

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA
PRODUZIONE INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA TRIENNALE IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**

Processi foto-Fenton modificati

Relatori Ch.mo Prof.:

Roberto Andreozzi

Correlatori:

Ing. Laura Clarizia

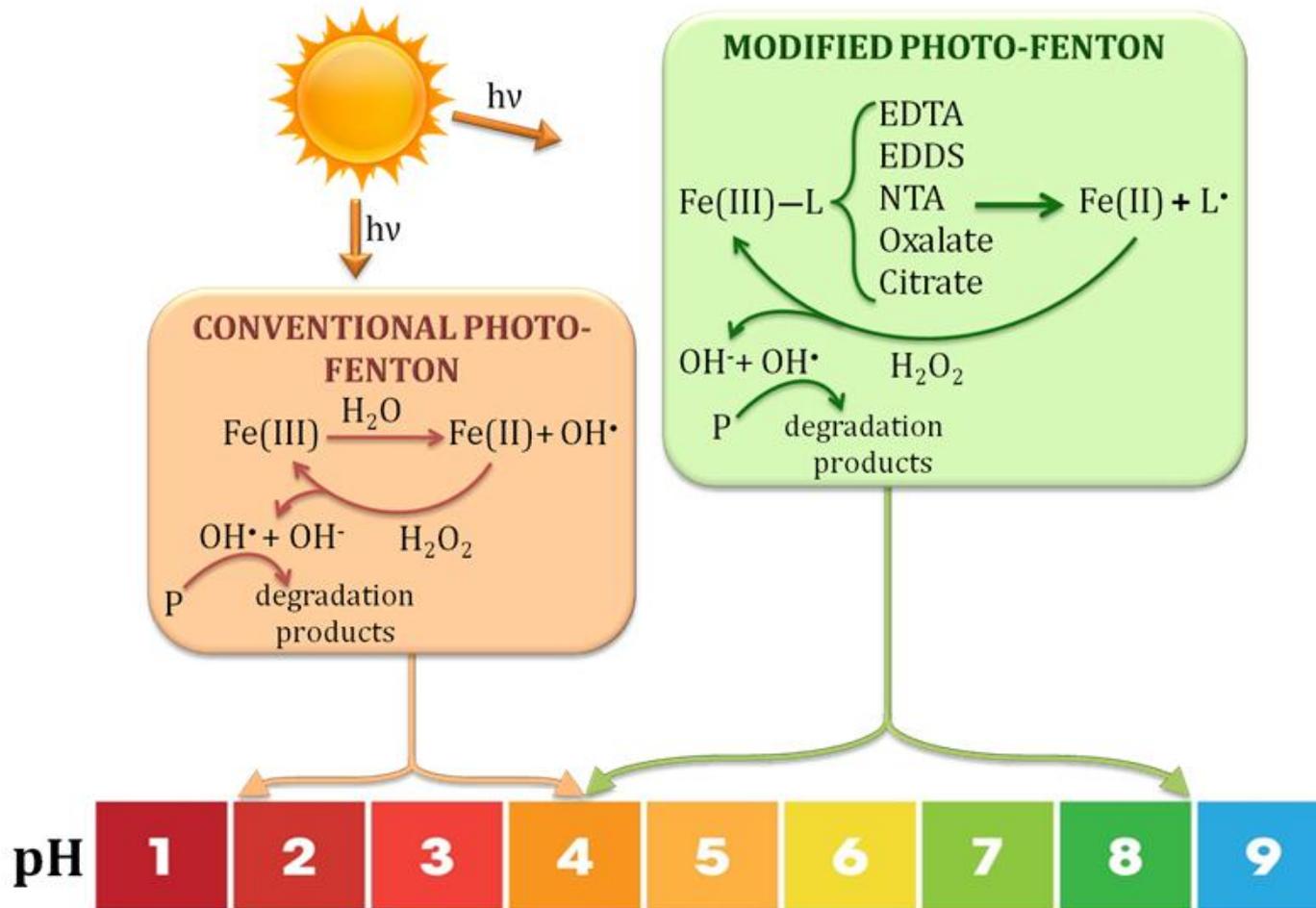
Candidato:

Aniello Sergio Spina

matr.: 518/238

Anno accademico 2016/2017

Processi foto-Fenton modificati



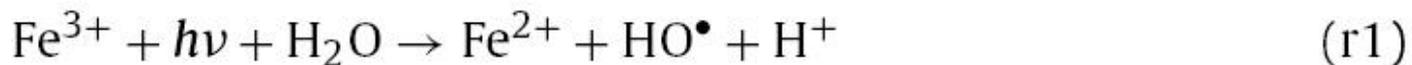
- *"Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents"* di M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, apparso su *"Water Research"* (2002), 2703–2710.
- *"Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review"* di L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, apparso su *"Applied Catalysis B: Environmental 209"* (2017), 358–371.

I processi foto-Fenton e la loro efficacia

Elevata efficacia nella rimozione di diverse classi di contaminanti:

- Pesticidi
- Coloranti
- Insetticidi
- Farmaci
- Nitrobenzene
- Clorofenoli
- Bifenili policlorurati
- ...

Sequenza di reazioni semplificata:

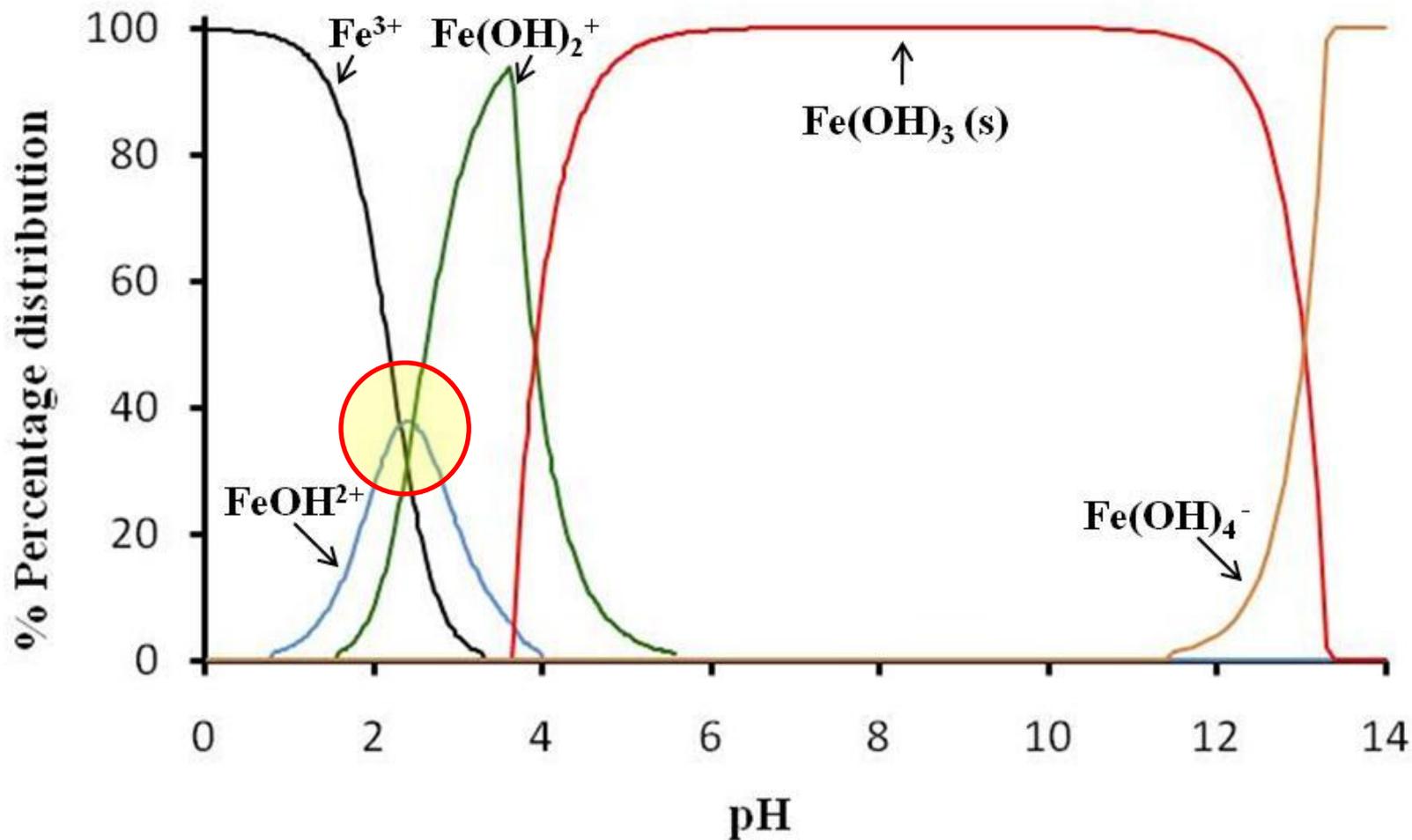


Radicale ossidrile: HO^\bullet 

RADICALE
MOLTO
REATTIVO

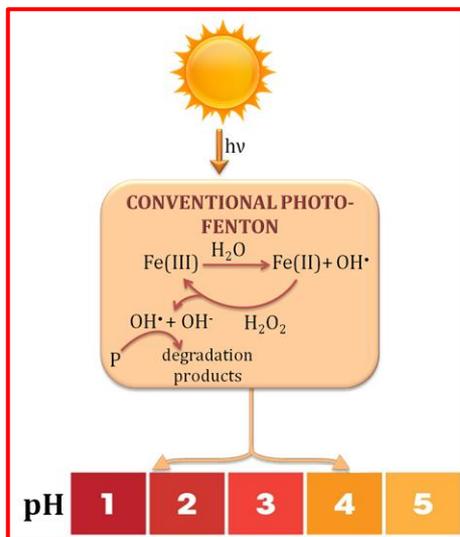
Processo foto-Fenton convenzionale

DIAGRAMMA DI SPECIAZIONE DEL FERRO IN ACQUA



VANTAGGI e SVANTAGGI dei processi foto-Fenton

foto-Fenton



VANTAGGI:



- Utilizzo di energia rinnovabile (energia solare).
- Utilizzo di basse concentrazioni di catalizzatori

migliore
sostenibilità
economica ed
ambientale

SVANTAGGI:

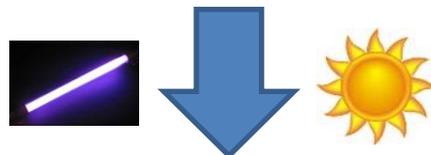
necessità di operare in
un intervallo di pH
ristretto
(pH = 2.8÷3.5)

aggiunta di
reagenti
acidificanti e
neutralizzazione
finale

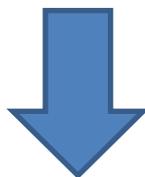
rilevanti
svantaggi
ambientali ed
economici

Processo foto-Fenton convenzionale

Utilizzo di lampade artificiali UV-A ($\lambda > 300$ nm) o della radiazione solare.



Formazione di ioni FeOH^{2+} capaci di fotolizzare in seguito all'assorbimento delle radiazioni UV o della radiazione solare.



Efficienza fotochimica misurata attraverso la *resa quantica (quantum yield) Φ* della formazione di Fe(II).

$$\Phi = \frac{\# \text{ molecules decomposed}}{\# \text{ photons absorbed}}$$

Dipendente da - Lunghezza d'onda λ
- pH soluzione

RISULTATI:

$\Phi = 0.14 - 0.19$ a 313 nm

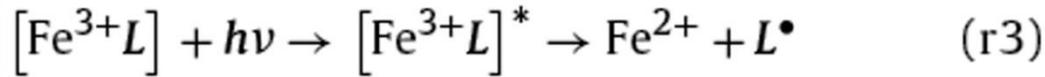
$\Phi = 0.017$ a 360 nm

Processi foto-Fenton modificati a pH neutro

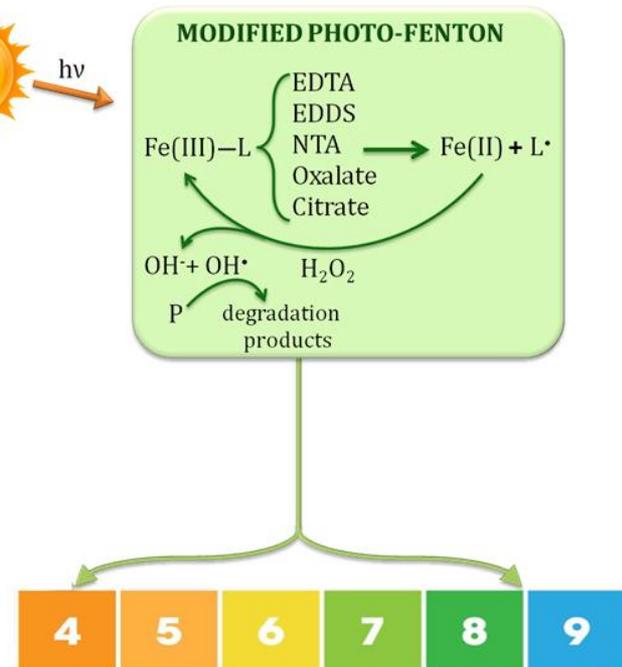
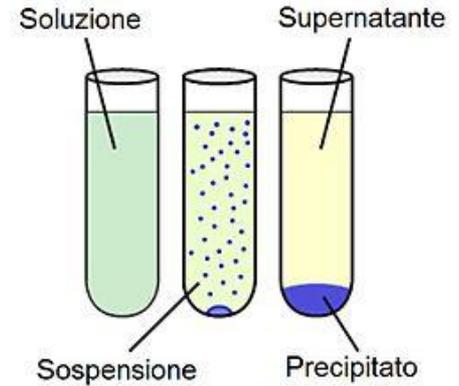
Bassa efficienza dovuta alla precipitazione di idrossido ferrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Aggiunta di agenti complessanti del ferro: [L]



- assorbire significativamente la radiazione nello spettro UV-vis
- subire una riduzione fotochimica che porta alla formazione di ioni $\text{Fe}(\text{II})$



Processi foto-Fenton modificati

Agenti chelanti comunemente utilizzati e speciazione del Fe(III)

- Ossalato
- EDDS
- EDTA
- Citrato
- NTA

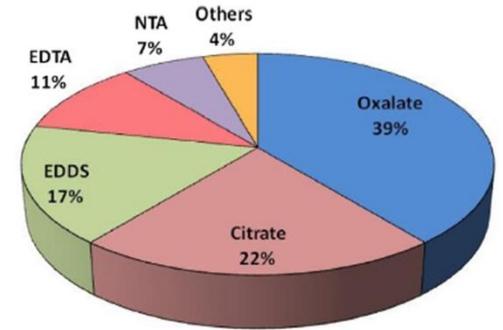
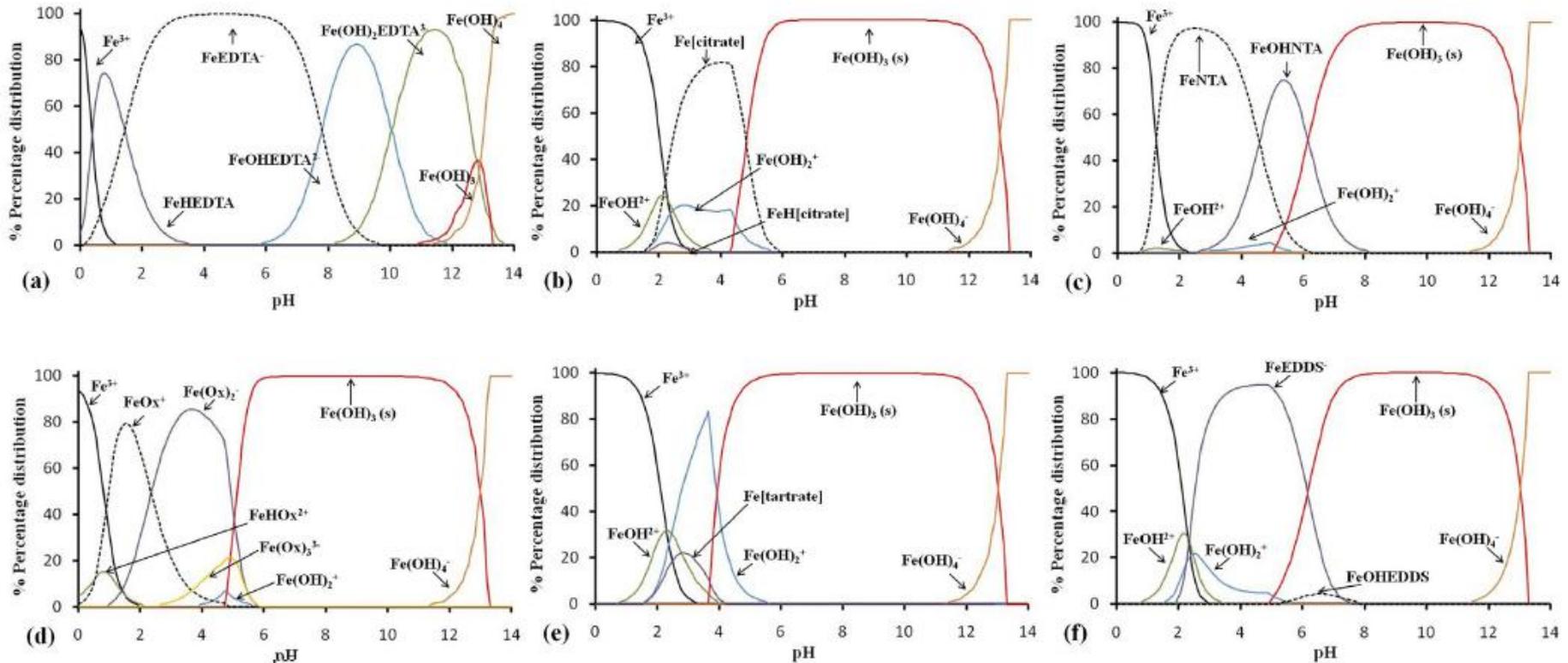
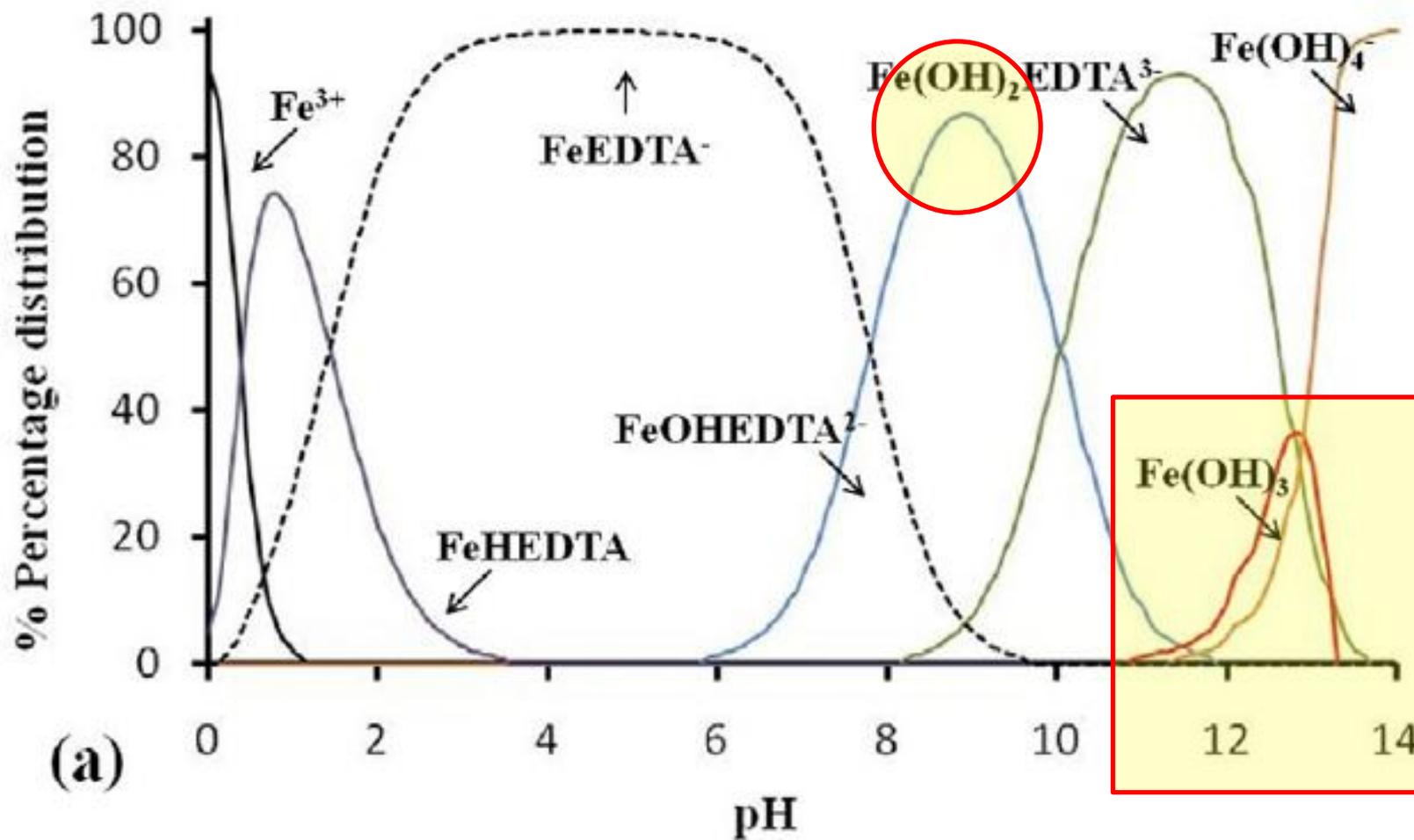


Fig. 2. Relative occurrence of different ligands in the review literature.



Processi foto-Fenton modificati

DIAGRAMMA DI SPECIAZIONE DEL Fe(III) IN PRESENZA DI EDTA



Proprietà di assorbimento ottico dei complessi Ferro(III)-legante

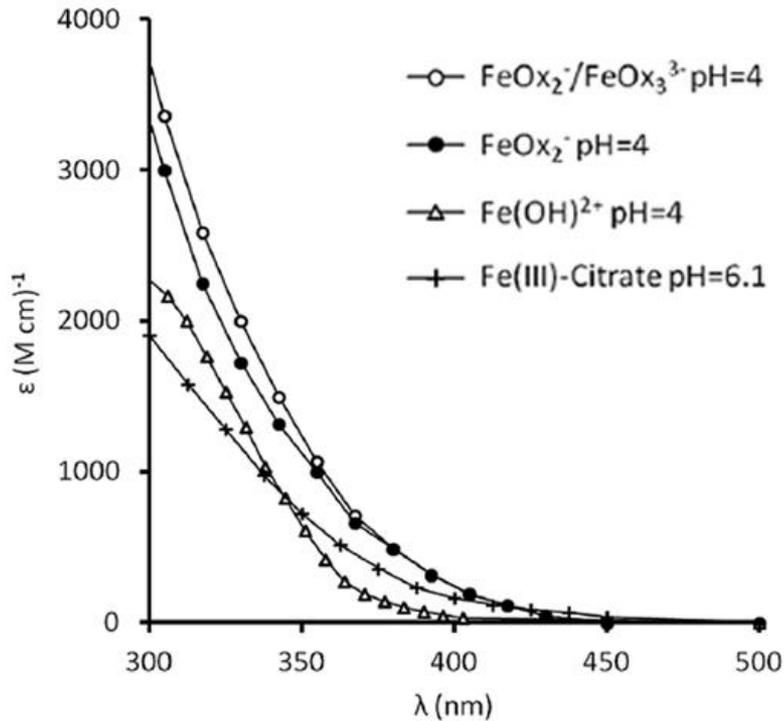


Fig. 5. Molar absorption coefficients of chelated species: (○) FeOx₂⁻/FeOx₃³⁻ for Fe(III):oxalate = 1:12 at pH = 4 ; (●) FeOx₂⁻ for Fe(III):oxalate = 1:3 at pH = 4 ; + 4 ; (△) Fe(OH)²⁺ at pH = 4 ; (+) Fe(III)-citrate for Fe(III):citrate = 1:1 at pH = 6.1 . 6.1 .

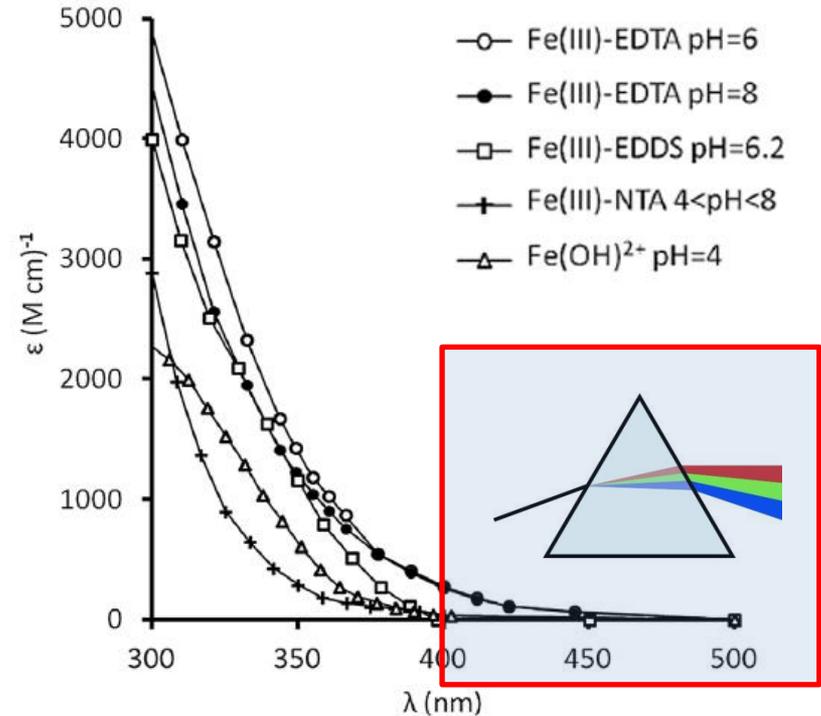


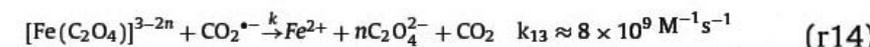
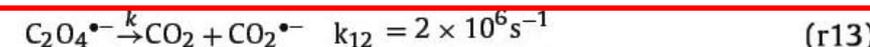
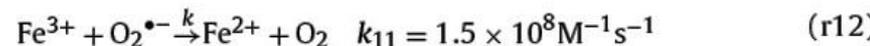
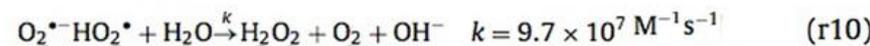
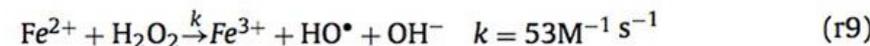
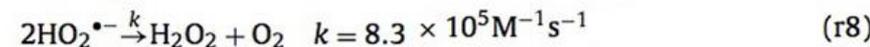
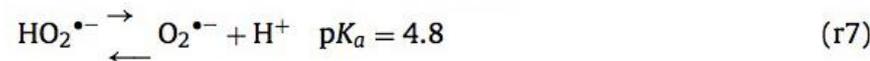
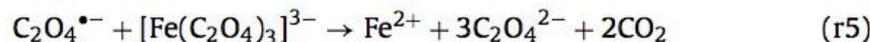
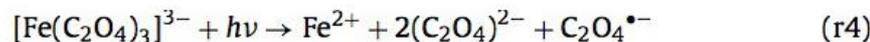
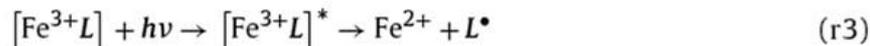
Fig. 6. Molar absorption coefficients of chelated species: (○) Fe(III)-EDTA for Fe(III):EDTA = 1:1 at pH = 6 ; (●) Fe(III)-EDTA for Fe(III):EDTA = 1:1 at pH = 8 ; (□) Fe(III):EDDS for Fe(III):EDDS = 1:1 at pH 6.2 , (△) Fe(OH)²⁺ at pH = 4 ; (+) Fe(III)-NTA for Fe(III):NTA = 1:1 in the range 4 < pH < 8 .

Legge di Lambert-Beer

$$A = \epsilon l c$$

Agente chelante: Ossalato

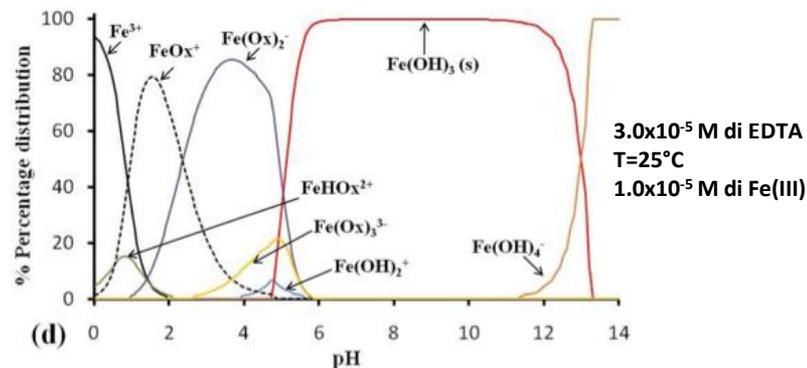
Meccanismi di reazione



↑
REAZIONI
SECONDARIE

Radicale carbossilico: $\text{CO}_2^{\bullet-}$

DIAGRAMMA DI SPECIAZIONE DEI COMPLESSI Fe(III)-Ossalato



Efficienza fotochimica dei complessi bis- e tris- Fe(III)-Ossalato in funzione della lunghezza d'onda λ della radiazione luminosa.

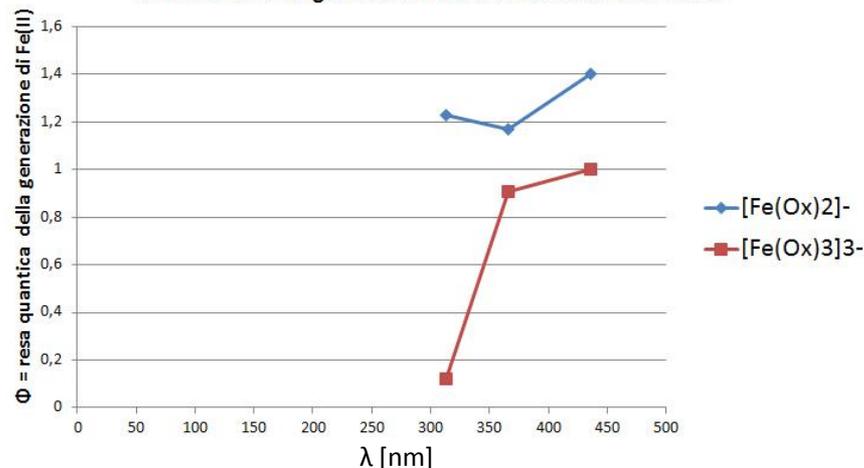


Table 2
Quantum yields for bis- and tris- (oxalato)ferrate(III)

	313 nm	366 nm	436 nm
$[\text{Fe}(\text{Ox})_2]^-$	≥ 1.23	1.17	1.4
$[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$	0.12	0.91	1.0

Processi foto-Fenton modificati

Rapporto ferro/legante

- Ossalato
- EDDS
- EDTA
- Citrato
- NTA

Biodegradabilità, tossicità, effetti e problematiche degli agenti leganti

- Aumento del valore iniziale di TOC (Total Organic Carbon).
- Per ognuno dei composti chelanti è richiesta una differente $[\text{Fe(III)-legante}]_0$ (concentrazione iniziale).
- Reattività sistema: dipende dalla concentrazione dei complessi Fe(III)-legante.
- Prevenzione della precipitazione del ferro sotto forma di idrossidi

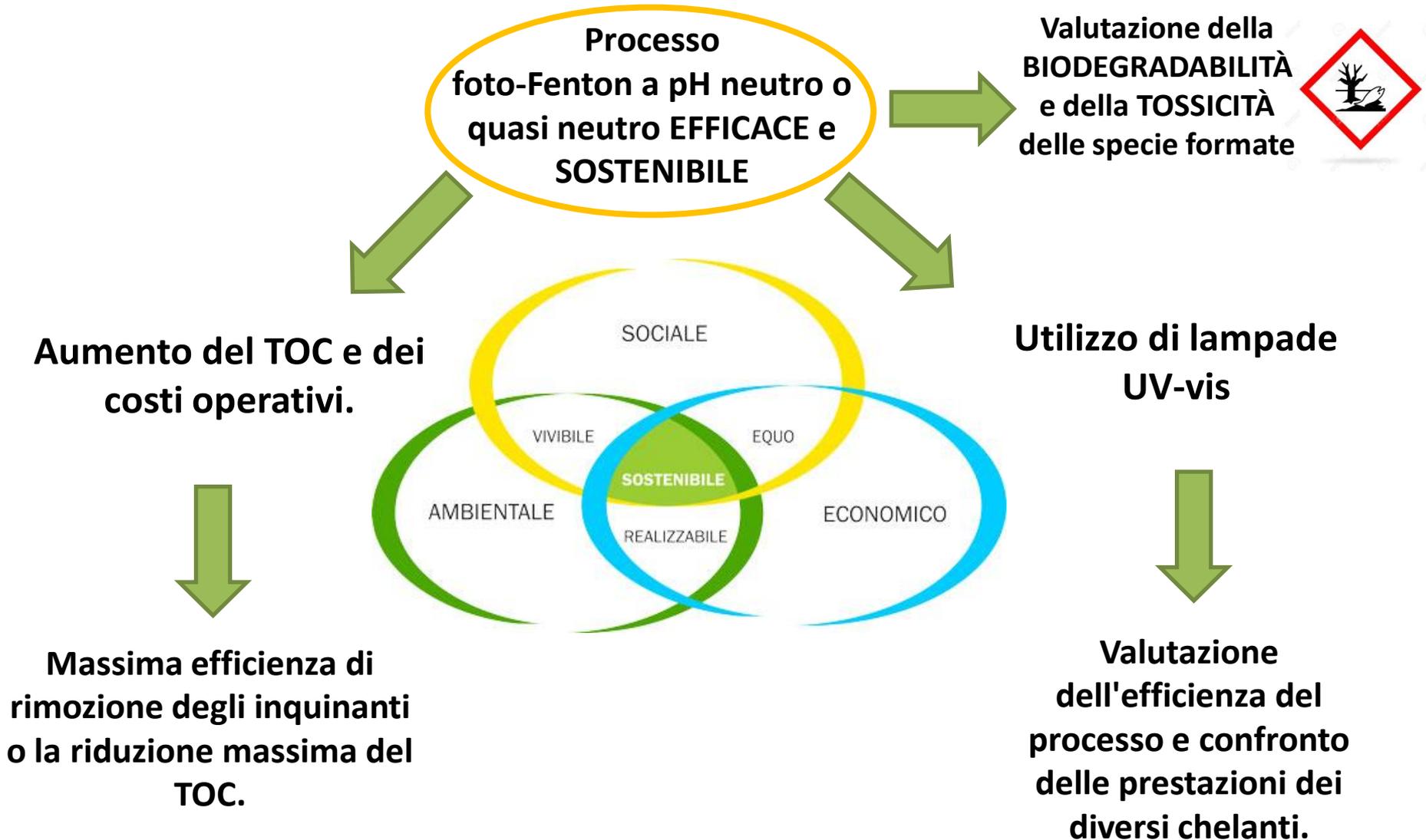
- Occasionale ossidazione incompleta dei leganti negli impianti di trattamento delle acque reflue.
- Alte concentrazioni di leganti nelle acque reflue o di superficie possono, rispettivamente, mobilitare i metalli pesanti dai depositi di fognatura e dai sedimenti.
- Nessun effetto tossico acuto dei leganti sulla maggior parte delle forme di vita nelle acque di superficie.
- Dipendenza dalla speciazione chimica, interazione con i metalli, durezza dell'acqua e pH.
- Pochi dati in letteratura circa gli effetti a lungo termine dell'esposizione a tali agenti.

$[\text{Fe(III)-legante}]_0$ dipende da:

- pH
- concentrazione di Fe(III)
- costante di stabilità per la complessazione del Fe(III).



CRITERI DI SCELTA DEGLI AGENTI CHELANTI E DELLE CONDIZIONI OPERATIVE



CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Performance richieste
all'agente chelante



Specie da
selezionare



Scelta razionale
dell'agente chelante
che tenga conto:

(a) Complessare fortemente gli ioni di Fe(III) per formare specie stabili e prevenire precipitazioni di Fe(III) sotto forma di idrossidi.

(b) Assorbire significativamente le radiazioni UV.

(c) Fotolizzare in seguito all'assorbimento delle radiazioni e generare ioni Fe(II).

- del più basso costo correlato alla loro aggiunta.
- del minimo incremento iniziale del TOC.
- della biodegradabilità e l'ecotossicità delle specie formate.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

