno anche dimostrato la bontà dello stesso in

quanto i dati sperimentali si sovrappongono con buona approssimazione con la curva di modello.

$$Q_a = \frac{Q_{\max} * k * X}{1 + k * X}$$

Campione	K (l/mg)	Q max (mg/g)
CLI/HDTMA-Br + CrO₄²⁻	0,0850	18,450
CLI/HDTMA-Cl + CrO₄²⁻	0,0117	11,025
CLI/HDTMA-Br + AsO₄³⁻	0,0739	2,428
CLI/HDTMA-Cl + AsO₄³⁻	0,0516	1,908

Sono state effettuate infine prove dinamiche in colonna che prevedono l'eluizione di un letto fisso di materiale zeolitico in colonna con la soluzione contenente gli ioni inquinanti. Diagrammando la concentrazione in uscita dalla colonna (in mg/l) in funzione del tempo di eluizione si ricavano le cosiddette curve di Breakthrough (o sfondamento) indice dell'andamento del processo in colonna. Il letto è stato preparato caricando granuli di zeolite in una colonna di vetro del diametro di 1,0 cm, contenente acqua, e compattando progressivamente per scuotimento finché il materiale non ha raggiunto l'altezza di circa 25 cm.

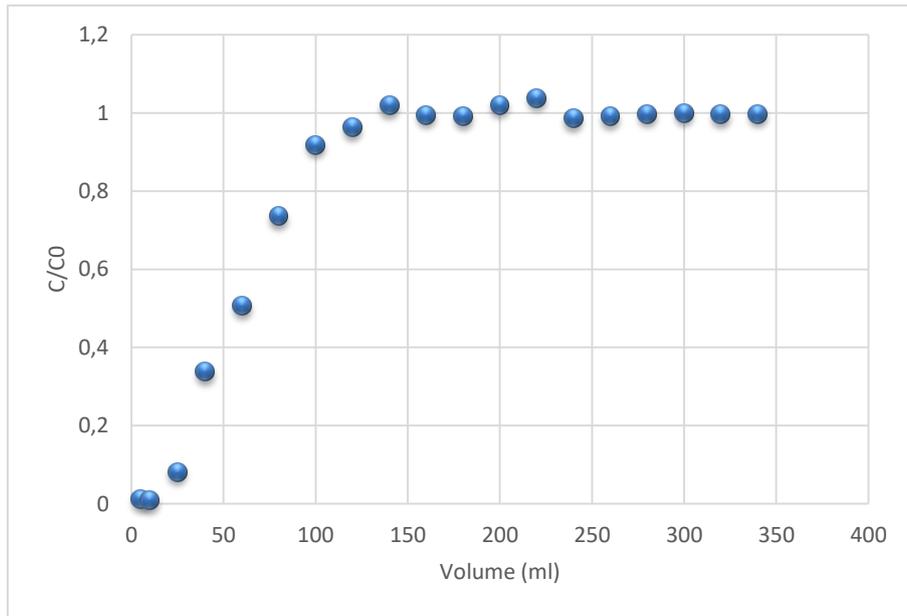


Figura 4.13 Curva di sfondamento dell'arsenico ottenuta eluendo un letto di CLI/HDMTA-Cl con una soluzione contenente 46 mg/l di AsO_4^{3-} . C/C_0 = concentrazione normalizzata sul valore massimo di arsenico eluito. Velocità di eluizione 1ml/min.

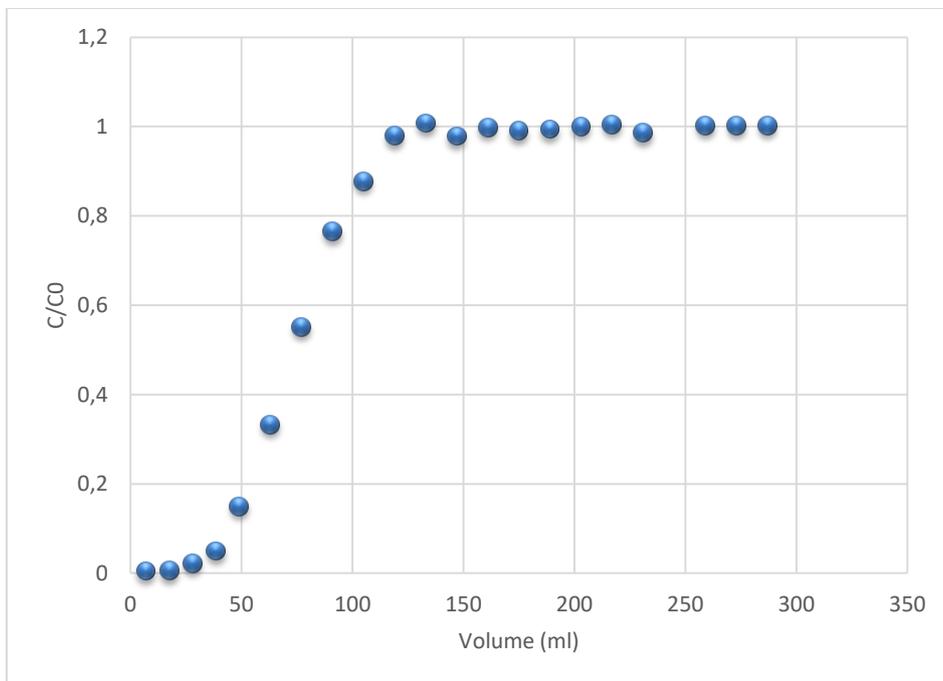


Figura 4.14 Curva di sfondamento dell'arsenico ottenuta eluendo un letto di CLI/HDMTA-Cl con una soluzione contenente 46 mg/l di AsO_4^{3-} . C/C_0 = concentrazione normalizzata sul valore massimo di arsenico eluito. Velocità di eluizione 0.7ml/min.

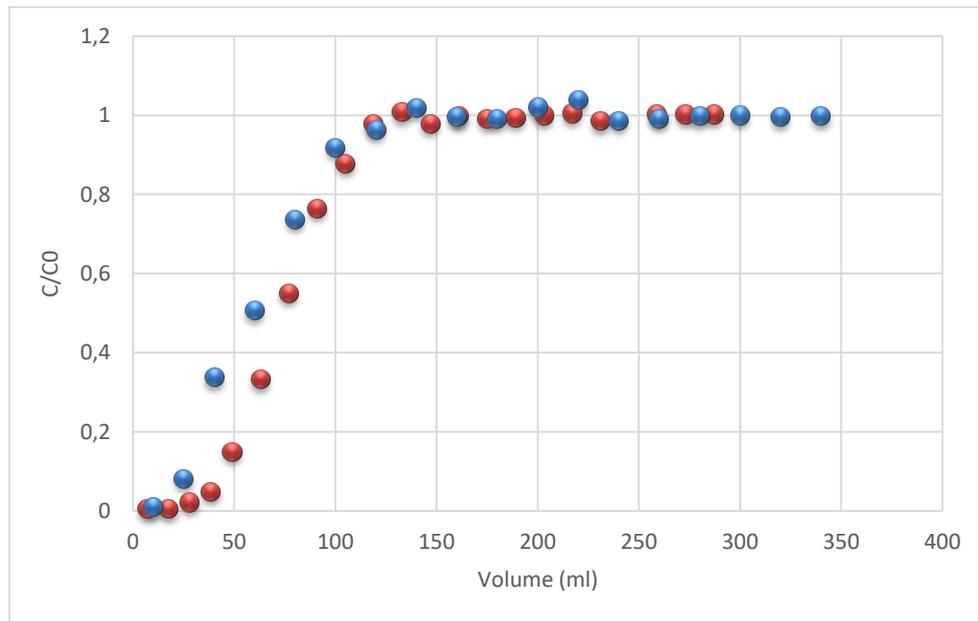


Figura 4.15 Confronto curve di sfondamento dell'arsenico ottenuta eluendo un letto di CLI/HDTMA-Cl con una soluzione contenente $AsO_4^{3-} = 46mg/l$. Curva rossa velocità 0.7 ml/min; curva blu velocità 1 ml/min.

Dall'analisi delle curve di sfondamento si possono fare le seguenti considerazioni:

1. la curva presenta un aspetto sigmoidale abbastanza “stretto” e pendente indice di una discreta rapidità di rimozione per scambio dell'anione in esame;
2. Sicuramente la maggiore velocità di eluizione del letto nel caso di figura 4.13 si è tradotta in un più rapido “sfondamento” del letto stesso (punto di Breakthrough più vicino all'origine) riducendo in maniera significativa l'efficienza del processo di scambio in colonna.
3. Le due curve dimostrano come ancora non si siano raggiunte le condizioni ottimali di funzionamento dell'impianto in colonna in termini di velocità di eluizione del letto, lunghezza dello stesso, massa di tufo da impiegare, ecc. in modo da avere la migliore efficienza di rimozione dei due anioni oggetto dell'analisi.

Infine dalle curve di rigenerazione, ottenute eluendo il letto di CLI/HDTMA-Cl, con una soluzione di NaCl (cloruro di sodio), onde invertire il processo di scambio e

restituire gli ioni cloro al letto, ripristinandone la funzionalità, si evince come la rigenerazione del letto sia molto rapida e completa, e la quantità di soluzione rigenerante da impiegare per la rigenerazione totale del letto è circa 1/3 del volume di soluzione di arseniato trattata. Questo sicuramente è un dato non negativo per un processo in colonna, ma è comunque migliorabile attraverso, come anticipato, l'ottimizzazione dei parametri di funzionamento del letto in colonna.