# Università degli Studi di Napoli Federico II

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



Tesi di Laurea Magistrale

# *"Rimozione fotocatalitica di rame da soluzioni acquose in presenza di EDDS (acido etilendiamminodisuccinico)"*

#### <u>Relatori</u>:

Prof. Roberto Andreozzi Prof. Raffaele Marotta

<u>Correlatore</u>: Ing. Ilaria Di Somma Candidato: Laura Clarizia matr. M67/01

Anno Accademico 2012-2013

# Premessa: inquinamento dei suoli



Suolo = risorsa non rinnovabile

- Rapide velocità di degrado
- Lenti processi di rigenerazione

**COM/2002/179**: 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

Tipologie di contaminazioni:

contaminazione puntuale (hot-spot)



contaminazione diffusa



# Classificazione dei contaminanti nel suolo

Classificazione dei **principali composti chimici inquinanti** nei suoli (United States Environmental Protection Agency, EPA):



(Idrocarburi Policiclici Aromatici)

- densità maggiore di 5.0 g/cm<sup>3</sup>

- bassa solubilità degli idrati

Proprietà dei **metalli pesanti** (HM, Heavy Metals)

- affinità verso i solfuri
- esistenza allo stato di ioni positivi
- diversi stati di ossidazione a seconda del pH
- elevata tendenza a formare complessi

#### Contaminazione dei suoli da metalli pesanti

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

- tenore di sostanza organica disciolta (DOM)
- contenuto di O<sub>2</sub>
- temperatura
- potenziale redox
- pH

Decreto 152/2006	(Norme in	materia am	bientale):
------------------	-----------	------------	------------

	Suoli ad uso	Suoli ad uso
Composti	verde pubblico,	commerciale o
inorganici	privato e residenziale	industriale
	(mg∙Kg⁻¹)	(mg·Kg⁻¹)
Mercurio	1	5
Nichel	120	500
Piombo	100	1000
Rame	120	600

Valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti

	Valore limite nelle	
Metalli	acque sotterranee	
	(μg/l)	
Mercurio	1	
Nichel	20	
Piombo	10	
Rame	1000	

Valori di concentrazione limite accettabili nella acque sotterranee

# Tecniche di rimozione dei metalli da suoli contaminati

Classificazione **qualitativa** degli interventi di bonifica:

- Processi fisici: stabilizzazione, solidificazione, trattamenti termici
- Processi chimici: ossidazione, riduzione, estrazione, immobilizzazione
- Processi biologici: phytoremediation, bioreattori, compostaggio



# Soil washing: agenti chelanti

Chelazione di ioni metallici ad opera di agenti chelanti



EDTA (Acido etilendiamminotetraacetico)



alto potere complessante con forte affinità verso gli HM persistenza nel suolo

**EDDS** (Acido etilendiamminodisuccinico)



#### Rimozione con fotocatalisi sacrificale



 $H_2O_{ads} + h^+ \longrightarrow H^+ + OH_{ads}^{\bullet}$ 

 $D + OH^{\bullet} \xrightarrow{H^{+}} D^{\bullet} + H_2O \longrightarrow \dots \longrightarrow CO_2 + H_2O + acidi inorganici$ 

 $e^- + h^+ \longrightarrow calore$ 

# Obiettivo della tesi

Analisi di un **sistema fotocatalitico** per la **rimozione di complessi Cu-EDDS** in soluzioni estraenti provenienti da processi di soil washing



L'attività sperimentale ha indagato :

- effetto del carico di TiO<sub>2</sub>
- effetto della concentrazione di Cu(II)
- effetto della variazione di pH
- effetto della concentrazione di EDDS

Elaborazione di un modello matematico in grado di descrivere con buona approssimazione i risultati sperimentali ottenuti.

# Metodi e procedure sperimentali

• Fotoreattore batch in vetro:

L = 1.1 cm; d = 6.3 cm; H = 40 cm; V = 280 ml;

• Lampada a vapori di Hg ad alta pressione con camicia di vetro: P = 125 W

• Strippaggio O<sub>2</sub> tramite corrente di azoto gassoso insufflata in continuo con gorgogliatore

• Analisi della concentrazione di EDDS tramite un metodo colorimetrico (*Vandevivere et al.*, 2001) e mediante uno spettrofotometro UV/VIS: pH = 2;  $\lambda$  = 670 nm

• Analisi della concentrazione dei Cu(II) tramite un metodo colorimetrico e mediante uno spettrofotometro UV/VIS:  $\lambda = 670$  nm

• Analisi della concentrazione dei substrati organici mediante un cromatografo liquido ad alta prestazione HPLC Agilent 1100 equipaggiato con una lampada UV/Vis ed una colonna Alltech OA-1000 Organic Acids



# Formazione dei complessi Cu-EDDS

Reazioni di equilibrio Cu-EDDS		della molecola di EDDS	
Reazioni	LogK	Reazioni	рК <sub>а</sub>
$Cu^{2+} + EDDS^{4-} \rightleftharpoons CuEdds^{2-}$	18.7	$H_4Edds \rightleftharpoons H_3Edds^- + H^+$	2.4
$CuEdds^{2-} + H^+ \rightleftharpoons CuHEdds^-$	3.6	$H_3Edds^- \rightleftharpoons H_2Edds^{2-} + H^+$	3.9
$CuHEdds^- + H^+ \rightleftharpoons CuH_2Edds$	2.3	$H_2Edds^{2-} \rightleftharpoons HEdds^{3-} + H^+$	6.8
$Cu(OH)Edds^{3-} + H^+ \rightleftharpoons CuEdds^{2-} + H_2O$	11.1	$HEdds^{3-} \rightleftharpoons Edds^{4-} + H^+$	9.8

#### Bilancio di massa sull'EDDS:

 $[HNaEdds]_0 = [H_4Edds] + [H_3Edds^-] + [H_2Edds^{2-}] + [HEdds^{3-}] + [Edds^{4-}] + \\ + [CuH_2Edds] + [CuHEdds^-] + [CuEdds^{2-}] + [Cu(OH)Edds^{3-}]$ 

Bilancio di massa sul rame:

$$[Cu^{2+}]_0 = [CuSO_4]_0$$
  
$$[Cu^{2+}]_0 = [Cu^{2+}] + [CuEdds^{2-}] + [CuHEdds^{-}] + [CuH_2Edds] + [Cu(OH)Edds^{3-}]$$

## Formazione dei complessi Cu-EDDS



## Risultati

#### Effetto del carico di TiO<sub>2</sub>



Prove di fotocatalisi di una soluzione acquosa a pH=2.0 con  $[EDDS]_0=0.2 \text{ mM}$ ,  $[Cu(II)]_0=1.0 \text{ mM}$ , e carichi diversi di TiO<sub>2</sub> (25 (•), 50 (�), 75 (•), 100 (■), 500 (▲) ppm): profili della concentrazione normalizzata di EDDS e Cu(II). Assenza di ossigeno.

## Risultati

#### Effetto della concentrazione iniziale di Cu(II)



Prove di fotocatalisi di una soluzione acquosa a pH=2.0 con  $[EDDS]_0=0.2 \text{ mM}$ ,  $[TiO_2]=50 \text{ ppm}$ , e concentrazioni diverse di Cu(II)<sub>0</sub> (0.2 ( $\diamond$ ), 0.3 ( $\blacksquare$ ), 0.5 ( $\star$ ), 0.8 ( $\bullet$ ), 1 ( $\blacksquare$ ), 1.2 ( $\blacktriangle$ ) e 1.5( $\times$ ) mM): profilo della concentrazione normalizzata di Cu(II) e di EDDS. Assenza di ossigeno.

#### **Risultati: effetto del pH**



Prove di fotocatalisi di una soluzione acquosa con [EDDS]<sub>o</sub>=0.2 mM, [Cu(II)<sub>o</sub>]=1mM, [TiO<sub>2</sub>]=50 ppm, e pH diversi (2.0 (◆), 3.0 (■)): profilo della concentrazione normalizzata di EDDS e di Cu(II). Assenza di ossigeno.



#### Intermedi, prodotti e possibili meccanismi di reazione

Possibile schema degradativo per i complessi Cu-EDDS



#### Elaborazione del modello matematico: ipotesi verificate

#### \* Assenza di resistenze diffusive esterne

	[Cu]=1mM [EDDS]=0,2mM pH=2.0		
	[TiO <sub>2</sub> ]=0,05 g/L	[TiO <sub>2</sub> ]=0,1 g/L	[TiO <sub>2</sub> ]=0,5 g/L
ρ (g/m³)	1,00E+06	1,00E+06	1,00E+06
μ (ср)	8,94E-01	8,94E-01	8,94E-01
Rps	1,17E+01	1,17E+01	1,17E+01
d <sub>a</sub> (m)	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02
v (m/s)	1,10E+00	1,10E+00	1,10E+00
d (m)	4,93E-07	4,93E-07	4,93E-07
S (m²)	1,33E-01	1,33E-01	1,33E-01
V(m³)	2,80E-04	2,80E-04	2,80E-04
a (m²/m³)	475	475	475
Re	6,06E-01	6,06E-01	6,06E-01
D (m²/s)	1,00E-09	1,00E-09	1,00E-09
Sc	893,7	893,7	893,7
Sh	6,50E+00	6,50E+00	6,50E+00
K <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )	6,30E-04	1,99E-03	1,27E-02
K <sub>L</sub> (m/s)	1,32E-02	1,32E-02	1,32E-02
K <sub>s</sub> (m/s)	1,33E-06	4,20E-06	2,68E-05

Stima di K<sub>L</sub> e K<sub>s</sub>

 $K_L \cdot ([S]_L - [S]_S) = K_S \cdot [S]_S$ 

$$K_{OBS} \cdot [S]_L \cdot V = K_S \cdot [S]_S \cdot A$$



#### Elaborazione del modello matematico: ipotesi verificate



\* Assenza di fotolisi diretta

Fotolisi diretta: pH=2.0,  $[EDDS]_o=0.78$  mM,  $[Cu(II)]_o=1$  mM. Assenza di ossigeno.

#### Assenza di adsorbimento di Cu(II) e dei complessi Cu-EDDS su TiO<sub>2</sub>



Adsorbimento al buio: pH=2.0,  $[EDDS]_o=0.78$  mM,  $[Cu(II)]_o=1$  mM,  $[TiO_2]=750$  ppm. Assenza di ossigeno.

 E' stato inoltre ipotizzato che l'ossidazione delle specie organiche avvenga essenzialmente mediante la reazione delle specie stesse con le buche elettroniche

 $S + h^+ \longrightarrow S^+$ 

#### Modello cinetico: network di reazioni

Reazioni del processo fotocatalitico		
1)	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$	
2)	$e^- + h^+ \stackrel{K_2}{ ightarrow}$ heat	
3)	$Cu^{2+} + e^{-} \xrightarrow{K_3} Cu^+ \xrightarrow[veloce]{e^-} Cu^0$	
4)	$H_2Edds^{2-} + h^+ \stackrel{K_4}{\rightarrow} \cdots \stackrel{h^+}{\underset{\text{veloce}}{\overset{h^+}{\rightarrow}}} P + H^+$	
5)	$H_3Edds^- + h^+ \xrightarrow{K_5} \cdots \xrightarrow{h^+}_{veloce} P + H^+$	
6)	$H_4Edds + h^+ \stackrel{K_6}{\rightarrow} \cdots \stackrel{h^+}{\underset{\text{veloce}}{\rightarrow}} P + H^+$	
7)	$P + h^+ \stackrel{K_7}{\to} \cdots \stackrel{h^+}{\underset{\text{veloce}}{\longrightarrow}} S$	
8)	$S + h^+ \stackrel{K_8}{\to} \cdots \stackrel{h^+}{\underset{\text{veloce}}{\overset{h^-}{\to}}} CO_2 + H_2O$	
9)	$CuEdds^{2-} + h^+ \stackrel{K_9}{\rightarrow} \cdots \stackrel{h^+}{\underset{\text{veloce}}{\overset{h^+}{\rightarrow}}} P + H^+$	
10)	$CuHEdds^{-} + h^{+} \stackrel{K_{10}}{\longrightarrow} \cdots \stackrel{h^{+}}{} P + H^{+}$	
11)	$CuH_2Edds + h^+ \stackrel{K_{11}}{\longrightarrow} \cdots \stackrel{h^+}{\underset{\text{veloce}}{\longrightarrow}} P + H^+$	

Velocità di reazione		
$r_1 = \frac{\Phi_{TiO_2} \cdot I_a}{V}$		
$r_2 = K_2 \cdot [e^-] \cdot [h^+]$		
$r_3 = K_3 \cdot [Cu^{2+}] \cdot [e^-]$		
$r_4 = K_4 \cdot [H_2 E dds^{2-}] \cdot [h^+]$		
$r_5 = K_5 \cdot [H_3 Edds^-] \cdot [h^+]$		
$r_6 = K_6 \cdot [H_4 E d d s] \cdot [h^+]$		
$\boldsymbol{r}_7 = \boldsymbol{K}_7 \cdot [\boldsymbol{P}] \cdot [\boldsymbol{h}^+]$		
$r_8 = K_8 \cdot [S] \cdot [h^+]$		
$r_9 = K_9 \cdot [CuEdds^{2-}] \cdot [h^+]$		
$r_{10} = K_{10} \cdot [CuHEdds^{-}] \cdot [h^{+}]$		
$r_{11} = K_{11} \cdot [CuH_2Edds] \cdot [h^+]$		

## Modello matematico: bilanci di materia

**Incognite**: [e<sup>-</sup>], [h<sup>+</sup>], [P], [S], [Cu<sup>0</sup>], [Cu<sup>2+</sup>], [Edds]<sub>tot</sub>

Bilancio sugli elettroni:

$$\frac{d[e^{-}]}{dt} = r_1 - r_2 - 2r_3$$

Bilancio sulle buche:  $\frac{d[h^+]}{dt} = r_1 - r_2 - 2r_4 - 2r_5 - 2r_6 - 2r_7 - 2r_8 - 2r_9 - 2r_{10}$ 

Bilancio sulle specie "P": d

$$\frac{l[P]}{dt} = r_4 - r_5 + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10}$$

Bilancio sulle specie "S":

$$\frac{d[S]}{dt} = r_5 - r_6$$

Bilancio sul rame metallico (Cu(0)):  $\frac{d[Cu^0]}{dt} = r_3$ 

Bilancio sugli ioni rameici (Cu(II)):

[Cu<sup>2+</sup>] = [CuSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> - [CuEdds<sup>2-</sup>] - [CuHEdds<sup>-</sup>] - [CuH<sub>2</sub>Edds] - [Cu<sub>0</sub>]

**Bilancio sull' EDDS**<sub>TOT</sub>:

$$\begin{split} [Edds]_{tot} &= [H_4 Edds] + [H_3 Edds^-] + [H_2 Edds^{2-}] + [HEdds^{3-}] + [Edds^{4-}] \\ &+ [CuH_2 Edds] + [CuHEdds^-] + [CuEdds^{2-}] + [P] + [S] \end{split}$$

#### Modello matematico: ottimizzazione parametrica

Parametri da stimare: K<sub>4</sub>, K<sub>8</sub>

Funzione obiettivo da minimizzare :

$$\varphi = \sum_{l=1}^{f} \sum_{j=1}^{k} \sum_{i=1}^{n} \left( y_{i,j,l} - f_{i,j,l} \right)^2$$

 $y_{i,j,l}$  = concentrazioni delle specie rilevate sperimentalmente  $f_{i,j,l}$  = concentrazioni delle specie calcolate n = numero di punti di ogni singola prova k = numero di componenti f = numero di prove

Il programma in Matlab ha ottimizzato contemporaneamente i dati relativi a un gruppo selezionato di 4 prove sperimentali, in ognuna delle quali sono disponibili 10 punti relativi alla concentrazione di Cu<sub>tot</sub> e di EDDS<sub>tot</sub>.

## Risultati del modello matematico (1/2)



## Risultati del modello matematico (2/2)

Confronto tra dati sperimentali (simboli) e valori calcolati (curve continue)



-  $[TiO_2] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ -  $[EDDS]_0 = 0.2 \text{ mM}$ -  $[CuSO_4]_0 = 1.2 \text{ mM}$   $\bar{\sigma}_{[Cutot]}(\%) = 3.48$  $\bar{\sigma}_{[EDDS_{tot}]}(\%) = 1.74$ 

- pH=2.0 - [TiO<sub>2</sub>] =50 mg·L-<sup>1</sup>
- [EDDS]<sub>o</sub>=0.2 mM
- [CuSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>= 1.5 mM
  - $\bar{\sigma}_{[Cu_{tot}]}(\%) = 6.67$
- $\bar{\sigma}_{[EDDS_{tot}]}(\%) = 2.62$

# **Risoluzione del modello matematico**

#### Risultati della procedura di ottimizzazione

Parametri cinetici stimati : K<sub>4</sub>, K<sub>8</sub>

Parametro	K <sub>4</sub>	K <sub>8</sub>
Unità	mM⁻¹∙min⁻¹	mM⁻¹∙min⁻¹
Valore	1.73	0.46
Errore sul parametro	± 0.26	± 0.18

## Verifica del modello matematico: simulazione

Confronto tra dati sperimentali (simboli) e valori calcolati (curve continue)



Il modello sviluppato prevede con buona approssimazione la realtà sperimentale anche in corrispondenza di condizioni operative diverse da quelle utilizzate per la sua elaborazione.

# **Conclusioni e prospettive**

Studio di un **sistema fotocatalitico** per la rimozione di **complessi Cu-EDDS** in soluzioni estraenti in uscita da processi di soil washing

L'attività sperimentale ha focalizzato l'attenzione sullo studio di :

- effetto del carico di TiO<sub>2</sub>
- effetto della concentrazione di Cu(II)
- effetto della variazione di pH

Elaborazione di un **modello matematico** in grado di descrivere con adeguata approssimazione i risultati ottenuti nella campagna sperimentale.

**Possibili sviluppi** della presente attività di ricerca potrebbero riguardare lo studio di:

- miglioramento delle capacità simulative del modello (pH, [TiO<sub>2</sub>])
- effetto della presenza di  $O_2$
- effetto della presenza di acidi umici nella soluzione estraente
- effetto della presenza simultanea di diversi ioni metallici nella soluzione estraente