

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



Processi Chimici di Trattamento delle Acque Contaminate.

DIAGRAMMI DI SPECIAZIONE PER GLI IDROSSIDI

Case study: Idrossido di Manganese (II), Idrossido di Alluminio

William Di Nunno

M55/465

Diagrammi di speciazione

Per SPECIAZIONE si intende la distribuzione di un elemento nelle varie specie chimiche in cui può essere presente in un determinato sistema fisico/chimico.

Le differenti forme chimico-fisiche di un elemento possono manifestare differente impatto ambientale e differente tossicità, per questo diventa essenziale conoscere quest'aspetto nello studio dei Trattamenti di Acque contaminate.

Le varie specie che coesistono in una soluzione sono tutte in equilibrio tra loro. Questa distribuzione può variare al variare delle condizioni fisico/chimiche a cui il sistema è soggetto:

- pH
- Potenziale elettrochimico
- Presenza di altre specie chimiche

Effetto del pH

Il pH è senz'altro la variabile più rilevante del sistema.

La disponibilità maggiore o minore di ioni H_3O^+ o ioni OH^- influisce certamente sugli equilibri tra le specie.

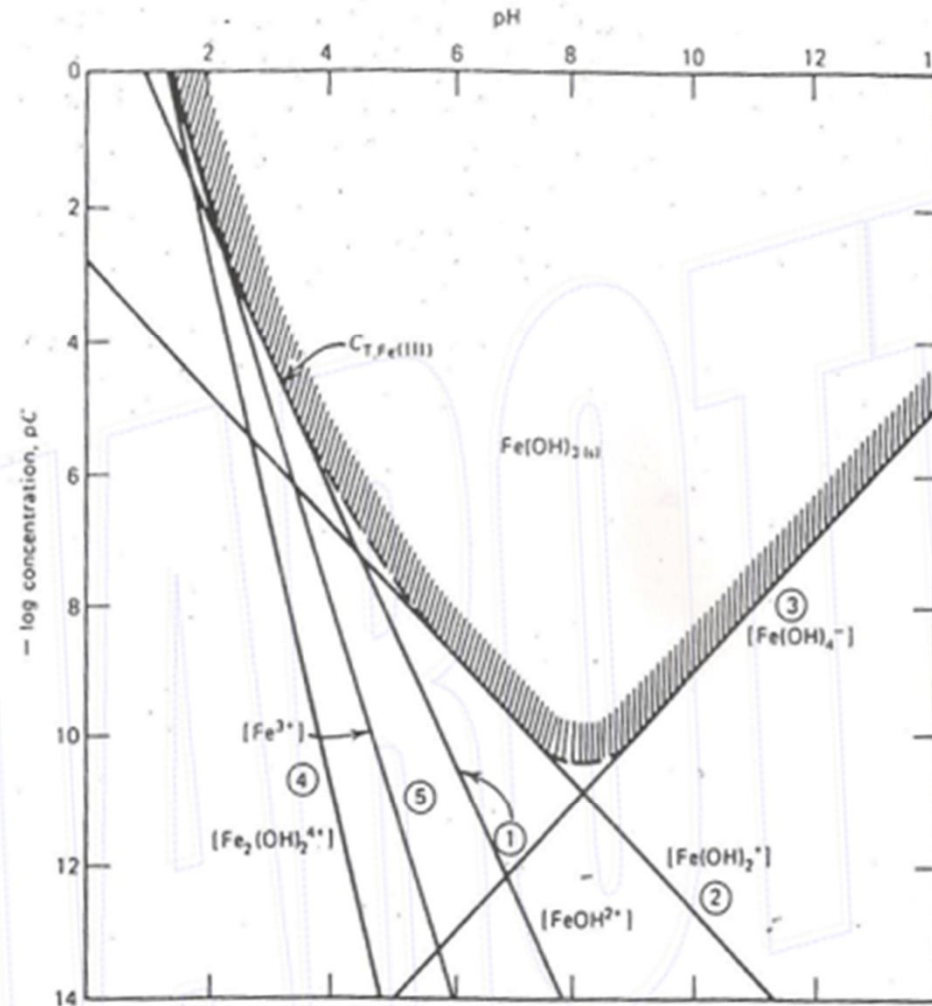
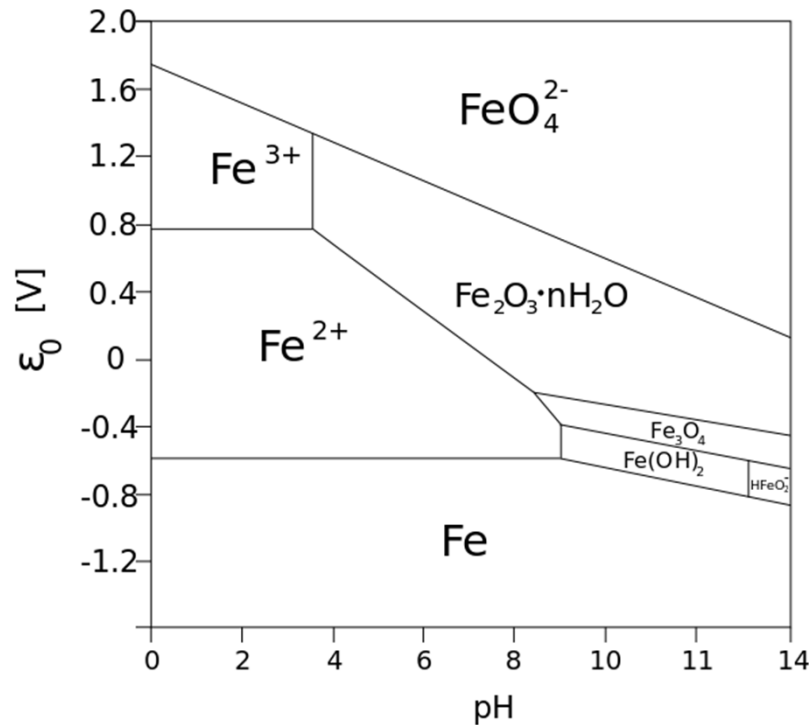


Figure 19-6. Equilibrium concentration of hydroxo iron(III) complexes in a solution in contact with freshly precipitated $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ at 25°C . (From Ref. 18-1.)

Potenziale elettrochimico



Il pH varia lo stato di ossidazione di un elemento contenuto in una soluzione, variando così il potenziale di riduzione degli elementi in essa contenuti.

L'elemento può formare così diverse specie in equilibrio tra loro. (Diagrammi di Pourbaix)

Questi diagrammi vengono utilizzati per lo più nello studio dei fenomeni di corrosione, passivazione, ecc.

Effetto di specie chimiche

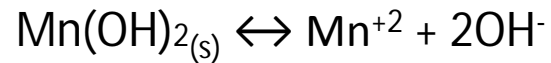
La presenza di specie chimiche può influire sugli equilibri in soluzione.

Effetti sinergici: ad esempio in presenza di ossidi di manganese e di ferro, il cromo trivalente subisce processi di ossidazione a cromo esavalente.

Ambiente aerobio/anaerobio: ad esempio in ambiente aerobico la solubilità del Manganese è ridotta (lo troveremo di più sottoforma di idrossidi o in forma metallica).

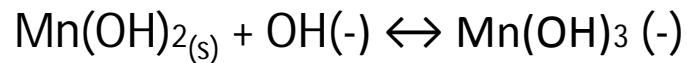
Diagramma di solubilità degli idrossidi

Idrossido di Manganese II



$$K_{ps} = [\text{Mn}^{+2}][\text{OH}^-]^2 \quad \Rightarrow \quad [\text{Mn}^{+2}] = K_{ps} / [\text{OH}^-]^2$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] / K_w \quad \Rightarrow \quad [\text{Mn}^{+2}] = K_{ps} * ([\text{H}^+] / K_w)^2$$



$$K_{eq} = [\text{Mn(OH)}_2^-] / [\text{OH}^-] \quad \Rightarrow \quad [\text{Mn(OH)}_2^-] = K_{eq} * [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \quad [\text{Mn(OH)}_2^-] = K_{eq} * K_w / [\text{H}^+]$$

[vedi file excel](#)

Diagramma di solubilità degli idrossidi

Idrossido di Manganese II

Speciazione Mn(OH)₂

Per valori bassi di pH (concentrazioni alte di H⁺), l'idrossido di Manganese si trova per lo più nella forma cationica dissociata Mn²⁺.

Per valori alti di pH (concentrazioni alte di OH⁻), l'idrossido di Manganese si trova per lo più nella forma anionica di acqua complesso Mn(OH)₃⁻.

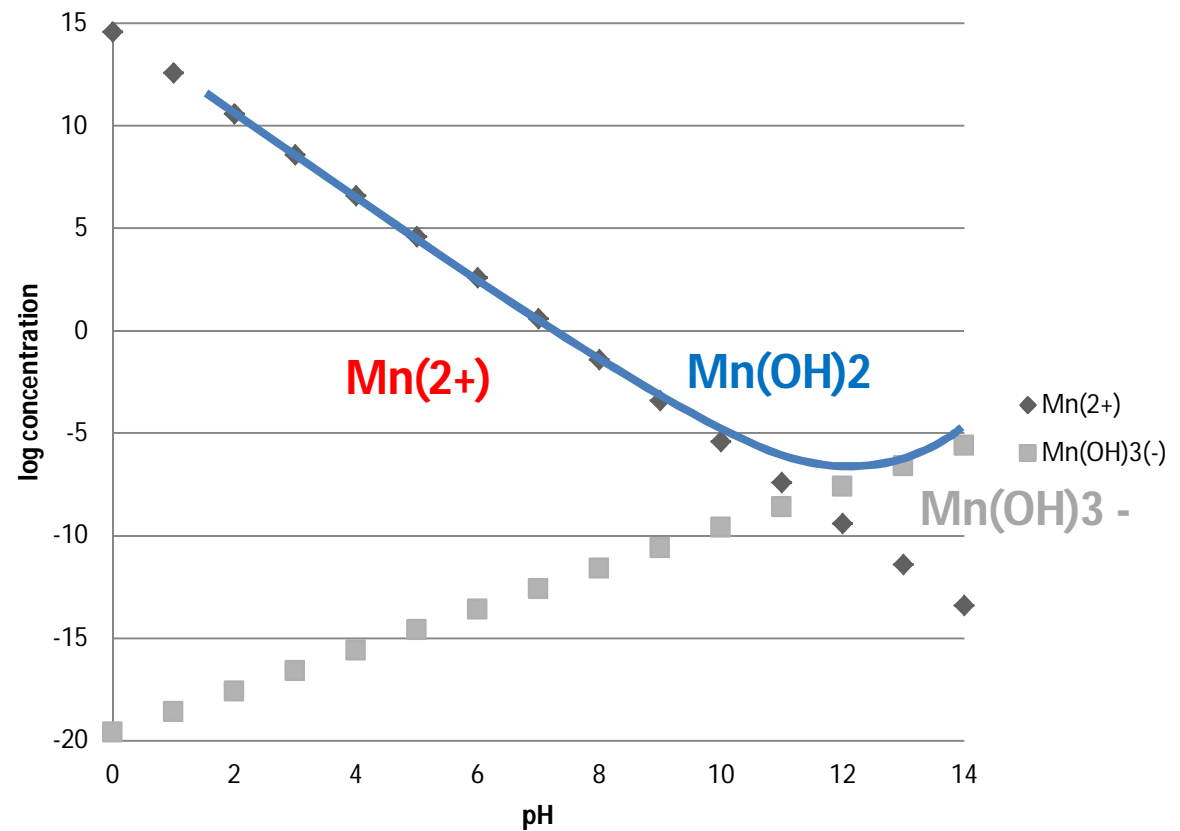
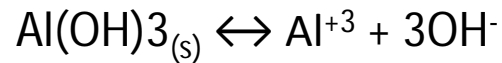


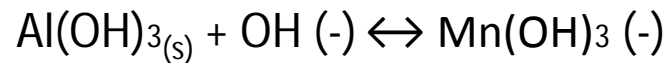
Diagramma di solubilità degli idrossidi

Idrossido di Alluminio



$$K_{ps} = [\text{Al}^{+3}][\text{OH}^-]^3 \quad \Rightarrow \quad [\text{Al}^{+3}] = K_{ps} / [\text{OH}^-]^3$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] / K_w \quad \Rightarrow \quad [\text{Al}^{+3}] = K_{ps} * ([\text{H}^+] / K_w)^3$$



$$K_{eq} = [\text{Al(OH)}_4^-] / [\text{OH}^-] \quad \Rightarrow \quad [\text{Al(OH)}_4^-] = K_{eq} * [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \quad [\text{Al(OH)}_4^-] = K_{eq} * K_w / [\text{H}^+]$$

[vedi file excel](#)

Diagramma di solubilità degli idrossidi

Idrossido di Alluminio

Per valori bassi di pH
(concentrazioni alte di H^+),
l'idrossido di Alluminio si
trova per lo più nella forma
cationica dissociata Al^{3+} .

Per valori alti di pH
(concentrazioni alte di OH^-),
l'idrossido di Alluminio si
trova per lo più nella forma
anonima di acqua
complesso $Al(OH)_4^-$.

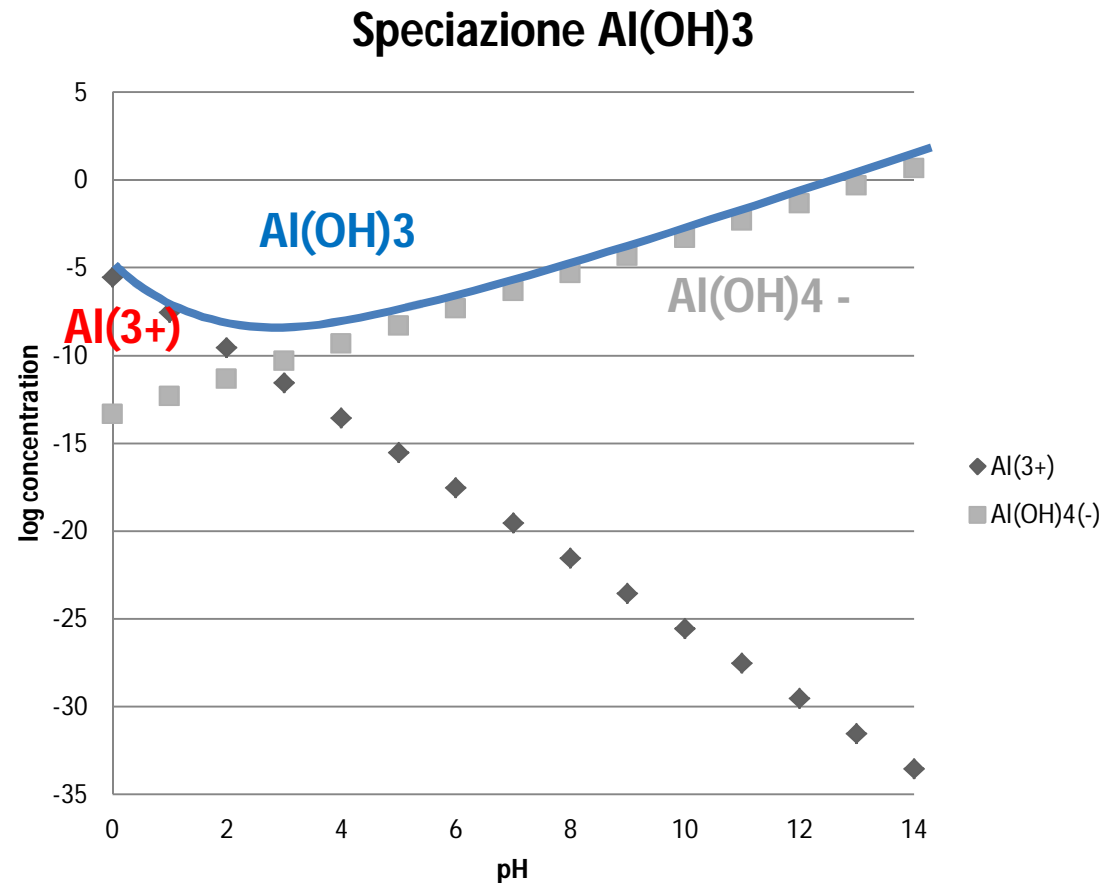
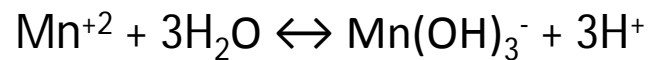
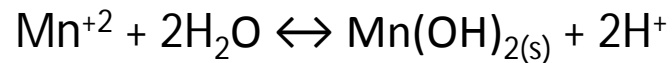


Diagramma di speciazione degli idrossidi

Idrossido di Manganese



$$[\text{Mn(II)}]_{\text{TOT}} = [\text{Mn}^{+2}] + [\text{Mn(OH)}_{2(s)}] + [\text{Mn(OH)}_3^-]$$

$$[\text{Mn(II)}]_{\text{TOT}} = [\text{Mn}^{+2}] \left(1 + \frac{K_{\text{eq},1}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{\text{eq},2}}{[\text{H}^+]^3} \right) = [\text{Mn}^{+2}] * D$$

$$[\text{Mn(OH)}_{2(s)}] = \frac{K_{\text{eq},1} \cdot [\text{Mn}^{+2}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{Mn(OH)}_3^-] = \frac{K_{\text{eq},2} \cdot [\text{Mn}^{+2}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$[\text{Mn}^{+2}] = \frac{[\text{Mn(II)}]_{\text{TOT}}}{D}$$

$$\alpha_{\text{Mn}^{+2}} = \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{Mn(II)}]_{\text{TOT}}} = \frac{1}{D}$$

$$\alpha_{\text{Mn(OH)}_2} = \frac{[\text{Mn(OH)}_{2(s)}]}{[\text{Mn(II)}]_{\text{TOT}}} = \frac{K_{\text{eq},1} \cdot [\text{Mn}^{+2}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Mn}^{+2}] \cdot D} = \frac{K_{\text{eq},1}}{[\text{H}^+]^2 \cdot D}$$

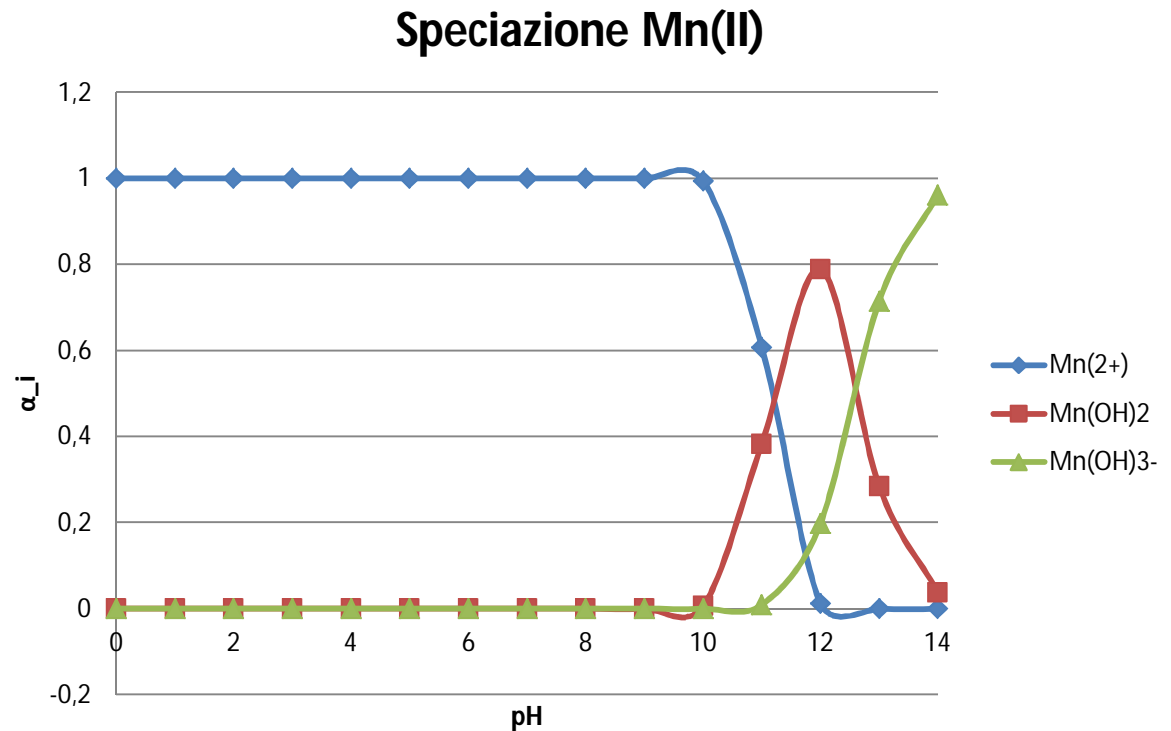
$$\alpha_{\text{Mn(OH)}_3^-} = \frac{[\text{Mn(OH)}_3^-]}{[\text{Mn(II)}]_{\text{TOT}}} = \frac{K_{\text{eq},2} \cdot [\text{Mn}^{+2}]}{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Mn}^{+2}] \cdot D} = \frac{K_{\text{eq},2}}{[\text{H}^+]^3 \cdot D}$$

Diagramma di speciazione degli idrossidi

Idrossido di Manganese

Per valori bassi di pH (concentrazioni alte di H⁺), l'idrossido di Manganese si trova per lo più nella forma cationica dissociata Mn²⁺.

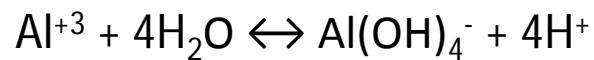
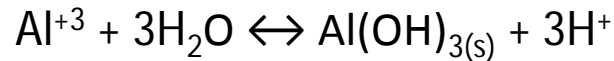
Per valori alti di pH (concentrazioni alte di OH⁻), l'idrossido di Manganese si trova per lo più nella forma anionica di acqua complesso Mn(OH)₃⁻.



[vedi file excel](#)

Diagramma di speciazione degli idrossidi

Idrossido di Alluminio



$$[\text{Al(III)}]_{\text{TOT}} = [\text{Al}^{+3}] + [\text{Al(OH)}_{3(s)}] + [\text{Al(OH)}_4^-]$$

$$[\text{Al(III)}]_{\text{TOT}} = [\text{Al}^{+3}] \left(1 + \frac{K_{\text{eq},1}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_{\text{eq},2}}{[\text{H}^+]^4} \right) = [\text{Al}^{+3}] * D$$

$$[\text{Al(OH)}_{3(s)}] = \frac{K_{\text{eq},1} \cdot [\text{Al}^{+3}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$[\text{Al(OH)}_4^-] = \frac{K_{\text{eq},2} \cdot [\text{Al}^{+3}]}{[\text{H}^+]^4}$$

$$[\text{Al}^{+3}] = \frac{[\text{Al(III)}]_{\text{TOT}}}{D}$$

$$\alpha_{\text{Al}^{+3}} = \frac{[\text{Al}^{+3}]}{[\text{Al(III)}]_{\text{TOT}}} = \frac{1}{D}$$

$$\alpha_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{[\text{Al(OH)}_{3(s)}]}{[\text{Al(III)}]_{\text{TOT}}} = \frac{K_{\text{eq},1} \cdot [\text{Al}^{+3}]}{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Al}^{+3}] \cdot D} = \frac{K_{\text{eq},1}}{[\text{H}^+]^3 \cdot D}$$

$$\alpha_{\text{Al(OH)}_4^-} = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{Al(III)}]_{\text{TOT}}} = \frac{K_{\text{eq},2} \cdot [\text{Al}^{+3}]}{[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Al}^{+3}] \cdot D} = \frac{K_{\text{eq},2}}{[\text{H}^+]^4 \cdot D}$$

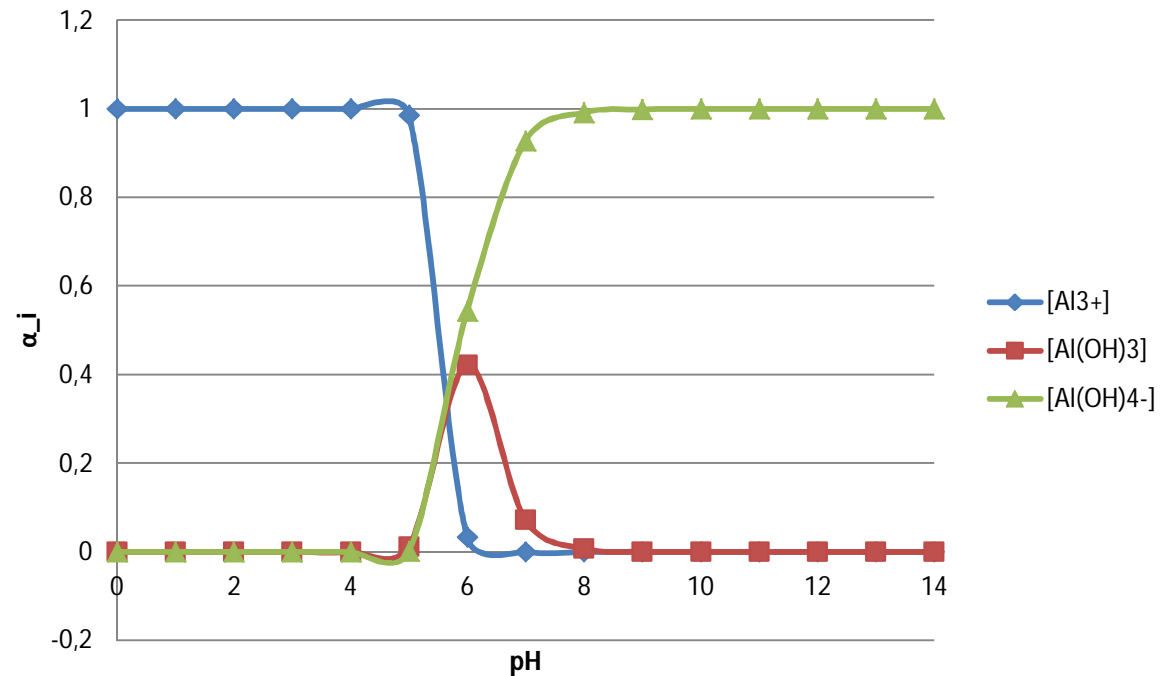
Diagramma di speciazione degli idrossidi

Idrossido di Alluminio

Speciazione Al(III)

Per valori bassi di pH (concentrazioni alte di H⁺), l'idrossido di Alluminio si trova per lo più nella forma cationica dissociata Al³⁺.

Per valori alti di pH (concentrazioni alte di OH⁻), l'idrossido di Alluminio si trova per lo più nella forma anionica di acqua complesso Al(OH)₄⁻.



[vedi file excel](#)