

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
"FEDERICO II"
SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE**

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



**Processo di Fenton-like: studio delle cinetiche di reazione e
rimozione di contaminanti organici da acque reflue**

Relatore:

Prof. Massimiliano Fabbricino

Candidati:

Martina Bruno M67/442

Marcello Pinto M67/436

INQUINAMENTO AMBIENTALE

- Inquinanti più complessi e refrattari
- Normative cogenti con limiti sempre più restrittivi



Attività di ricerca più intensa



PROCESSI AOP:

- Fenton

- Fenton-like

- Foto-fenton

- Sono-fenton

→ Sistema eterogeneo



$\text{NiAlO}_x / \text{HOCl}$

$\text{Cu(II)S} / \text{HOCl}$

- Costi elevati
- Difficoltà nel trasporto
- Esplosività

- Stabilità termica
- Alta reattività
- Possibilità di recupero

ORGANIZZAZIONE DEL LAVORO:

DEGRADAZIONE ACIDO BENZOICO



VERIFICA INTERAZIONE
CATALIZZATORE-OSSIDANTE

VARIAZIONI CONDIZIONI AL CONTORNO



RAGGIUNGIMENTO
PROCESSO OTTIMALE

TRATTAMENTO INQUINANTI ORGANICI



DEGRADAZIONE DI AGENTI
INQUINANTI:

- 1,4 Diossano
- Atrazina
- Acetaminofene

STUDIO DELLE CINETICHE DI REAZIONE



VERIFICA PRESENZA SPECIE
RADICALICHE

STUDIO DELLE CINETICHE DI REAZIONE



NATURA SPECIE
OSSIDANTI



SPETTROSCOPIA A UV VISIBILE

Uno spettrofotometro misura la quantità di energia luminosa che viene trasmessa da una sostanza colpita da radiazioni luminose di diverse lunghezze d'onda.

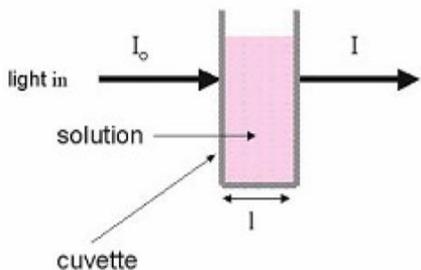


Calcolo indiretto della concentrazione di cloro prima, durante e dopo il processo di Fenton-like tramite soluzione DPD



Lambert-Beer: $I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$



I = intensità della luce trasmessa [cd]
 I_0 = intensità della luce incidente [cd]
 A = assorbanza del campione [-]
 ε = coefficiente di estinzione molare, specifico per ogni sostanza [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
 d = cammino ottico [cm]
 c = concentrazioni [mol/l]



Strumentazioni:

CROMATOGRAFIA LIQUIDA HPLC

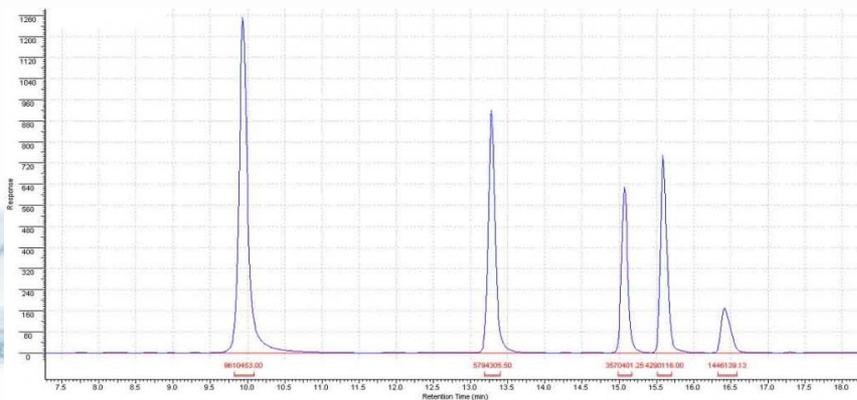
Tecnica analitica utilizzata per separare ed identificare quantitativamente i componenti presenti all'interno di una miscela.



1. L'iniettore;
2. La colonna;
3. La camera termostata (forno);
4. Il rivelatore;
5. Il software;



Quantifica la concentrazione di inquinante presente in soluzione prima, durante e dopo il processo di Fenton-like tramite rappresentazioni di curve e picchi



CARATTERISTICHE CROMATOGRAMMA:

- Selettività
- Efficienza



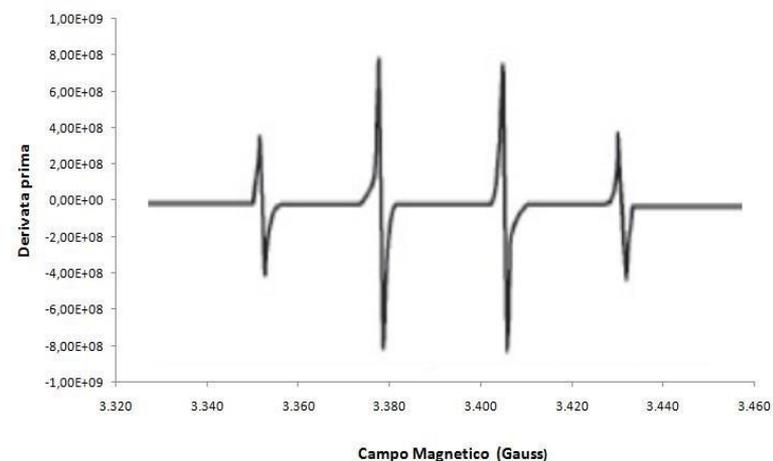
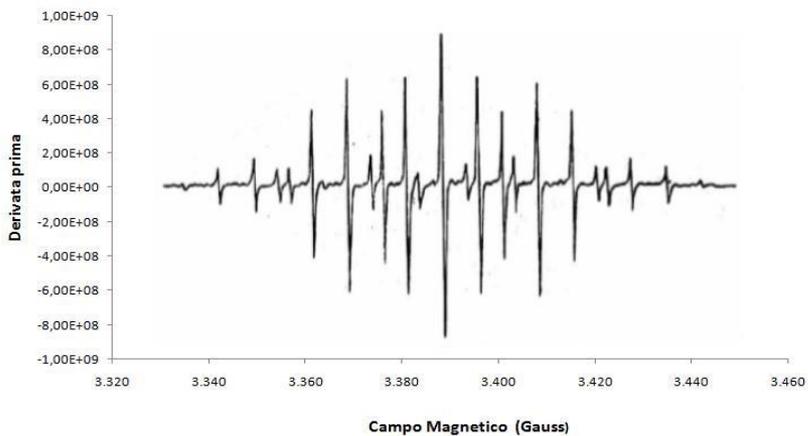
SPETTROSCOPIA EPR

Tecnica per l'individuazione di radicali in soluzione derivanti da una reazione chimica

1. Un elettromagnete
2. Un generatore di radiazioni elettromagnetiche
3. Una cella porta-campioni
4. Un rivelatore



Verifica la presenza di specie radicaliche in soluzione attraverso spettri di assorbimento



Catalizzatori:

Cu(II)S → Utilizzato in soluzioni stock

NiAlOx → Preparato chimicamente in laboratorio →

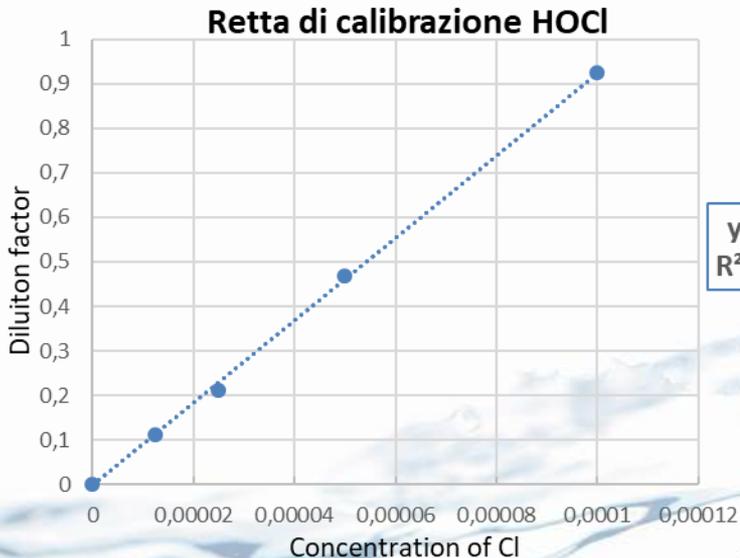
- Acqua distillata V= 150ml
- Nitrato di nichel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 0.5\text{M}$
- Nitrato di alluminio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 0.1\text{M}$
- Idrossido di sodio $[\text{NaOH}] = 10\text{M}$

Trattamento termico

Agente ossidante:

HOCl → Preparato chimicamente in laboratorio →

- Acqua distillata (DI)
- Ipoclorito di sodio (NaClO) diluito all'11,5% in soluzione acquosa



Retta di calibrazione

- metodo dello standard esterno
- 5 punti con concentrazioni note
- incognita: coefficiente di estinzione molare

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

$$\text{fattore di diluizione} = \frac{\text{valore di assorbanza}}{2,5} \cdot 2,75$$

Materiali:

DPD

Utilizzata per spettroscopia UV

- DPD = 0,1g
- Acido solforico [H₂SO₄] = 0,1N; V=10ml

→ Determinazione cloro libero in soluzione →

- pH = 6,5
- Lunghezza d'onda 515nm
- Processo rapido
- Sensibile ai raggi UV
- Colorazione rosa



DMPO

Utilizzata per spettroscopia EPR

→ Stabilizza i radicali liberi la vita

SCAVENGER

- **Metanolo** (CH₄O)
- **Terz-Butanolo** (C₄H₁₀O)

→ Studio della cinetica di reazione



Metodologia:

Fenton-like per acido benzoico (BA)



- Batch da 250ml
- $T_{DI} = 25^{\circ}\text{C}$
- Tempo di prelievo
0-10-30-60-120 min.

→ Condizioni al contorno →

[HOCl]	5	mM
[Catalyst]	3	g/l
pH	5	[-]
[BA]	10	μM
Vtot	50	ml

$$V_{[\text{BA}]} = \frac{0,01\text{mM} \cdot 50\text{ml}}{10\text{mM}} = 0,05 \text{ ml}$$

$$V_{[\text{HOCl}]} = \frac{5\text{mM} \cdot 50\text{ml}}{1000\text{mM}} = 0,25 \text{ ml} \quad \leftarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Prelievo per spettroscopia UV

- 4,5ml di DI
- 0,5ml di soluzione dal batch

$$m_{[\text{Catalizzatore}]} = \frac{3\text{gr} \cdot 50\text{ml}}{1000\text{ml}} = 0,15 \text{ g}$$

- 2,5ml di soluzione
- 125 μl buffer
- 125 μl di DPD

Prelievo per HPLC

- 1ml di soluzione dal batch
- 20 μl tiosolfato



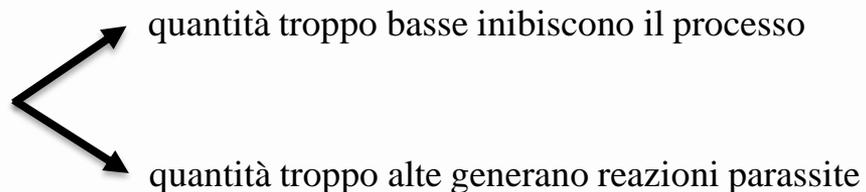
Filtrazione

Metodologia:

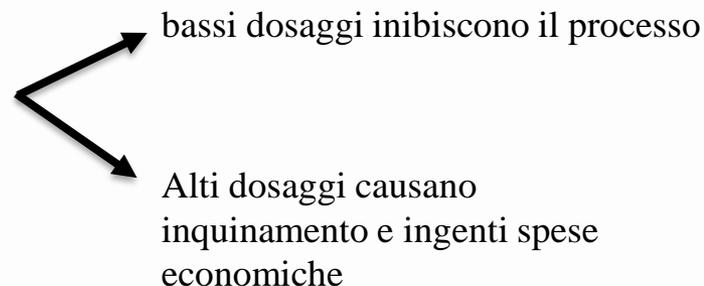


Variazione delle condizioni al contorno

Variazione della concentrazione del catalizzatore



Variazione della concentrazione dell'acido ipocloroso (HOCl)



Variazione del pH della soluzione

→ Controllo e gestione pH in soluzione

- HClO_4 acido perclorico
- NaOH idrossido di sodio

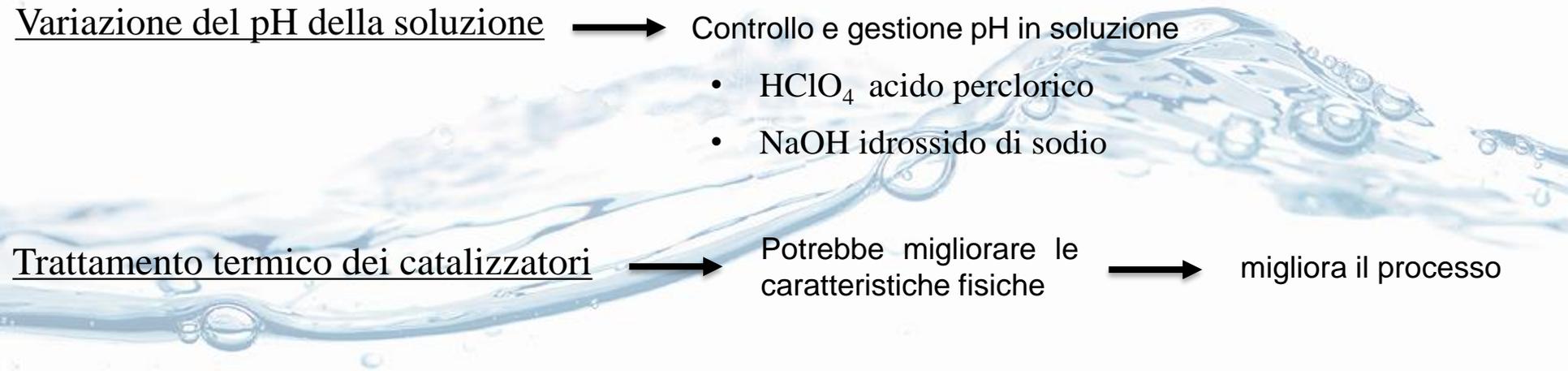
Trattamento termico dei catalizzatori



Potrebbe migliorare le caratteristiche fisiche



migliora il processo



Metodologia:



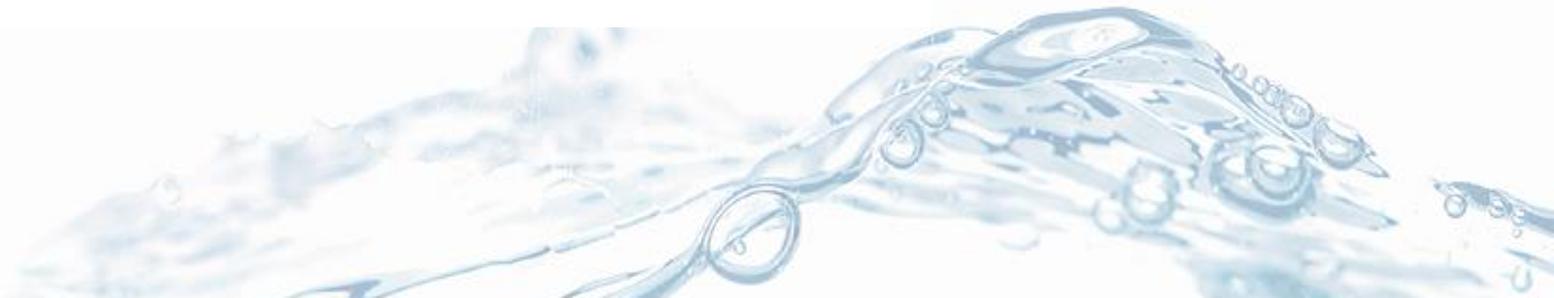
Variazione delle condizioni al contorno

Miglioramento del processo di degradazione



Parametri	Variazioni		u.m.
	CuS	NiAlOx	
[HOCl]	1-5-10	1-5	mM
[Catalyst]	1-3	1-3	g/l
pH	3-5-7-9-11	3-5-7-9-11	-
Tratt.termico	pristine-300-500-700	300-500-700	°C

→ Parametri ottimali



Processo di Fenton-like su inquinanti organici

L'intero esperimento è stato condotto con la stessa procedura per:

Atrazina

Erbicida selettivo con una forte stabilità sia nel terreno che in falda



Potenzialmente cancerogeno (USEPA)

Acetaminofene

Utilizzato dall'industria farmaceutica per la preparazione di antidolorifici e antipiretici



Potenzialmente tossico per la specie umana e per gli organismi acquatici

1.4 Diossano

Utilizzati nei cosmetici, nei prodotti per l'igiene personale, negli additivi alimentari.



Potenzialmente cancerogeno (AIRC)



Studio della cinetica: utilizzo degli scavengers

Metanolo [CH_4O] \longrightarrow scavenger di ampio spettro

Terz-Butanolo [$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$] \longrightarrow scavenger selettivo $\text{OH}\cdot$

[0,1-1-10-100-1000 mM]

$$[\text{OH}\cdot] \ll [\text{BA}]$$



La cinetica di reazione è stata ipotizzata di pseudo primo ordine

$$k'(t) = -\ln\left(\frac{[\text{BA}]t}{[\text{BA}]_0}\right)$$



regressione lineare dei punti che soddisfano : $R^2 > 0,9$

- Per ogni valore del pH \longrightarrow per individuare la reattività dell'ossidante
- Per ogni concentrazione di scavenger

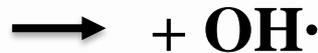
Spettroscopia EPR

I radicali liberi hanno una vita brevissima



“spin trap”: composto in grado di formare insieme ai radicali liberi una specie anch'essa radicalica, ma più stabile, con una vita utile più lunga e che sia rilevabile dall'EPR.

DMPO



Processo non radicalico (DMPO-Ox)

Processo radicalico (DMPO-OH)

T-butanolo



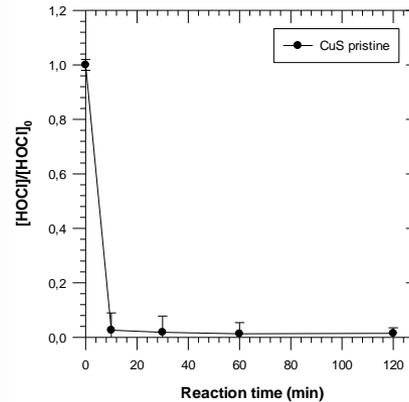
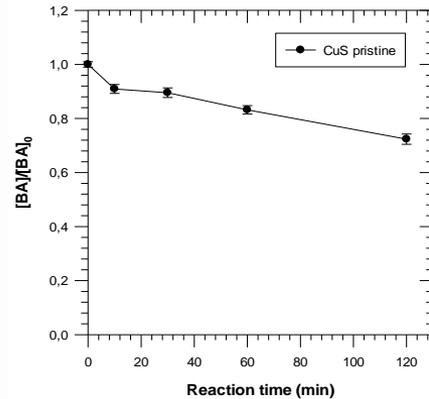
Risultati

- Risultati processo di Fenton-like con acido benzoico

Verificare l'efficacia del processo per la rimozione dell'acido benzoico

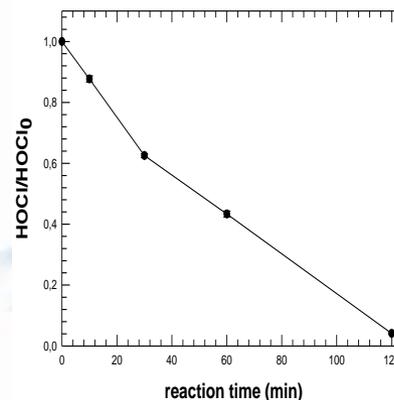
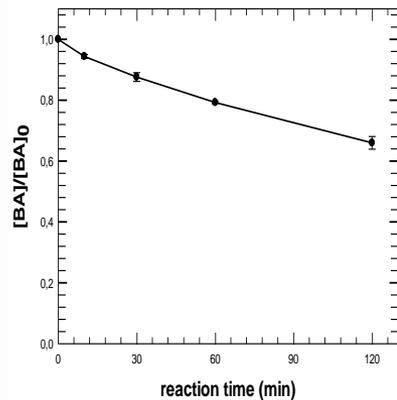
$$\eta = \%rimozione = \frac{[C]_{in} - [C]_{fin}}{[C]_{in}} \cdot 100$$

Per CuS



$$\eta = 28\%$$

Per NiAlOx

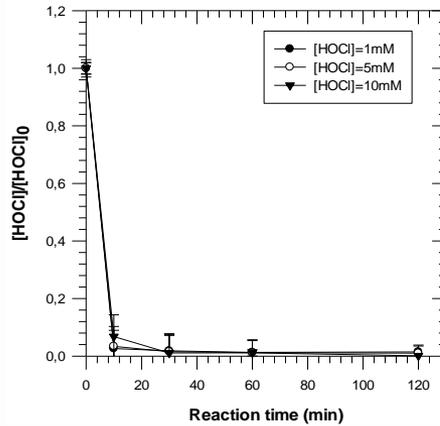
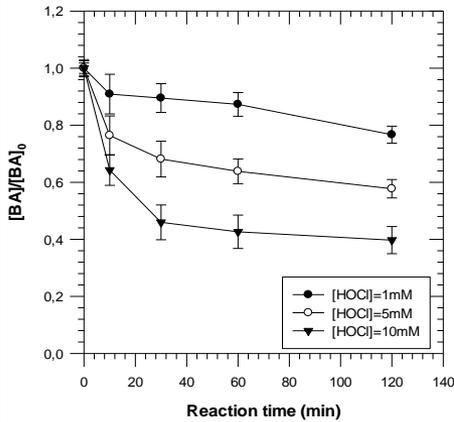


$$\eta = 33\%$$

Variazione delle condizioni al contorno ai fini di ottimizzare il processo

- Risultati della variazione della concentrazione dell'acido ipocloroso (HOCl)

Per CuS

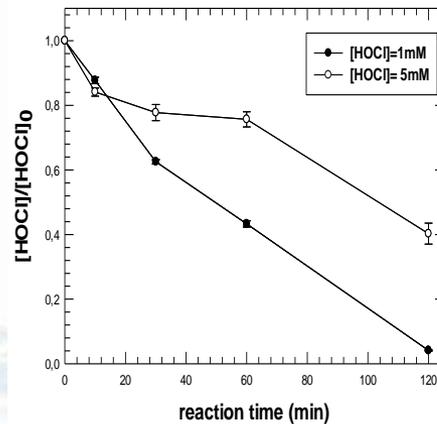
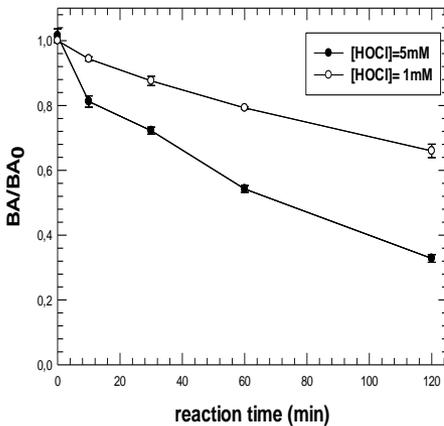


$$\eta_{\max} = 60 \%$$

$$[\text{HOCl}]_{\text{residuo}} = 0 \%$$

[HOCl]=10mM

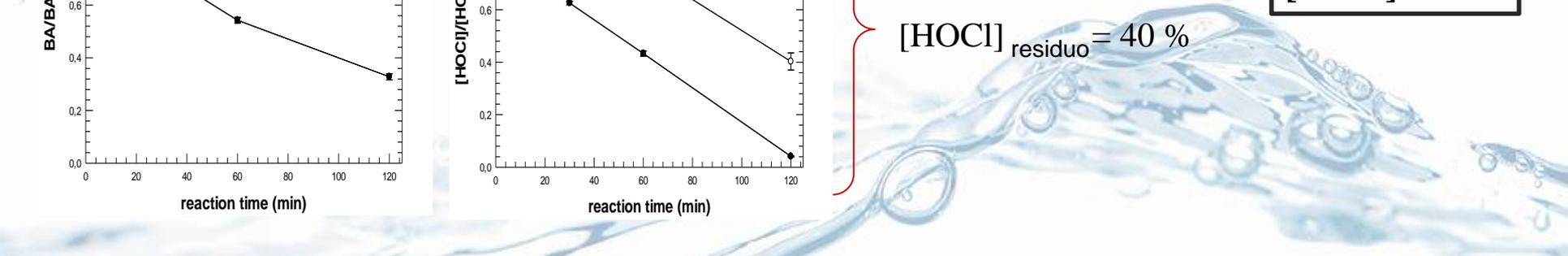
Per NiAlOx



$$\eta_{\max} = 66 \%$$

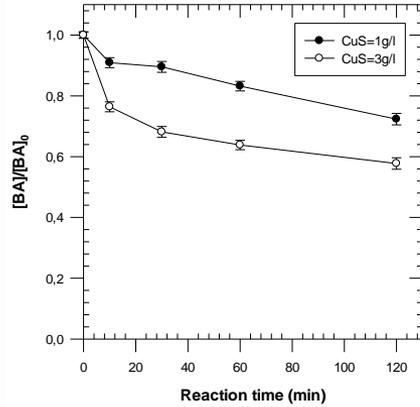
$$[\text{HOCl}]_{\text{residuo}} = 40 \%$$

[HOCl]=5mM

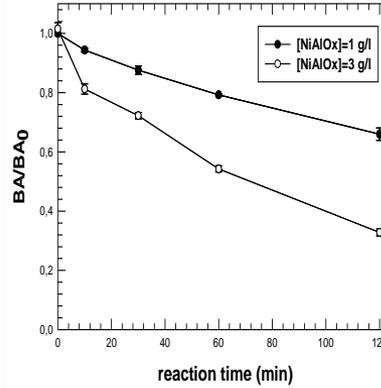


- Risultati variazione della concentrazione del catalizzatore

Per CuS



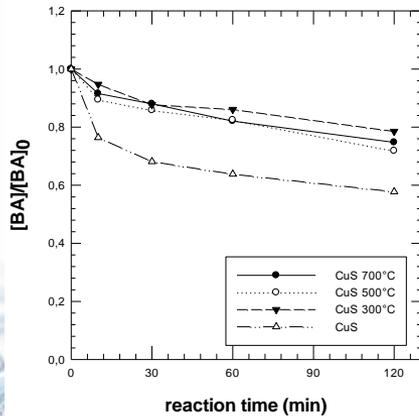
Per NiAlOx



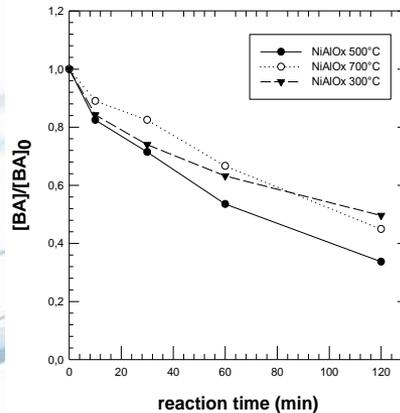
[catalyst] = 3g/l

- Risultati del trattamento termico del catalizzatore

Per CuS



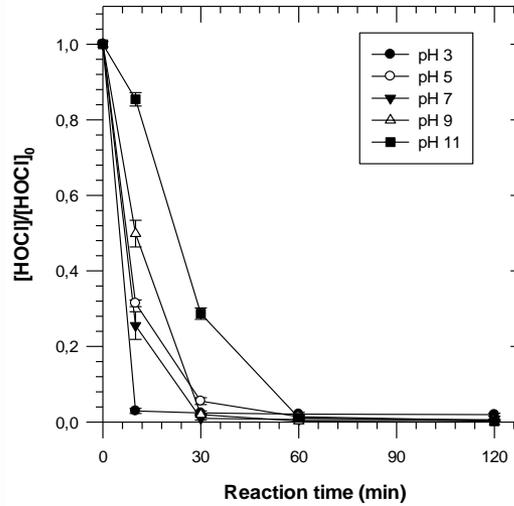
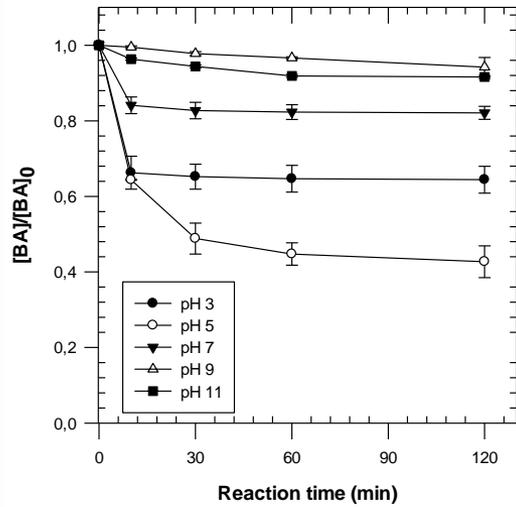
Per NiAlOx



[NiAlOx] 500°C
[CuS] pristine

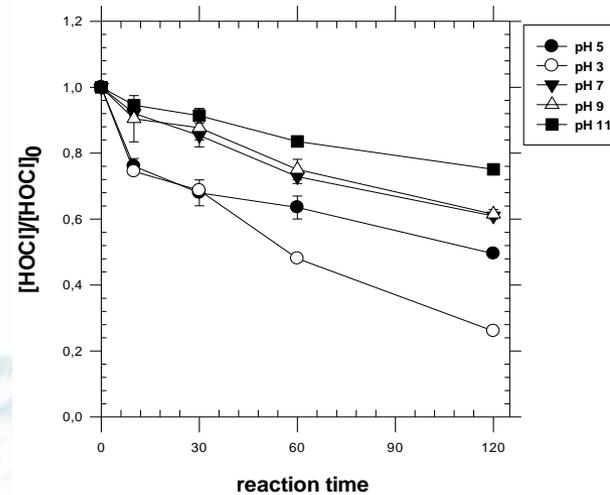
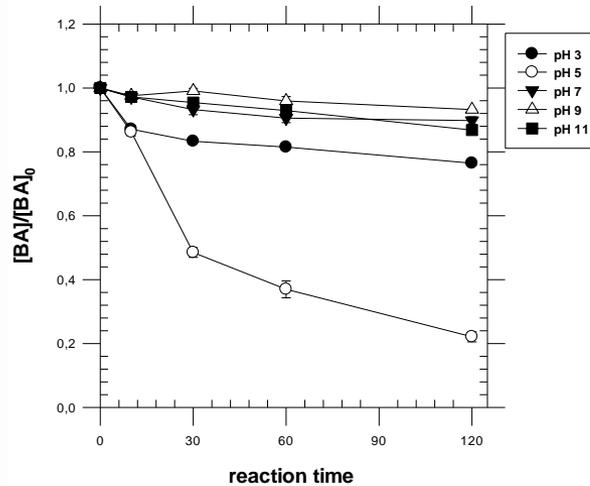
- Risultati della variazione del pH della soluzione

Per CuS



pH=5

Per NiAlOx

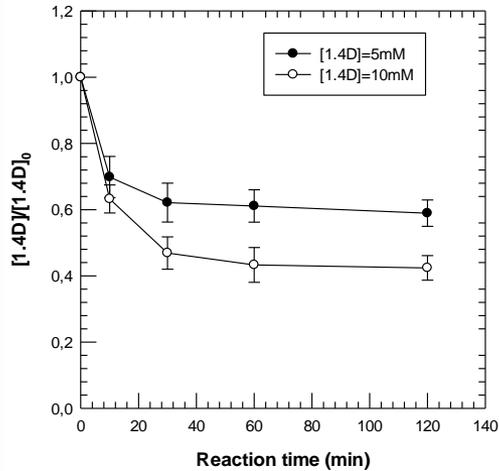


- Risultati processo di Fenton-like su inquinanti organici



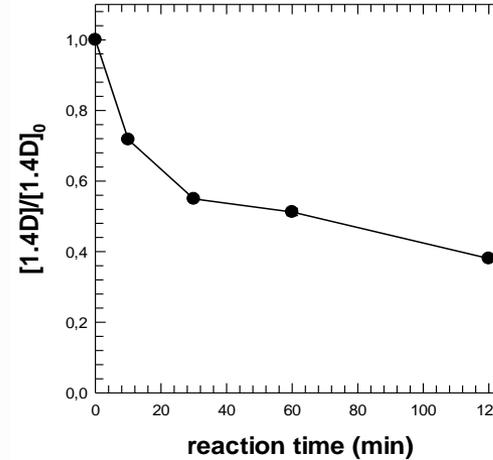
1.4 Diossano (1.4 D)

Per CuS



$\eta_{\max} = 58 \%$

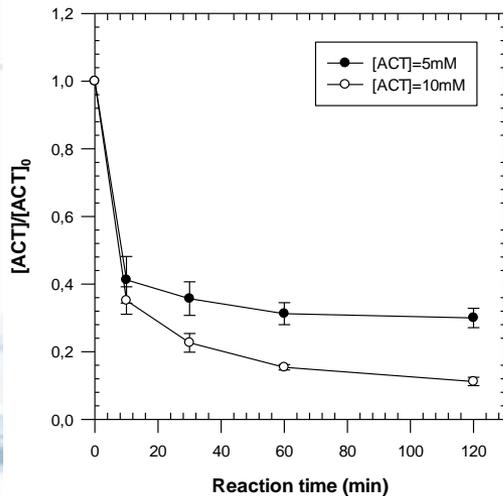
Per NiAlOx



$\eta = 62 \%$

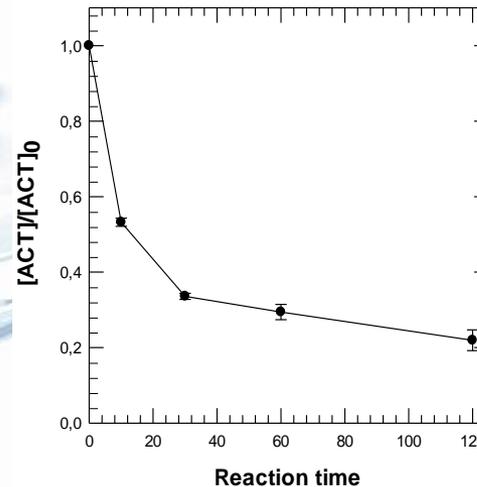
Acetaminofene (ACT)

Per CuS



$\eta_{\max} = 95 \%$

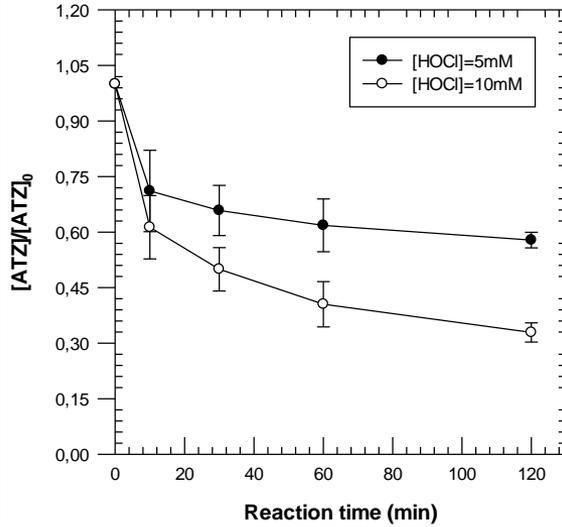
Per NiAlOx



$\eta = 76 \%$

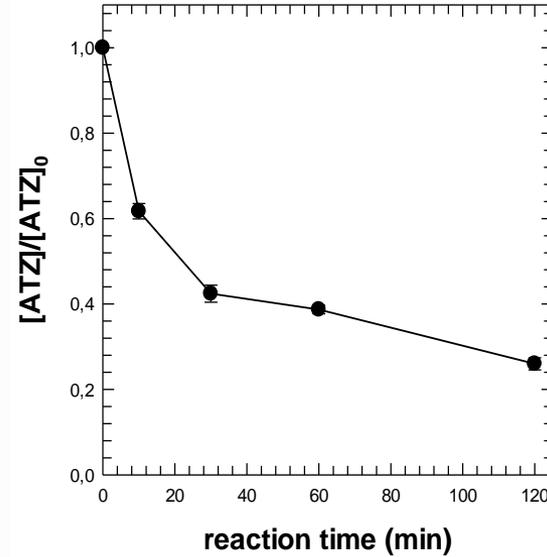
Atrazina (ATZ)

Per CuS



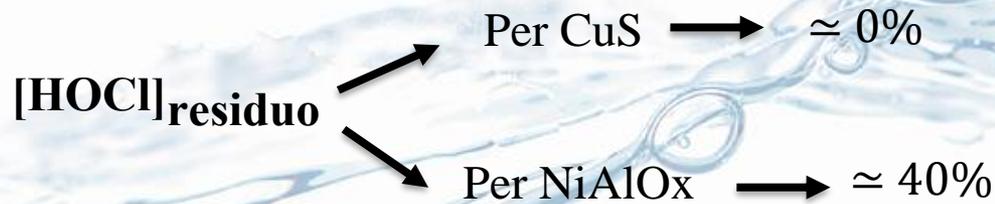
$\eta_{\max} = 67 \%$

Per NiAlOx



$\eta = 73 \%$

Il consumo di HOCl risulta costante in tutte le prove sperimentali

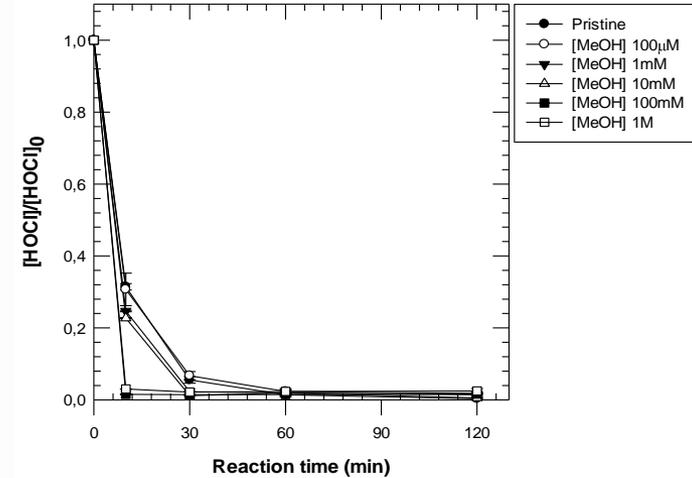
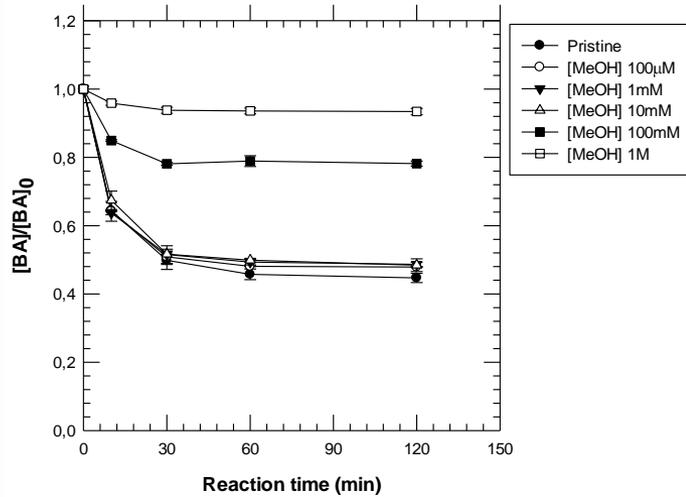


• Risultati dello studio della cinetica: utilizzo degli scavengers

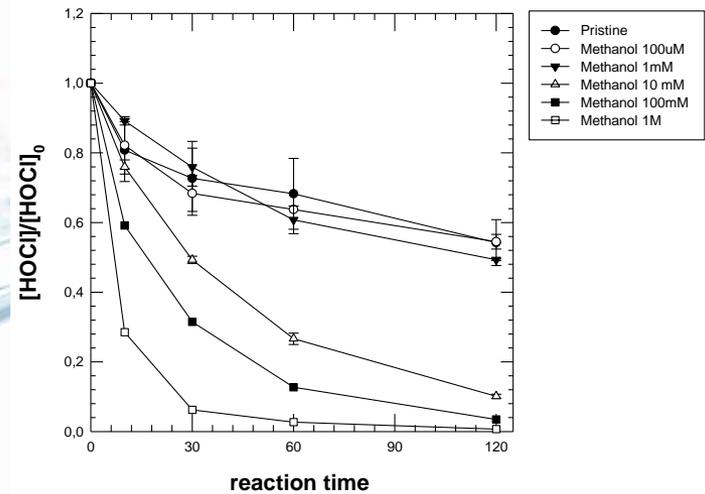
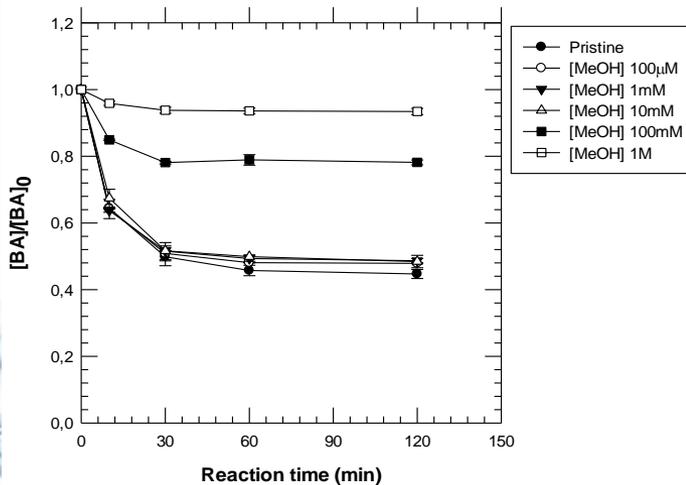
[Scavenger] = 0,1-1-10-100-1000mM → Effetto sulla rimozione di BA:

Effetto del Metanolo

Per CuS

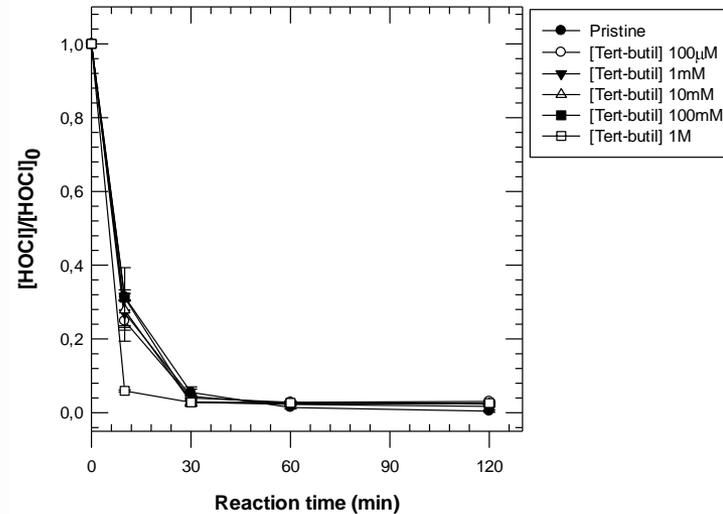
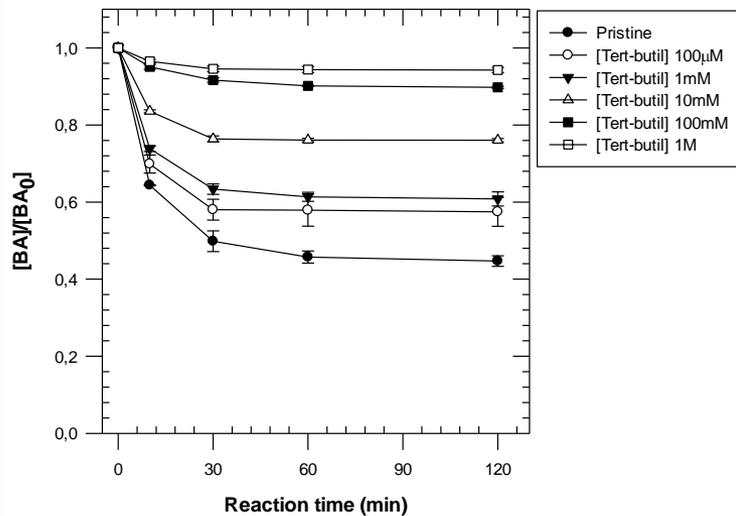


Per NiAlOx

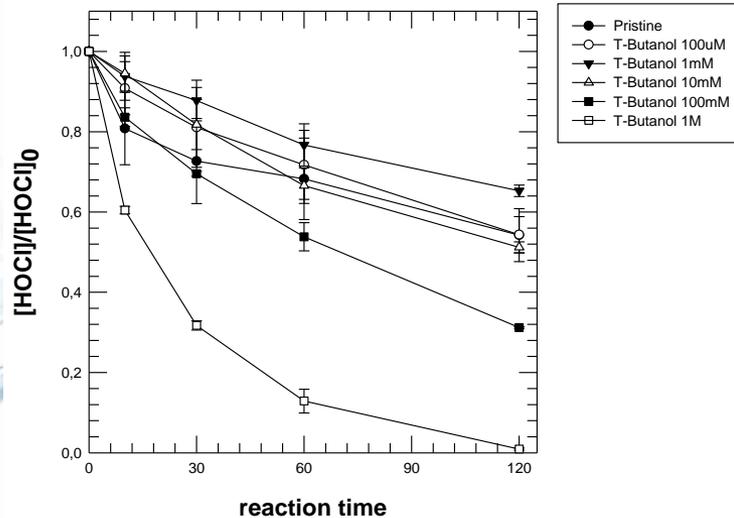
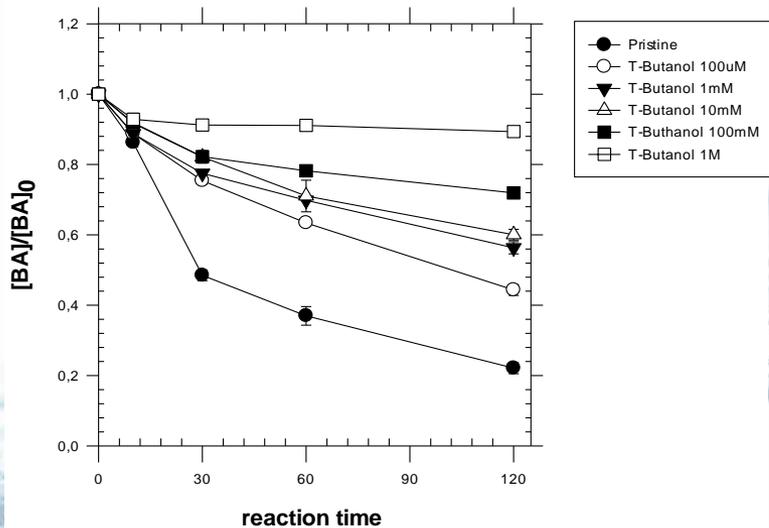


Effetto del Terz-butanolo

Per CuS



Per NiAlOx

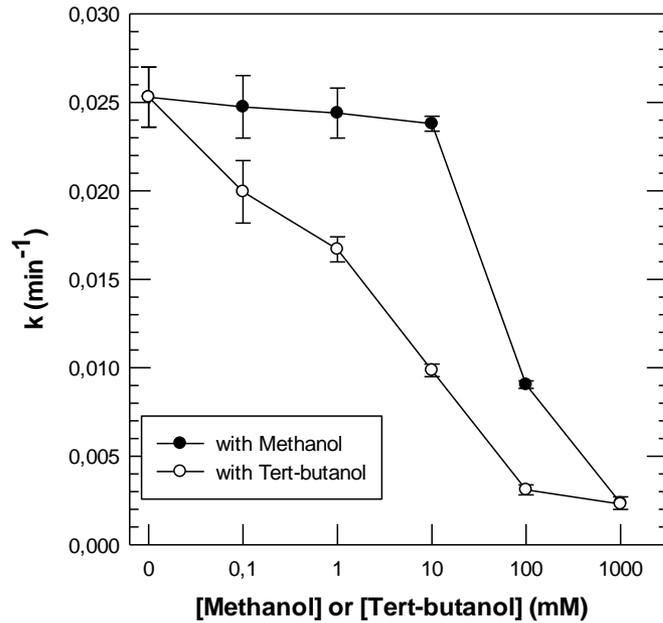


Costante cinetica di pseudo primo ordine



L'effetto scavenger ha influenzato il valore della costante cinetica di pseudo-primo

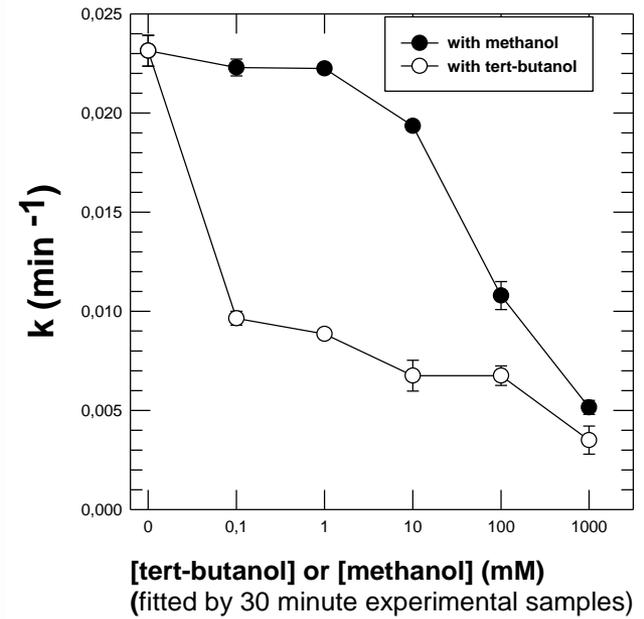
Per CuS



$$0,025 \text{ min}^{-1} < k'_{\text{met}} < 0,0022 \text{ min}^{-1}$$

$$0,023 \text{ min}^{-1} < k'_{\text{t-but}} < 0,0021 \text{ min}^{-1}$$

Per NiAlOx



$$0,023 \text{ min}^{-1} < k'_{\text{met}} < 0,005 \text{ min}^{-1}$$

$$0,023 \text{ min}^{-1} < k'_{\text{t-but}} < 0,0035 \text{ min}^{-1}$$

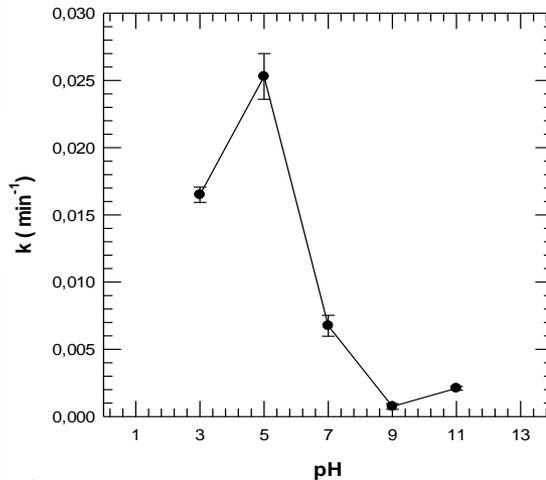
Se ci fosse stato un totale effetto scavenger, la percentuale di rimozione del BA doveva avere valori nullo, ottenendo un valore di k' pari a 0



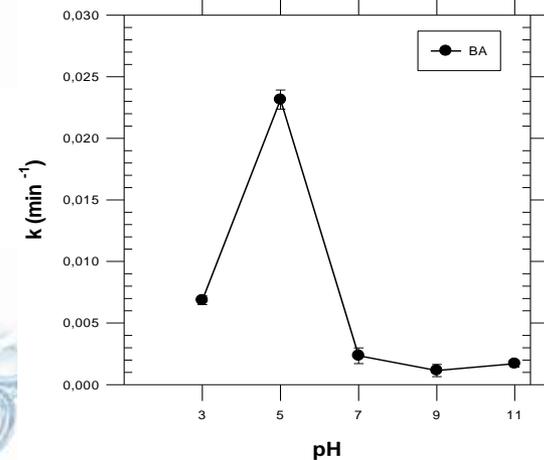
La specie ossidante responsabile della reazione sembrerebbe non essere il radicale ossidrilico $\text{OH}\cdot$.

Risultati dello studio della cinetica: variazione del pH

Per CuS



Per NiAlOx



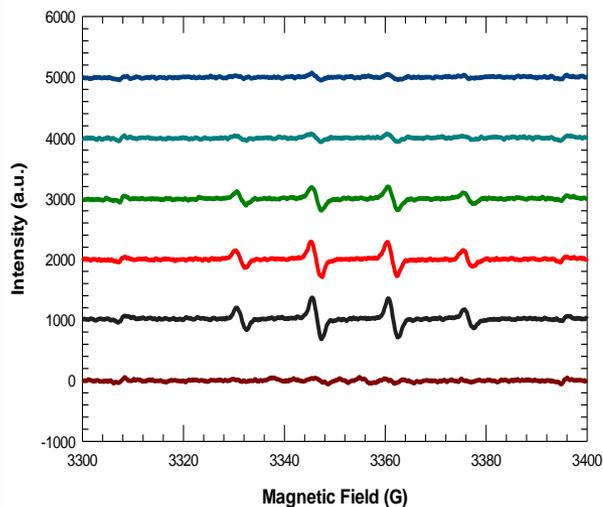
A pH=5 corrisponde una maggior reattività delle specie ossidanti

Risultati dello studio della natura delle specie ossidanti: spettroscopia EPR

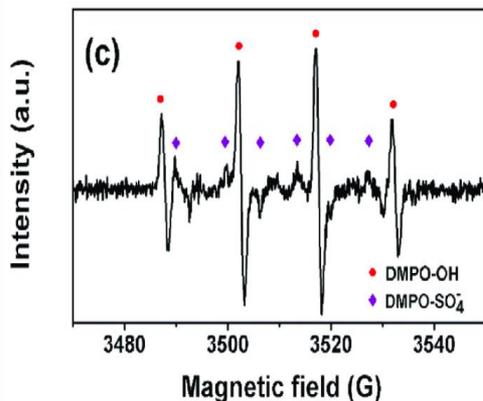


Per CuS

Spettroscopia EPR ottenuta tramite lo “spin trapping” DMPO nei differenti intervalli di tempo

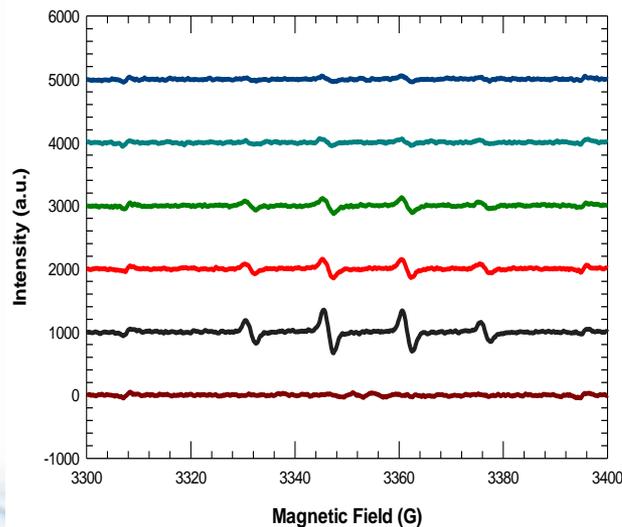


Dati disponibili in letteratura



Processo radicalico:
possibile presenza di radicali OH·

Spettroscopia EPR ottenuta tramite lo “spin trapping” DMPO e terz-butanolo

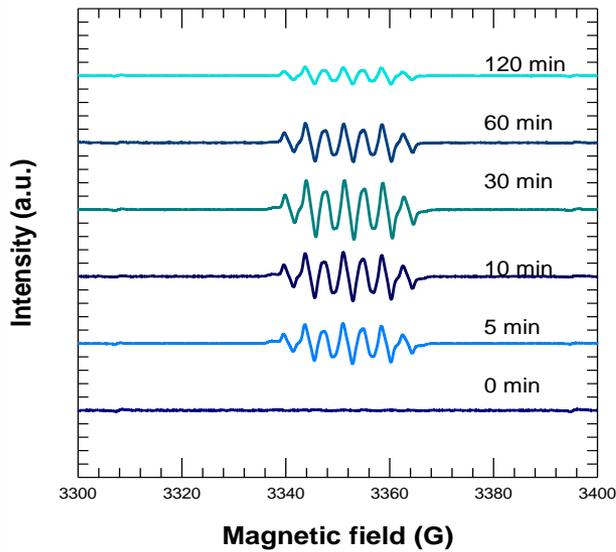


Non è confermato
la presenza degli
OH·

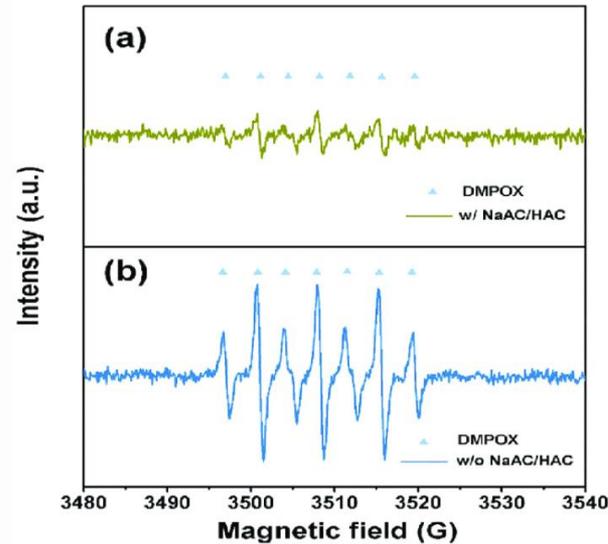
**Presenza di una
specie ossidante,
diversa dal OH·**

Risultati dello studio della natura delle specie ossidanti: spettroscopia EPR

Per NiAlO_x



Dati disponibili in letteratura



Poduzione di
DMPO-Ox

Processo NON radicalico:
Specie ossidante diversa dal
radicale ossidrilico OH·

Conclusioni



Entrambi i sistemi NiAlO_x-CuS/HOCl risultano idonei per la rimozione di BA.

Il processo ottimale si ottiene variando le condizioni al contorno

parametri	parametro ottimale		u.m.
	CuS	NiAlO _x	
[HOCl]	10	5	mM
[Catalyst]	3	3	g/l
pH	5	5	-
Tratt.termico	pristine	500	°C

NiAlO_x/HOCl
33% → 76,7%

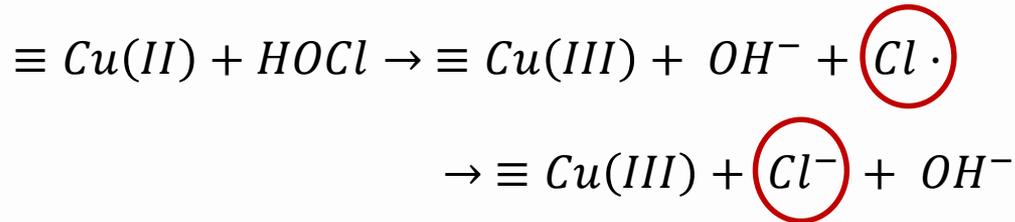
CuS/HOCl
28% → 60,3%

Inquinanti	Rendimento	
	NiAlO _x	CuS
[BA]	76,80%	60,30%
[1,4 Diosano]	61,90%	57,60%
[Acetaminofene]	76,10%	95,00%
[Atrazina]	73,00%	67,10%



Lo studio della cinetica ha evidenziato, per i sistemi proposti, due differenti meccanismi di reazione :

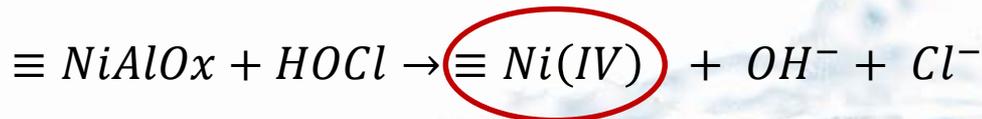
Per CuS



Processo radicalico imputabile alle specie ossidanti

• $Cl\cdot$	} $Cl_2\cdot^-$
• Cl^-	

Per NiAlOx



Processo non radicalico con probabili specie ossidante il composto $Ni(IV)$

Queste specie ossidanti rispetto all' $OH\cdot$ risultano:

- Più stabili
- Producono meno sottoprodotti tossici



Questo studio sperimentale potrebbe essere migliorato ulteriormente

- Utilizzando scavenger specifici per specie radicaliche diverse dall'OH·



Individuare con certezza i composti ossidanti responsabili delle reazioni nei due processi

- Analizzando la quantità di catalizzatore sedimentato a fine processo recuperabile tramite filtrazione.



Per poterlo poi riutilizzare.





Grazie per l'attenzione
관심을 해주셔서 감사합니다

