

Università degli Studi di Napoli Federico II
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Tesi di Laurea Triennale in
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL
TERRITORIO

Decontaminazione di Acque Inquinata da Ibuprofene mediante Adsorbimento

- **Relatore**
Prof. Amedeo Lancia
- **Correlatori**
Dott. Marco Balsamo
Dott. Mauro Capocelli

Candidato
Lucia Iacuaniello

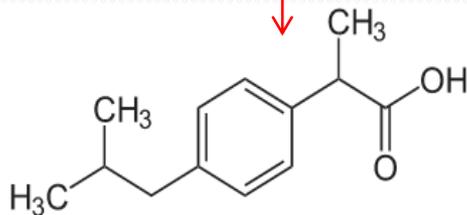
Matricola N49/25

Anno Accademico 2013/2014

Microinquinanti emergenti ed ambiente

- PPCPs: *Pharmaceuticals and Personal Care Products*
- FANS: *Farmaci anti-infiammatori non steroidei*

	Concentrazione acque sotterranee, [$\mu\text{g/L}$]	
	Min.	Max.
Diclofenac	0.22	2.24
Naprossene	3.11	7.84
Ketoprofene	0.54	0.57
Acido salicilico	8.97	38.49
Paracetamolo	8.14	23.33
Fenazone	0.069	0.37
Propifenazone	0.01	0.02
Ibuprofene	2.81	14.86



pKa= 4.91 (T=25 °C) → debolmente acido



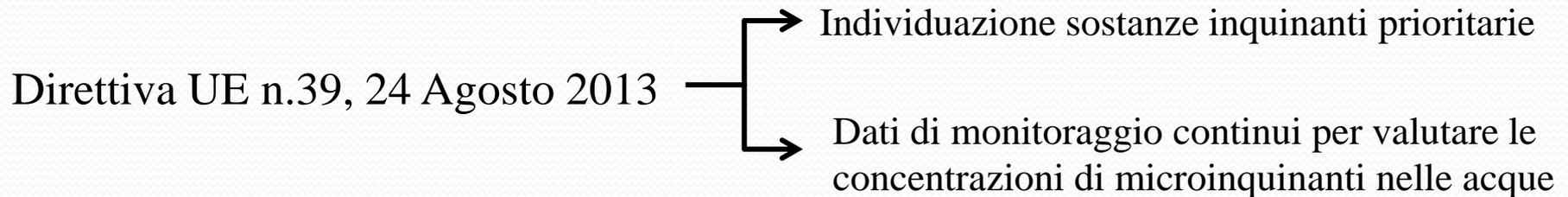
Antinfiammatoria

Antipiretica

Analgesica

Proprietà ecotossicologiche dei microinquinanti emergenti e quadro sulla normativa europea

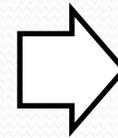
- Danni al sistema riproduttivo di pesci, rettili, uccelli e mammiferi
- Danni al sistema endocrino degli organismi viventi
- Bioaccumulo nella fauna marina con conseguente diffusione nella catena alimentare



Valori di concentrazione estremamente bassi;
Effetto matrice;
Diverse strategie di campionamento.



Esiguità di studi concernenti gli effetti a lungo termine sulla salute umana derivanti dall'esposizione a questi composti



Assenza di regolamentazione dei livelli massimi di concentrazione ammissibili nei corpi idrici.

Scopo del lavoro di Tesi

Questo lavoro di Tesi è stato focalizzato sull'analisi di letteratura delle principali tecniche di rimozione dei microinquinanti emergenti da acque contaminate, focalizzando l'attenzione sull'*adsorbimento* di *ibuprofene*, scelto come rappresentante della classe dei farmaci anti-infiammatori non steroidei

Inoltre, sono stati analizzati gli effetti delle condizioni operative del processo e dei parametri chimico-fisici e microstrutturali dei sorbenti sulle efficienze di captazione di *ibuprofene*

Tecnologie di purificazione di effluenti liquidi contaminati da microinquinanti organici

Processi di ossidazione avanzata

Processi di separazione a membrana

Adsorbimento

Processi di Ossidazione Avanzata

- Processi di fotocatalisi con TiO_2 ;
- Processi di fotolisi in sistemi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- Processi ozonizzazione in sistemi O_3/UV ;
- Processi di cavitazione ultrasonica ed idrodinamica;
- Processi Fenton/foto Fenton.

Questi processi prevedono la trasformazione degli inquinanti in composti inorganici (mineralizzazione) o in composti chimici più facilmente biodegradabili mediante ossidazione ad opera di radicali ossidrili ($\cdot\text{OH}$).

Vantaggi

- Ossidazione degli inquinanti organici in modo non selettivo e con rapide cinetiche di reazione

Svantaggi

- Sottoprodotti tossici
- Necessità di ottimizzazione energetica

Processi di separazione a membrana

- Microfiltrazione
- Ultrafiltrazione
- Nanofiltrazione
- Osmosi Inversa

Membrane	Separation size (μm)	Main mechanisms	Typical transmembrane pressure, ΔP (MPa)	Permeate flux
Reverse osmosis (RO)	<0.001	Diffusion + exclusion	5–8	Low
Nanofiltration (NF)	0.001–0.008	Diffusion + exclusion	0.5–1.5	Medium
Ultrafiltration (UF)	0.003–0.1	Sieving	0.05–0.5	High
Microfiltration (MF)	>0.05	Sieving	0.03–0.3	High

Vantaggi

- Non prevedono l'utilizzo di reagenti chimici;
- Selezione del diametro dei pori in funzione delle dimensioni delle specie da separare.

Svantaggi

- Eluizione dei microinquinanti al variare del pH della soluzione;
- Costi elevati per membrane ad alta resistenza chimica e meccanica
- Elevati costi di esercizio (osmosi inversa)

Adsorbimento

L'adsorbimento è un processo di separazione in cui uno o più componenti di una fase fluida sono trasferiti sulla superficie di un solido poroso (adsorbente).

Vantaggi

Assenza di sottoprodotti tossici

Elevata selettività nei confronti del contaminante target

Costi di manutenzione contenuti

Svantaggi

Costo del sorbente in funzione del metodo di sintesi

Costi di rigenerazione del sorbente

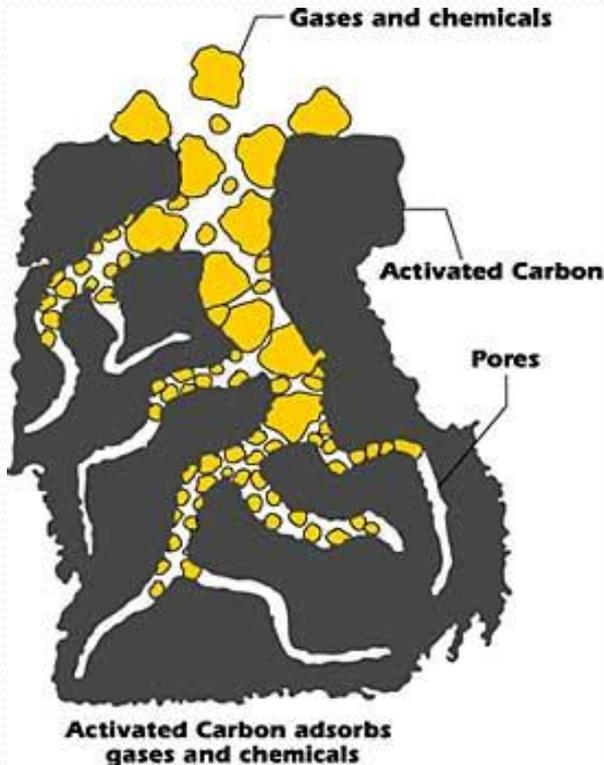
Principali sorbenti investigati in letteratura per la rimozione di ibuprofene:

Silice

Resine a scambio ionico

Carboni attivi

Carboni Attivi



Attivazione Chimica:

- Impregnazione con soluzioni acide e/o basiche (H_2SO_4 , K_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4)

Attivazione Termica:

- Pirolisi in flusso di N_2 (600 – 900 °C)
- Gassificazione ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, CO_2 , $600 < T < 900$ °C)

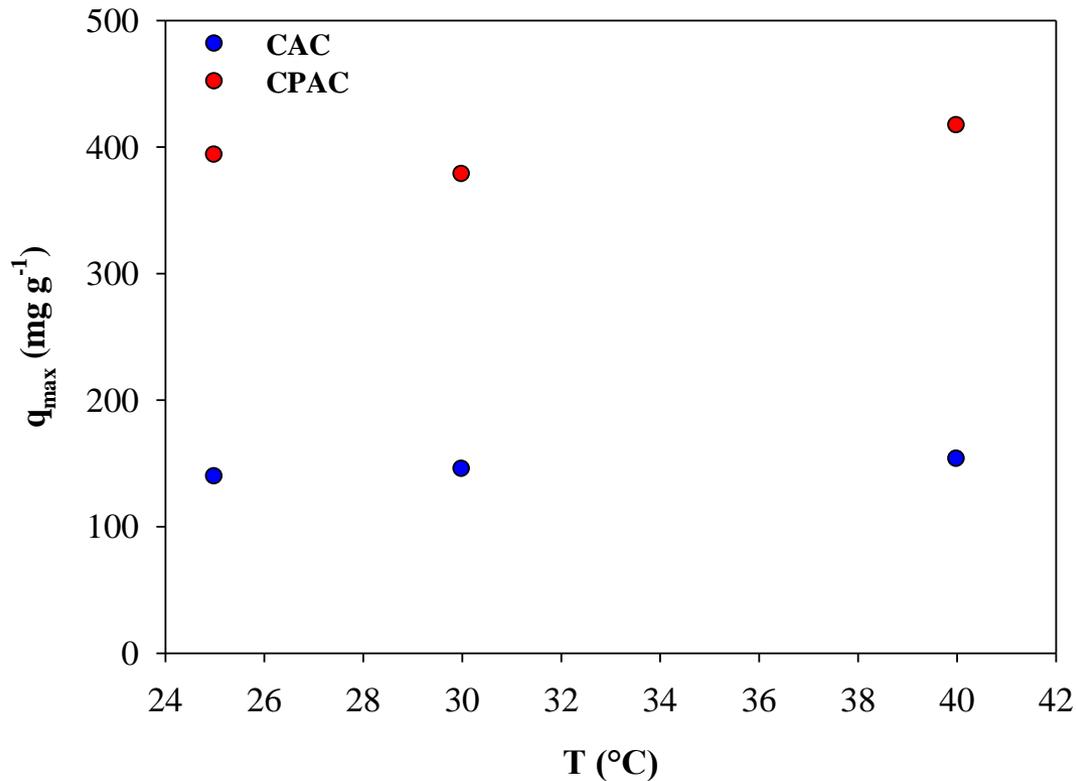
Caratteristiche microstrutturali:

- Superficie specifica fino a 1000 m^2/g
- Volume dei pori fino a 0.6 cm^3/g

I carboni attivi sono spesso impiegati come adsorbenti grazie a caratteristiche quali:

- fine modulabilità delle proprietà chimico-fisiche e microstrutturali;
- costi ridotti;
- facile reperibilità delle materie prime necessarie per la loro sintesi.

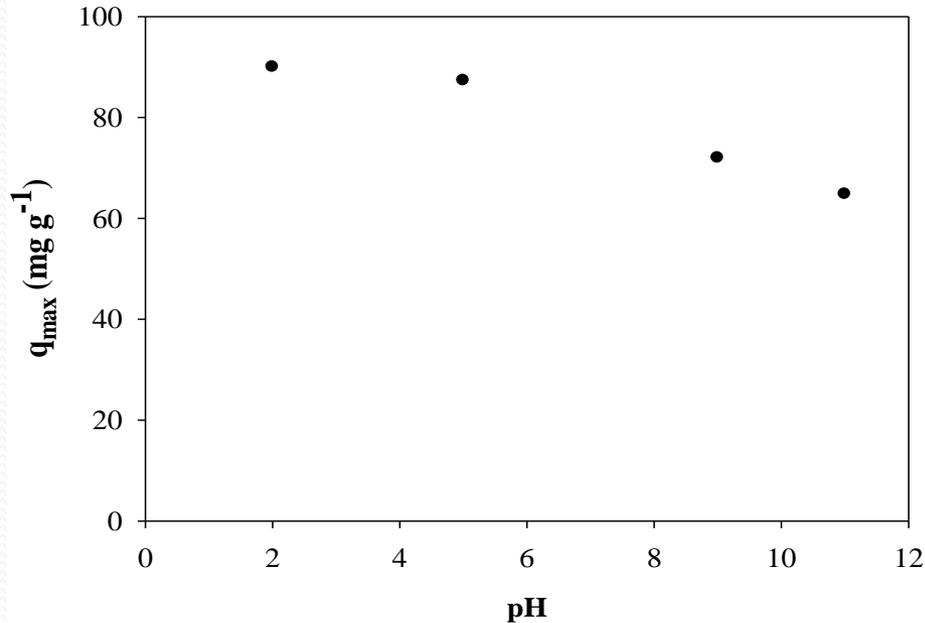
Effetto della temperatura sulle capacità adsorbenti di ibuprofene (IBP)



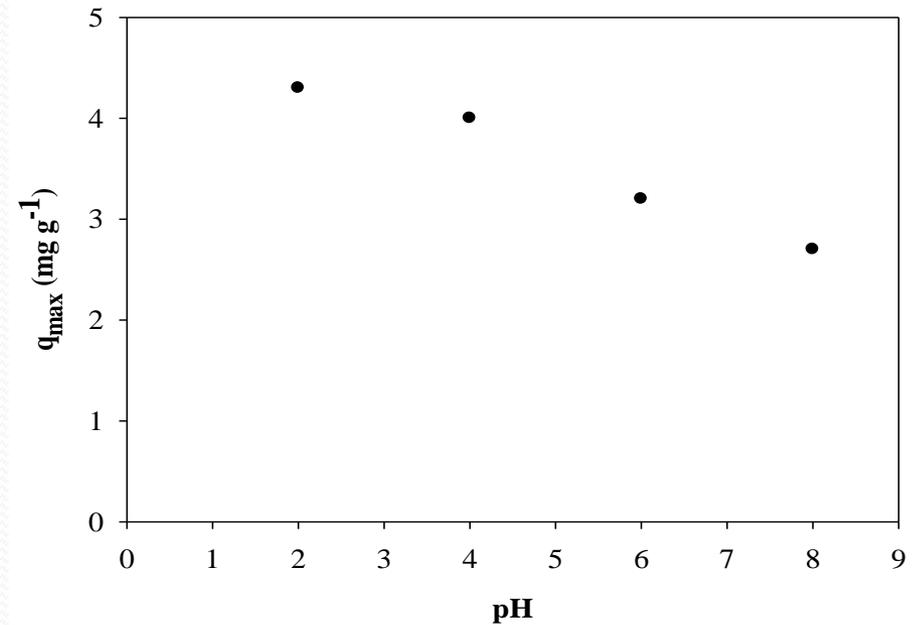
$$q_{max} = \frac{\text{quantita' max di IBP adsorbito}}{\text{massa sorbente}}$$

IBP rimosso sui carboni attivi CAC e CPAC al variare della temperatura
(pH=2, [IBP]⁰=120 mg L⁻¹)
Mestre et al. (2007), Carbon 45: 1979–1988

Effetto del pH sulle capacità adsorbenti di ibuprofene (IBP)



IBP rimosso sul carbone attivo P al variare del pH
 (T=30 °C, [IBP]⁰=60mg L⁻¹)
 Mestre et al. (2009), Bioresource Technol. 100: 1720–1726

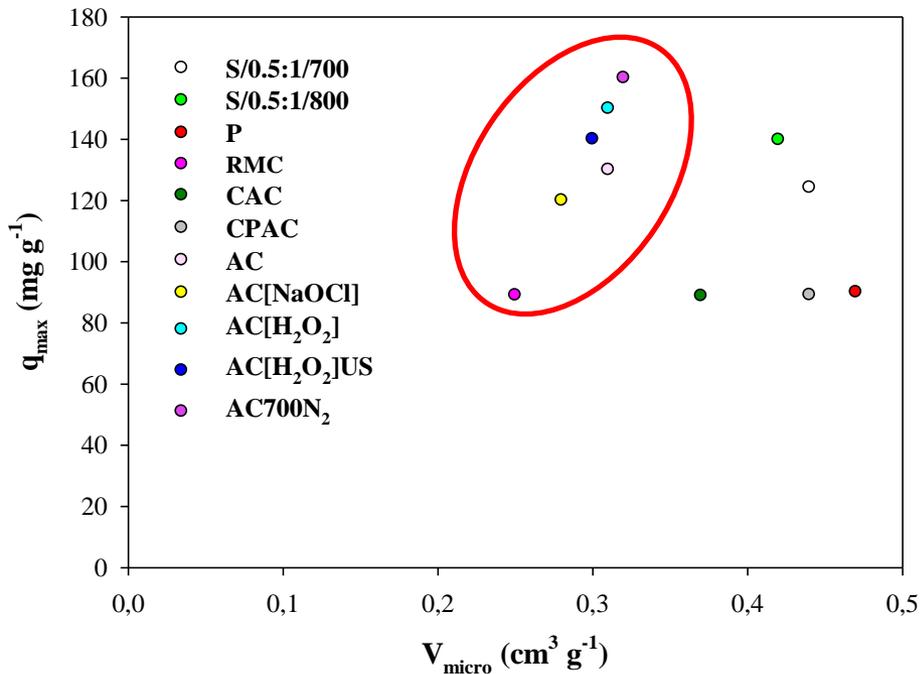


IBP rimosso sul carbone attivo MAC al variare del pH (T=25 °C, [IBP]⁰=10 mg L⁻¹)
 Dubey et al. (2010), Chem. Eng. J. 165: 537–544

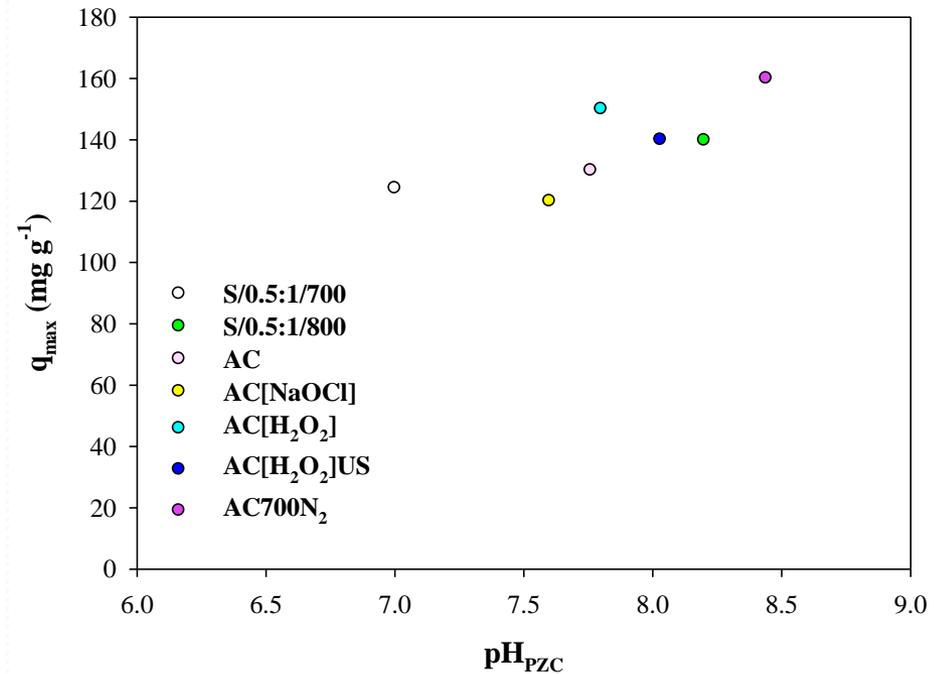
pH < pKa prevale la forma indissociata delle molecole di IBP

pH_{PZC} = Σ H⁺ = Σ OH⁻ **pH > pH_{PZC}** → la superficie del sorbente presenta parziale carica negativa
pH < pH_{PZC} → la superficie del sorbente presenta parziale carica positiva

Effetto delle proprietà di carboni attivi sulle capacità adsorbenti di ibuprofene (IBP)



IBP rimosso in funzione del volume dei micropori per i principali carboni attivi investigati in letteratura (pH=3, T=25 °C)



IBP adsorbito su diversi carboni attivi al variare del pH_{PZC} (pH [3 - 4], T [25 - 30 °C])

Adsorbimento preferenziale di IBP in micropori con $1 < dp < 2$ nm



Conclusioni

L'analisi critica della letteratura attuale sui processi di adsorbimento di ibuprofene ha evidenziato che i carboni attivi presentano elevate potenzialità applicative grazie all'ampio spettro di proprietà chimico-fisiche e microstrutturali da essi mostrate e che numerosi studi hanno consentito un notevole avanzamento nella conoscenza interpretativa dei meccanismi di rimozione in gioco. Ciononostante, si sottolinea che sono necessari studi più approfonditi per la validazione delle capacità di rimozione di ibuprofene su solidi carboniosi in sistemi multicomponenti rappresentativi di reflui reali.