

Titolo Tesi: L'UTILIZZO DEI MINERALI ARGILLOSI NELLA PURIFICAZIONE DELLE ACQUE REFLUE INDUSTRIALI

Laureando: Paolo Giuliano

Relatore: Dott.ssa Luciana Sciascia

Correlatore: Prof. Marcello Merli

La decontaminazione di acque reflue industriali rappresenta un problema economico e ambientale di notevole entità.

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha indirizzato i propri sforzi nella ricerca di metodi per la depurazione delle acque reflue basate sullo sfruttamento delle proprietà naturali dei minerali argillosi, in quanto sistemi facilmente reperibili e a basso impatto ambientale.

Alla luce di quanto detto, l'obiettivo principale di questo lavoro di tesi è stato quello di simulare e ottimizzare il processo di depurazione di un ipotetico reflu industriale, mediante l'utilizzo di un minerale argilloso, quale la montmorillonite.

Sono stati presi in considerazione, quali sistemi inquinanti "modello", due tipi di contaminanti tipicamente presenti in acque reflue industriali: metalli pesanti (nello specifico Ce(III) e Pb(II)) e coloranti (cristal violetto). La scelta è dovuta prevalentemente alla loro elevata diffusione in reflui industriali di varia origine, nonché alla loro ben nota tossicità.

Nella prima parte del lavoro sono state studiate le cinetiche di adsorbimento degli inquinanti sul substrato argilloso al variare di diversi parametri, quali quantità di argilla, di inquinante e pH.

Le cinetiche sono state seguite con il metodo spettrofotometrico, registrando lo spettro delle sospensioni contenenti l'argilla e l'inquinante a intervalli di tempo regolari.

In figura 1, 2 e 3 è possibile osservare l'andamento tipico degli spettri delle sospensioni in funzione del tempo per i tre inquinanti.

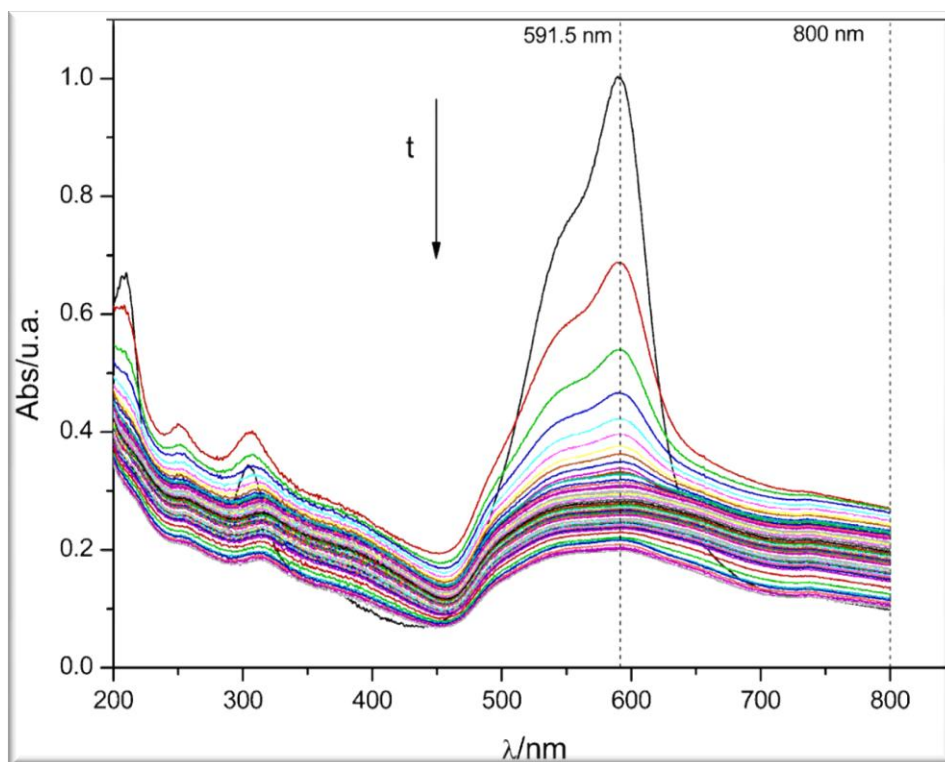


Figura 1: Spettri UV-Vis in funzione del tempo di una sospensione contenente CV $1 \cdot 10^{-5}$ M e MMT 0.16 g/l a pH = 7

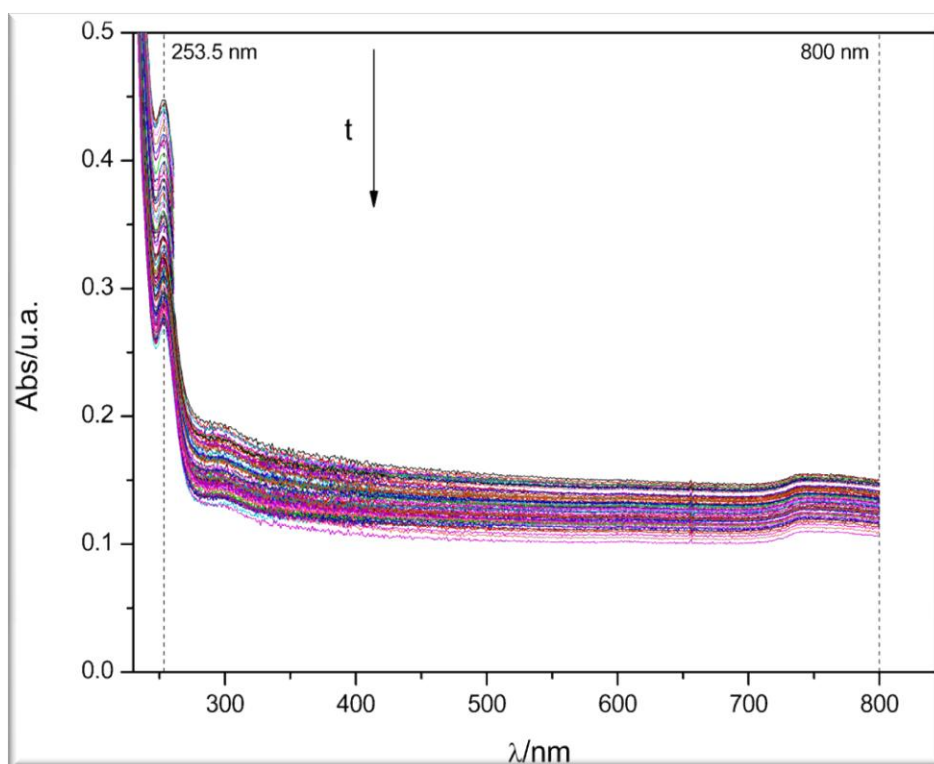


Figura 2: Spettri UV-Vis in funzione del tempo di una sospensione contenente Ce(III) $3 \cdot 10^{-4}$ M e MMT 0.16 g/l a pH = 7

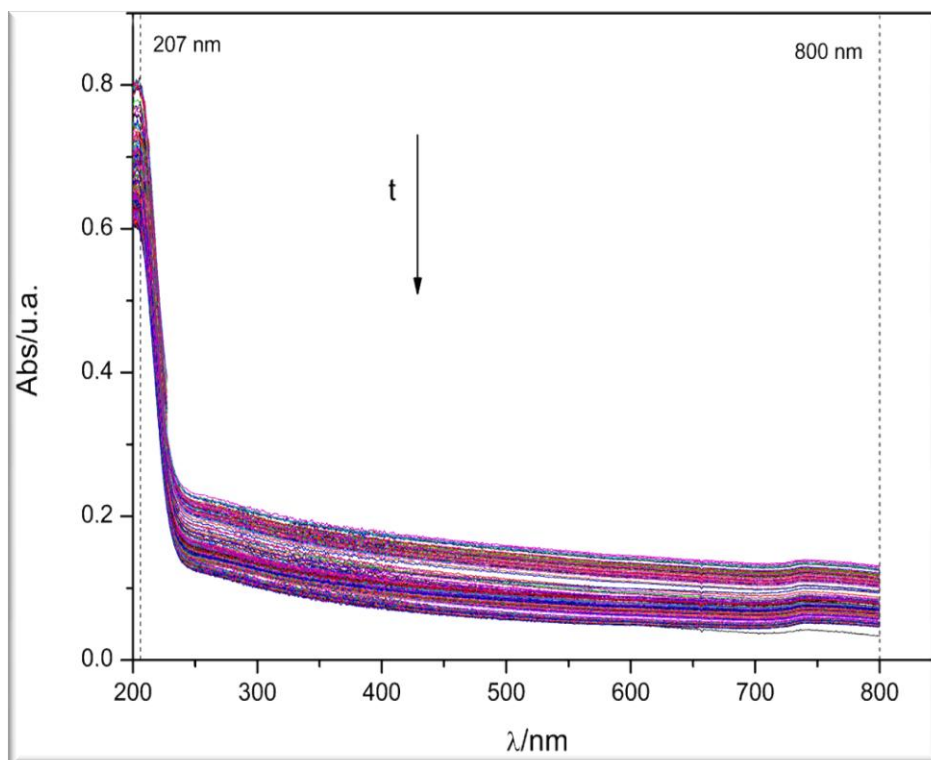


Figura 3: Spettri UV-Vis in funzione del tempo di una sospensione contenente $Pb(II)$ $2 \cdot 10^{-5} M$ e MMT $0.16 g/l$ a $pH = 7$

Dall'analisi delle figure è possibile osservare che, per tutti e tre gli inquinanti analizzati, l'assorbanza corrispondente al massimo di adsorbimento diminuisce in funzione del tempo ad indicazione del fatto che l'inquinante si adsorbe sull'argilla. Si osserva anche una diminuzione della linea di base in funzione del tempo, che, come già accennato nel capitolo II, è dovuta al processo di coalescenza dell'argilla. Per tenere conto di questo processo è stata monitorata la variazione di assorbanza corrispondente alla lunghezza d'onda di 800 nm, dove nessuno dei tre inquinanti assorbe la radiazione e il profilo cinetico ottenuto a 800 nm è stato sottratto ai profili cinetici ottenuti al massimo di assorbimento.

Nelle pagine successive, sono riportati i profili cinetici così ottenuti e i modelli adoperati per analizzarli, rispettivamente per il cristal violetto, il $Ce(III)$ e il $Pb(II)$.

Le cinetiche di adsorbimento del CV sulla montmorillonite sono state effettuate a pH 3 e pH 7, a due diverse concentrazioni di CV e due diverse concentrazioni di MMT.

I profili cinetici sono riportati nella seguente figura con i corrispondenti modelli cinetici utilizzati per analizzare tali dati .

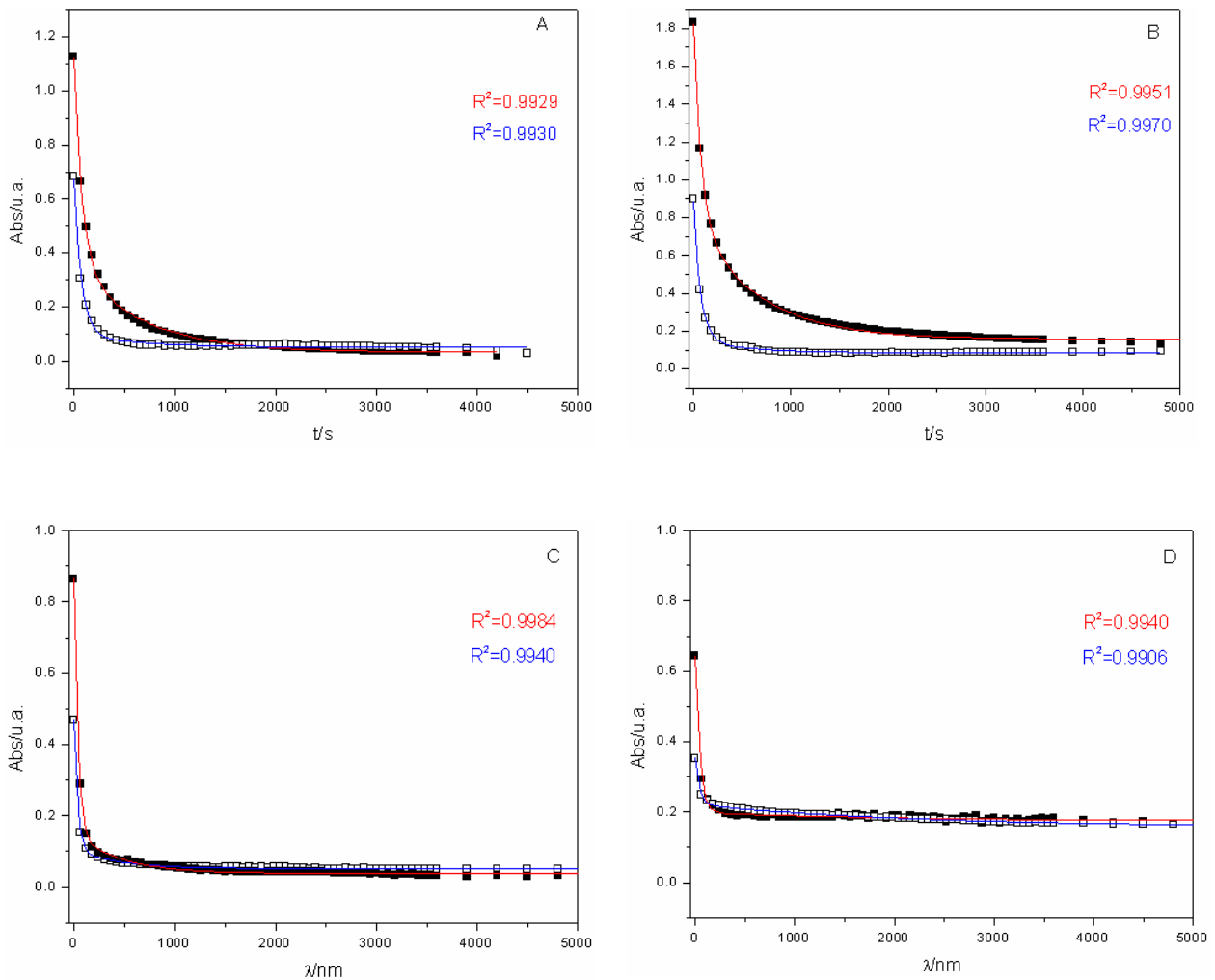


Figura 4: Cinetiche di adsorbimento di $8.33 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (□) e $1.66 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (■) di CV su MMT 0.16 g l^{-1} (A e B) e 0.32 g l^{-1} (C e D), a pH 3 (A e C) e pH 7 (B e D). Le curve in blu e in rosso rappresentano i fitting secondo il modello del doppio esponenziale (DEM)

Il modello che meglio si adatta alla descrizione delle cinetiche di adsorbimento, è quello del doppio esponenziale. Tale modello descrive un processo in cui la specie adsorbente offre due differenti siti di adsorbimento (Qui et al, 2009), che nel caso specifico sono verosimilmente l'interstrato dell'argilla e le facce esterne delle lamelle del minerale. I due processi, seguono entrambi una cinetica di pseudo-primo ordine, in cui il substrato argilloso rappresenta il reagente in eccesso. Il modello del doppio esponenziale è in perfetto accordo con i risultati di un precedente lavoro svolto nello stesso laboratorio presso cui è stato effettuato questo lavoro di tesi, in cui era stato osservato che le isoterme di adsorbimento del CV sulla MMT seguono un modello di tipo Freundlich, che indica, appunto adsorbimento su diversi siti del substrato.

Dal fitting dei dati sono stati determinati i valori delle costanti associate ai due processi di adsorbimento, k_1 e k_2 , nelle diverse condizioni sperimentali. I dati sono riportati nella seguente tabella:

MMT/ g l ⁻¹	[CV]/mol l ⁻¹	k/s ⁻¹	pH 3	pH 7
0.16	8.33·10 ⁻⁶	k_1	$(1.7\pm0.2)\cdot10^{-3}$	$(1.8\pm0.4)\cdot10^{-3}$
		k_2	$(1.43\pm0.06)\cdot10^{-2}$	$(1.40\pm0.06)\cdot10^{-2}$
	1.66·10 ⁻⁵	k_1	$(1.5\pm0.1)\cdot10^{-3}$	$(1.54\pm0.06)\cdot10^{-3}$
		k_2	$(1.25\pm0.06)\cdot10^{-2}$	$(1.33\pm0.07)\cdot10^{-2}$
0.32	8.33·10 ⁻⁶	k_1	$(2.4\pm0.2)\cdot10^{-3}$	$(5.0\pm0.3)\cdot10^{-4}$
		k_2	$(3.18\pm0.09)\cdot10^{-2}$	$(2.3\pm0.1)\cdot10^{-2}$
	1.66·10 ⁻⁵	k_1	$(2.2\pm0.5)\cdot10^{-3}$	$(4\pm2)\cdot10^{-4}$
		k_2	$(2.8\pm0.2)\cdot10^{-2}$	$(2.4\pm0.1)\cdot10^{-2}$

Tabella 1: Valori delle costanti cinetiche ottenuti dal fitting dei profili cinetici per il processo di adsorbimento del CV nelle diverse condizioni sperimentali

I dati riportati in tabella mostrano come, nel range dell'errore sperimentale, la concentrazione di CV non determina una variazione delle costanti cinetiche, il che è in accordo con la definizione stessa di costante cinetica. Ovviamente questo non è vero per il substrato argilloso, la cui concentrazione, essendo in eccesso rispetto all'inquinante, viene inglobata nel valore della costante cinetica, influenzandone quindi il valore. Si osserva infine che, nel caso della concentrazione più bassa di MMT, il valore di pH non influisce sui valori delle costanti cinetiche, mentre a concentrazione più elevata di argilla, il processo associato alla k_1 , è più lento a pH 7.

Le cinetiche di adsorbimento del Ce(III) sulla montmorillonite sono state effettuate a pH 7, a due diverse concentrazioni di MMT.

I profili cinetici sono riportati in figura 5 con i corrispondenti modelli cinetici.

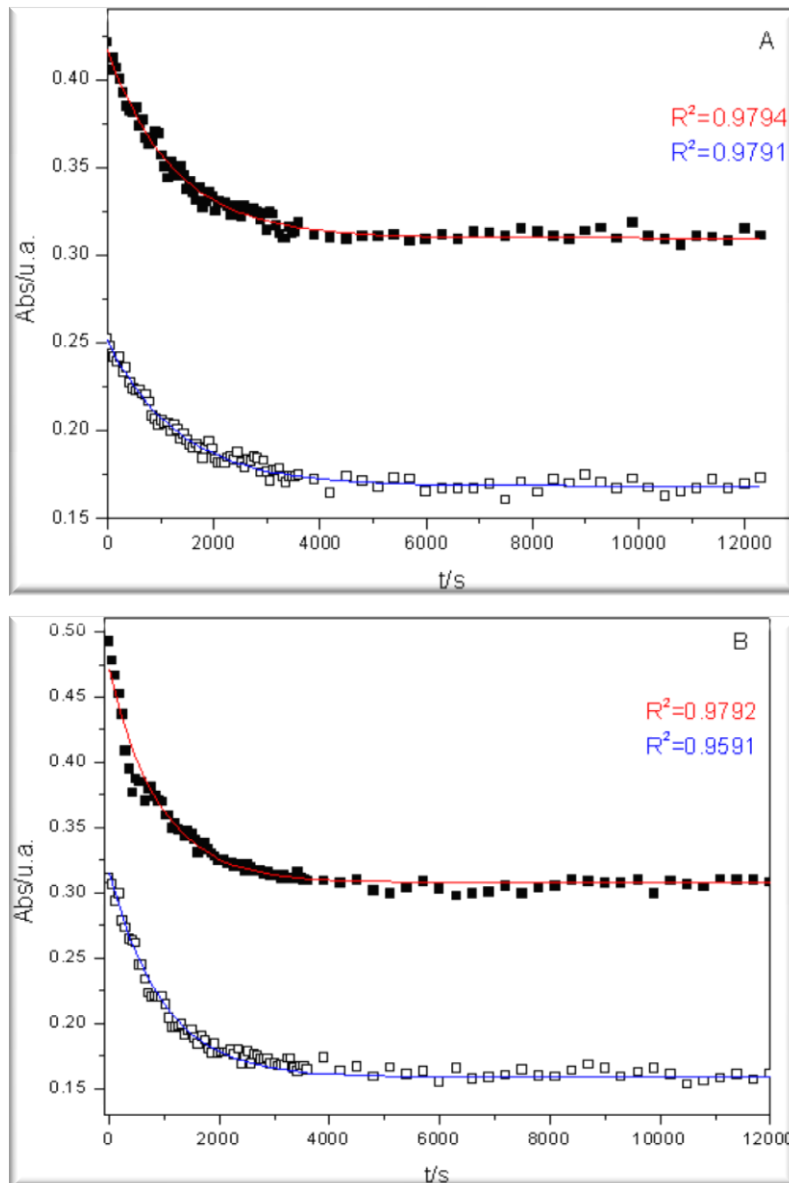


Figura 5. Cinetiche di adsorbimento di $1.96 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (\square) e $3.93 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (\blacksquare) di Ce(III) su MMT 0.16 g l^{-1} (A) e 0.32 g l^{-1} (B) a pH 7. Le curve in blu e in rosso rappresentano i fitting secondo il modello di pseudo-primo ordine.

Questa volta si è osservato che il modello che meglio si adatta ai dati sperimentali è quello di pseudo-primo ordine, che descrive un processo in cui la specie adsorbente offre un solo sito di adsorbimento. Anche in questo caso tale risultato è in accordo con quanto precedentemente osservato per le isoterme di adsorbimento del Ce(III) che seguono una isoterma di tipo Langmuir.

Dal fitting dei dati sono stati determinati i valori delle costanti cinetiche riportati in tabella 2.

MMT/ g l ⁻¹	[Ce(III)]/mol l ⁻¹	k/s ⁻¹
0.16	1.96·10 ⁻⁴	(7.6±0.2)·10 ⁻⁴
	3.93·10 ⁻⁴	(8.0±0.2)·10 ⁻⁴
0.32	1.96·10 ⁻⁴	(1.05±0.02)·10 ⁻³
	3.93·10 ⁻⁴	(1.11±0.04)·10 ⁻³

Tabella 2: Valori delle costanti cinetiche ottenuti dal fitting dei profili cinetici per il processo di adsorbimento del Ce(III) nelle diverse condizioni sperimentali.

I dati riportati in tabella mostrano gli stessi andamenti in funzione della concentrazione di inquinante e di argilla, già osservati nel caso del cristal violetto.

Nel caso del Pb(II), tenuto conto del fatto che, questo risulta essere più tossico del Ce(III) e quindi meno agevole da maneggiare in laboratorio, e che ha comunque mostrato comportamento analogo a quello del Ce(III), è stata eseguita la cinetica di adsorbimento soltanto ad una concentrazione di metallo e di inquinante. Il profilo cinetico è riportato in figura 6.

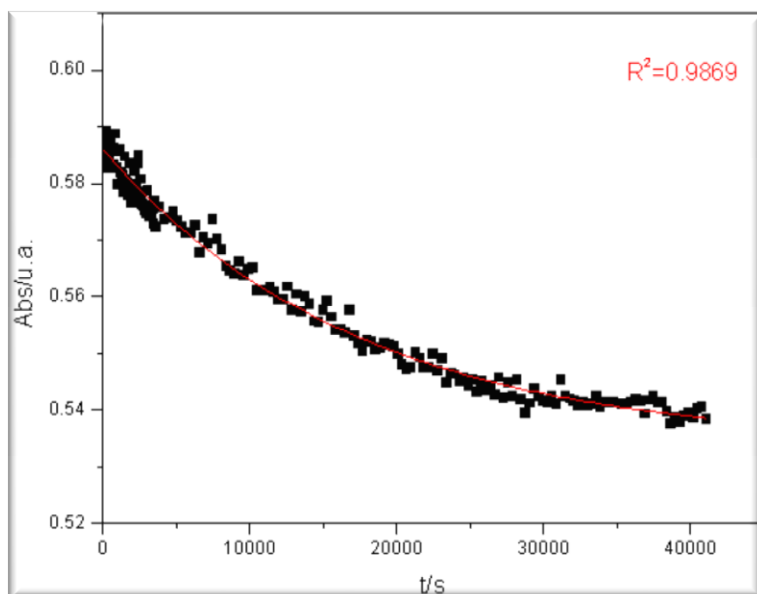


Figura 6: Cinetica di adsorbimento di 2.0·10⁻⁴ mol l⁻¹ di Pb(II) su MMT 0.16 g l⁻¹. La curva in rosso rappresenta il fitting secondo il modello di pseudo-primo ordine.

I profili cinetici sono stati analizzati mediante i modelli precedentemente descritti. Analogamente a quanto osservato nel caso del Ce(III) il modello che meglio si adatta ai dati sperimentali è quello di pseudo-primo ordine. Il valore della costante cinetica ottenuta dal fitting dei dati è $(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ s⁻¹.

Alla luce dei risultati ottenuti, si è pensato di sfruttare il diverso comportamento dei vari inquinanti, per mettere a punto una procedura di rimozione e separazione delle tre specie da un ipotetico refluo che li contenesse tutti. In particolare si è pensato di sfruttare il diverso comportamento al variare del pH per separare il colorante dai metalli e poi di sfruttare il diverso comportamento cinetico per separare il Pb(II) dal Ce(III). Le prove sono state effettuate ipotizzando per primo un refluo contenente $2.0 \cdot 10^{-4}$ moli l^{-1} di Pb(II) e cristal violetto (per mettere a punto la metodica di separazione colorante/metallo) e uno contenente $2.0 \cdot 10^{-4}$ moli l^{-1} di Pb(II) e Ce(III) (per ipotizzare la separazione tra i due metalli).

Qui di seguito sono mostrati i risultati dei due protocolli proposti:

Protocollo 1

Una soluzione a pH 3 contenente quantità uguali dei due inquinanti è stata trattata secondo la metodica già messa a punto nella prima parte della tesi, con una sospensione di MMT ($0.8g/l^{-1}$) a pH 3 al fine di rimuovere soltanto il colorante.

Successivamente il surnatante ottenuto dalla centrifugazione è stato portato a pH 7 (e trattato con MMT a pH 7).

La seguente figura mostra gli spettri UV-Vis delle soluzioni all'inizio, al termine del trattamento a pH 3 e al termine del trattamento a pH 7.

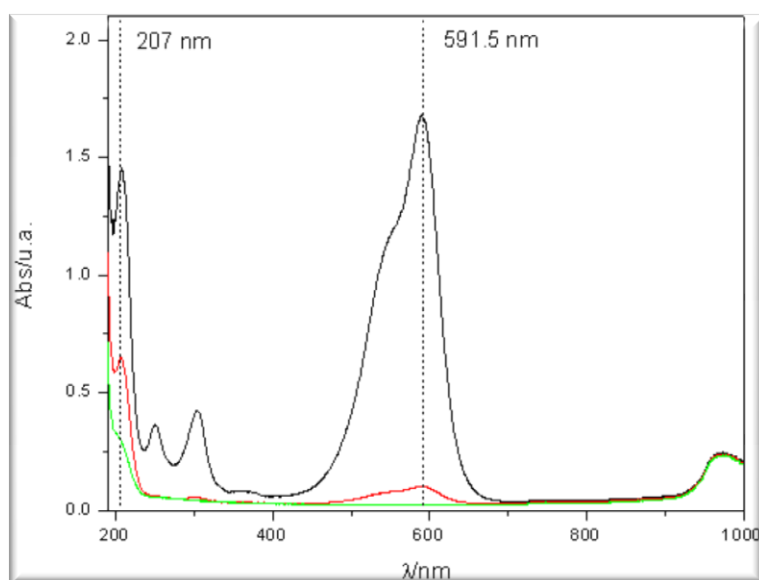


Figura 7: Spettri UV-Vis della soluzione iniziale contenente quantità uguali dei due inquinanti (linea nera), del surnatante dopo il trattamento a pH 3 (linea rossa) e del surnatante al termine del trattamento a pH 7 (linea verde). Tutte le soluzioni sono state diluite 1:10.

Dall'analisi degli spettri in figura si evince come, in entrambi i casi, il trattamento a pH 3 ha portato alla rimozione quasi totale del CV mentre il Pb(II) è rimasto in soluzione. Il trattamento a pH 7 ha poi portato alla rimozione del metallo.

Bisogna sottolineare che la diminuzione del picco che si osserva a 207 nm al termine del trattamento a pH 3 non è da attribuire al processo di adsorbimento del Pb(II). Un'analisi dello spettro completo del CV mostra infatti che quest'ultimo assorbe la radiazione UV e mostra un picco di assorbimento a 207 nm, che si sovrappone al picco di assorbimento del Pb(II). La diminuzione osservata a 207 nm è quindi da attribuire all'assorbimento del colorante. Questa assunzione è dimostrata dal fatto che utilizzando il valore del coefficiente angolare del CV a 207 nm per determinare la concentrazione del CV sul surnatante a pH 7 si ottiene esattamente la stessa concentrazione che si ottiene utilizzando il picco a 591,5 nm.

In conclusione, si può dunque affermare che il protocollo proposto consente la rimozione e separazione dei due inquinanti e potrebbe quindi essere applicato alla decontaminazione di un refluo contenente le due specie.

Protocollo 2

Tenuto conto del fatto che la cinetica di adsorbimento del Pb(II) è risultata essere molto più lunga rispetto a quella del Ce(III) si è pensato di sfruttare i diversi tempi di adsorbimento per separarli. Una soluzione a pH 7 contenente entrambi i metalli è stata trattata secondo la metodica già messa a punto nella prima parte della tesi, con una sospensione di MMT (0.8g/l^{-1}) a pH 7. Il processo di adsorbimento è stato interrotto, centrifugando la sospensione, a 3 tempi diversi : 1 h, 2 h e 21 h.

Sono stati registrati gli spettri UV-Vis dei surnatanti ottenuti ai diversi tempi per determinare la concentrazione di Ce(III) e di Pb(II). Visto il valore elevato del coefficiente angolare del Pb (II), per potere determinare la quantità di Pb (II) è stato necessario diluire 1:10 i surnatanti ottenuti, mentre nel caso del Ce(III) non è stato necessario effettuare nessuna diluizione. In figura 8 A è riportata la regione di assorbimento del Pb(II) delle soluzioni diluite e in figura 8 B è riportata la regione di assorbimento del Ce(III) delle soluzioni tal quali.

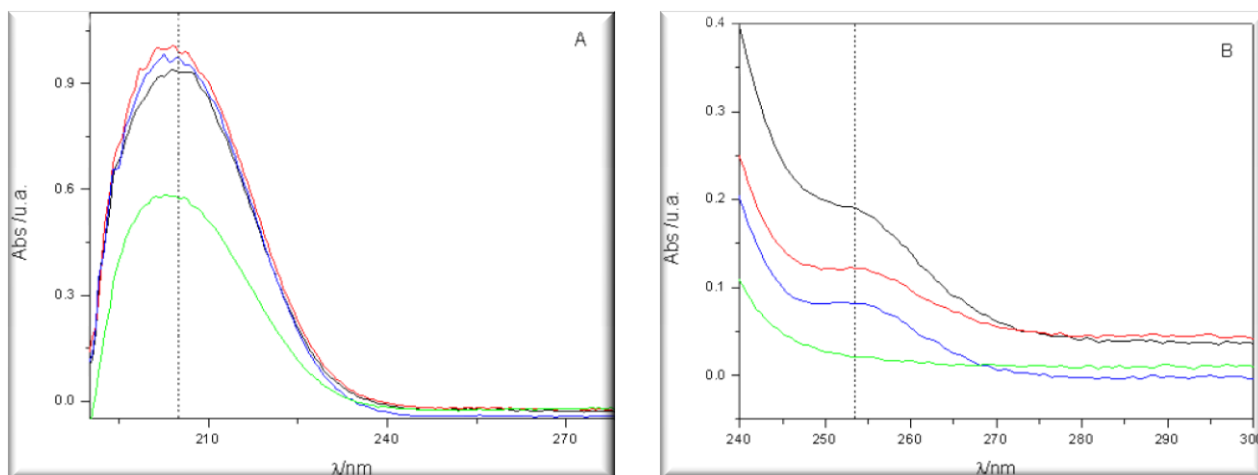


Figura 8: Spettri UV-Vis della soluzione iniziale contenente quantità uguali dei due inquinanti (linea nera), del surnatante dopo 1 h (linea rossa), dopo 2 h (linea blu) e dopo 21 h (linea verde) di trattamento con MMT. In figura A tutte le soluzioni sono state diluite 1:10.

Dall'analisi degli spettri in figura, si evince come, nell'arco delle prime 2 ore la concentrazione di Ce(III) diminuisce. In particolare si osserva una percentuale di adsorbimento del 36% e del 57% rispettivamente dopo 1 e 2 ore, mentre la concentrazione di Pb rimane pressoché invariata nello stesso lasso di tempo. Al termine delle 21 h il Ce(III) si adsorbe completamente sull'argilla, mentre la percentuale di adsorbimento del Pb(II) è di circa il 40%.

I risultati ottenuti sembrano essere promettenti per mettere a punto una metodica di separazione (seppur parziale) dei due inquinanti che, se opportunamente ottimizzata, potrebbe essere applicata alla decontaminazione di reflui.

In conclusione si è osservato che l'analisi dei dati riguardo le cinetiche di adsorbimento seguono il modello del doppio esponenziale nel caso del CV (il che indica adsorbimento su diversi siti dell'argilla) e del primo ordine nel caso dei due metalli (adsorbimento su un solo sito). Il pH influisce sulla velocità nel processo di adsorbimento del CV soltanto in minima misura e quando la concentrazione del substrato argilloso è più elevata, al contrario invece il pH influisce notevolmente sul processo di adsorbimento dei due metalli. Si è osservato infatti che per valori di pH inferiori a 6-7 questi ultimi non vengono adsorbiti sulla montmorillonite. Infine un importante risultato ottenuto riguarda la velocità di adsorbimento dei due metalli, che risulta notevolmente maggiore nel caso del Ce(III).

Alla luce dei risultati ottenuti, nella seconda fase di questo lavoro, si è pensato di sfruttare il diverso comportamento dei vari inquinanti, per mettere a punto una procedura di rimozione e separazione delle tre specie da un ipotetico refluo che li contenesse tutti. In particolare si è pensato di sfruttare il diverso comportamento al variare del pH per separare il colorante dai metalli e poi di sfruttare il diverso comportamento cinetico per separare il Pb(II) dal Ce(III). Le

prove sono state effettuate ipotizzando per primo un refluo contenente Pb(II) e CV (per mettere a punto la metodica di separazione colorante/metallo) e uno contenente Pb(II) /Ce(III) (per ipotizzare la separazione tra i due metalli).

I risultati ottenuti da queste prove forniscono un ottima base di partenza per metter a punto una procedura di decontaminazione e separazione degli inquinanti di un refluo contenente le specie investigate.