

Università degli Studi di Napoli Federico II

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



Tesi di Laurea Magistrale

“RIMOZIONE DI METALLI PESANTI DA SOLUZIONI ACQUOSE PROVENIENTI DA TRATTAMENTI DI SOIL WASHING MEDIANTE FOTOCATALISI SACRIFICALE”

Relatori:

Prof. Roberto Andreozzi

Prof. Raffaele Marotta

Correlatore:

Dott. Ing. Laura Clarizia

Candidati:

Schettini Alessandro M67/147

Valenza Gennaro M67/142

Anno Accademico 2013-2014



Introduzione: il suolo

Il **suolo** è riconosciuto come la terza e fondamentale matrice dell'ambiente, dopo aria e acqua ed il suo inquinamento risulta strettamente interconnesso a quello delle altre due matrici.



“una risorsa vitale e in larga misura non rinnovabile, sottoposta a crescenti pressioni” [COM/2002/179] .

Caratterizzato da:

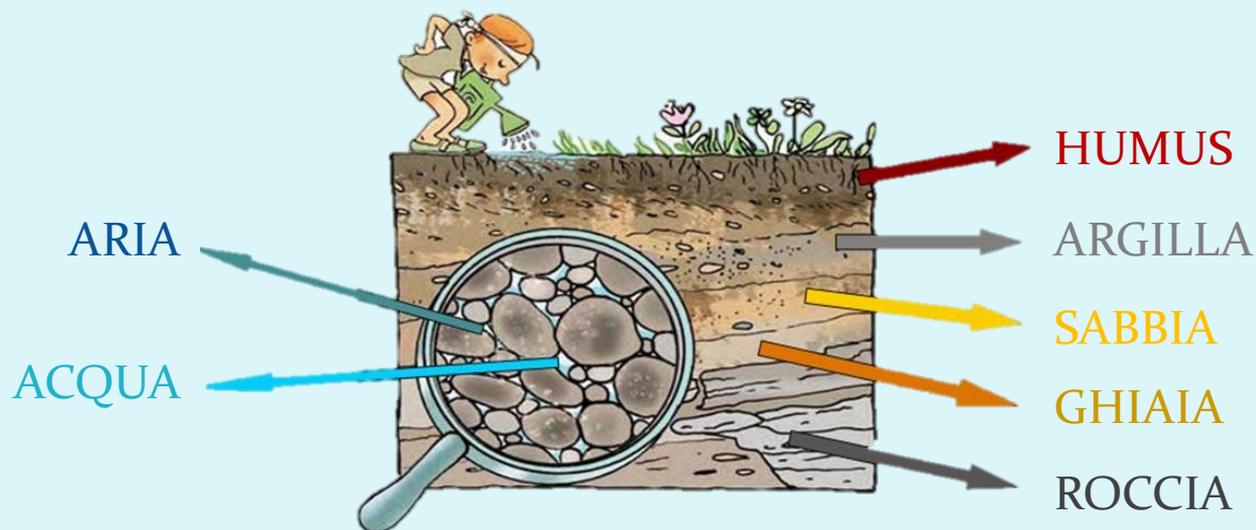
- Rapide velocità di degrado
- Lenti processi di rigenerazione





Il suolo

- sabbia, limo e argilla, che costituiscono la cosiddetta terra fine;
- humus che è costituito da una miscela di sostanze organiche;
- acqua, aria ed elementi inorganici quali silicati, carbonati, solfuri, ossidi di ferro e manganese, fosfati e metalli.



«l'introduzione d'inquinanti nel suolo può danneggiare o distruggere irreversibilmente diverse sue funzioni e provocare una contaminazione indiretta dell'acqua, con gravi conseguenze ecotossicologiche per tutti i tipi di ecosistemi e risorse naturali»

COM/2002/179



Classificazione dei contaminanti nel suolo

Tipologie di contaminazioni:

Contaminazione puntuale (hot-spot)



Contaminazione diffusa

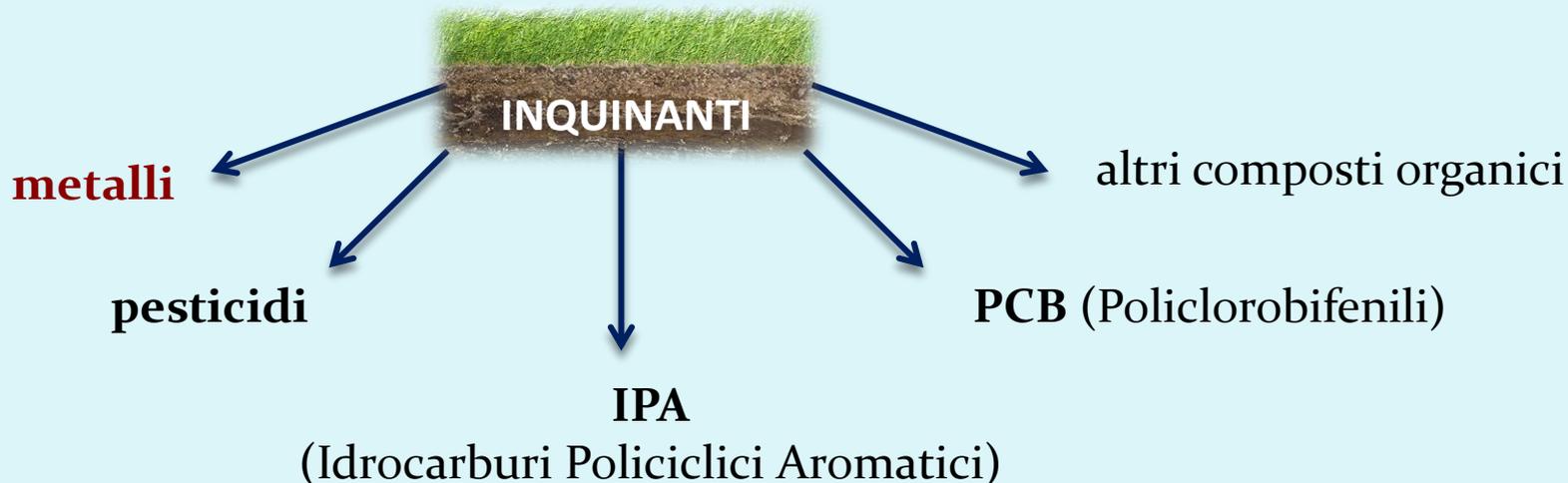


Un sito è inquinato quando:

- È causa di pericolo per la salute dell'uomo o per l'ambiente naturale o costruito;
- uno solo dei valori di concentrazione delle sostanze inquinanti nel suolo risulta superiore ai valori di concentrazione limite stabiliti dalla normativa vigente.

Classificazione delle **principali categorie di inquinanti nei suoli**

(United States Environmental Protection Agency, EPA):



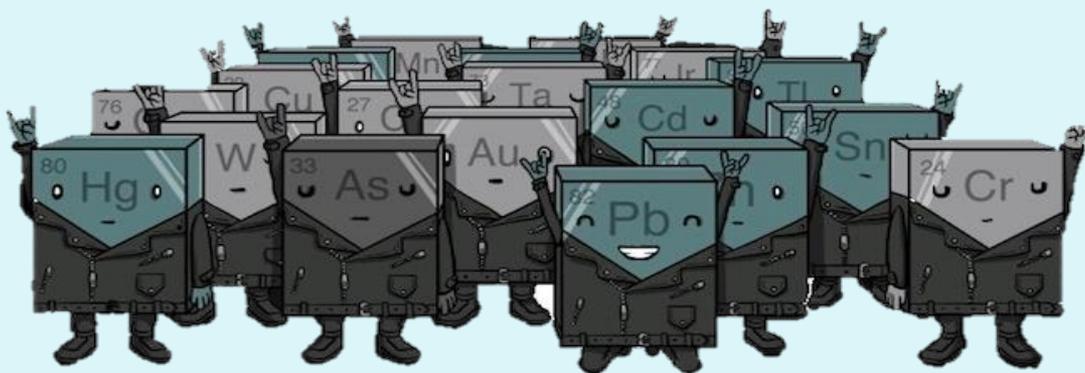


Proprietà dei metalli pesanti (HM, Heavy Metals)

- densità maggiore di 5.0 g/cm^3
- diversi stati di ossidazione a seconda del pH
- elevata tendenza a formare complessi
- bassa solubilità degli idrossidi
- affinità verso i solfuri
- esistenza allo stato di ioni positivi

La **mobilità** dei metalli pesanti nel suolo è influenzata da molteplici condizioni:

- Tenore di sostanza organica disciolta (DOM)
- Contenuto di O_2
- Temperatura
- pH
- Potenziale redox





Contaminazione dei suoli da metalli pesanti



Campione	Cu (mg·Kg ⁻¹)	Zn (mg·Kg ⁻¹)
1	1.9×10^2	1.7×10^2

Decreto Legislativo 152/2006
(Norme in materia ambientale):

Composti inorganici	Suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg·Kg ⁻¹)	Suoli ad uso commerciale o industriale (mg·Kg ⁻¹)
Zinco	150	1500
Rame	120	600



Tecniche di rimozione dei metalli da suoli contaminati





Soil washing

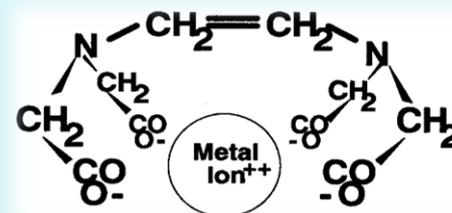
Tecnica di “**Soil washing**”: trattamento fisico-chimico “ex situ”



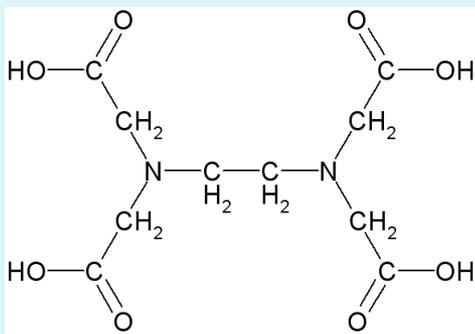


Soil washing: agenti chelanti

Chelazione di ioni metallici ad opera di agenti chelanti

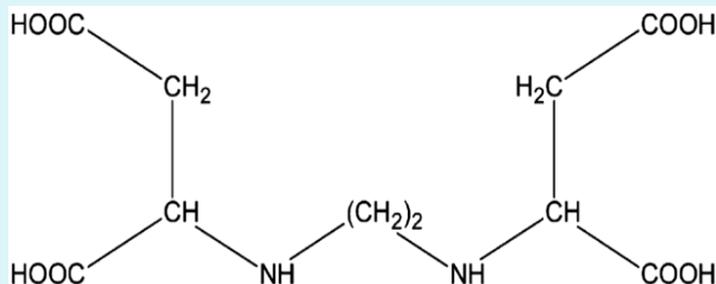


EDTA (Acido etilendiamminotetraacetico)



- scarsa biodegradabilità
- persistenza nel suolo con effetti irreversibili

EDDS (Acido etilendiamminodisuccinico)



- elevate capacità chelanti
- buona biodegradabilità (stereoisomero [S,S]-EDDS)
- compatibilità con i convenzionali trattamenti depurativi



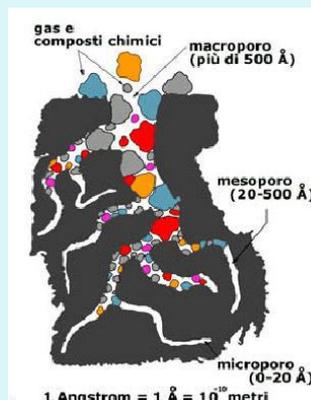
Contaminazione delle acque da metalli pesanti

Metalli presenti	[C] _o [ppm]	Limiti di emissione in fognatura [ppm] (D. Lgs. 152/06)	Limiti di emissione in acque superficiali [ppm] (D. Lgs. 152/06)
Rame	8	0.4	< 0.1
Zinco	6.3	1	< 0.5
Ferro	7	4	< 2



- fotocatalisi

- ossidazione elettrochimica



- adsorbimento

- scambio ionico



- filtrazione a membrana

- sostituzione



Obiettivo della Tesi

Rimozione di Cu(II), Zn(II), Fe(III), metalli presenti in soluzioni acquose reali, provenienti da trattamenti di soil washing in cui l'EDDS viene utilizzato come agente chelante, mediante fotocatalisi sacrificale con radiazione solare.

Indagine sperimentale 1:

- possibilità di utilizzare una filiera di trattamenti per l'abbattimento di metalli pesanti in presenza di radiazione UV;



Indagine sperimentale 2:

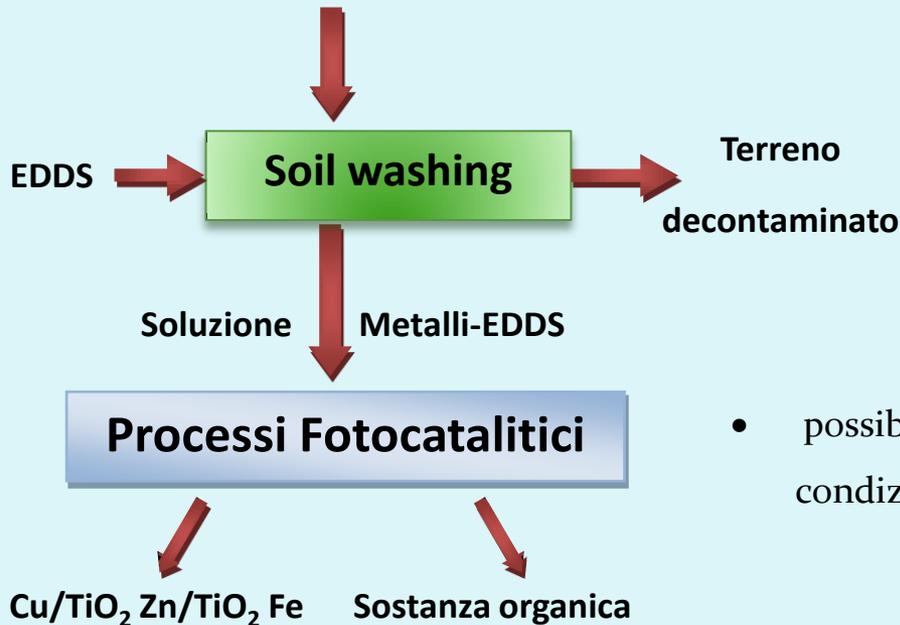
- possibilità di utilizzare tale filiera in condizioni di radiazione solare simulata;



Indagine futura:

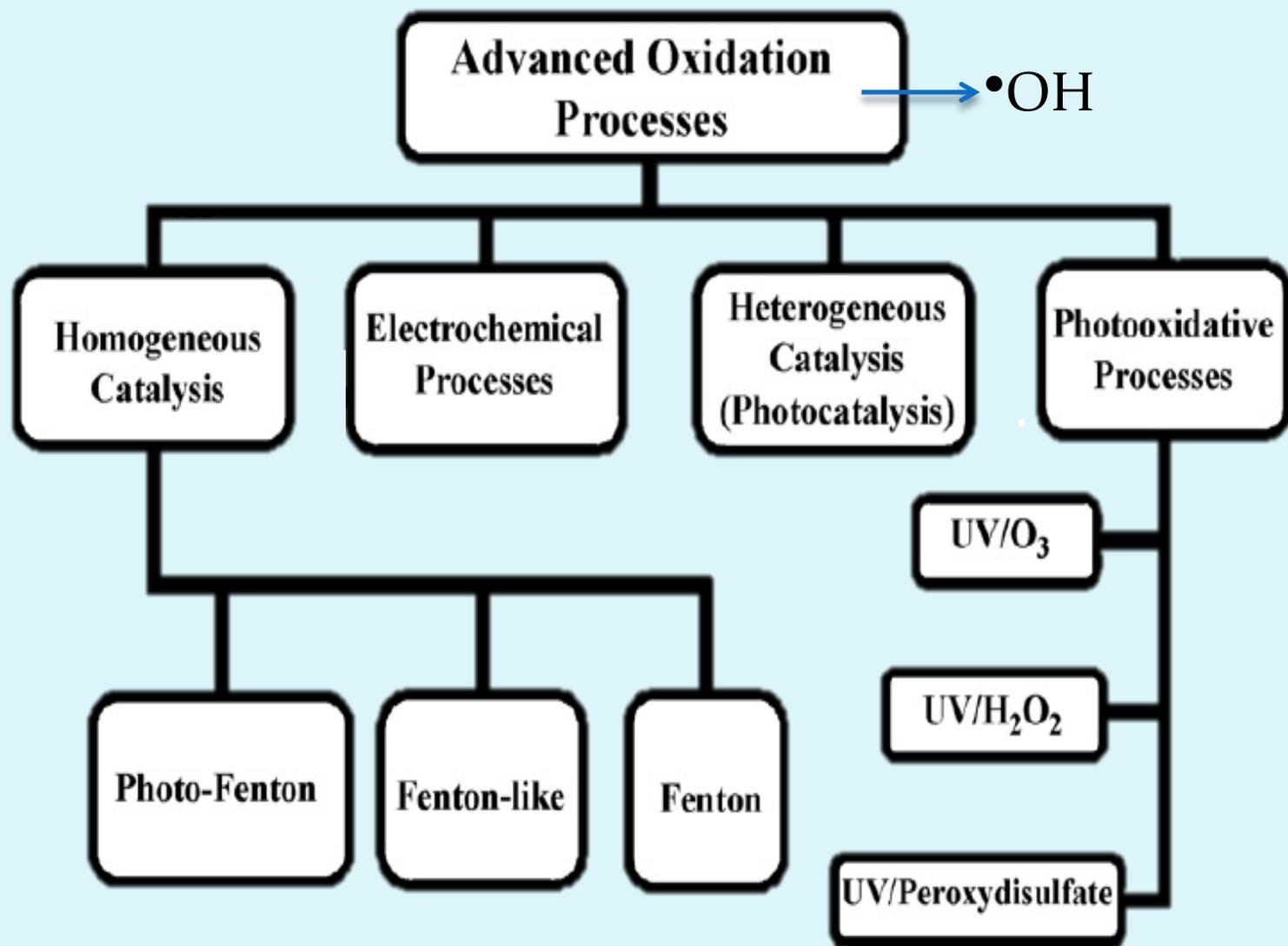
- possibilità di utilizzare tale filiera in condizioni di radiazione solare;

Terreno contaminato (Cu, Zn, Fe)



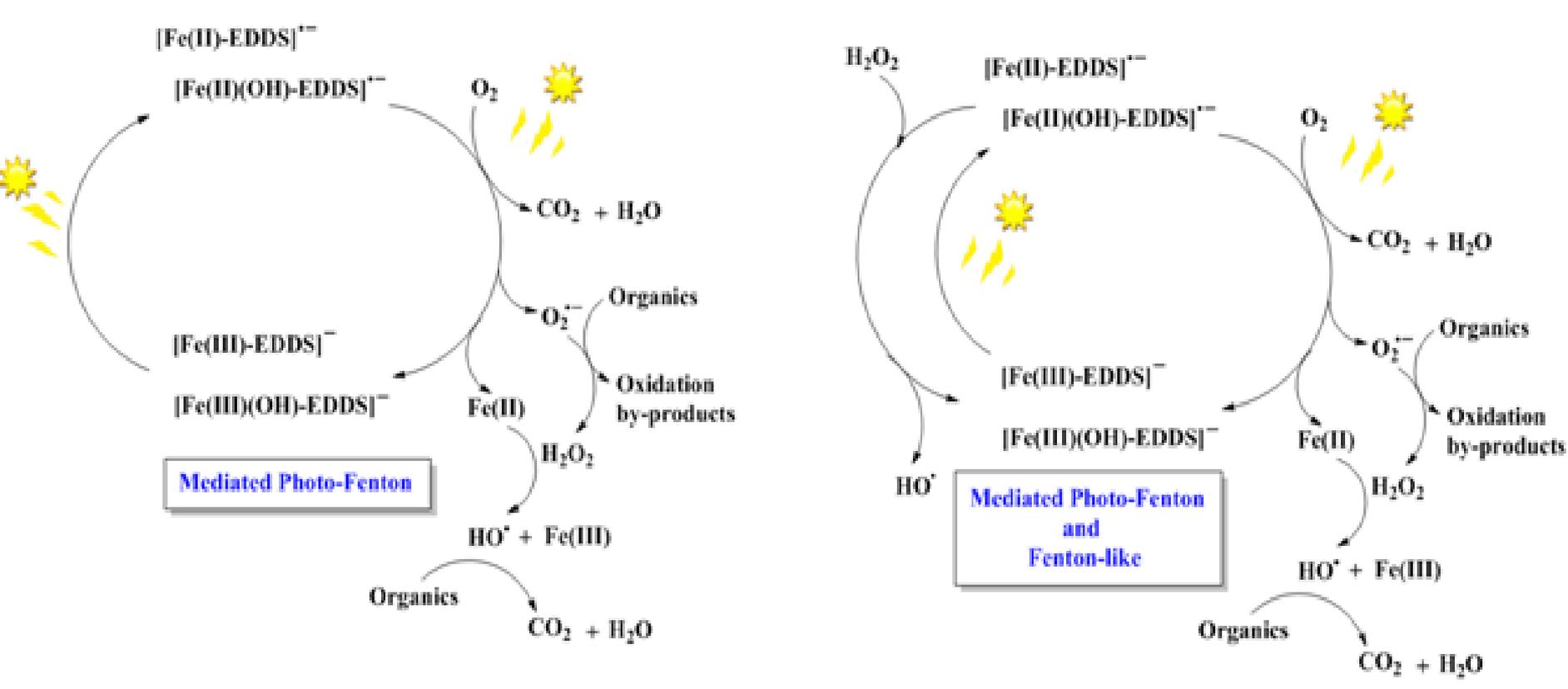


Processi di trattamento di soluzioni estraenti





Processi fotocatalitici omogenei

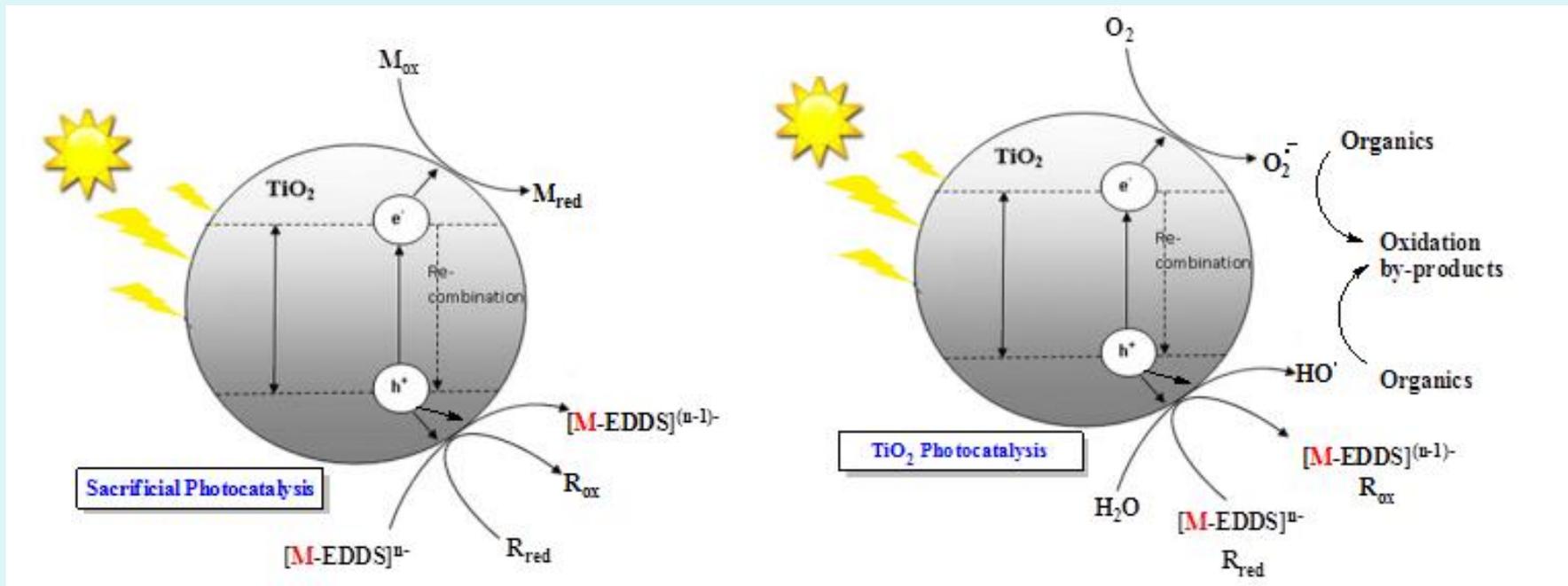


Marotta et al., (2014)

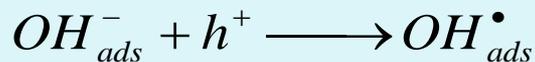
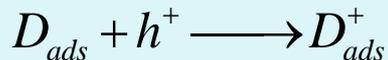
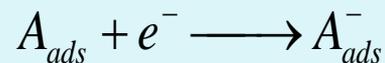
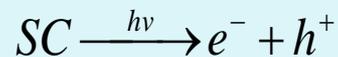
I meccanismi (c) e (d) si basano su processi di tipo Fenton: le specie ossidanti si formano da fotolisi dei complessi Fe(III) – EDDS. Il meccanismo d, con presenza di H₂O₂, favorisce l’instaurarsi di reazioni Fenton – Like.



Processi fotocatalitici eterogenei



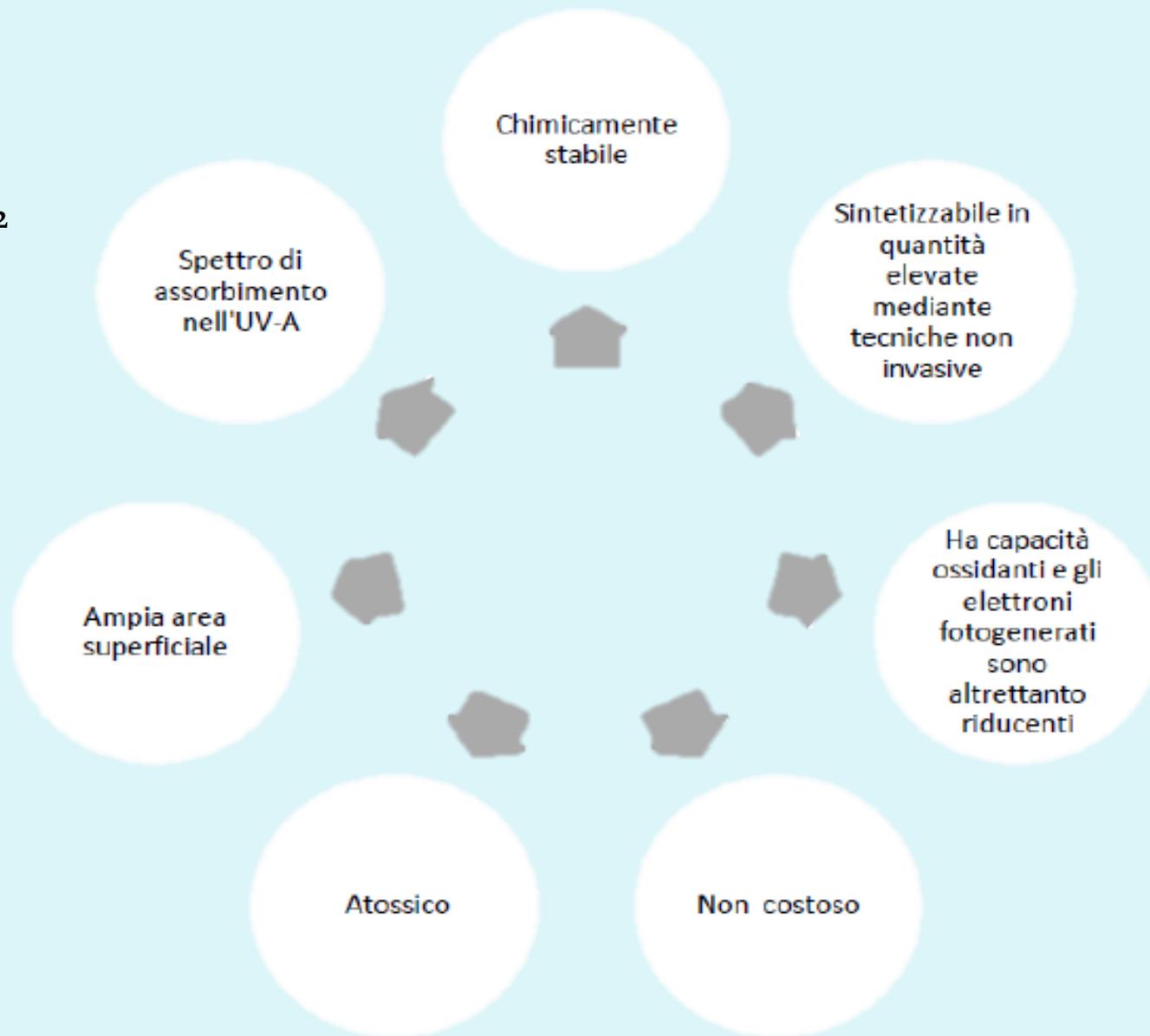
Marotta et al., (2014)





Fotocatalisi eterogenea: il Fotocatalizzatore

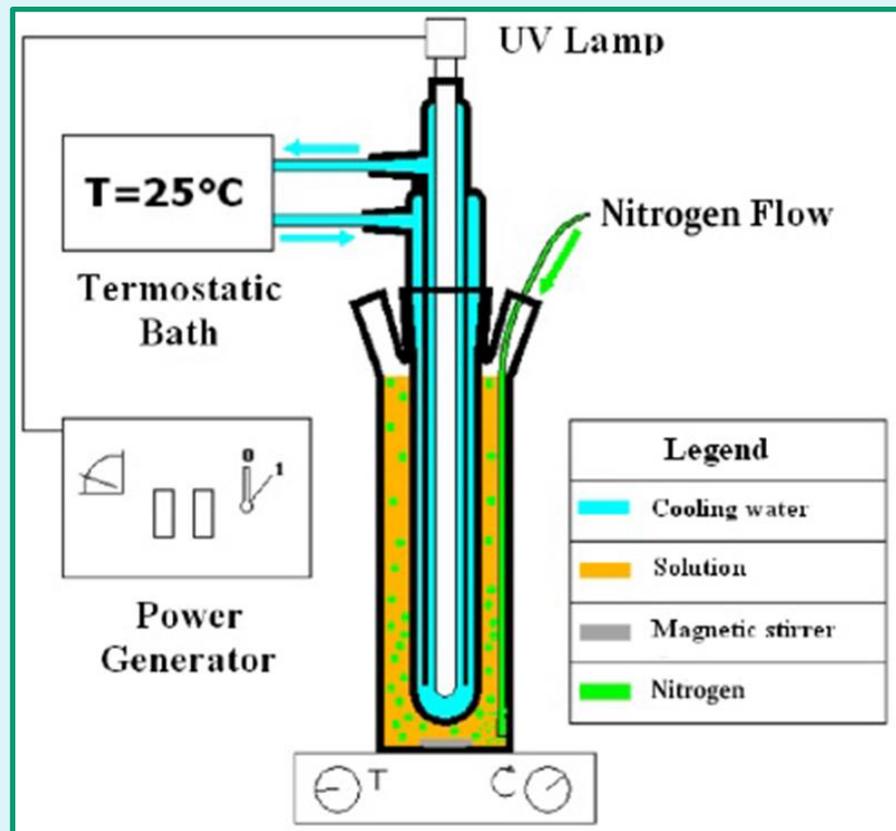
- ZnO
- SnO₂
- TiO₂





Procedure ed apparecchiature sperimentali

- **Fotoreattore batch** in vetro:
 $L = 1.1 \text{ cm}$; $d = 6.3 \text{ cm}$; $H = 25 \text{ cm}$; $V = 280 \text{ ml}$;
- Lampade a vapori di Hg e Na ad alta pressione con camicia di vetro: $P = 125 \text{ W}$ e $P = 150 \text{ W}$
- Analisi della concentrazione di EDDS tramite un metodo colorimetrico (*Vandevivere et al.*, 2001) e mediante uno spettrofotometro UV/VIS: $\text{pH} = 2$; $\lambda = 670 \text{ nm}$
- Analisi della concentrazione dei metalli tramite spettrometria ad Assorbimento Atomico (AAS), usando una Varian Model 55B SpectrAA (F-AAS)

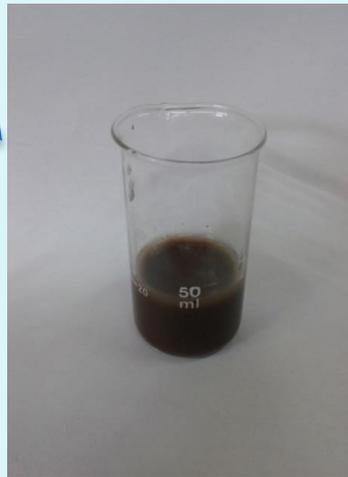




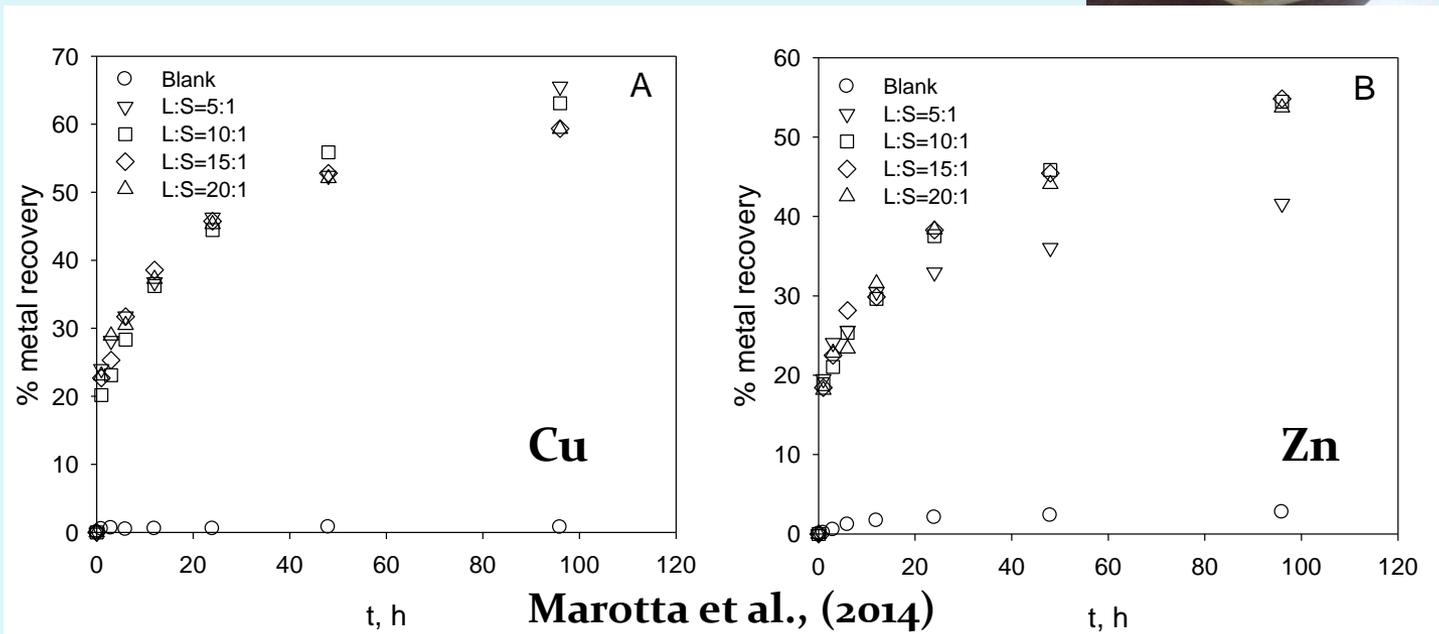
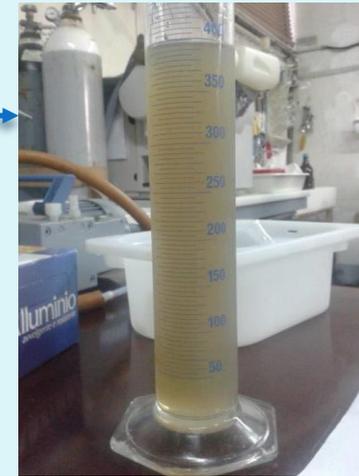
Soluzioni reali provenienti da soil washing

Soil washing

- Agitazione per 96h
 - $T = 25^{\circ}\text{C}$
 - $\text{pH} = 7.5$



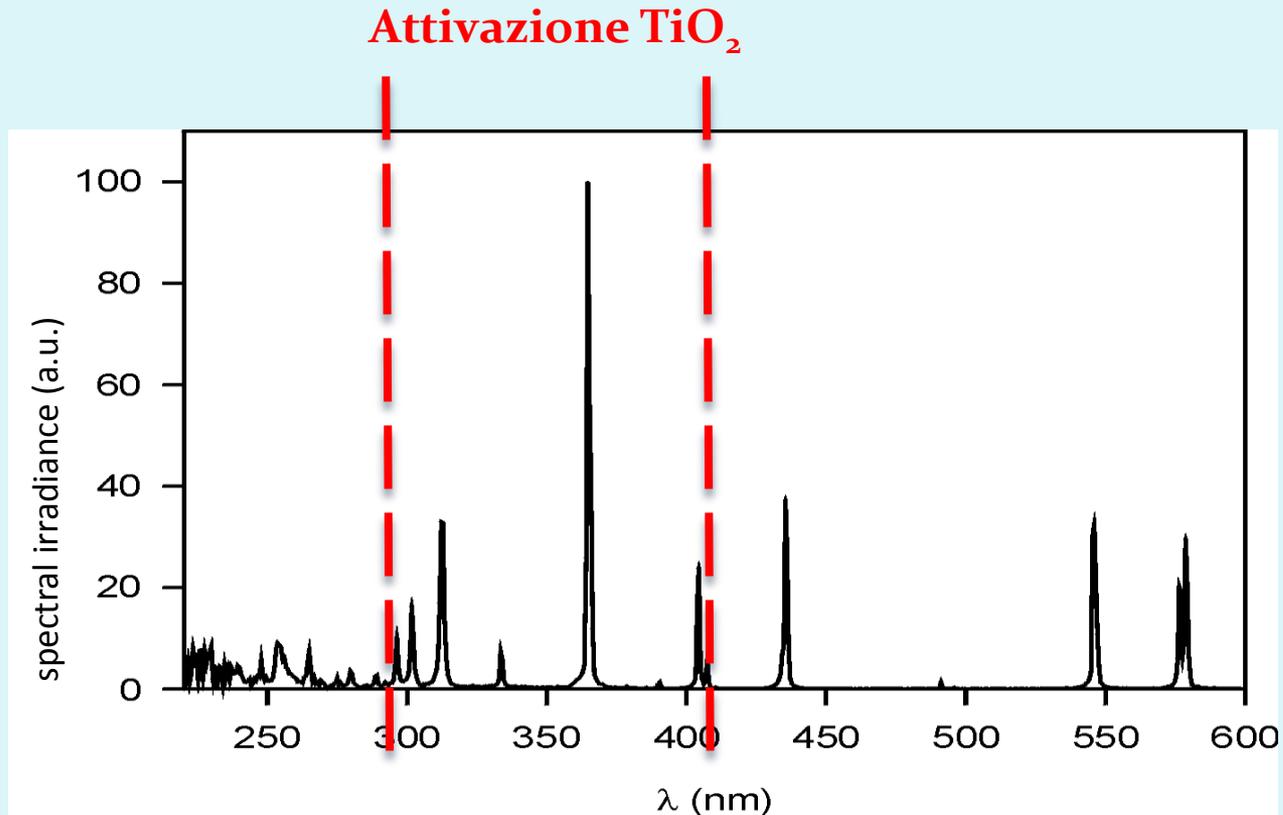
Centrifugazione e
filtrazione su carta



Percentuali di recupero dei metalli con la soluzione di lavaggio contenente EDDS



Spettro di emissione Hg lamp



$$\bar{I}_{315-400}^{\circ} = 8.30 \cdot 10^{-6} \text{ E} \cdot \text{s}^{-1}$$

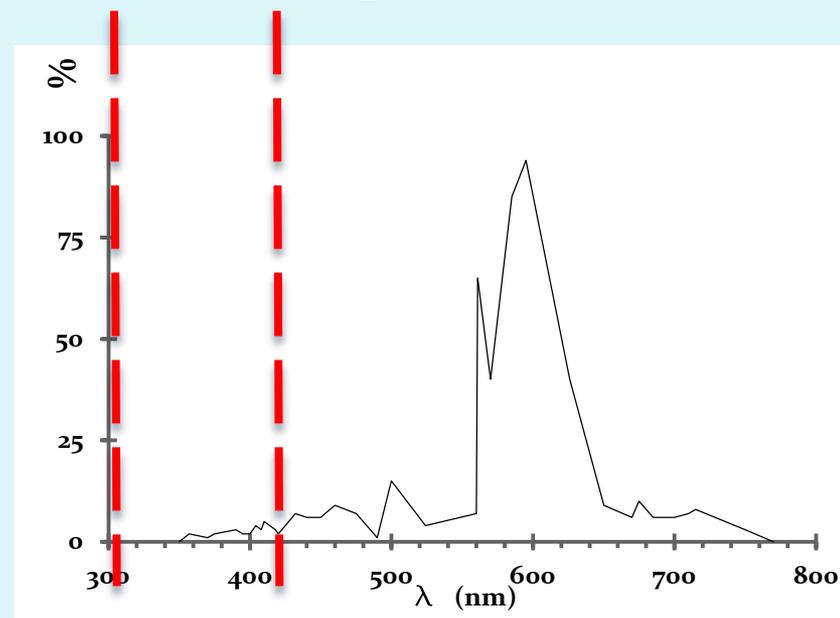
- Picco di emissione all'interno dello spettro di assorbimento del TiO_2



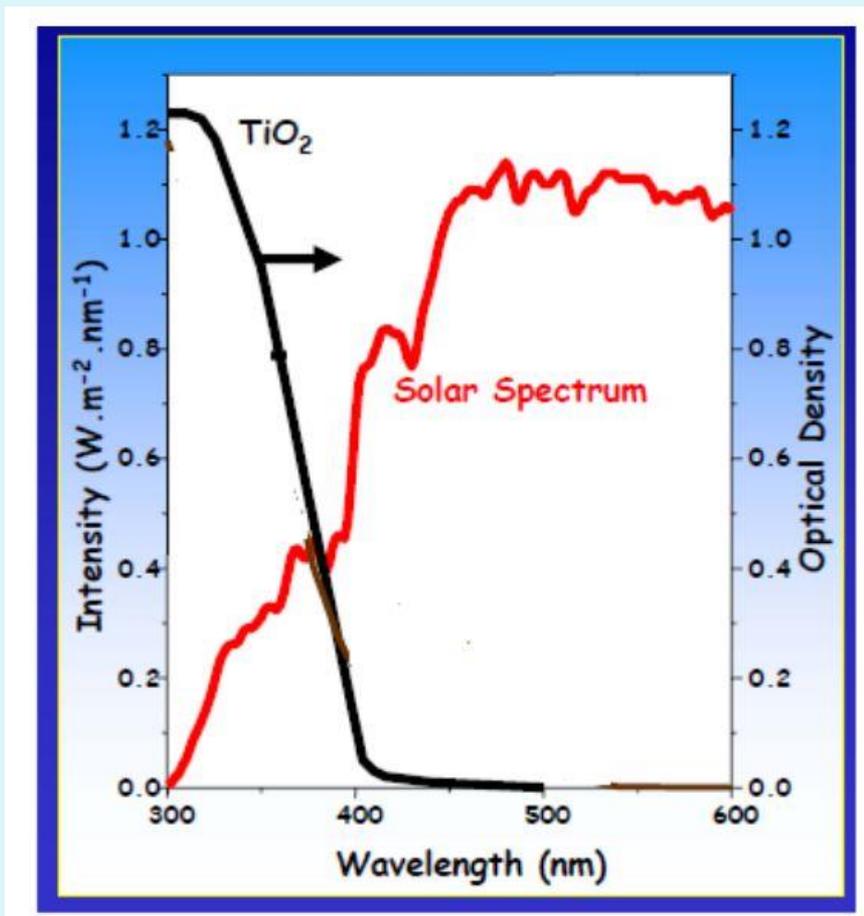
Spettro di emissione Na lamp



Attivazione TiO_2

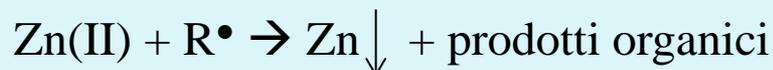
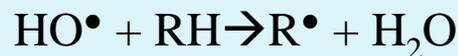
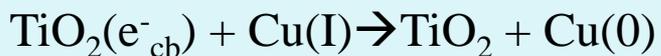
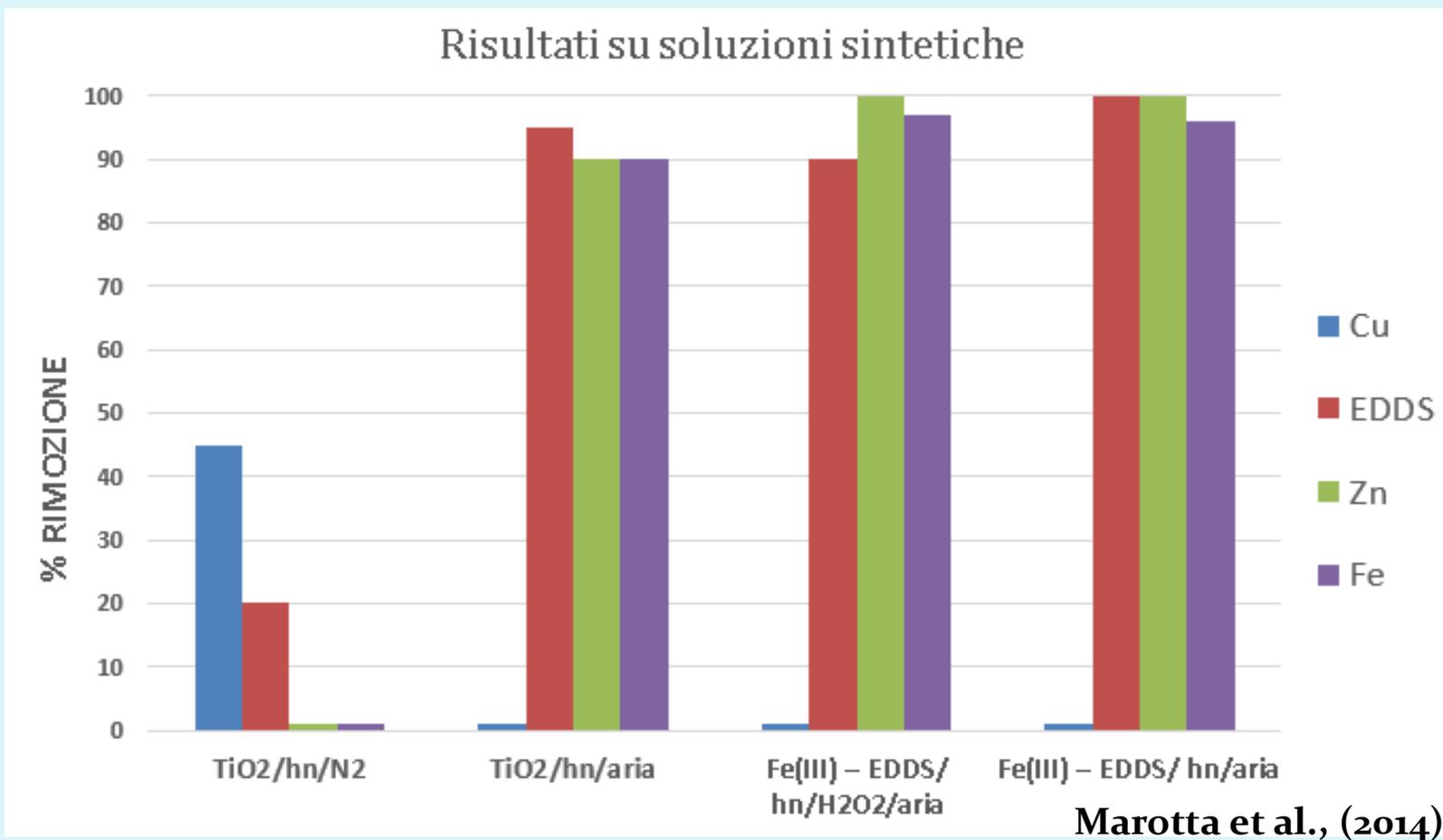


$$\bar{I}^{\circ}_{315-400} = 3.00 \cdot 10^{-7} \text{ E} \cdot \text{s}^{-1}$$





Trattamenti fotocatalitici su soluzioni sintetiche con radiazione UV

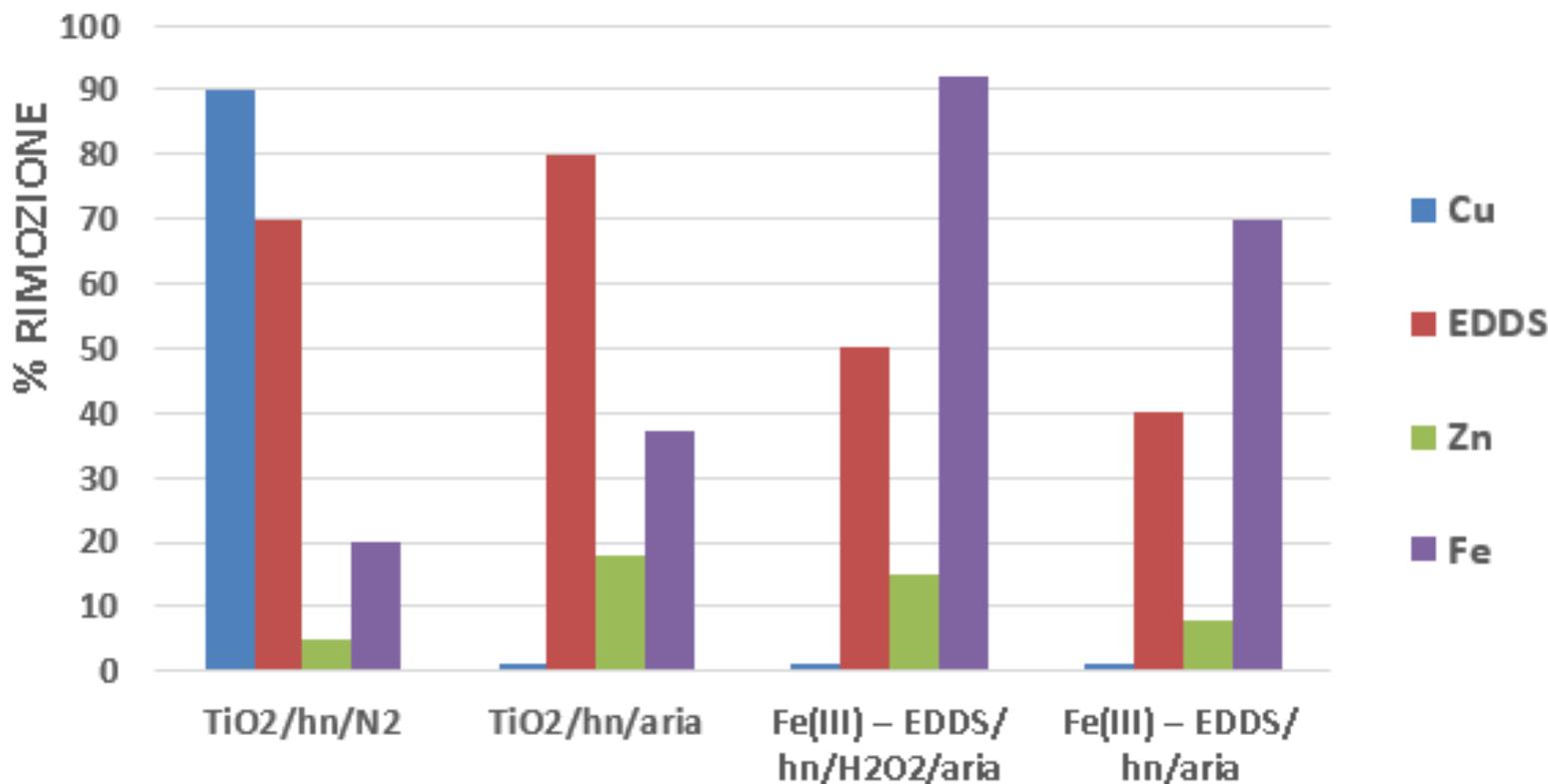




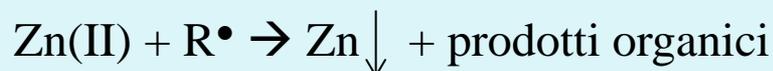
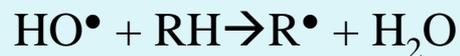
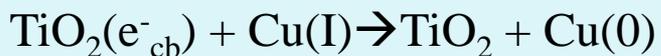
Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione UV



Risultati su soluzioni reali

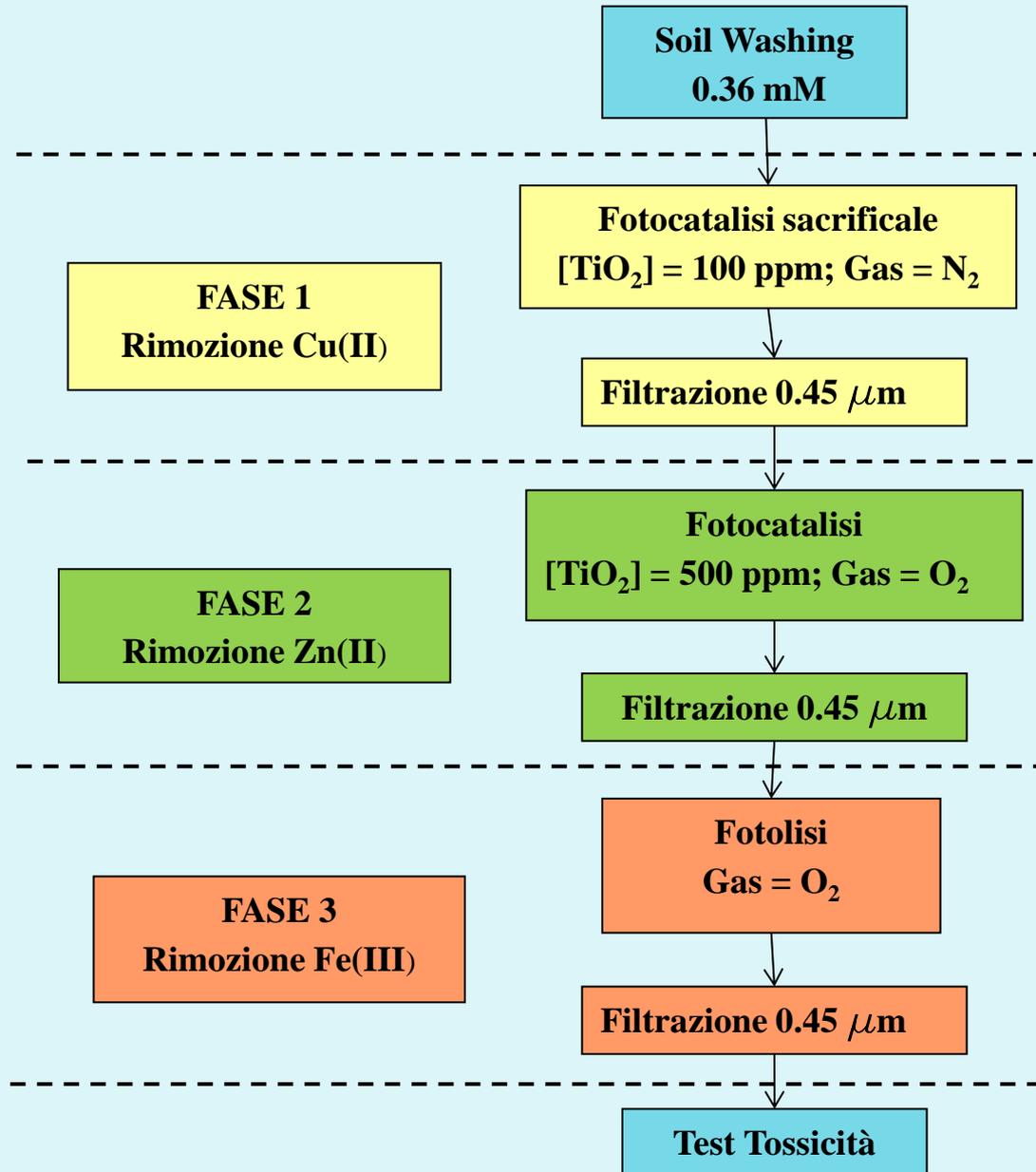


Marotta et al., (2014)



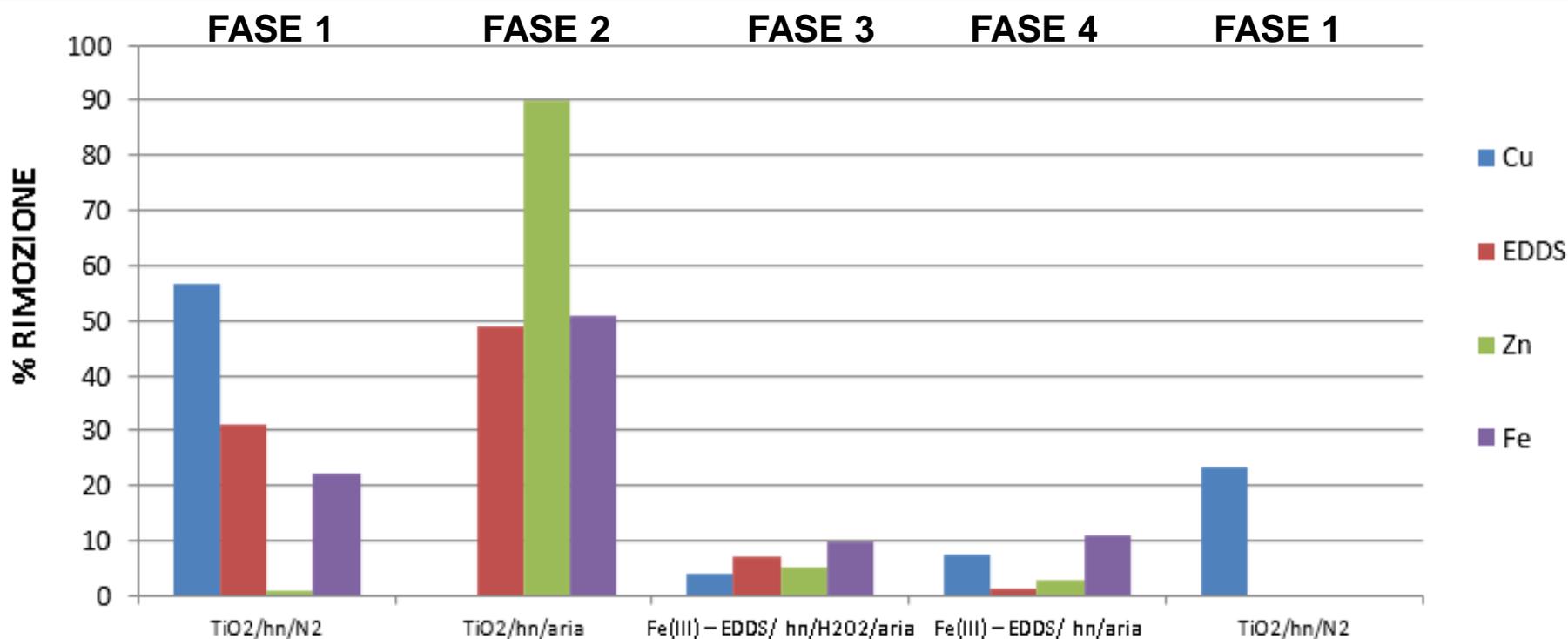


Filiera dei processi fotocatalitici





Filiera dei processi fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione UV



Metalli presenti	[C] _o [ppm]	[C] _f (filiera 34h) [ppm]	Limiti normativi [ppm] (D. Lgs. 152/06)
Rame	8	0.25	0.4
Zinco	6.3	0.05	1
Ferro	7	0.06	4

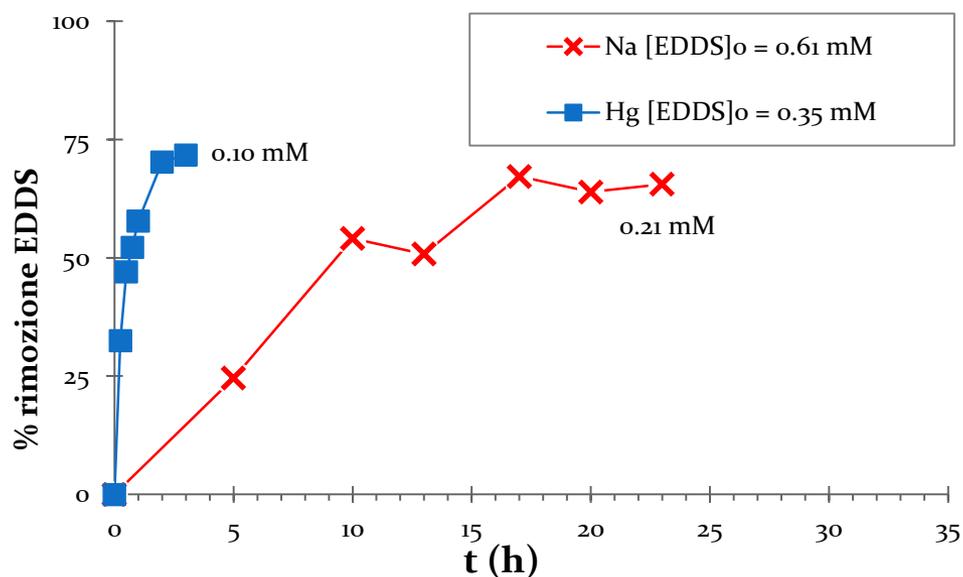
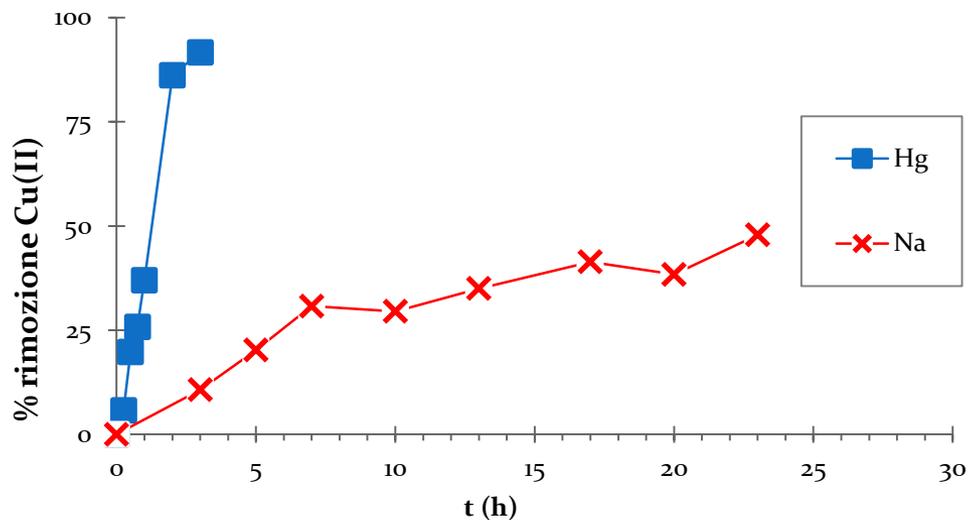


Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata





Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata - Rimozione Cu(II)



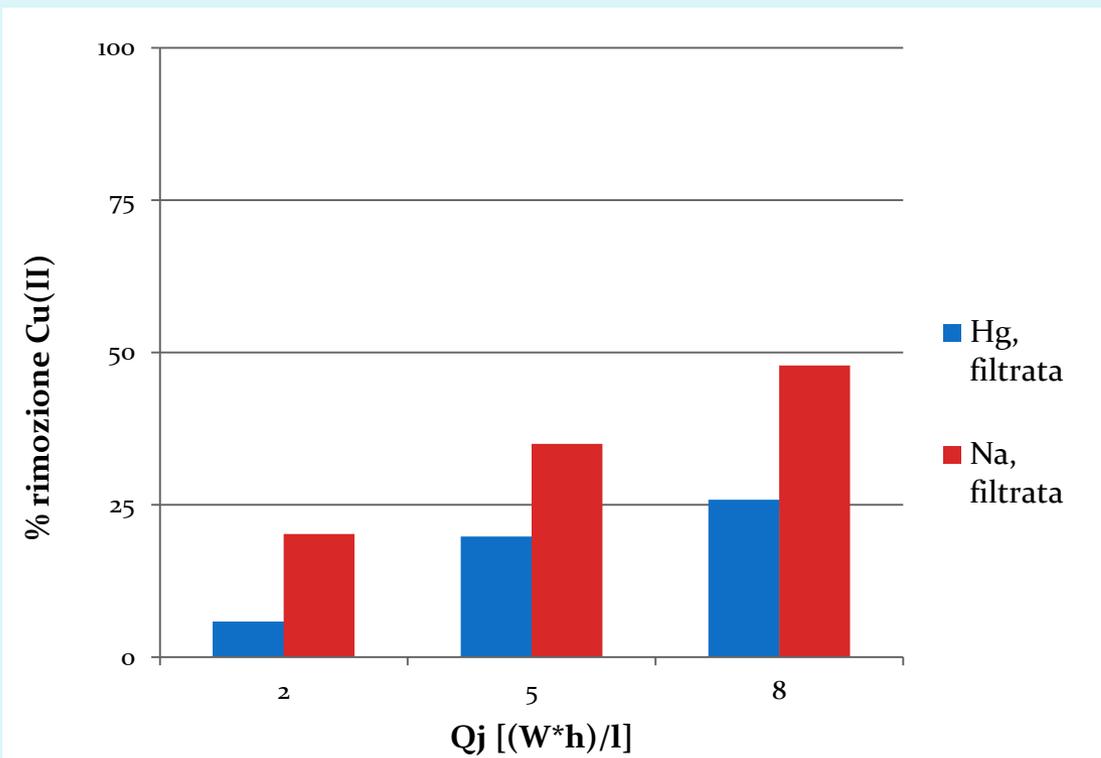
Soluzione reale; filtrata; pH=7.5;
[Cu]=8.00 ppm; [TiO₂]: 100 mg/L

EFFETTO LAMPADA:

- La parziale rimozione di rame è da imputarsi alla torbidità residua a valle del processo di filtrazione
- Il consumo di EDDS, è risultato essere maggiore utilizzando la lampada a vapori di sodio probabilmente a causa della maggiore durata del trattamento.
- Per ottenere cinetiche di rimozione più elevate occorre rimuovere la torbidità!



Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata – Rimozione Cu(II)



Energia fornita per unità di volume (Qj)

$$Qj_n = (I * \Delta t_n * S) / V$$

Δt_n = intervallo temporale [h]

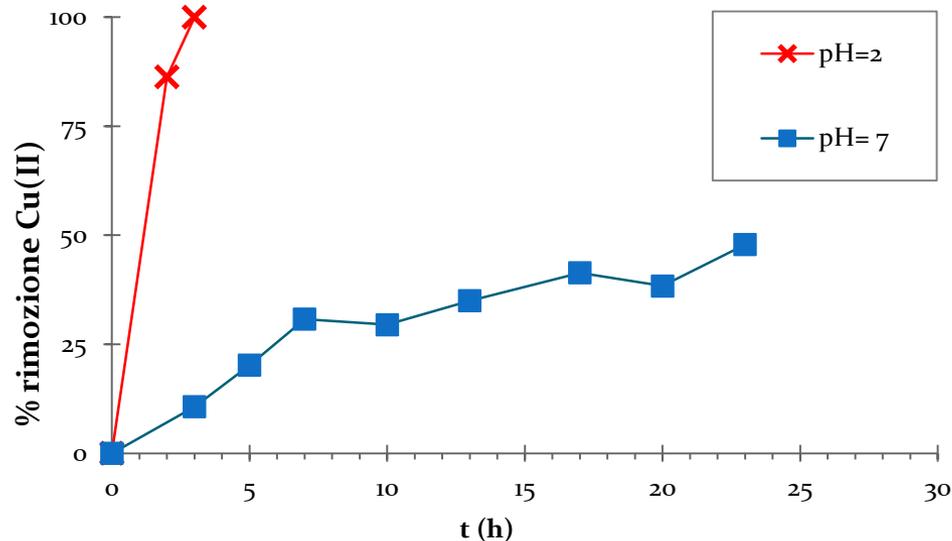
I = intensità media per lunghezza d'onda 300-400 nm [W/m²]

S = superficie esterna del reattore [m²]

V = volume del reattore [l]

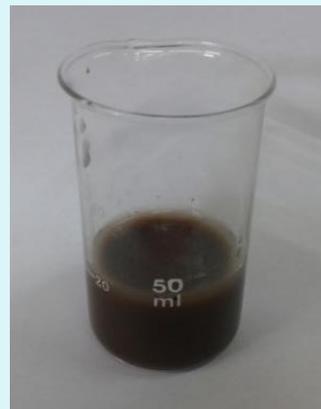
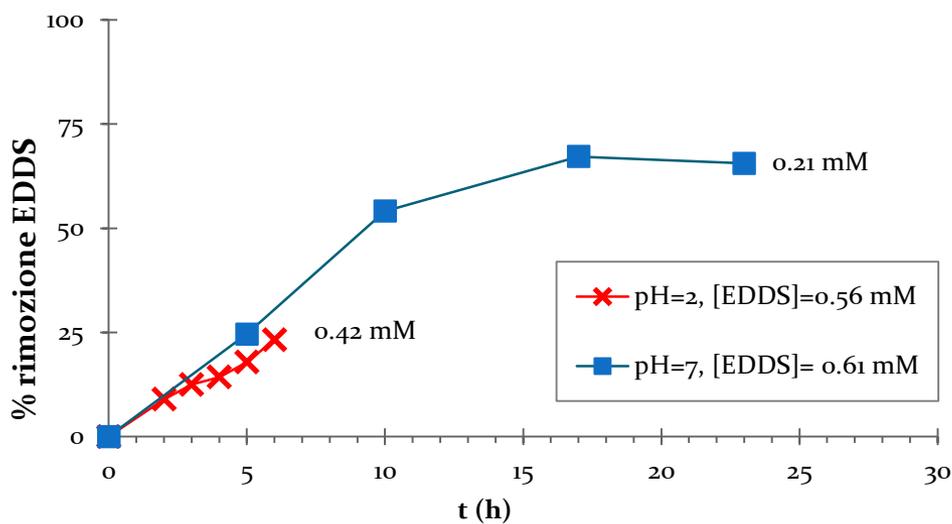


Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata – Rimozione Cu(II)



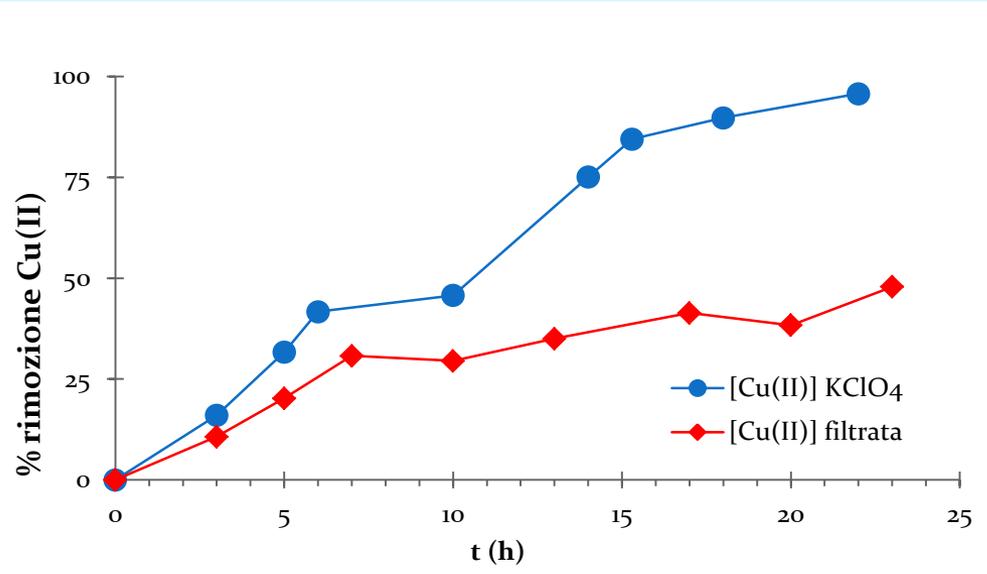
**Soluzione reale; Na Lamp; [Cu]=8 ppm
[TiO₂]: 100 mg/L
EFFETTO pH:**

- **Riduzione della torbidità della soluzione**
- **cinetiche di rimozione più rapide**



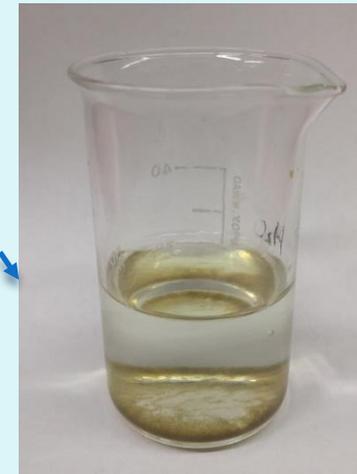
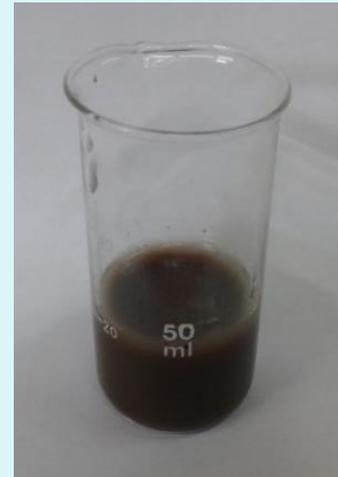
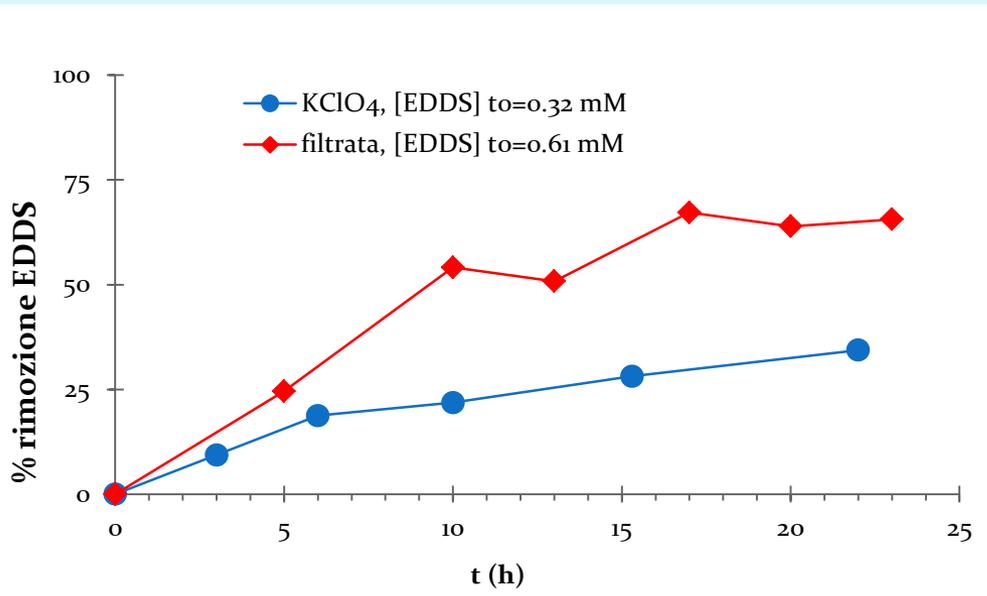


Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata – Rimozione Cu(II)



Na Lamp, Sol. reale, EDDS=0.32 mM,
[Cu]₀= 8.00 ppm, pH=7.5, [TiO₂]= 100 ppm
Effetto aggiunta [KClO₄]:

- trasparenza della soluzione,
- Migliori efficienze di rimozione del metallo



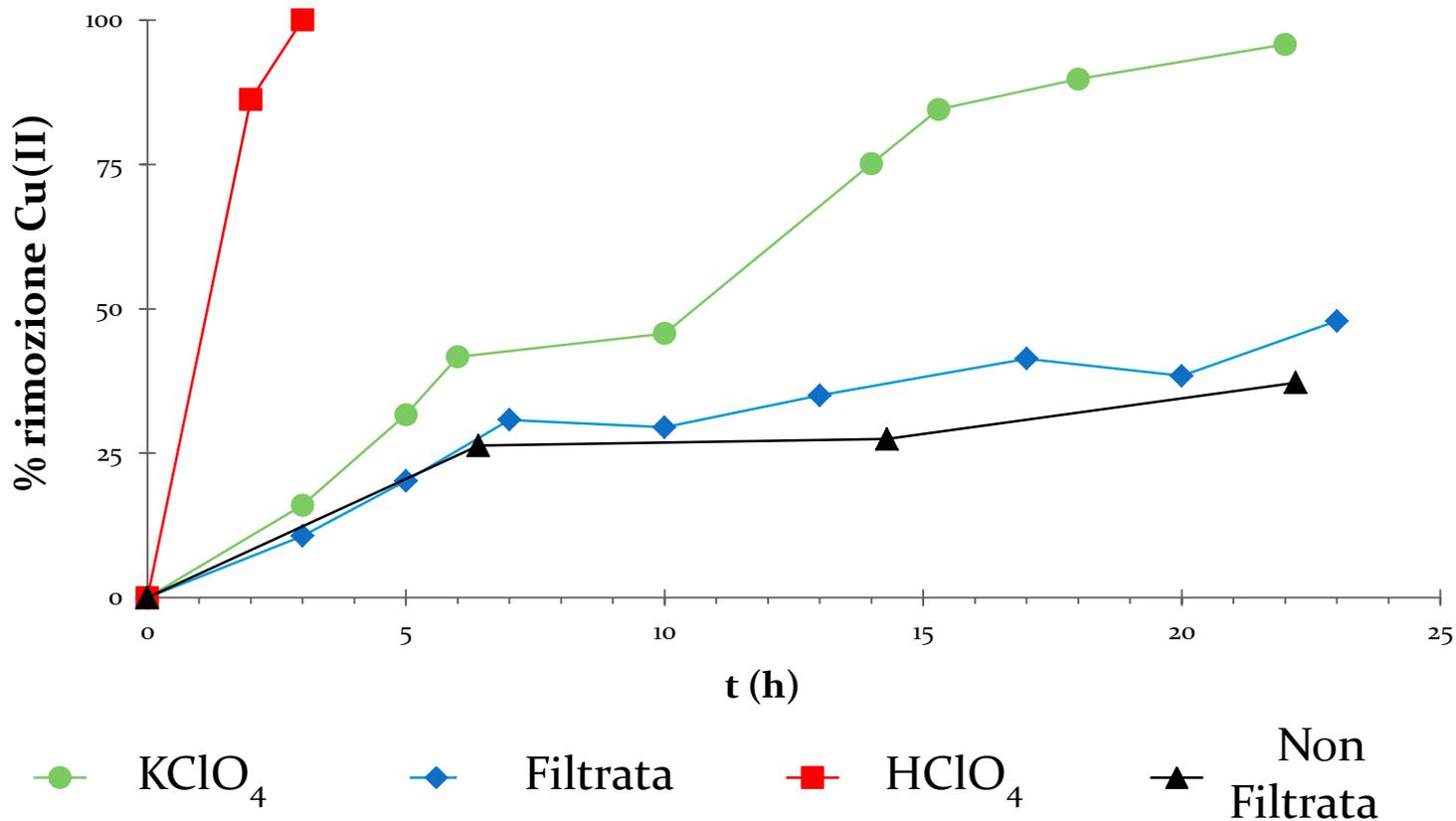
Soluzione reale dopo aggiunta [KClO₄] = 0.1 mM



Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata – Rimozione Cu(II)



Na Lamp, Sol. reale, [EDDS]=0.32 mM,
[Cu]₀= 8.00 ppm, [TiO₂]= 100 ppm



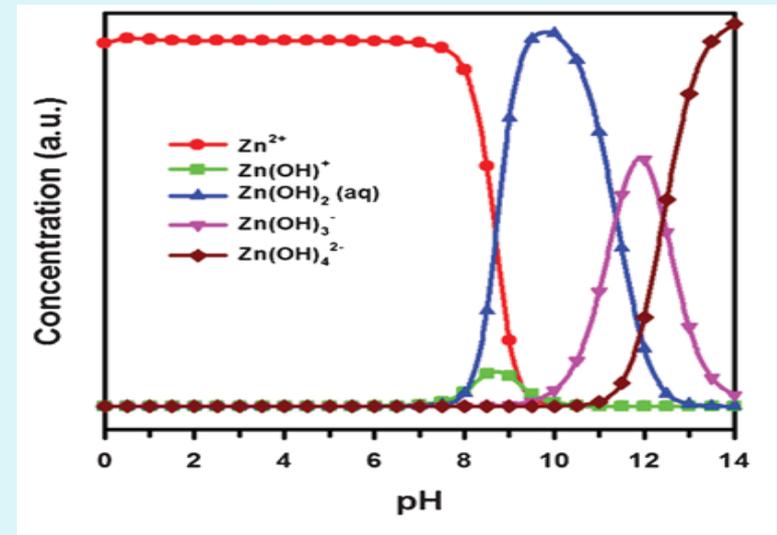
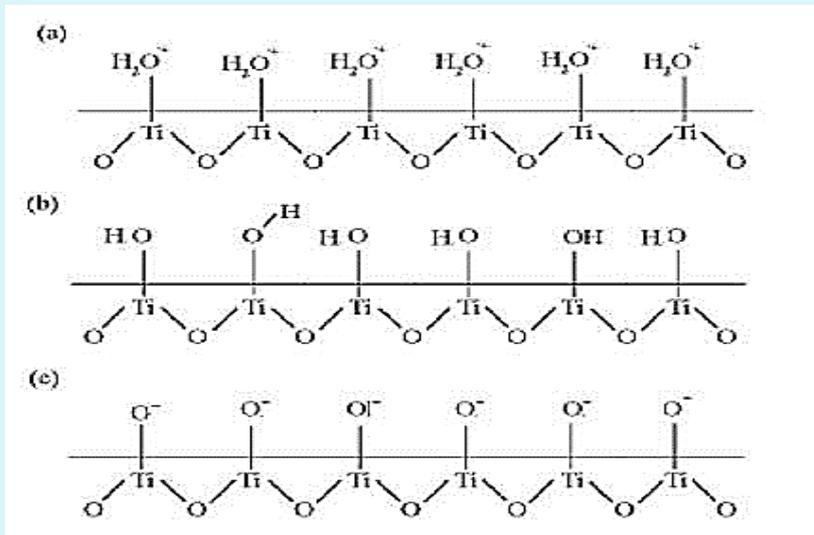
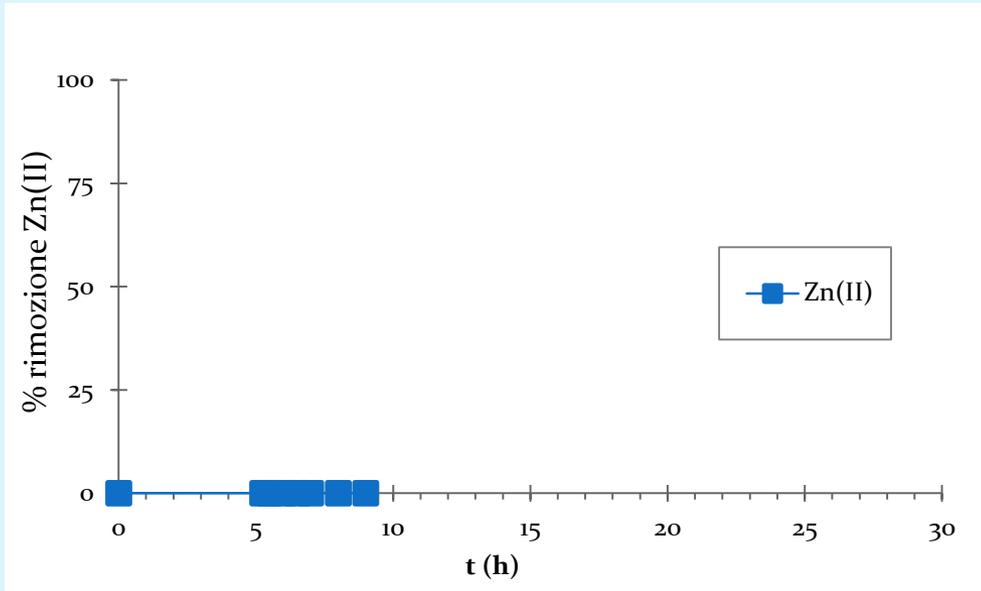


Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata – Rimozione Zn(II)



Soluzione reale; [Cu]=11 ppm,
[Zn] = 6.1 ppm;
Na lamp
pH=2

pH < pH ZPC

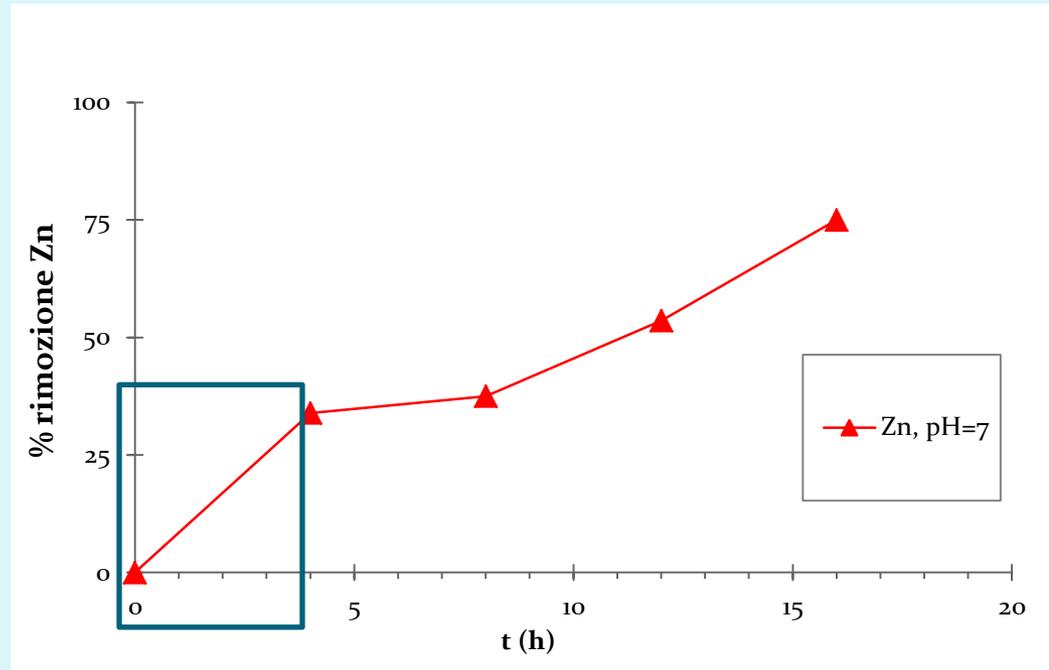




Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata – Rimozione Zn(II)



**Soluzione reale; Zn = 5.60 ppm;
[EDDS] = 0.28 mM
pH = 7**



- percentuale di abbattimento del 75 % dopo circa 16 ore di trattamento dovuto principalmente all'adsorbimento fisico dato dal pH della soluzione > pHzpc;
- il processo fotocatalitico con la degradazione dell'EDDS permette di ottenere concentrazioni residue in linea con i valori di soglia dettati dalla normativa.



Trattamenti fotocatalitici su soluzioni reali con radiazione solare simulata – Rimozione Fe(III)

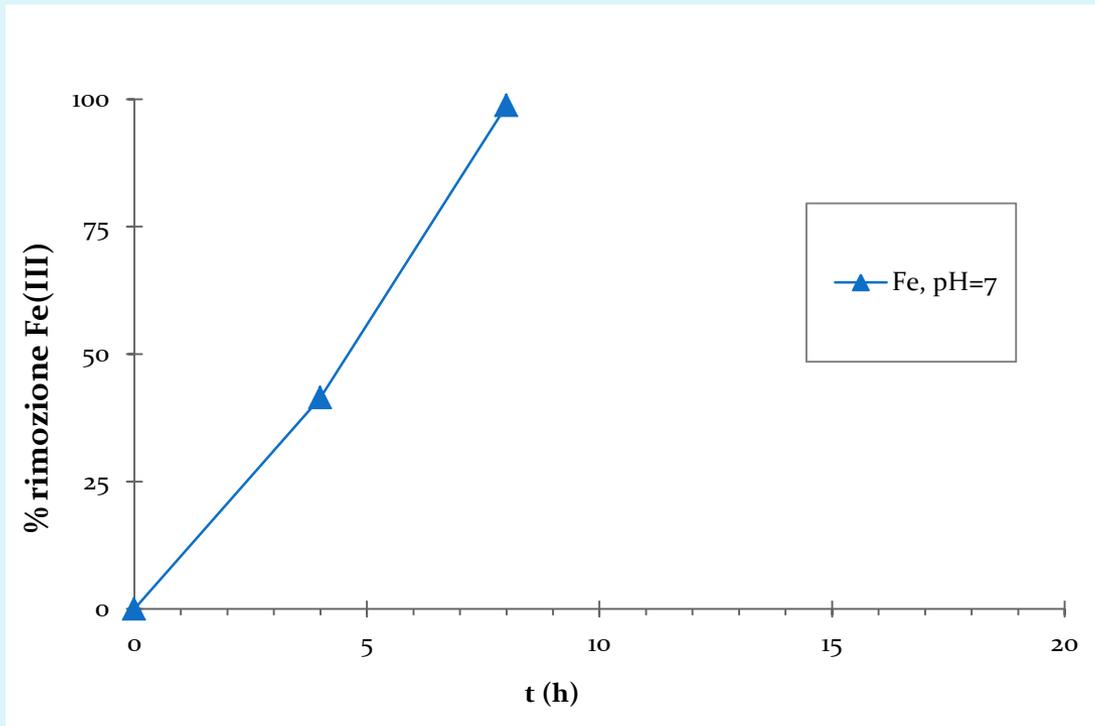


Soluzione reale; Zn = 5.60 ppm; [EDDS] = 0.28 mM, pH=7

~~fotolisi con insufflazione di O₂~~



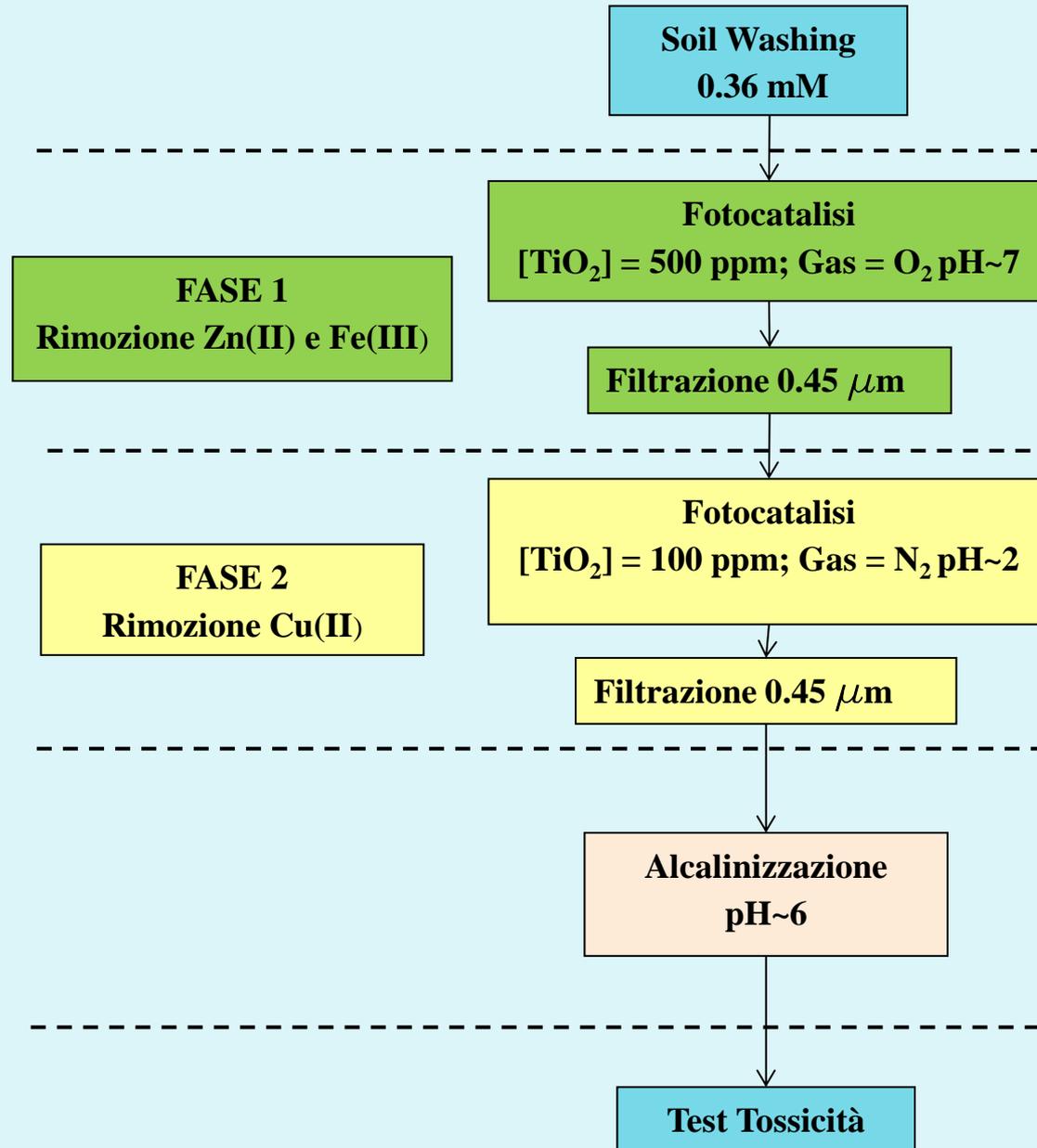
TiO₂/hν/O₂



- Il ferro viene rimosso grazie alla degradazione dell'EDDS ad opera dell'O₂;
- Il ferro disciolto precipita come idrossido di ferro



Filiera con radiazione solare simulata





Conclusioni - Filiera con radiazione UV

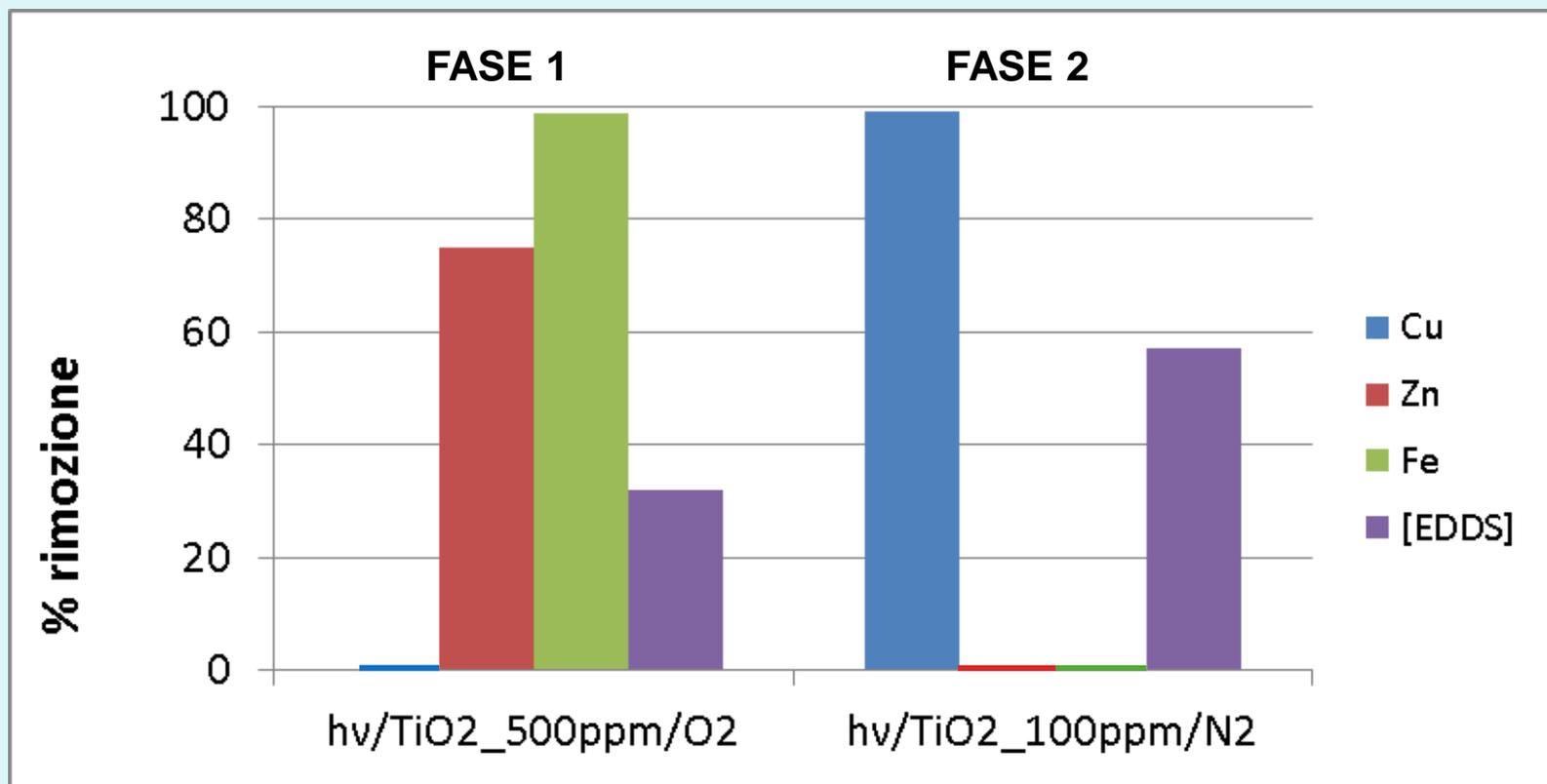
Nel presente elaborato di tesi è stato studiato un sistema atto alla rimozione mediante fotocatalisi sacrificale di Cu(II), Zn(II), Fe(III), metalli presenti in soluzioni acquose reali torbide, provenienti dal trattamento di soil washing di terreni contaminati in cui l'EDDS viene utilizzato come agente chelante.

- **FASE 1:** Rimozione rame ($\text{Cu(II)} \rightarrow \dots \rightarrow \text{Cu(o)}$); processo $\text{TiO}_2/h\nu/\text{N}_2$; carico iniziale di TiO_2 pari a 100 ppm.
- **FASE 2:** Rimozione dello zinco ($\text{Zn(II)} \rightarrow \text{ZnO}$); processo $\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$; carico iniziale di TiO_2 pari a 500 ppm.
- **FASE 3:** Rimozione del ferro ($\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(OH)}_x$); processo di fotolisi in presenza di O_2 .



Conclusioni

Filiera con radiazione solare simulata





Conclusioni

Nel caso in cui si accettino tempi di trattamento maggiori sarà possibile adottare una filiera ancora diversa che preveda processi tutti condotti in condizioni di neutralità. In tal caso, mentre non sarà necessario apportare modifiche alla fase di trattamento con $\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$, occorrerà prevedere tempi più lunghi, fino a 10h circa, per la rimozione del rame.

Eventuali ulteriori sviluppi:

- Campagna di indagini sulla degradazione dell'EDDS al fine di valutarne l'ecotossicità;
- Campagna sperimentale per caratterizzare la cinetica di reazione dello Zn;
- Indagini sui processi di precipitazione e riduzione del rame in condizioni di pH~9;
- Sperimentazioni con radiazione solare.

