



***Pesticides removal in low concentration using peroxydisulfate
activated by microspheres of zero-valent iron and solar light***

Relatore:

Prof. **Massimiliano Fabbricino**

Dra. **Sara Miralles Cuevas**

Correlatore:

Ing. **Marco Race**

Dr. **Alejandro Cabrera Reina**

Candidati:

- **Luca Falco** M67/448
- **Marisa Frattura** M67/423

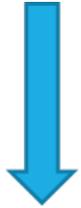
ANNO ACCADEMICO 2018/2019



Problematica dell'acqua



Cambiamento climatico



Stress idrico notevole



Uno dei principali obiettivi





Riutilizzo



Trattamenti terziari per la gestione e il recupero di acqua :





Processi di ossidazione avanzata (AOP)



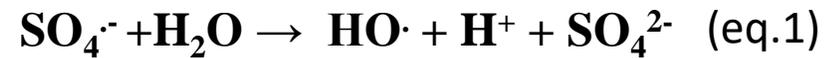
Si sviluppano in due fasi :

- Generazione i radicali
- Reazione di ossidazione



Persolfato (PS) $E^\circ = 2.01 \text{ V}$

Radicale solfato $E^\circ = 2.6 \text{ V}$

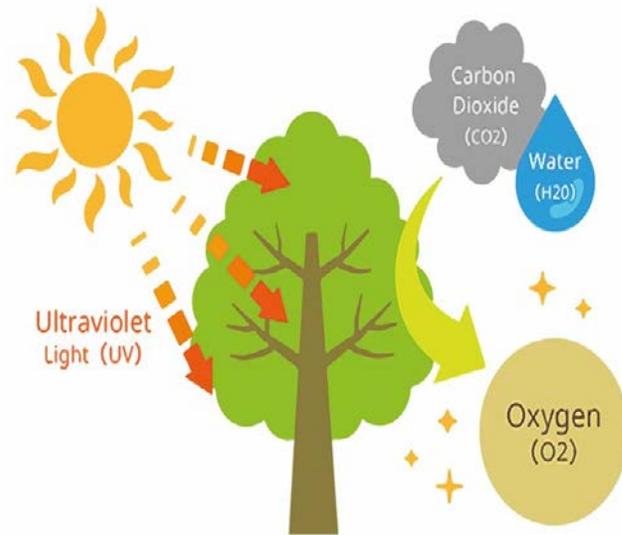


Radicale idrossile

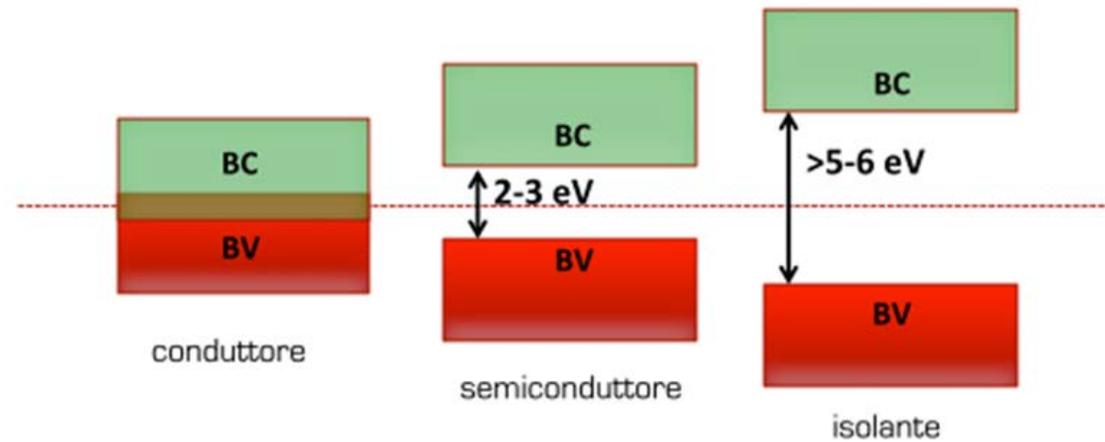
$E^\circ = 2.8 \text{ V}$



Processo di fotocatalisi



- Ossidazione
- Riduzione
- Catalizzatore





Catalizzatore utilizzato : ferro zero valente (ZVI)

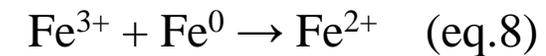
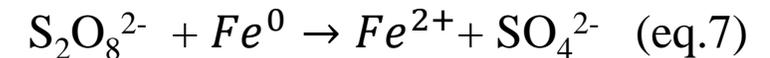
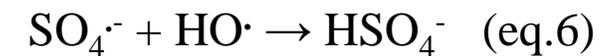
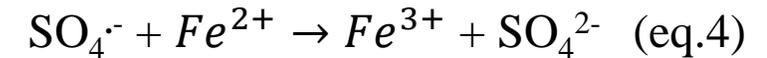
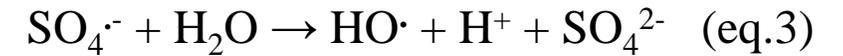
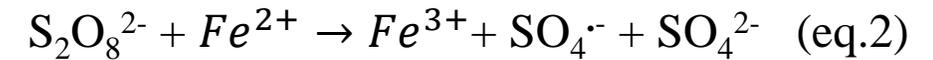


Vantaggi principali :

- No tossicità
- Economico
- Alta efficienza



Reazioni coinvolte :





Studi pregressi



ZVI [mM]	Size of the ZVI	Contaminant [mM]	Matrix	Scale	pH	PS [mM]	Complexing agent	What has been done?	Year
3.6	Powder	Perfluorooctanoic acid 0.24	Deionized water	70-mL Teflon vessel	Natural pH	1, 5 and 10	///	The microwave-hydrothermal decomposition of persistent and bioaccumulative perfluorooctanoic acid in aqueous solution at 60 and 90 °C was examined.	Lee et al. 2009
0.35, 0.7, 2.0, 3.5 and 5.0	Particle size 0.21 mm and surface area 0.14 m ² /g	Chloroaniline 0.05	Deionized water	Batch experiment	2.4-7.9 and 11	2.5	///	An increase in reaction temperature from 15 to 50 °C significantly enhanced the PCA degradation by persulfate.	Hussain et al. 2012
0.1-1	Powder	Acetaminophen 0.066	Milli-Q water	250-mL glass vessels.	Range from 3 to 8.5	0.4	Sodium Citrate	The performance of Fe0/PS is heavily affected by Fe0 dosage, pH, temperature, and presence of complexing agents.	Deng et al. 2013
1.8, -3.5-5.4-7.2 and 9	Particle size 0.21 mm and surface area 0.14 m ² /g	Aniline 0.05, 0.10, 0.20, 0.40	Milli-Q water	Batch experiment	2.0, 4.0, 7.0, 9.0, and 11.0	2.5	///	Aniline degradation increased with increasing temperature.	Hussain et al. 2013
0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, and 1.5	Powder 0.05 mm diameter	ortho-Nitrochlorobenzene 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, and 1.50	Deionized water	batch experiment	3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 6.8, 8.0, and 10.0	4.0	///	This study indicates that there existed two processes in the combined system.	Xu et al. 2014
20, 1, 2	0.74 mm	Orange G 11.6, 0.1 and 0.2	wastewater	0.5 L batch reactor	Range from 6 to 7	153, 1.3 and 6	///	Identification of oxidation intermediates was carried out by analyzing at different times organic by-products generated from treatment of a concentrate dye solution at 20 °C.	Rodriguez et al. 2014
0.125-4	80-100 lm in diameter	Chloramphenicol 0.05-1	Wastewater	250 mL glass	Range from 3 to 10	0.25, 0.5, 1.5 and 3	///	the results of scavenging tests suggested that HO [•] , SO ₄ ^{•-} and O ₂ ^{•-} contributed to the overall degradation performance, but HO [•] predominated at all pH levels used.	Nie et al. 2015
6	Nano particles	Phenol 1.5	Deoxygenated water	125 mL	2.8	12	///	Two distinct reaction stages, in terms of the kinetics and radical formation mechanism, were found when phenol was oxidized by the persulfate/NZVI system.	Kim et al. 2018
1	iron powder 0.4e1mm	Chlortetracycline 1.2	Wastewater effluent	250 mL glass flasks	Range from 3 to 10	0.1-0.25-0.5-1, 5	///	It was found that heterogeneous activation (ZVI) is more efficient than homogeneous activation (Fe ²⁺) of PS to degrade CTC.	Pulicharla et al. 2018
0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 1.5	iron powder 0.05 mm in diameter	Para-chloronitrobenzene	Ultra pure water	100 mL centrifuge tube	3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 6.8, 8.0 and 10.0	4.0	///	Scanning electron microscopy (SEM) and Electron paramagnetic resonance (EPR) was adopted in order to explore the degradation mechanism by ZVI-Persulfate system in soil	Kang et al. 2018
1	Nanoparticles	Sulfamethazine 0.03, 0.07, 0.1, 0.14	Deionized distilled water	250-mL glass bottles	3.5, 7 and 9	Range from 0.5 to 10	///	system. The S-ZVI/H ₂ O ₂ system showed much stronger oxidative capacity than the S-ZVI/PS system under the same fitting condition.	Dong et al. 2019

Studi analoghi svolti durante l'ultimo decennio (2009-2019) in cui si focalizza l'attenzione sull'impiego di ZVI come catalizzatore e di PS come ossidante





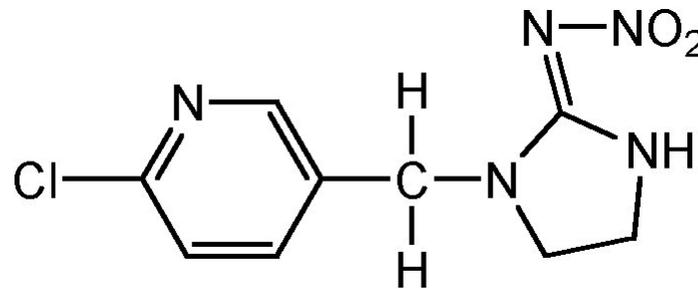
Gli obiettivi



- Valutare gli effetti del processo a pH naturale in condizione di oscurità e di luce solare;
- Valutare l'effetto delle matrici : acqua distillata e acqua di rubinetto;
- Valutare l'effetto degli agenti chelanti;

Il lavoro di tesi svolto fa parte del progetto **E.P.S.O.L.**

La nostra attenzione è posta sull'**Imidacloprid**





Strumenti e tecniche sperimentali



Imidacloprid



Cromatografia liquida



ZVI



Metodo standard ISO 6332 :
metodo spettrometrico



PS



Metodo Spettrometrico
Proposto da Liang nel 2008

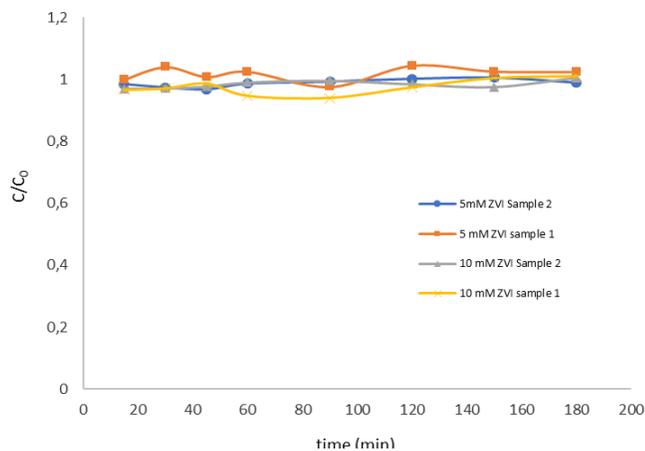




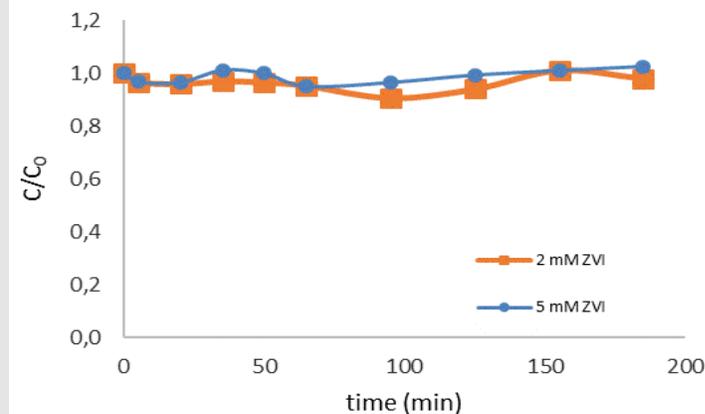
Studi preliminari



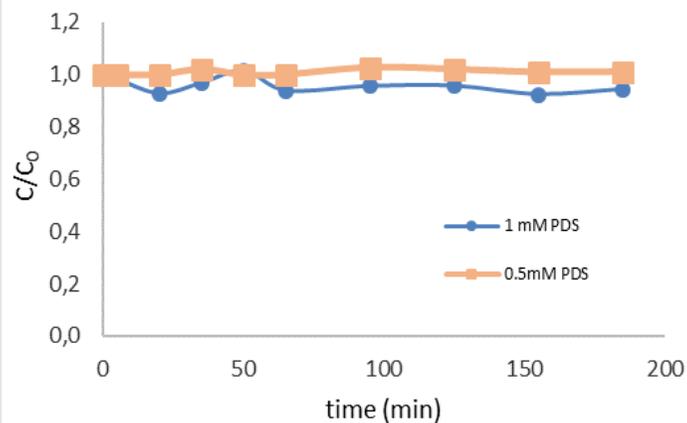
5 mM -> pH = 6,3
10 mM -> pH = 6,7
1 mg/L [imidacloprid]



pH = 6

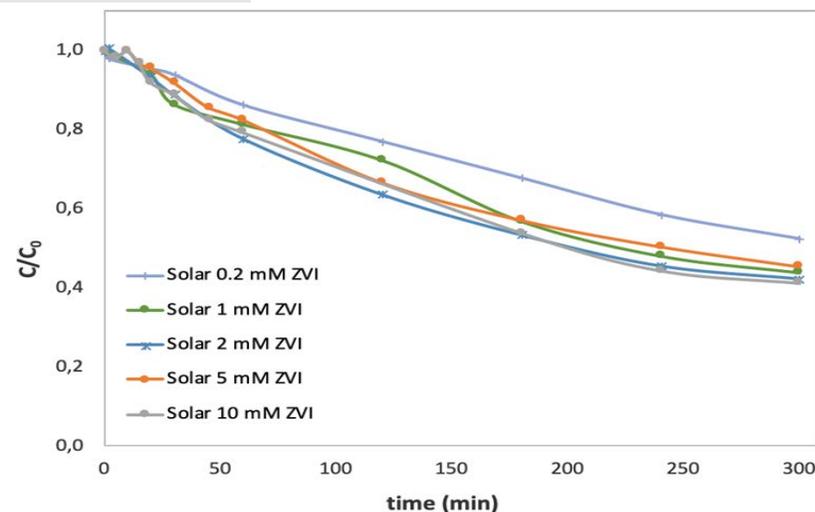


pH = 6



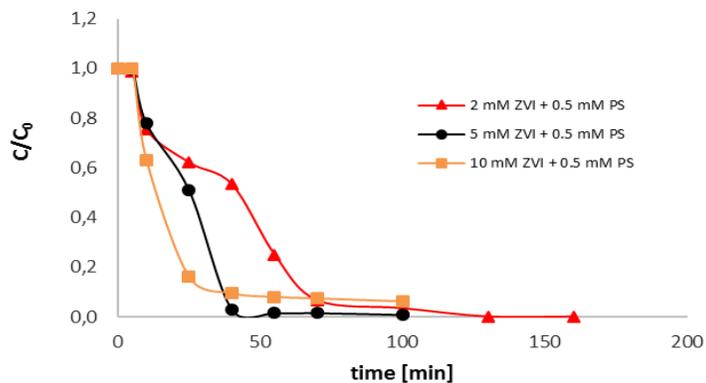
pH = 6

60% per tutte le
condizioni operative
40% solo per 0,2mM
ZVI





Processo in oscurità con acqua distillata



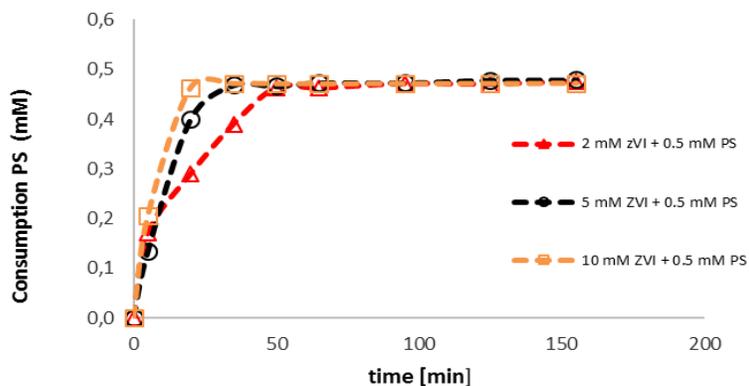
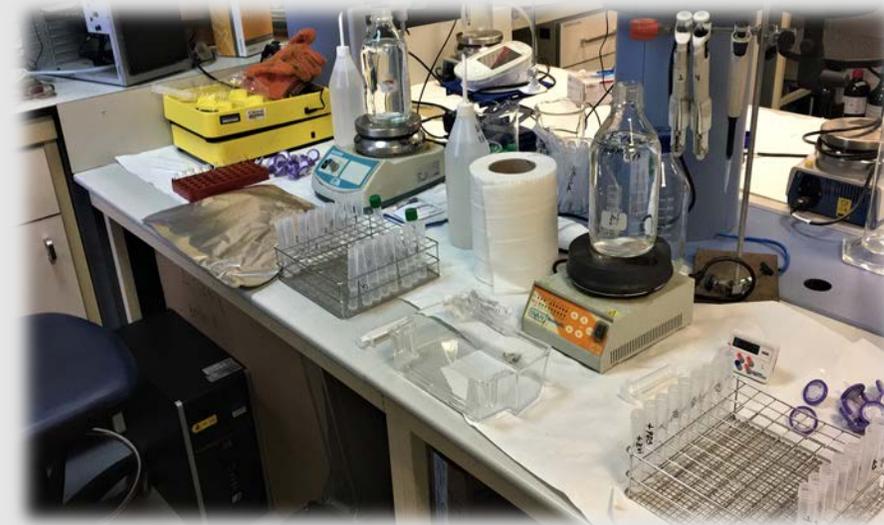
pH iniziale = 6

pH finale = 5

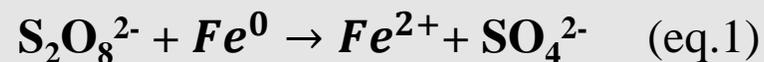
2 mM ZVI 90% in 60 min

5 mM ZVI > 90% in 40 min

10 mM ZVI > 90% in 30 min



una grande produzione di radicali si ha nel momento in cui il ferro entra in contatto con il persolfato





Processo in oscurità con acqua distillata

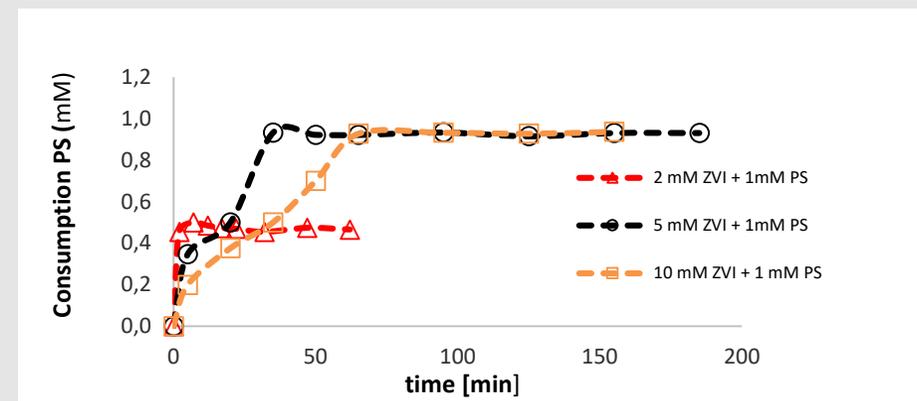
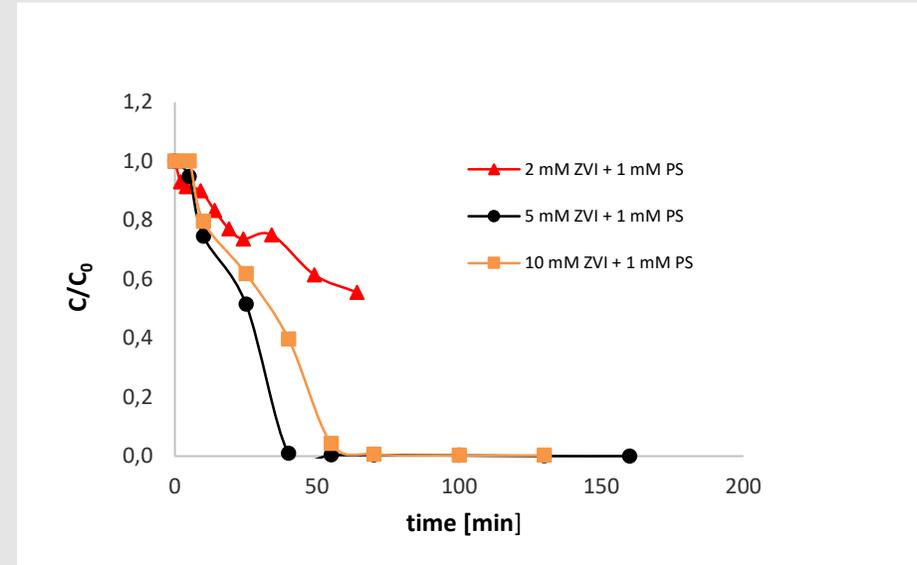


- 2 mM ZVI -> pH iniziale = 6
 - 5 mM ZVI -> pH iniziale = 6
 - 10 mM ZVI -> pH iniziale = 6
-
- pH finale = 6
 - pH finale = 5
 - pH finale = 6

Andamento più graduale → Rapida ossidazione ZVI

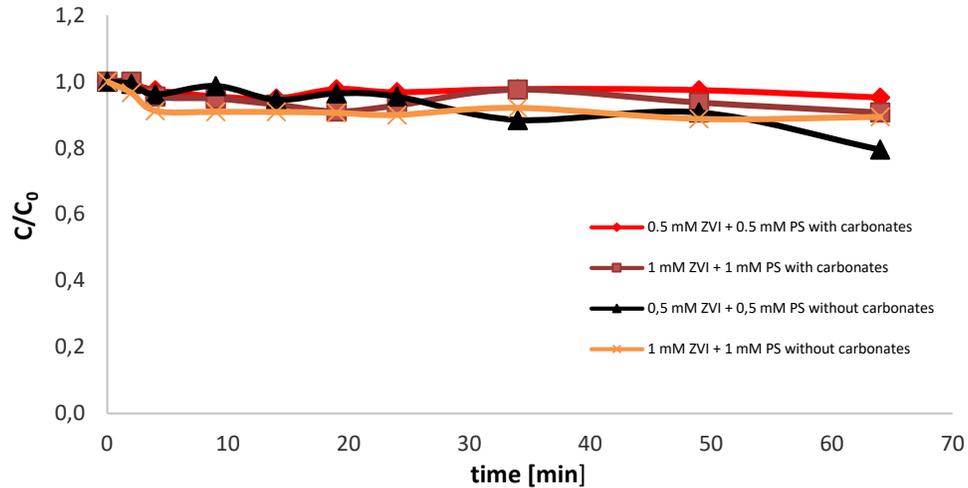
2 mM ZVI 40% in 60 min Eccesso reagenti provoca inibizione
 5 mM ZVI > 90% in 40 min del processo
 10 mM ZVI > 90% in 60 min $SO_4^{\cdot-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$

2 mM ZVI insufficiente ad attivare il persolfato





Processo in oscurità con acqua di rubinetto

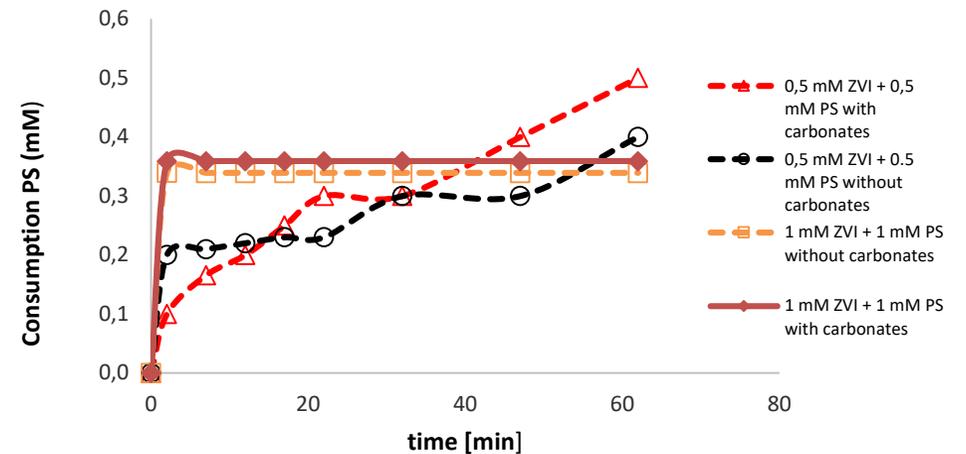


- 0,5 mM ZVI + 0,5 mM PS con carbonati -> pH in = 8 - pH fin = 8
- 0,5 mM ZVI + 0,5 mM senza carbonati -> pH in = 7 - pH fin = 6
- 1 mM ZVI + 1 mM PS con carbonati -> pH in = 8 - pH fin = 8
- 1 mM ZVI + 1 mM PS senza carbonati -> pH in = 7 - pH fin = 6

I carbonati non sono scavengers



L'ossidante reagisce con le impurità presenti nell'acqua





Processo al sole con acqua distillata



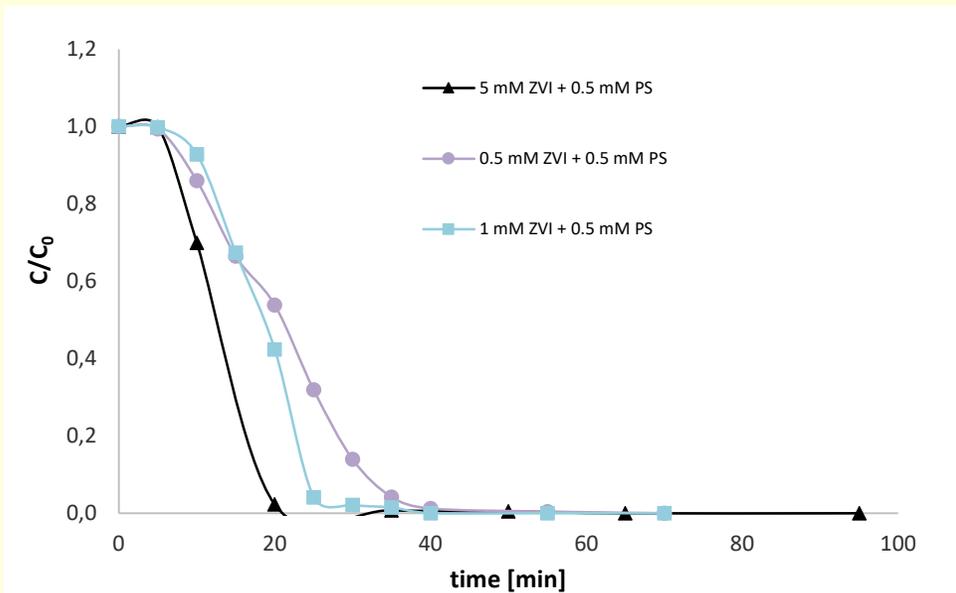
- 0,5 mM ZVI -> pH iniziale = 6
 - 1 mM ZVI -> pH iniziale = 6
 - 5 mM ZVI -> pH iniziale = 6
-
- pH finale = 4
 - pH finale = 4
 - pH finale = 5

- **0,5 mM ZVI > 90% in 30 min**
- **1 mM ZVI > 90% in 25 min**
- **5 mM ZVI > 90% in 20 min**

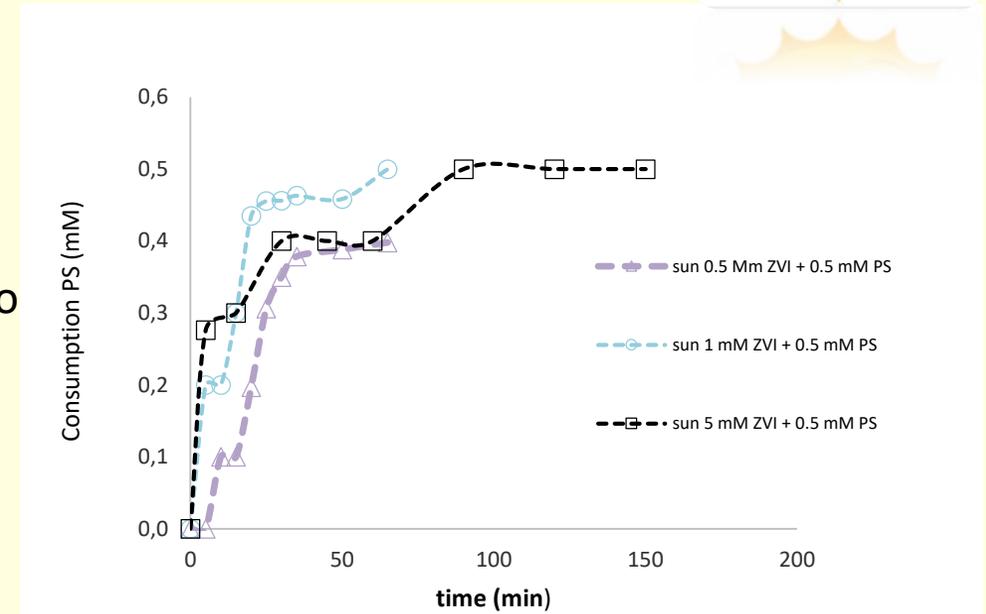


Risparmio reagenti

Nessuna legislazione europea

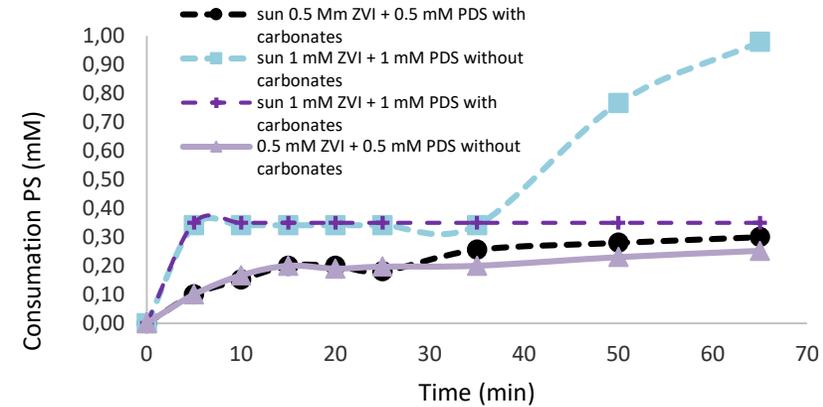
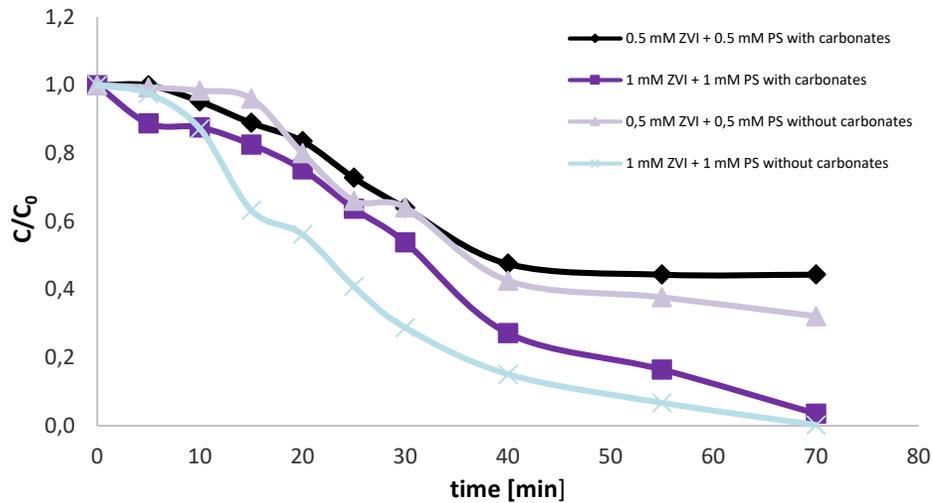


Dopo 30 min il consumo di PS continua





Processo al sole con acqua di rubinetto



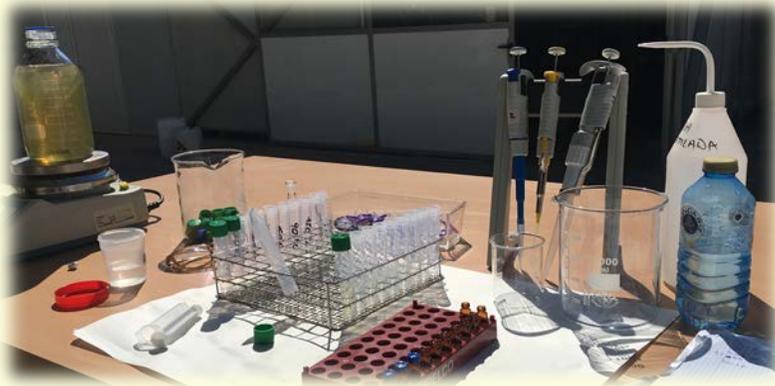
- 0,5 mM ZVI + 0,5 mM PS con carbonati -> pH in = 8 - pH fin = 8
- 0,5 mM ZVI + 0,5 mM senza carbonati -> pH in = 7 - pH fin = 5,3
- 1 mM ZVI + 1 mM PS con carbonati -> pH in = 8 - pH fin = 8
- 1 mM ZVI + 1 mM PS senza carbonati -> pH in = 7 - pH fin = 3

- ➡ circa 60% in 70 min
- ➡ > 70% in 70 min
- ➡ > 90% in 70 min
- ➡ > 90% in 70 min



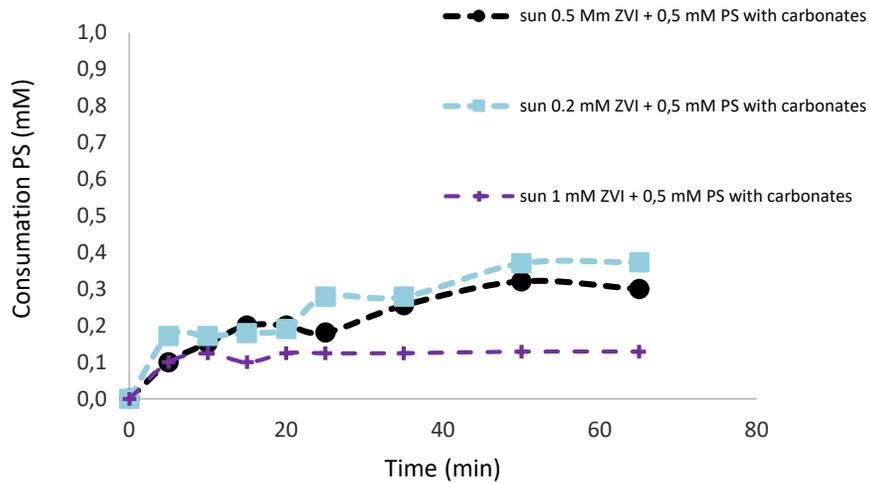
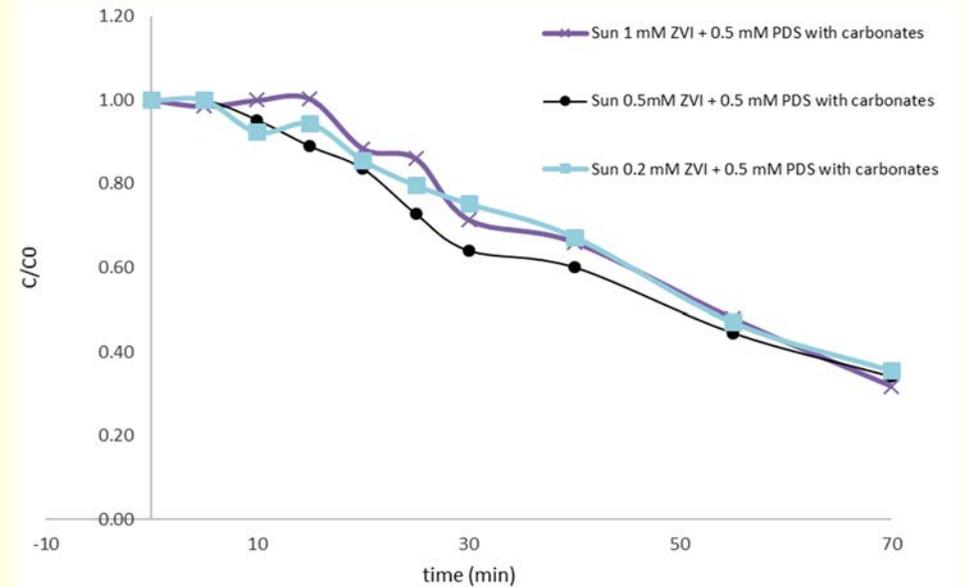


Processo al sole con acqua di rubinetto



> 70% in circa 70 min

pH = 8

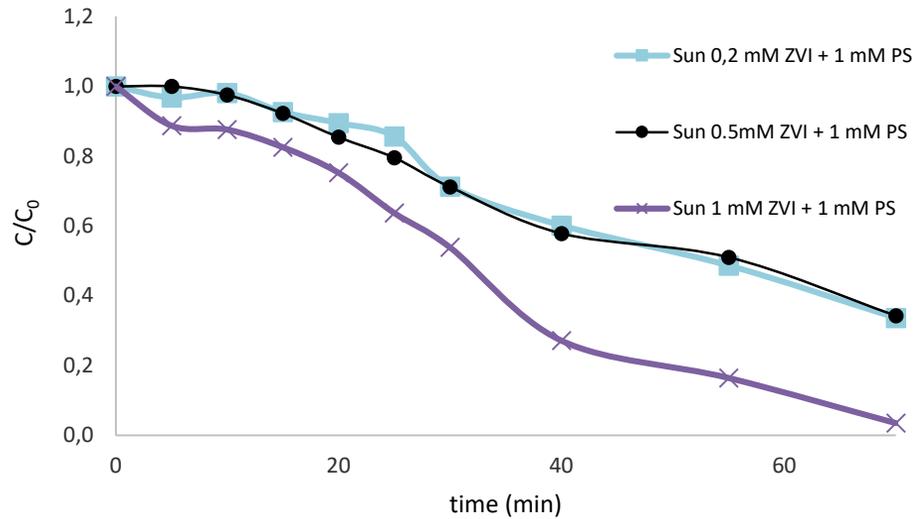


1 mM ZVI dopo 10 min consumo costante

Generazione Fe (III) inibisce il processo

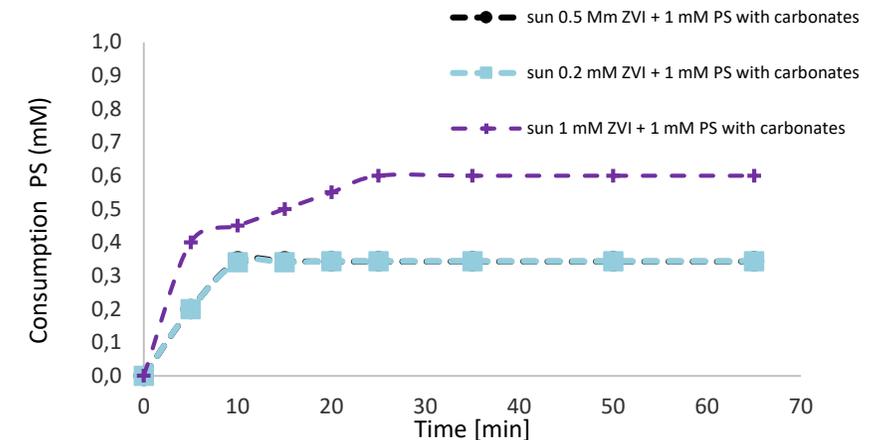


Processo al sole con acqua di rubinetto



pH = 8

0,2 mM ZVI > 60% in circa 60 min
0,5 mM ZVI > 60% in circa 60 min
1 mM ZVI > 90% in circa 60 min

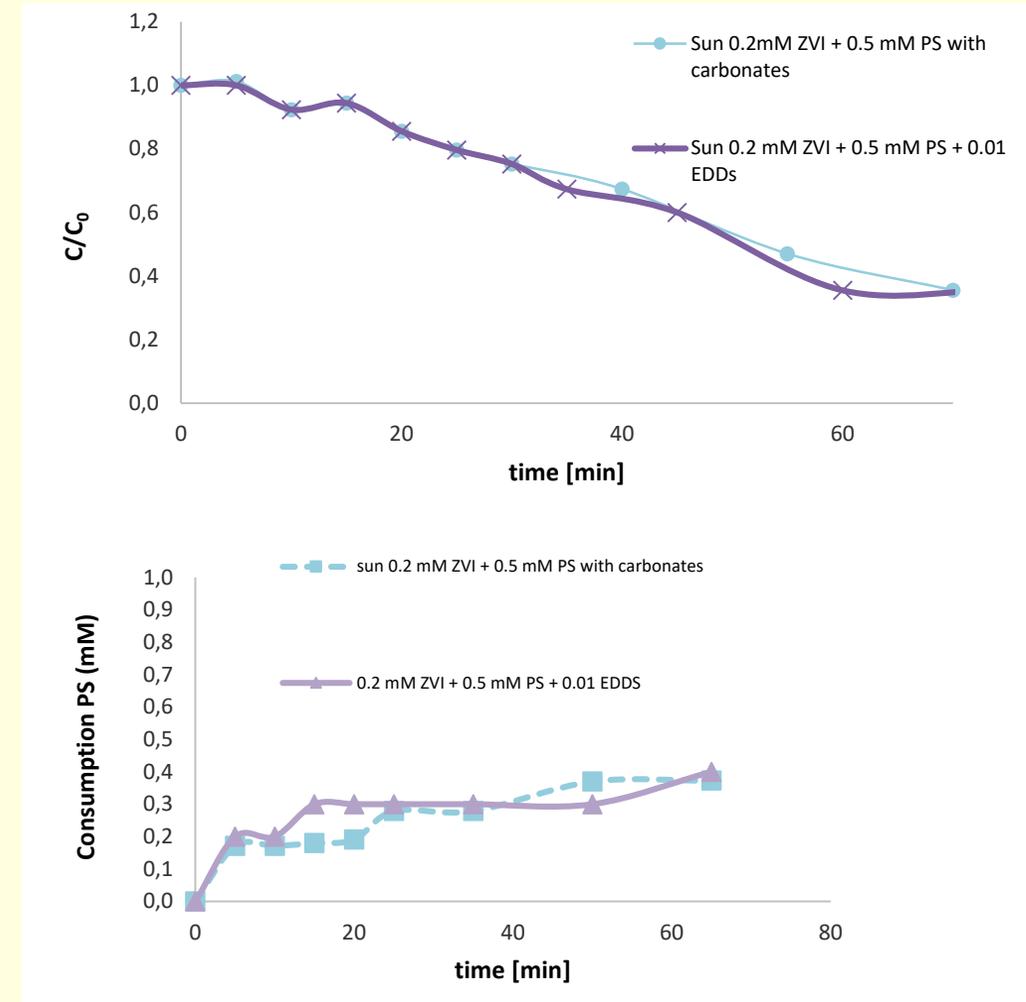




Aggiunta agente chelante



- Ferro disciolto presente in soluzione
Compreso tra 0,0005 e 0,005 mM;
- [EDDs] pari a 0,001 mM;





Conclusioni



Studi previ:

- 1) No fenomeni di adsorbimento del contaminante sulle microsferre di ferro;
- 2) Nessun effetto con l'utilizzo di ferro in oscurità;
- 3) Nessun effetto con l'utilizzo del persolfato in oscurità;
- 4) Soddisfacenti degradazioni con l'uso di ferro in combinazione con la luce solare: tempi troppo lunghi.

Oscurità e acqua distillata:

- 1) Degradazione maggiori del 90% con concentrazione fissa e pari a 0,5 mM di PS e con diversi dosaggi di ZVI;
- 2) Eccesso di ferro porta all'inibizione del processo.

Luce e acqua distillata:

- 1) Notevole miglioramento;
- 2) Al raddoppio del dosaggio dei reagenti, non corrisponde un raddoppio dell'efficienza.



Conclusioni



Oscurità e acqua di rubinetto:

- 1) Nessuna efficienza;
- 2) I carbonati non sono scavenger

Luce e acqua di rubinetto:

- 1) Effetto positivo della luce solare. Degradazioni tra il 60-90% si sono ottenute;
- 2) Stessa efficienza lavorando con e senza carbonati;
- 3) Condizione operativa ottimale: 0,2 mM ZVI + 0,5 mM PS con efficienza del 60%.

Luce e acqua di rubinetto con aggiunta di EDDs:

- 1) Nessun miglioramento.



GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

