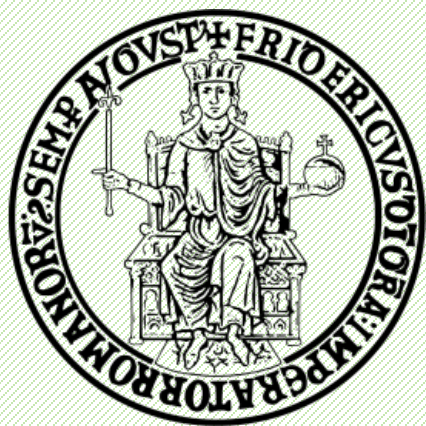


CONTAMINAZIONE AMBIENTALE DA PARABENI E PROCESSI PER RIMUOVERLI DALLE ACQUE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



**Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale
D.I.C.E.A.**

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

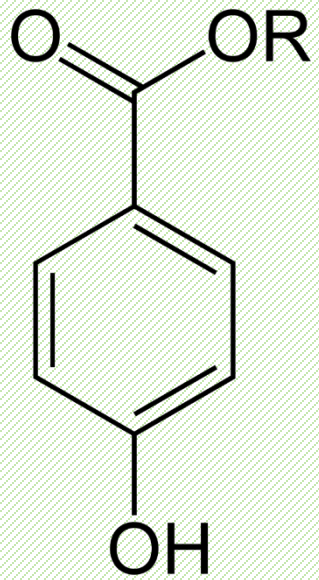
Relatore:

Prof: Giuseppe D'Antonio

Candidato:

Beniamino Simioli

I parabeni: cosa sono e dove vengono utilizzati.



Struttura chimica



Cosmetici

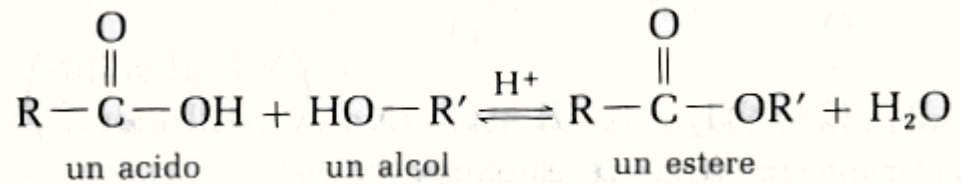
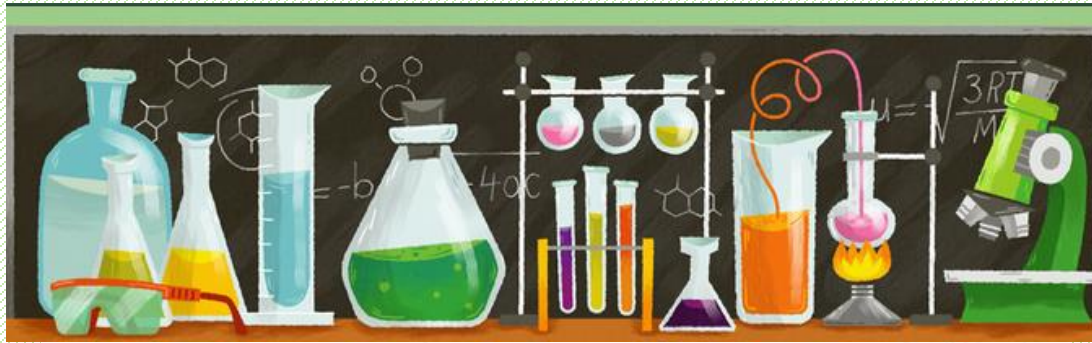


Farmaci



Alimenti

Da dove provengono i parabeni?

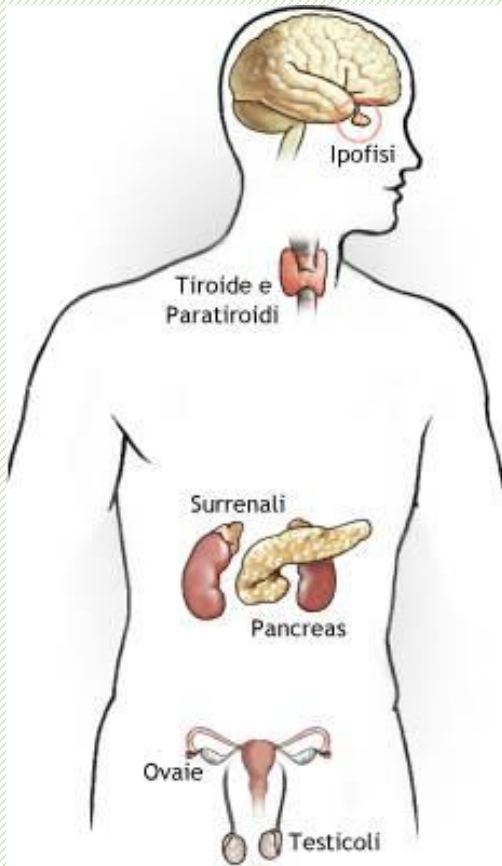


Esterificazione



Lamponi, mirtilli e vaniglia

Parabeni si, parabeni no!



Interferenti endocrini



Normativa vigente



Alternative ai parabeni

Contaminazione ambientale



2) Sopravvivenza ai
convenzionali
cicli di trattamento

1) Immissione nelle acque di scarico

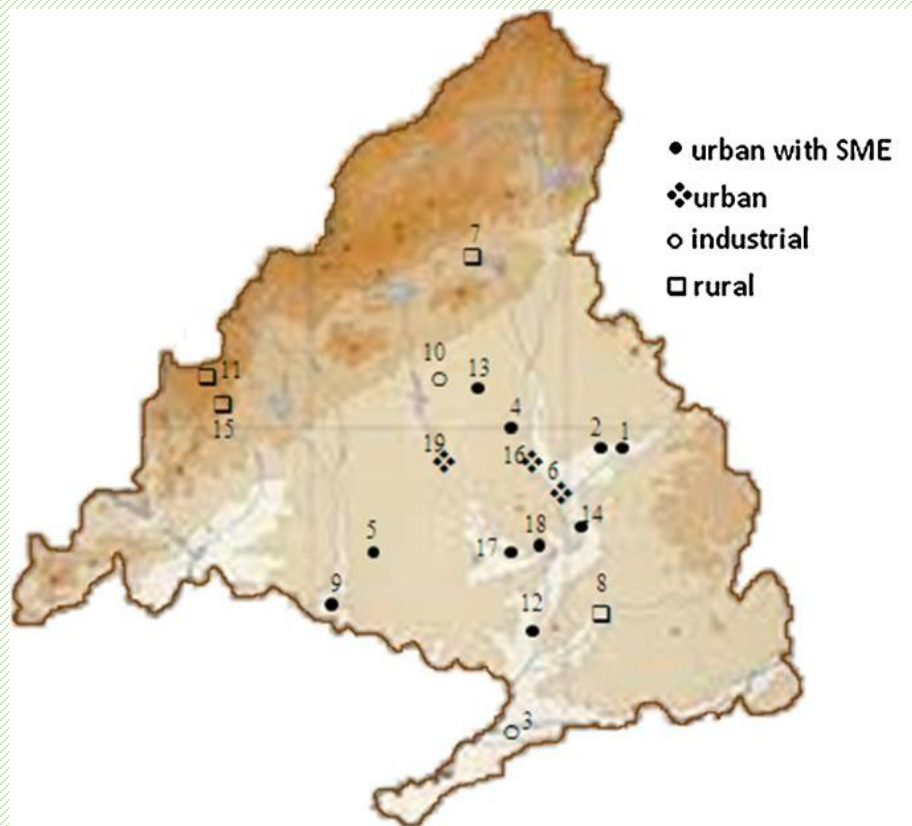


3) Sversamento nei corpi ricettori



Formazione sottoprodotti clorurati

Parabeni nei fanghi digeriti provenienti da 19 impianti di depurazione di Madrid



Mappa della capitale spagnola e dei WWTP monitorati durante lo studio

WWTP	Population	MeP	PrP	MeP + PrP
1	171,058	9.6	14	23.6
2	166,925	15.4	<LOD	15.4
3	39,417	13.3	15.7	29
4	143,213	26.2	25.1	51.3
5	503,516	6.8	25.8	32.6
6	196,214	13.1	33.7	46.8
7	2327	<LOD	<LOD	<LOD
8	12,000	9.4	44.1	53.5
9	17,488	11.7	<LOD	11.7
10	28,114	8.2	<LOD	8.2
11	2079	8	6.4	14.4
12	41,859	14.1	35.2	49.3
13	24,550	11.1	15.6	26.7
14	25,333	6.8	17.9	24.7
15	1500	5.1	5.6	10.7
16	685,000	8.3	23.3	31.6
17	2,000,000	5.6	18.2	23.8
18	170,250	6.4	27.8	34.2
19	1,375,801	10.4	<LOD	10.4

Concentrazioni di parabeni [ng/g] rilevate nei campioni di fango analizzati

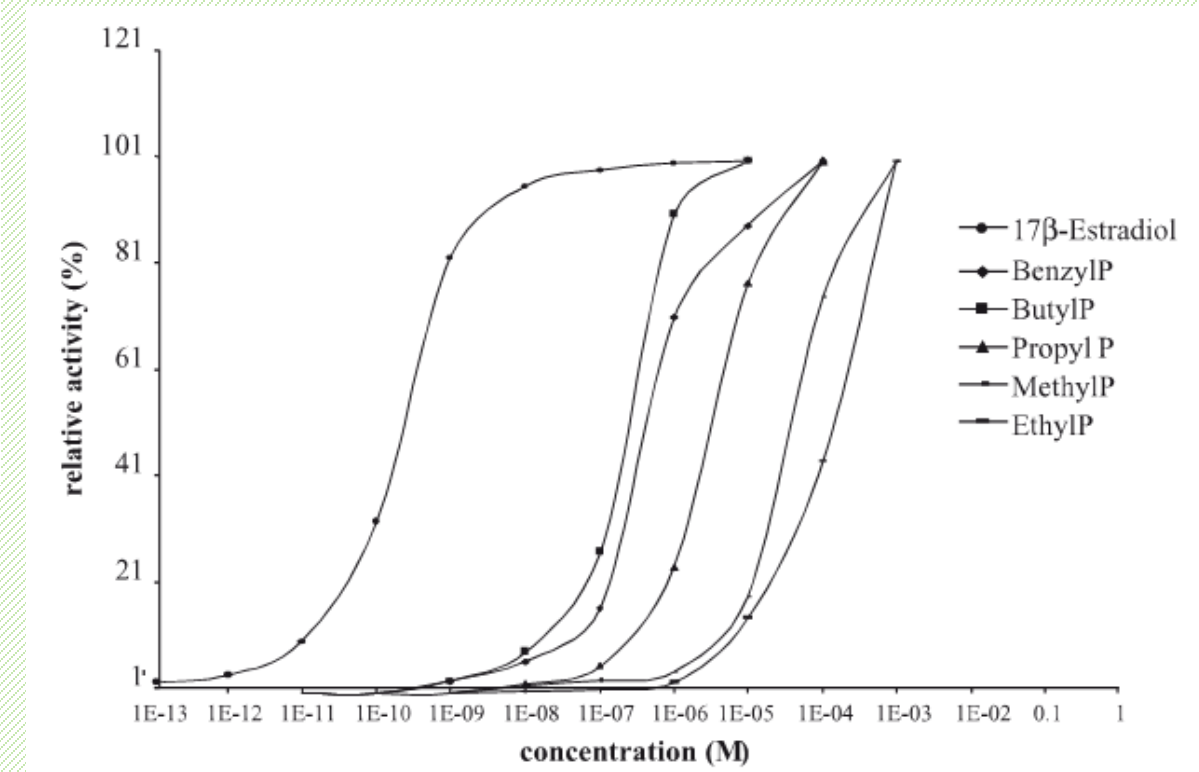
Test di tossicità ed estrogenicità

Chemicals	Daphtokit			Protoxkit		
	EC ₅₀ 24h	EC ₅₀ 48h	LOEC	EC ₅₀ 24h	EC ₅₀ 28h	LOEC
Methylparaben	32 ± 3	21 ± 10	15 ± 7	54 ± 19	58 ± 15	11.5
Ethylparaben	25 ± 2	23 ± 3	12 ± 3	25 ± 4	30 ± 2	10.7
nPropylparaben	13 ± 2	7 ± 5	6 ± 3	9.7 ± 0.4	12.5 ± 0.2	2.6
nButylparaben	6.2 ± 1.8	6 ± 1.8	3.2 ± 0.7	5.3 ± 2.5	7.3 ± 2.3	2.5
Benzylparaben	5.2 ± 1.7	6 ± 0.7	1.2 ± 0.5	4.3 ± 0.4	5.7 ± 0.9	0.48

Chemicals	ToxScreen			Microtox		
	EC ₅₀ 15min	EC ₅₀ 30min	LOEC	EC ₅₀ 15min	EC ₅₀ 30min	LOEC
Methylparaben	31 ± 22	35 ± 18	8.5	9.6 ± 0.3	10 ± 0.2	2.9 ± 0.4
Ethylparaben	19 ± 3	24 ± 4	5.5	2.5 ± 0.4	2.7 ± 0.4	0.55 ± 0.01
nPropylparaben	21 ± 3	25 ± 4	4.5	2.5 ± 0.5	2.6 ± 0.7	0.9 ± 0.3
nButylparaben	3.7 ± 0.3	4.3 ± 0.7	1.12	2.5 ± 0.3	2.8 ± 0.5	0.7 ± 0.1
Benzylparaben	1.3 ± 0.1	1.6 ± 0.3	0.25	0.11 ± 0.05	0.11 ± 0.04	0.02 ± 0.01

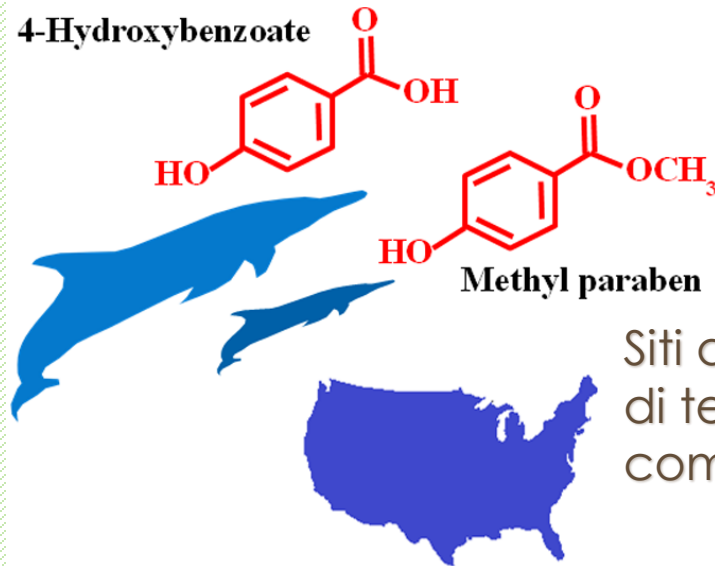
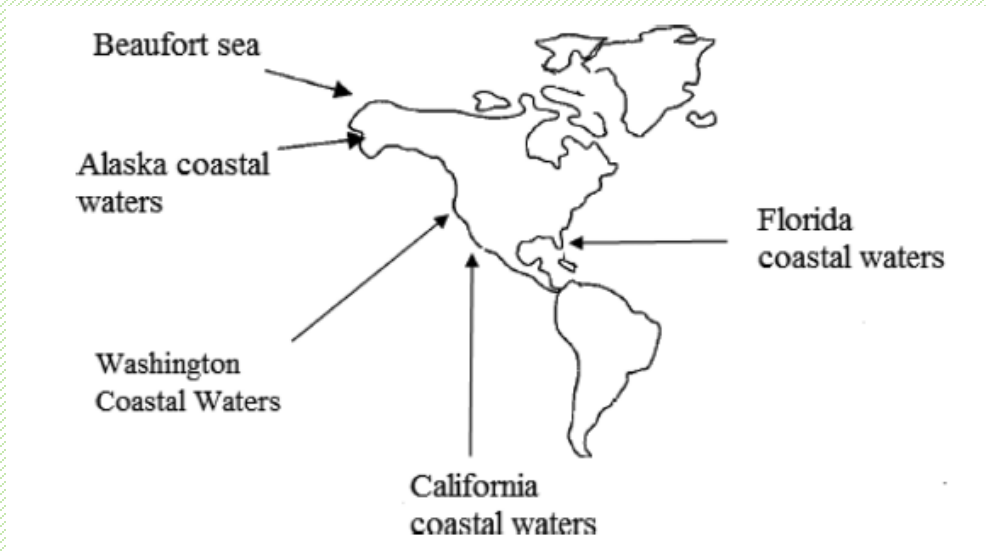
- Nocivo $\left(EC_{50} > 100 \frac{mg}{l} \right)$;
- Poco tossico $\left(100 > EC_{50} > 10 \frac{mg}{l} \right)$;
- Tossico $\left(10 > EC_{50} > 1 \frac{mg}{l} \right)$;
- Molto tossico $\left(EC_{50} < 1 \frac{mg}{l} \right)$.

Tossicità dei parabeni [mg/l] nei confronti di 4 microorganismi acquatici

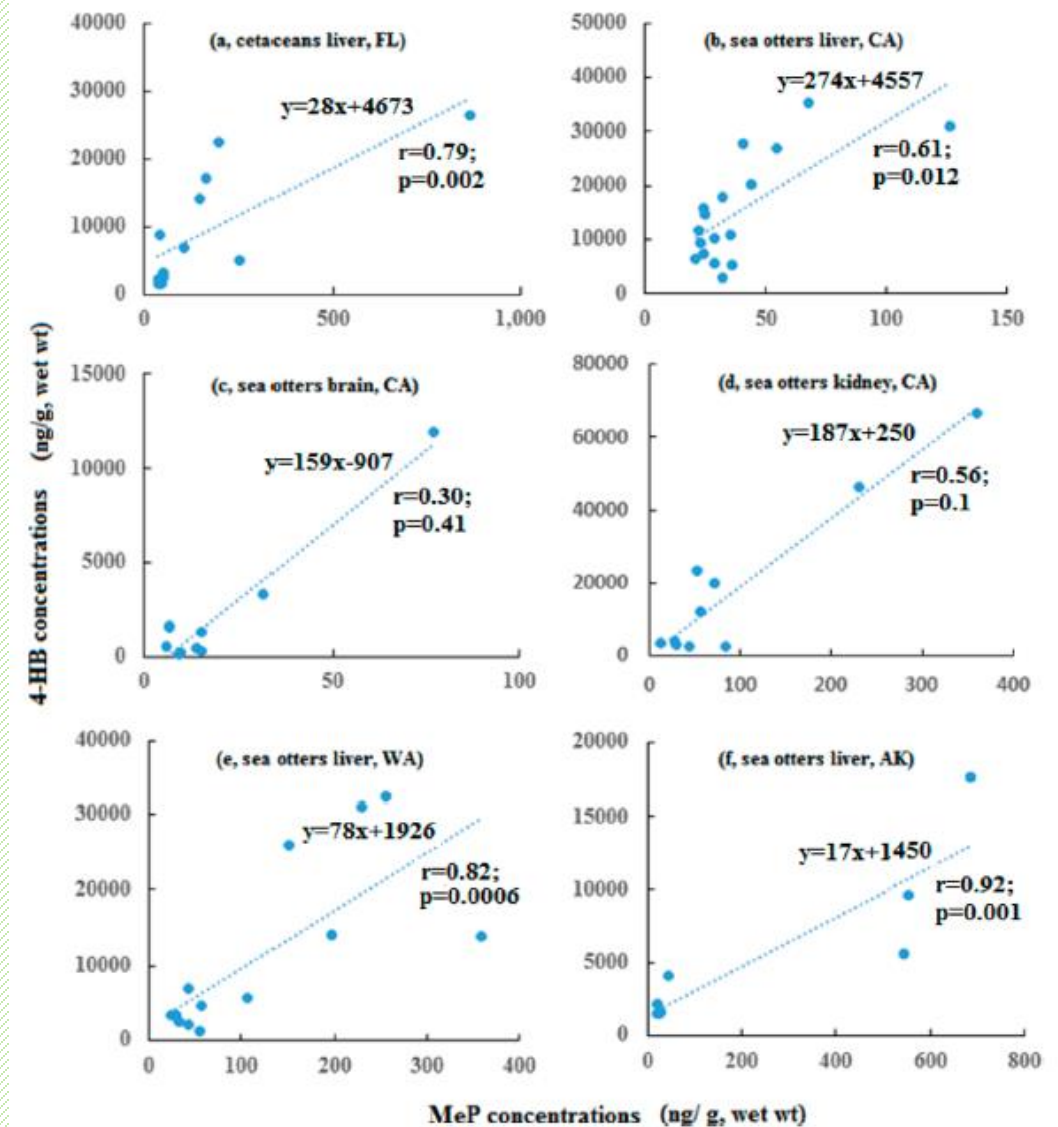


Risposta dei parabeni allo YES test
(Yeast Estrogen Screen)

Bioaccumulo nei mammiferi marini

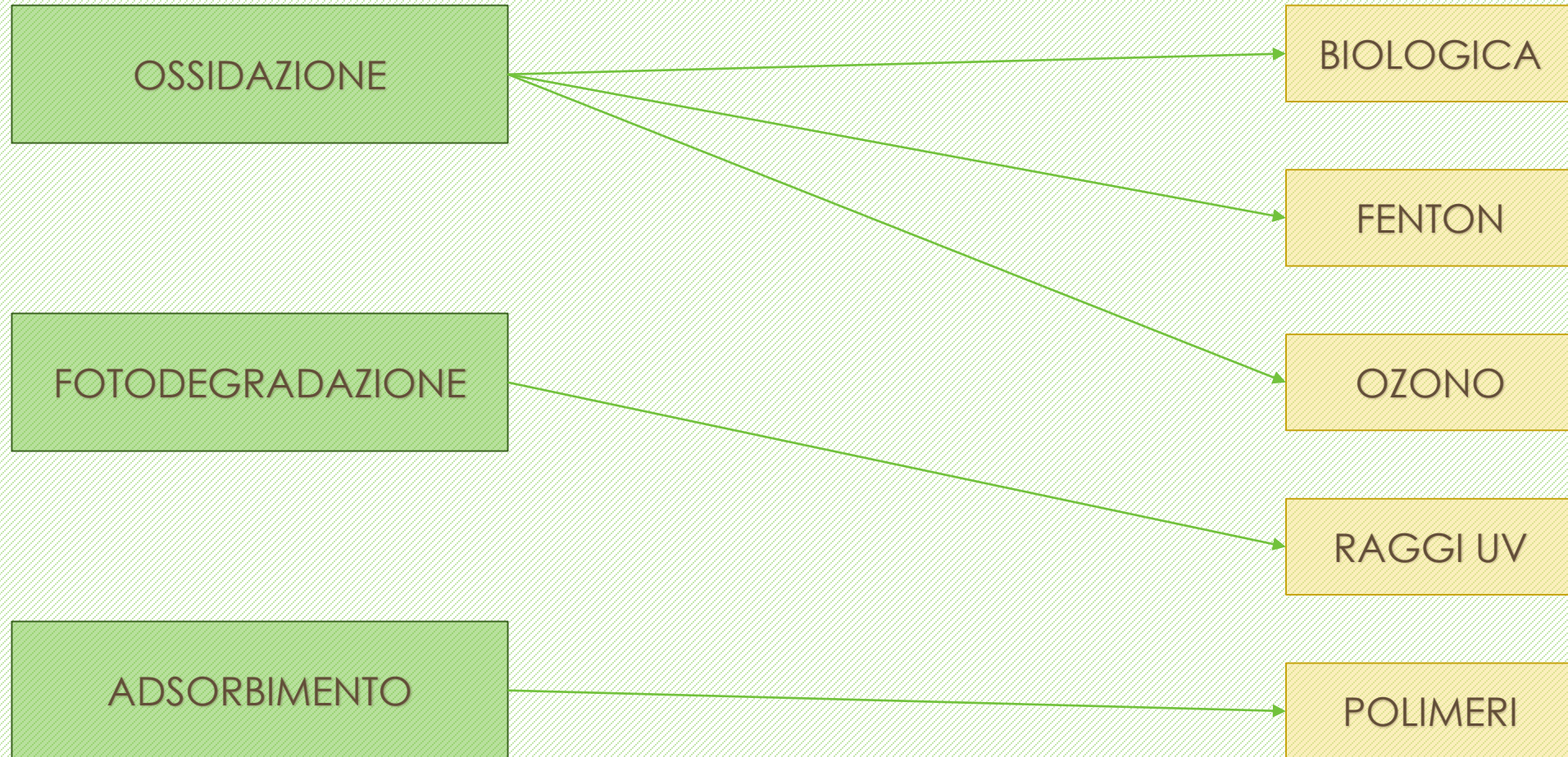


Siti di provenienza dei campioni di tessuto analizzati e principali composti rinvenuti



Correlazione tra concentrazioni di MeP e 4-HB rilevate

Metodi di rimozione



Ossidazione biologica

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

$$k = -\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Vita media

Biodegradazione aerobica



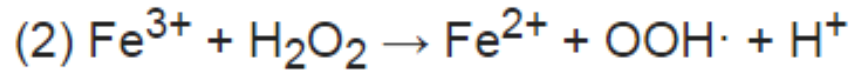
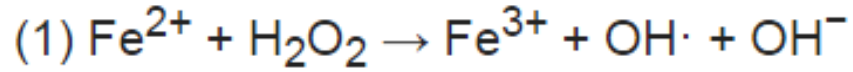
Fanghi attivi

Compound	Condition	Concentration (mg L ⁻¹)	k (h ⁻¹)	T _{1/2} (h)	R ²
MP	Anaerobic	1	0.010	69.3	0.9909
	control	10	0.008	86.6	0.9889
	Nitrate	1	0.016	43.3	0.9921
	reducing	10	0.015	46.2	0.9919
	Sulfate	1	0.009	77.0	0.9906
	reducing	10	0.008	86.6	0.9834
	Fe(III)	1	0.009	77.0	0.9875
	reducing	10	0.007	99.0	0.9799
PP	Anaerobic	1	0.073	9.5	0.9992
	control	10	0.071	9.8	0.9977
	Nitrate	1	0.081	8.6	0.9968
	reducing	10	0.078	8.9	0.9923
	Sulfate	1	0.058	12.0	0.9991
	reducing	10	0.063	11.0	0.9869
	Fe(III)	1	0.072	9.6	0.9922
	reducing	10	0.077	9.0	0.9803

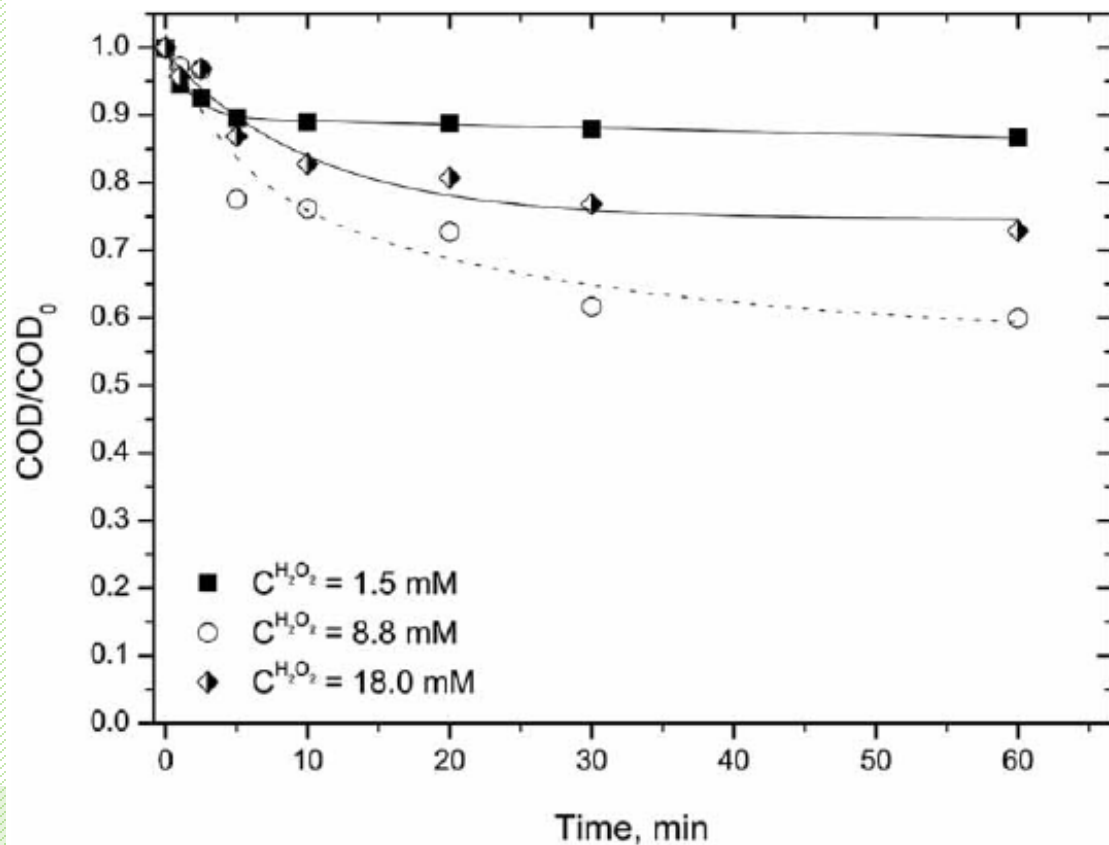
Biodegradazione anaerobica

Compound	Condition	Concentration (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	T _{1/2} (min)	R ²
MP	Aerobic	1	0.036	19.3	0.9911
		10	0.044	15.8	0.9996
PP	Aerobic	1	0.041	16.9	0.9827
		10	0.035	19.8	0.9887

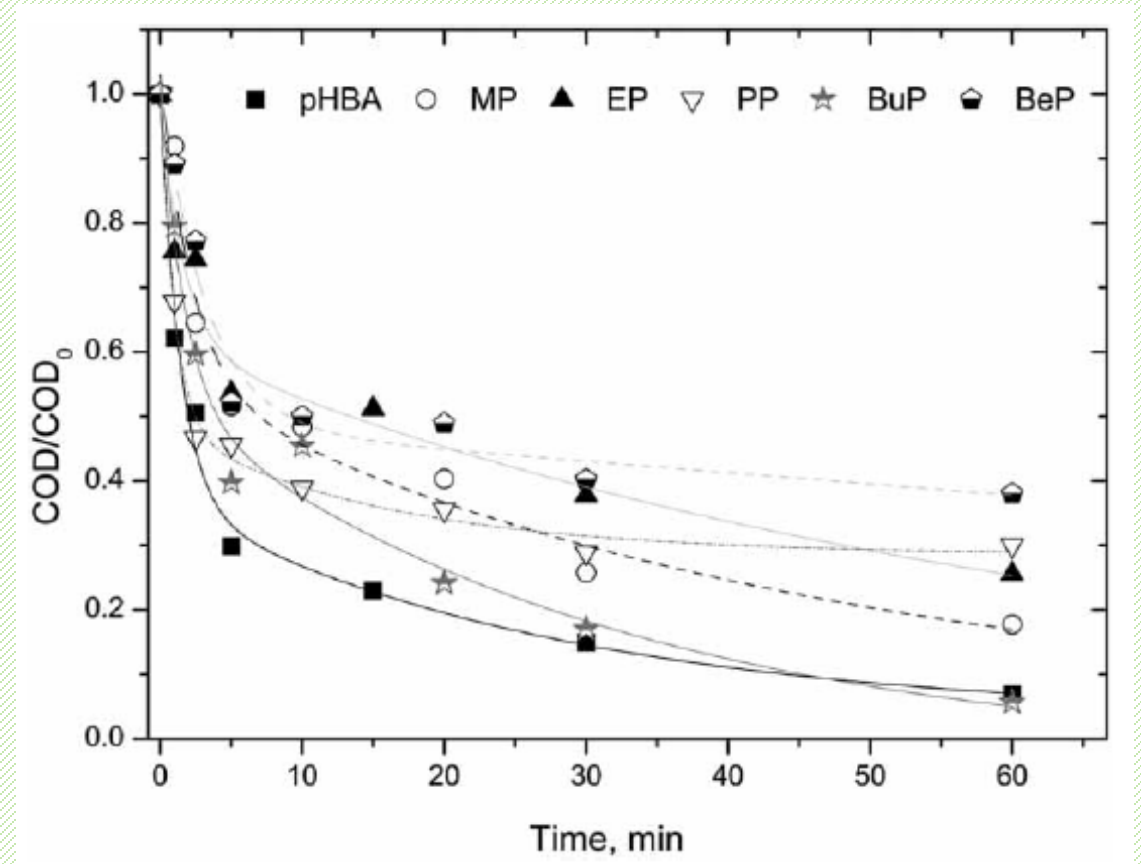
Ossidazione Fenton



Reazioni chimiche

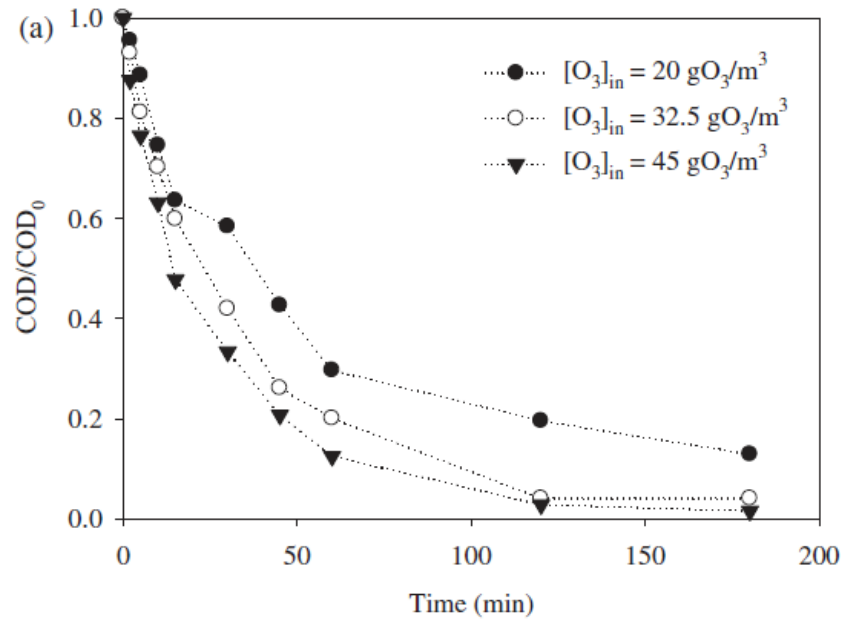
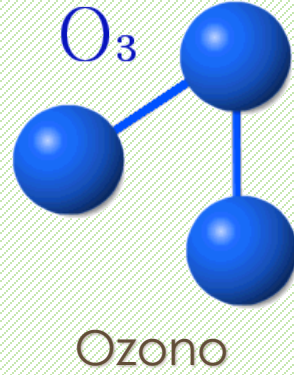


Diminuzione del COD relativo ad una soluzione di singoli parabeni

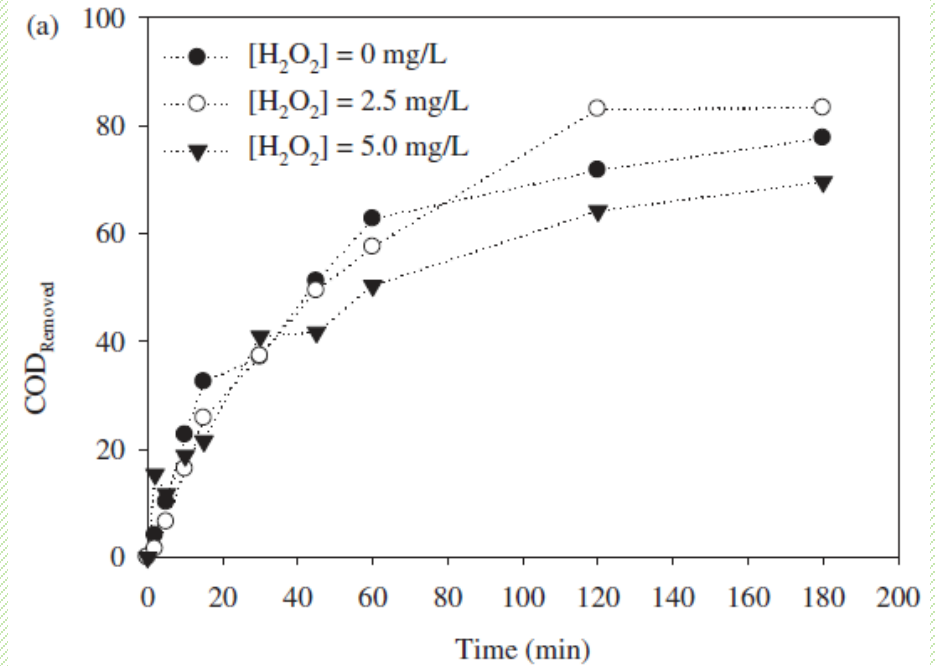


Diminuzione del COD relativo ad una soluzione costituita da una miscela di parabeni al variare della concentrazione di perossido di idrogeno

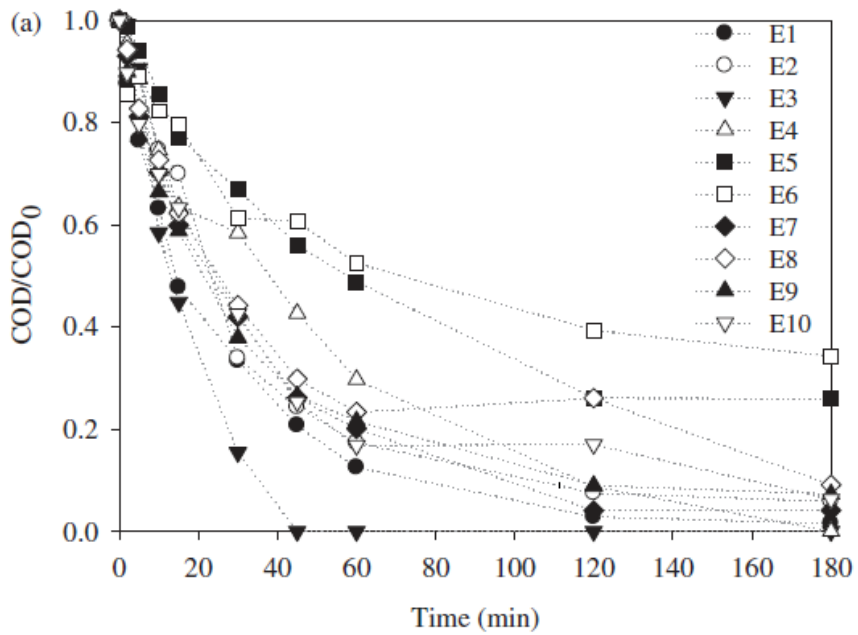
Ozonizzazione



Diminuzione del COD al variare della concentrazione di O_3



Effetto dell' H_2O_2 sulla rimozione del COD



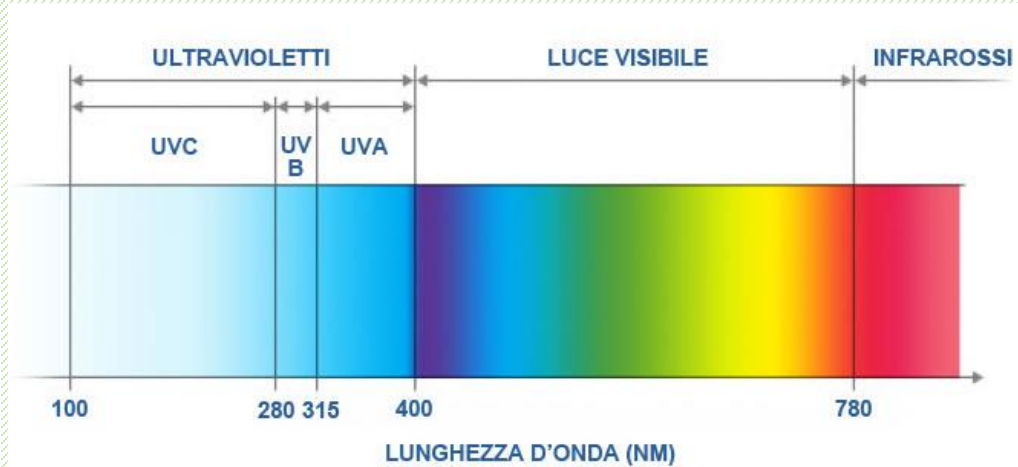
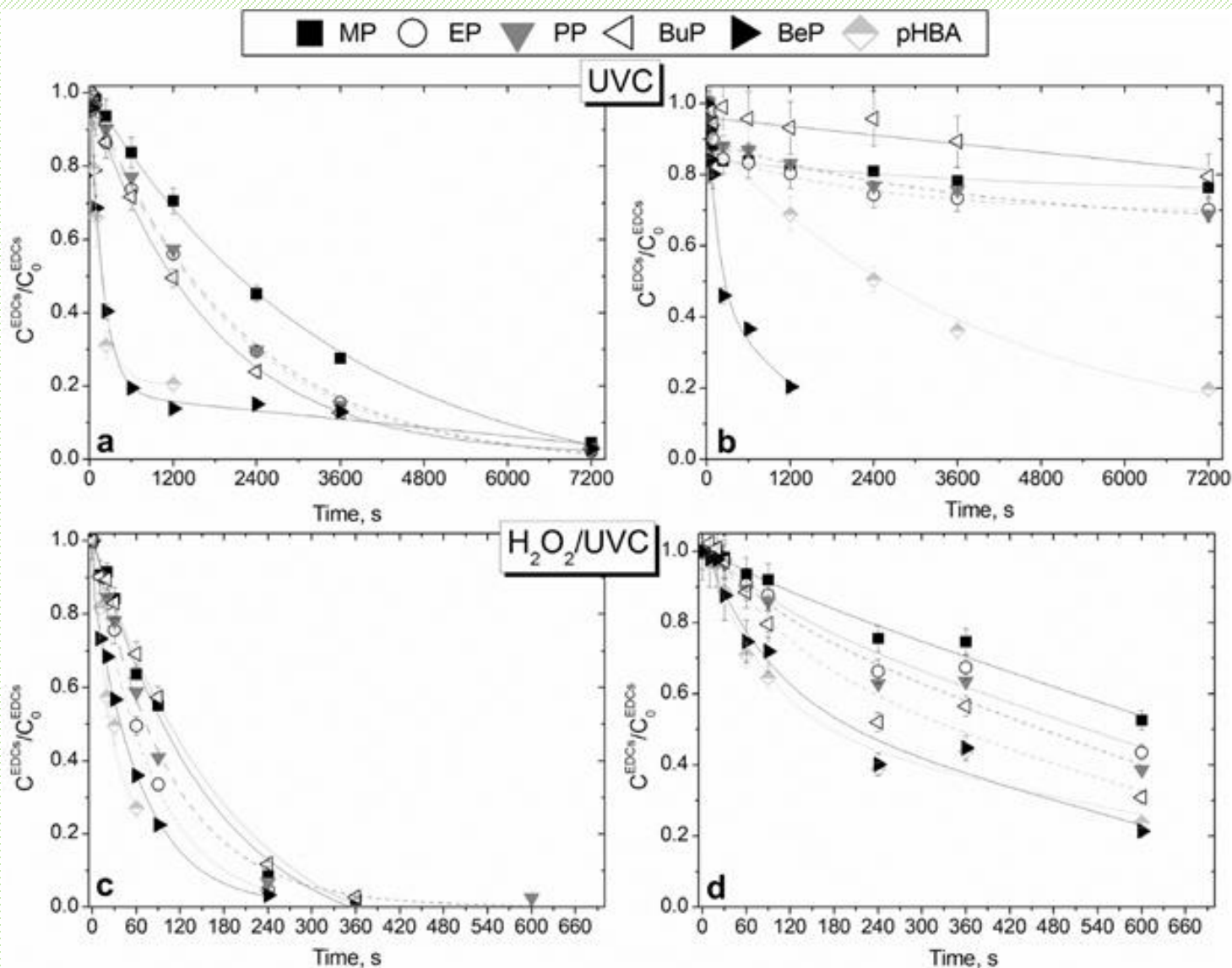
Ricerca condizioni ottimali

Experiment number	$[H_2O_2]$ mg dm^{-3} *	$[O_3]$ g Nm^{-3} **
E1	-	+
E2	+	+
E3	0	+
E4	-	-
E5	0	-
E6	+	-
E7	-	0
E8	+	0
E9	0	0
E10	0	0

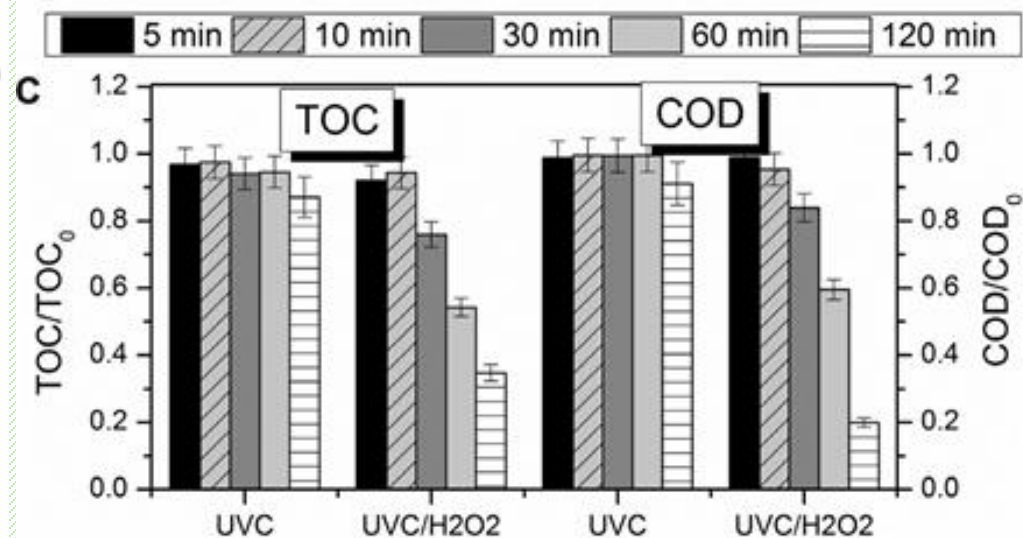
Concentrazioni di H_2O_2 e O_3 utilizzate nei vari esperimenti:

* - = 0 , 0 = 2.5 , + = 5 ; ** - = 20 , 0 = 32.5 , + = 45

Fotodegradazione



Spettro elettromagnetico



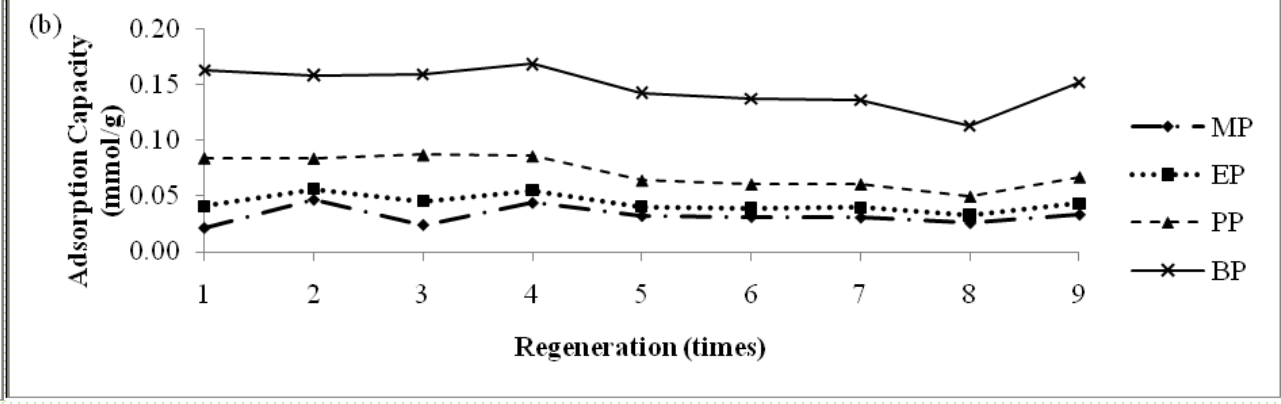
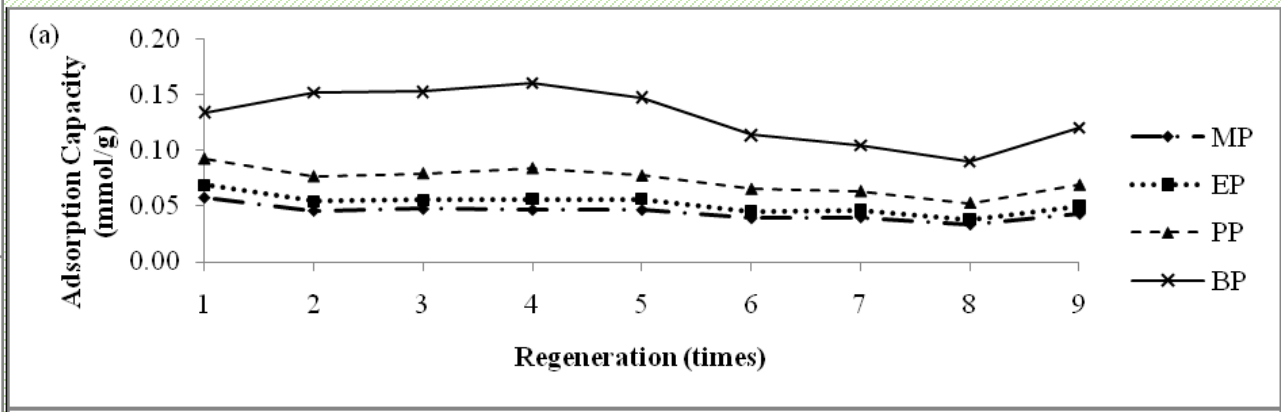
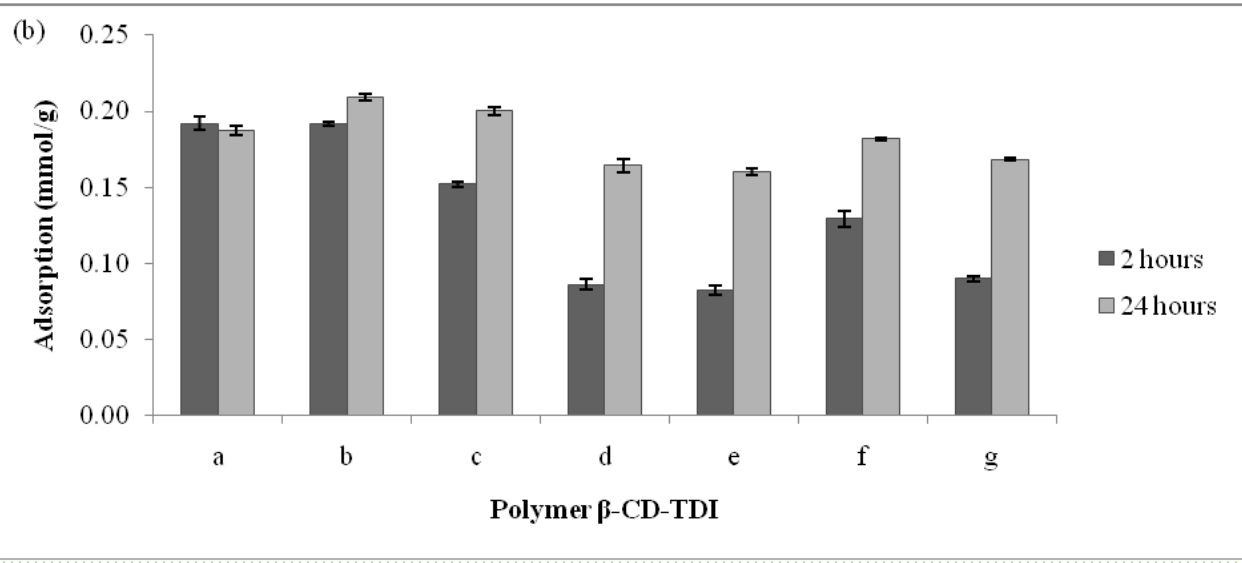
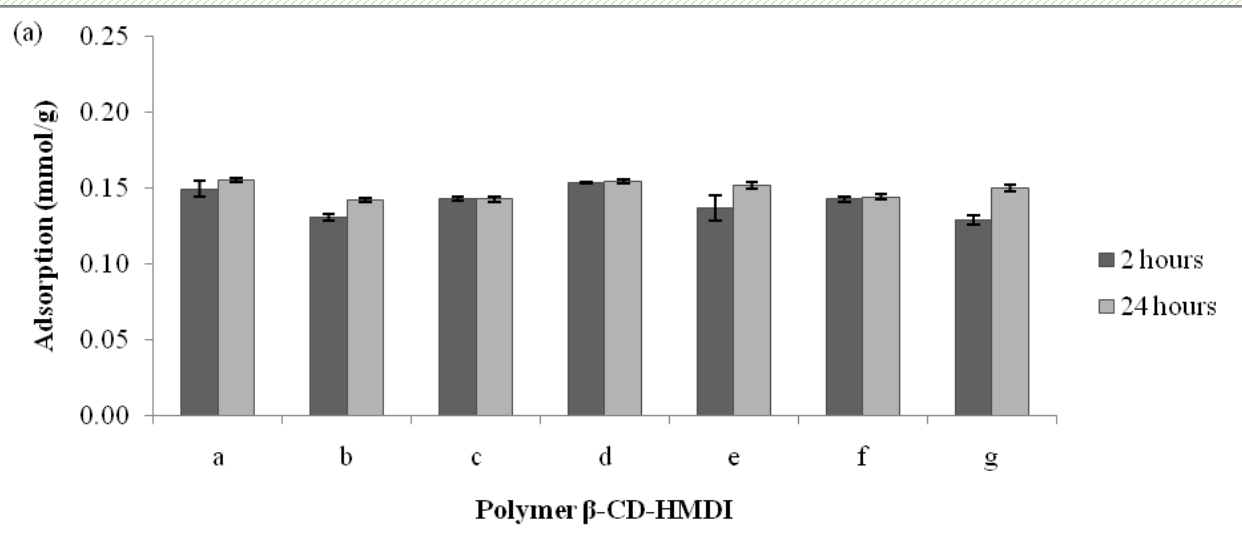
Abbattimento del TOC e del COD relativo alla soluzione contenente la miscela di parabeni

Fotodegradazione dei singoli inquinanti relativa alle soluzioni contenenti i parabeni da soli ((a) e (c)) e in miscela ((b) e (d))

Adsorbimento (1)

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m}$$

Capacità di adsorbimento



q dei due polimeri (β -CD-HMDI e β -CD-TDI) al variare del tempo di reazione (2 e 24 h) e del rapporto molare β -CD : cross-linker (a (1:4), b (1:7), c (1:10), d (1:13), e (1:16), f (1:19), g (1:12))

Efficienza dei polimeri rigenerati

Adsorbimento (2)

Adsorbent	Paraben	Single solute solution		Mix solution	
		Adsorption capacity (mmol/g)	R.S.D.(%) n = 3	Adsorption capacity (mmol/g)	R.S.D.(%) n = 3
β -CD-HMDI(a)	MP	0.0305	9.08	0.0239	7.51
	EP	0.0376	9.36	0.0357	7.56
	PP	0.1854	5.67	0.0715	7.33
	BP	0.3026	8.10	0.2769	7.06
	Total			0.4080	
β -CD-TDI(b)	MP	0.1019	3.03	0.0324	5.42
	EP	0.1286	3.22	0.0508	6.31
	PP	0.2551	3.04	0.1150	2.73
	BP	0.3699	3.44	0.3570	9.69
	Total			0.5552	

Capacità di adsorbimento dei parabenii considerati sia da soli che in miscela

	Methylparaben		Ethylparaben		Propylparaben		Benzylparaben	
	% removed	R.S.D. (%)	% removed	R.S.D. (%)	% removed	R.S.D. (%)	% removed	R.S.D. (%)
β -CD-HMDI	15.38	4.54	23.21	5.41	48.44	13.46	100.00	0.00
β -CD-TDI	33.56	1.88	51.55	2.62	95.91	1.31	100.00	0.00

Percentuali di rimozione dei singoli inquinanti da una soluzione costituita dalla miscela di parabenii