

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L' AMBIENTE E IL TERRITORIO

Tesi di Laurea

**IL TRATTAMENTO DEGLI EFFLUENTI CONTAMINATI DA LIQUIDI IONICI
ATTRAVERSO PROCESSO FENTON**

Relatore

Ch.mo Prof.

ANDREOZZI ROBERTO

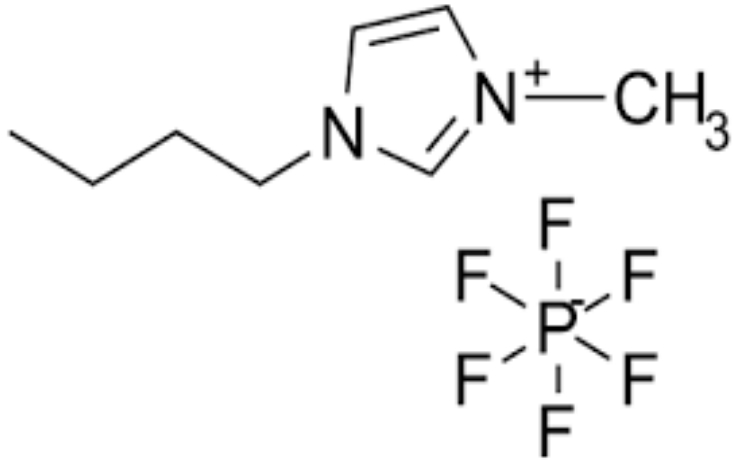
Candidato

VALLETTA

DARIO

Matricola N 49 000 385

Introduzione ai Liquidi Ionici



1-butil-3-metilimidazolo
esafluorofosfato

I liquidi ionici sono composti chimici aventi proprietà molto vantaggiose in ambito industriale. Assolvono le funzioni di:

- solvente ecocompatibile per la sintesi organica;
- elettroliti per processi di separazione.

Essi sono sali aventi temperatura di fusione inferiore a quella di ebollizione dell'acqua. Si distinguono dai sali più comuni (detti “solidi ionici”, un esempio è il comune sale da cucina) per il loro stato liquido a temperatura ambiente o a temperature prossime ad essa.



Uso in ambito tecnico-industriale

VANTAGGI

- Maggiore efficienza (e separazione degli estratti)
- Assenza di emissione di vapori
- Non sono infiammabili
- Alta possibilità di riutilizzo (riciclabilità)

SVANTAGGI

- Sono sostanze non biodegradabili
- Persistenti
- Altamente tossiche



In ambito industriale, gli effluenti acquosi in cui viene fatto il loro uso devono essere sottoposti a specifici trattamenti di rimozione affinché non ci sia la presenza degli stessi nelle acque di rifiuto.

Rimozione dei liquidi ionici

L'efficacia di questi processi di rimozione non è sempre scontata. Essa dipende:

- dal tipo di trattamento applicato
- dal liquido ionico da rimuovere



Il Processo di ossidazione Fenton

La decomposizione del perossido di idrogeno (H_2O_2) grazie all' utilizzo di sali ferrosi permette la produzione di radicali ossidrili in soluzione:



questi ultimi reagiscono con gli agenti inquinanti disciolti, dando il via ad una rapida sequenza di reazioni ossidanti che portano alla definitiva e completa mineralizzazione dei contaminanti. È applicato con buoni risultati solo in soluzioni acide con pH compreso nell'intervallo tra 3÷5.



Role of the chemical structure of ionic liquids in their ecotoxicity and reactivity towards Fenton oxidation



Macarena Muñoz ^{a,*}, Carmen M. Domínguez ^a, Zahara M. de Pedro ^a, Asunción Quintanilla ^a, Jose A. Casas ^a, Sónia P.M. Ventura ^b, João A.P. Coutinho ^b

^a Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km. 15, 28049 Madrid, Spain

^b Departamento de Química, CICEQ/Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 December 2014

Received in revised form 7 July 2015

Accepted 8 July 2015

Available online 9 July 2015

Keywords:

Ionic liquid

Fenton oxidation

Degradation

Toxicity

Anion

Cation

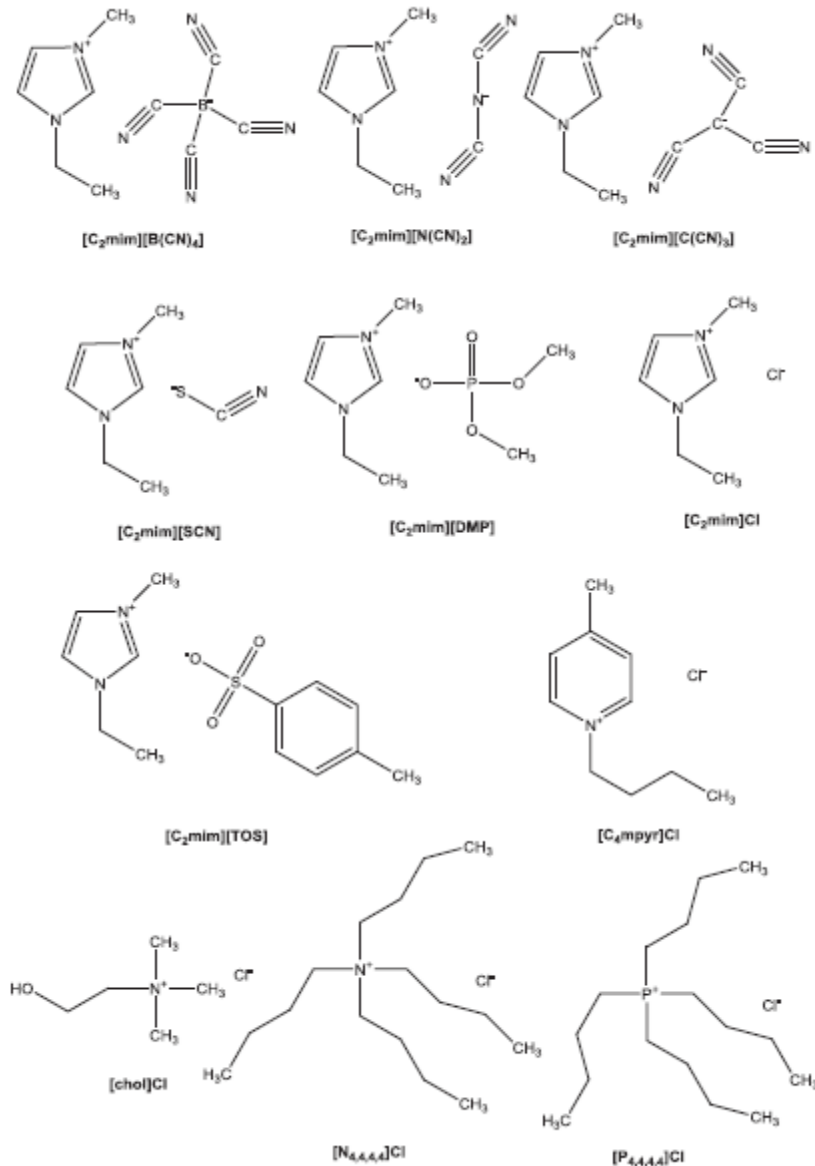
ABSTRACT

The production and application of ionic liquids (ILs) is often associated with the formation of aqueous effluents. Due to the well-known toxicity and poor biodegradability of these compounds, effective treatments for their removal from aqueous solutions are required. In this work, the Fenton oxidation methodology under optimum operating conditions (50 mg L⁻¹ Fe²⁺, stoichiometric dose of H₂O₂, 70 °C and pH₀ = 3) was investigated in eleven different ILs, based in the imidazolium, phosphonium, quaternary ammonium, pyridinium and tholinium families, conjugated with various inorganic and organic anions such as chloride, cyanoborate, cyanamide, thiocyanate, dimethylphosphate and tosylate. The efficacy of the process was evaluated by the analysis of the chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), the acids formed by ILs oxidation and the toxicity of the non-treated and treated aqueous effluents towards the *Vibrio fischeri* bacteria. It was possible to identify the main compounds produced upon Fenton oxidation in the final aqueous effluents (acetic, oxalic and formic acids) and the results seem to suggest that the Fenton oxidation is a good degradation methodology for most of the ILs tested, achieving TOC conversions in the range of 40–80% and 30–40% for aromatic and aliphatic ILs respectively. Furthermore, non-toxic effluents were obtained at the end of the treatment for all the ILs investigated with the exception of the cyan-based ones due to the release of highly toxic cyanide species to the aqueous medium.

Scopo del lavoro

In questo lavoro è stata testata l'efficacia del Processo Fenton su 11 liquidi ionici (ILs) scelti accuratamente. Tali composti sono a base di imidazolo, fosfonio, ammonio quaternario, piridinio e colina; combinati con anioni sia organici che inorganici (ioni di cloro, cianoborato, cianammide, tiocianato, dimetilfosfato e tosilato).

Lo scopo del lavoro è stato quello di analizzare la capacità del processo Fenton di degradare i Liquidi Ionici presi in considerazione, analizzando l'influenza della struttura chimica di anioni e cationi nei confronti dell'ossidazione e l'ecotossicità dell'effluente non trattato e trattato.



Parte sperimentale /1

L'efficienza del processo su questi composti è stata determinata attraverso:

1. l'analisi della richiesta chimica di ossigeno(COD)
2. l'analisi del carbonio organico totale (TOC)
3. gli **acidi** formati alla fine del processo
4. la valutazione della **tossicità** degli effluenti acquosi verso i batteri *Vibrio fischeri*, sia non trattati che trattati (**Test Microtox**[®])

L'ossidazione degli effluenti acquosi è stata svolta sotto le condizioni operative ottimali: temperatura di 70 °C , pH₀=3 (raggiunto attraverso l'utilizzo di HNO₃), [Fe³⁺]=50mg/l e una dose stechiometrica di H₂O₂.

Parte sperimentale /2

I campioni su cui è stata effettuata la sperimentazione sono soluzioni di acqua e liquido ionico alla concentrazione di 1000 mg/l.

Le prove di ossidazione sono state condotte in bottiglie di vetro da 100 ml nella quale sono stati inseriti 48 ml di soluzione (e HNO_3 per raggiungere il pH acido).



Le bottiglie sono state inserite in un reattore agitato con lo scopo di trasmettere ai campioni la temperatura di regime ($70\text{ }^\circ\text{C}$).

Una volta raggiunta la temperatura, sono stati immessi i reagenti Fe^{3+} e H_2O_2 ; in questo modo è stata avviata l'ossidazione Fenton.

Dopo 4 ore di reazione il riscaldamento è stato spento e i campioni sono stati diluiti ed analizzati immediatamente, ottenendo i valori di:

- TOC
- COD
- Concentrazione di acidi organici nei campioni trattati.

Parte sperimentale /3

La tossicità delle soluzioni sono state determinate attraverso il test **Microtox**[®], test di tossicità standard condotto con l'utilizzo di batteri luminescenti, i *Vibrio fischeri*.

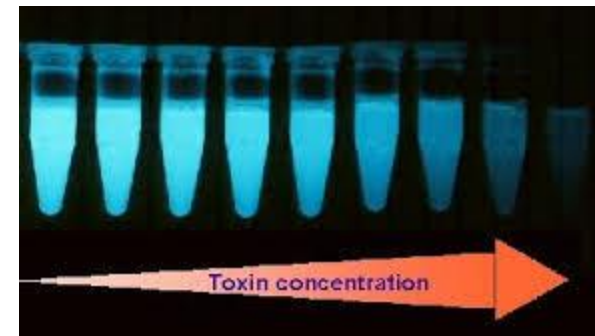
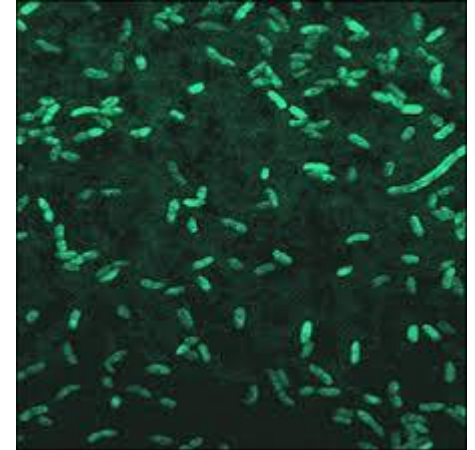
Il test è stato eseguito su:

- Campioni non trattati (contenenti solo il liquido ionico);
- Campioni trattati attraverso il Processo.

Nei primi la tossicità è stata determinata per concentrazione di liquido ionico pari all' EC_{50} (half maximal Effective Concentration [mM]).

Nei campioni trattati attraverso il processo è stata invece utilizzata la IC_{50} (Inhibitory Concentration [mM], rappresenta anche il reciproco della diluizione percentuale che dà luogo ad una riduzione di emissione luminosa del 50%).

Gli esperimenti sono stati condotti a 15 °C, con la pressione osmotica regolata su valori prossimi al 2% di NaCl e pH compreso tra 6 e 8.



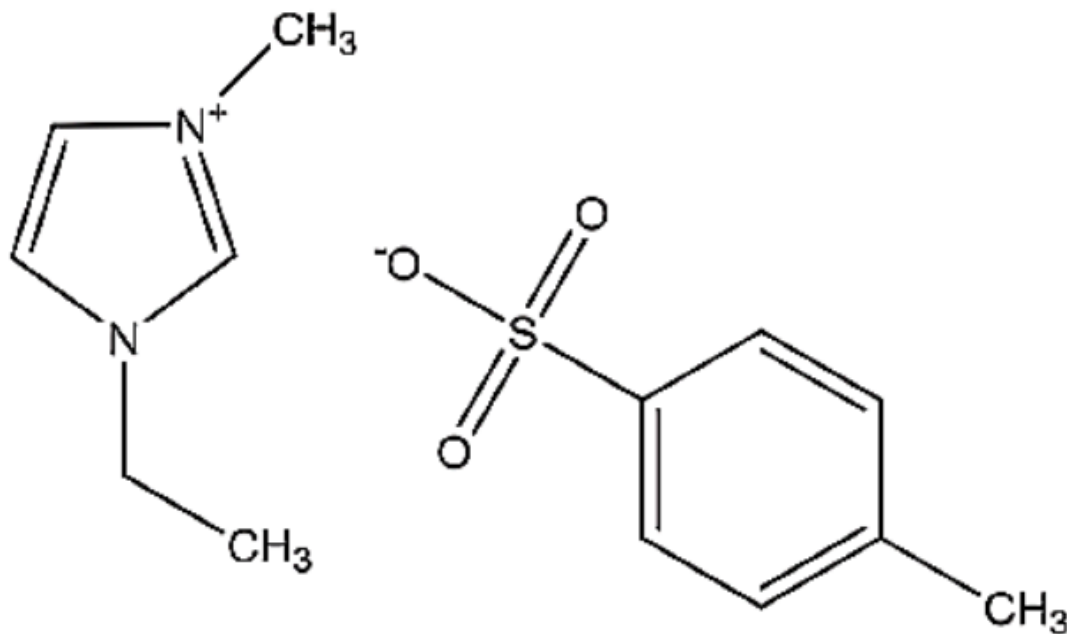
Risultati

Tabella 1

Risultati ottenuti dopo l'ossidazione Fenton degli ILs

Ionic Liquid	TOC ₀ (mg L ⁻¹)	COD ₀ (mg L ⁻¹)	X _{TOC} (%)	X _{COD} (%)	COD ₀ / TOC ₀	COD _f / TOC _f
[C ₂ mim][B(CN) ₄]	531	1168	49.9	71.1	2.2	1.3
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	542	1264	56.3	68.3	2.3	1.7
[C ₂ mim][C(CN) ₃]	640	1563	40.7	73.6	2.4	1.1
[C ₂ mim][SCN]	496	1418	67.3	72.7	2.9	2.4
[C ₂ mim][DMP]	508	1456	44.1	47.2	2.9	2.7
[C ₂ mim][TOS]	553	1643	77.8	80.2	3.0	2.7
[C ₂ mim]Cl	516	1751	65.3	77.4	3.4	2.0
[C ₄ mpyr]Cl	656	2210	43.7	61.2	3.3	2.3
[chol]Cl	430	1662	36.1	45.7	3.9	3.3
[N _{4,4,4,4}]Cl	652	2275	38.2	63.1	3.5	2.1
[P _{4,4,4,4}]Cl	681	2459	28.2	49.6	3.6	2.5

1-etil-3-metilimidazolio-tosilato



[C₂mim][TOS]

Risultati

Tabella 2

Acidi organici a catena corta ottenuti dall'ossidazione Fenton degli effluenti

Ionic liquid	Maleic (mg L ⁻¹)	Fumaric (mg L ⁻¹)	Malonic (mg L ⁻¹)	Acetic (mg L ⁻¹)	Oxalic (mg L ⁻¹)	Formic (mg L ⁻¹)	\sum Organic acids/TOC (%)
[C ₂ mim][B(CN) ₄]	0.0	0.0	0.6	15.9	12.8	1.1	11.2
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	0.0	0.0	0.0	28.6	2.8	17.6	21.2
[C ₂ mim][C(CN) ₃]	0.0	0.0	0.0	12.5	0.3	29.5	11.8
[C ₂ mim][SCN]	0.0	0.0	0.0	30.6	15.5	5.2	27.7
[C ₂ mim][DMP]	0.0	0.0	0.0	29.8	0.0	42.1	32.9
[C ₂ mim][TOS]	0.0	0.0	0.0	39.1	16.7	3.1	54.8
[C ₂ mim]Cl	0.0	9.4	5.5	46.5	130.2	107.9	47.6
[C ₄ mpyr]Cl	3.2	19.8	31.7	227.7	184.4	146.8	53.2
[chol]Cl	0.0	0.0	5.5	0.0	0.4	3.8	3.8
[N _{444,4}]Cl	0.0	3.5	36.0	221.8	73.0	89.4	59.0
[P _{444,4}]Cl	0.0	0.0	46.3	219.9	54.6	118.2	44.1

Risultati delle prove Microtox

- Riduzione della tossicità per tutte le specie trattate ad eccezione di quelle cyano-based per cui si osserva un aumento di tossicità

CONCLUSIONI

- È stato studiato il trattamento di ossidazione Fenton su un'ampia varietà di liquidi ionici in soluzione, compresi sia cationi alifatici che anioni complessi come il tosilato e quelli a base di cianuro, ed è stato dimostrato che questo processo è efficiente per la degradazione di più di essi.
- Ad eccezione dei liquidi ionici con gli anioni contenenti gruppi ciano gli acidi organici a catena corta rappresentano i principali prodotti di ossidazione ottenuti dal trattamento, originando effluenti non tossici o con valori di tossicità trascurabili per i composti a base di piridinio, ammonio quaternario e fosfonio, i quali presentavano tossicità significative prima del trattamento.

CONCLUSIONI

- I risultati ottenuti dimostrano inoltre l'influenza della struttura chimica sul processo di ossidazione:
 - i liquidi ionici aromatici vengono ossidati più facilmente di quelli alifatici a causa della presenza di legami insaturi;
 - quelli contenenti gruppi ciano hanno un drammatico aumento della tossicità dovuto alla degradazione dell'anione ed al successivo rilascio di cianuro altamente tossico nell'effluente acquoso.

I liquidi ionici cyano-based rappresentano quindi un ottimo esempio di anioni problematici che dalla reazione di ossidazione possono produrre composti più tossici rispetto agli originali.

Questi risultati sottolineano la necessità di effettuare una scelta adeguata del metodo di degradazione da applicare ad ogni particolare effluente contaminato da loro.

Particolare attenzione deve quindi essere rivolta alla natura chimica del liquido ionico.

Grazie per l'attenzione