

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
CORSO DI LAUREA IN

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

Tesi di Laurea



**“Trattamenti ossidativi avanzati per la rimozione  
di esaclorocicloesano da terreni inquinati”**

Relatore

Ch. mo Prof. R.Andreozzi

Candidato

Valentina Feola

Matr. 518/638

**ANNO ACCADEMICO 2010/2011**

# METODI DI BONIFICA DEI SUOLI



**Bioremediation**

**Bioventing**

Leg.

SIN "Pianura"

**Biosparging**

SIN "Bagnoli Coroglio"

**Landfarming**

SIN "Bacino idrografico del fiume Sarno"

SIN "Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano"

**Air sparging**

**Soil venting**

**Soil vapor extraction**

**Soil washing**



# PROCESSI AOP

Con il termine AOP si intendono quei procedimenti che sfruttano l'alta reattività dei radicali OH nel determinare processi di ossidazione idonei all'abbattimento completo degli inquinanti meno reattivi, realizzando la loro completa mineralizzazione.

## RADICALI OH

Specie altamente reattive

Bassa selettività di attacco

La grande varietà dei metodi di produzione dei radicali OH consente una migliore adesione ai requisiti di trattamenti specifici.

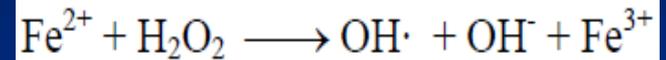
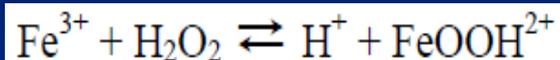
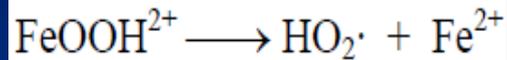
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  (Fenton)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$  (Fenton - like)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}) / \text{UV}$  (Photo assisted Fenton)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+} - \text{Oxalate}$
- $\text{Mn}^{2+} / \text{Oxalic acid} / \text{Ozone}$
- $\text{TiO}_2 / \text{hv} / \text{O}_2$  (Photocatalysis)
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{O}_3 / \text{UV}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$

Gli ossidanti più utilizzati sono l' $\text{H}_2\text{O}_2$  in presenza di  $\text{Fe}^{2+}$  (Reagente di Fenton), l'ozono in fase liquida o gassosa e le soluzioni di permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ )

# PROCESSI FENTON



Si può anche partire da  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (processi Fenton-like)



In pratica :

Il ferro è un elemento molto abbondante e non tossico e il perossido di idrogeno è facile da usare e rispettoso dell'ambiente.

Il processo Fenton è influenzato dalla concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$

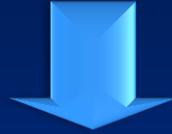
Per garantire la solubilità degli ioni  $\text{Fe(III)}$  è quasi sempre necessario un  $\text{pH} < 3$

La regolazione del pH e la necessità di utilizzare soluzioni di  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluite limitano l'applicabilità su larga scala di questo trattamento di remediation in-situ.

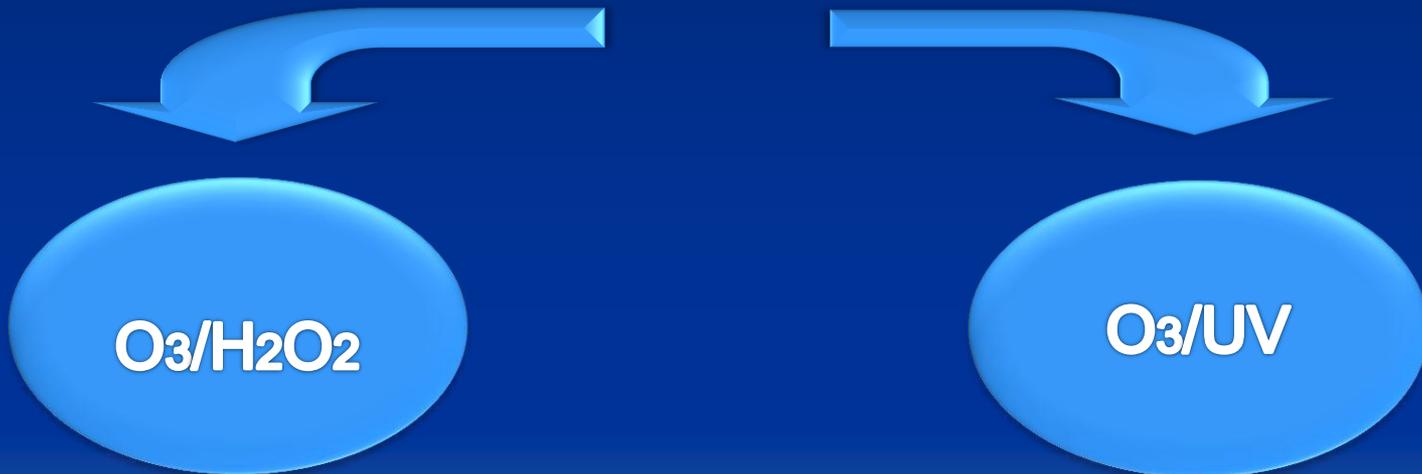
Il tasso di degradazione di inquinanti organici con i processi Fenton è accelerato dall'irradiazione con raggi UV (ex situ)

# OZONIZZAZIONE

L'ozono ha, come agente ossidante, estese potenzialità di impiego e può degradare numerosi contaminanti organici bioresistenti



la decomposizione dell'ozono in soluzione acquosa si sviluppa attraverso la formazione di radicali OH



L'utilizzo di ozono gassoso garantisce la migrazione di questo ossidante fino a distanze maggiori di quelle che verrebbero raggiunte con l'impiego di soluzioni acquose con tempi di trattamento ridotti e quindi maggior economicità del processo.

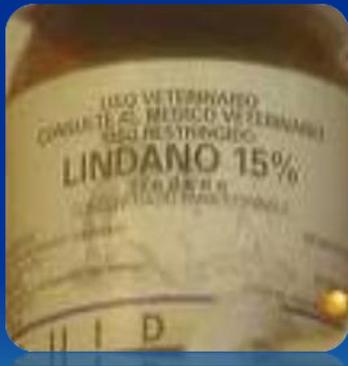
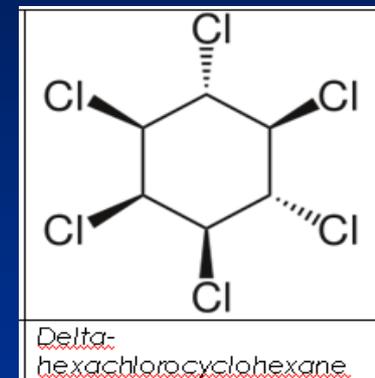
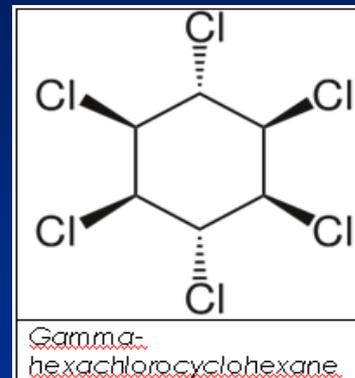
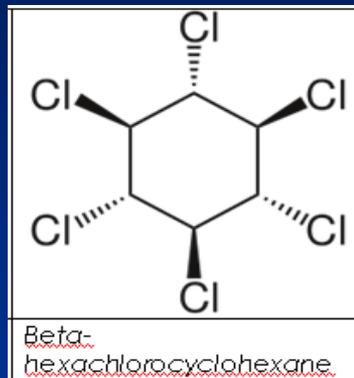
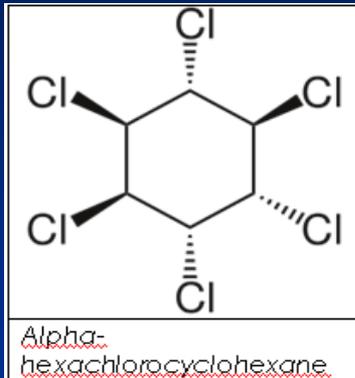
# OBIETTIVO DELLA TESI

Scopo principale del presente lavoro di tesi è quello di compiere esperimenti volti all'individuazione del processo di ossidazione avanzata più efficace per l'abbattimento di isomeri dell'esaclorocicloesano (ECCE) in un terreno del quale sono stati forniti dei campioni

Saranno effettuate prove mediante il trattamento Fenton e il trattamento di ozonizzazione

# Esaclorocicloesano

L'esaclorocicloesano è una molecola organica il cui nome corrisponde a diversi isomeri strutturali del gruppo degli idrocarburi alogenati



Il composto più conosciuto è quello gamma, che prende il nome di lindano, noto soprattutto per le sue proprietà insetticide.

Nell'uomo, il lindano attacca principalmente il sistema nervoso, il fegato, i reni e, con probabilità, è anche un agente cancerogeno. L'Organizzazione mondiale della sanità classifica il lindano come «mediamente pericoloso» e il suo commercio internazionale è limitato e regolamentato.



## Procedura sperimentale di analisi del terreno



# Procedura sperimentale di analisi del terreno

Setacciatura del campione  
TQ



TQ1

TQ\*1

TQ2



Estrazione dell'inquinante  
con estrattore Soxhlet



Analisi gascromatografica  
con  
gascromatografo Agilent

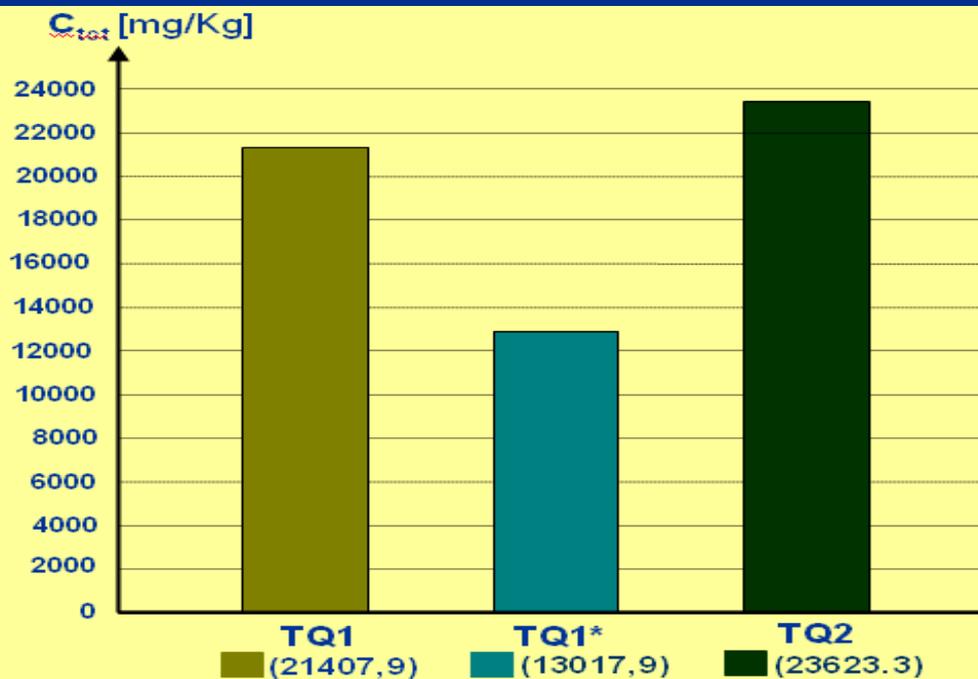


# Caratterizzazione del terreno TQ

Analisi al  
gascromatografo

	$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	Ctot	Ctot
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/kg]
TQ1	35.88	0.17	6.74	0.12	42.91	21407.9
TQ*1	42.63	0.21	9.18	0.13	52.15	13017.9
TQ2	78.16	0.38	15.73	0.28	91.55	23623.3

Confronto fra le  $C_{tot}$   
dei tre campioni



# Procedure sperimentali di rimozione dell'inquinante

Rilascio di esaclorocicloesano da TQ1 in soluzione acquosa acida (A)



Rilascio di esaclorocicloesano da TQ1 in soluzione acquosa alcalina (B)



## Rilascio di esaclorocicloesano da TQ<sub>1</sub> in soluzione acquosa acida (A)



$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$C_{tot}$	$C_{tot}$
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/kg]
<b>67.37</b>	<b>0,3</b>	<b>14,03</b>	<b>0,32</b>	<b>82.02</b>	<b>20505.0</b>

Analisi al gascromatografo del campione **A**

## Rilascio di esaclorocicloesano da TQ<sub>1</sub> in soluzione acquosa alcalina (B)



$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$C_{tot}$	$C_{tot}$
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/kg]
<b>51.82</b>	<b>0.26</b>	<b>10.15</b>	<b>0.19</b>	<b>62.42</b>	<b>15605.0</b>

Analisi al gascromatografo del campione **B**

# Procedure sperimentali AOP di rimozione dell'inquinante

## TRATTAMENTO FENTON



agitazione  
(48 h e 54 h)  
filtrazione  
essiccazione

campione

Estrazione e analisi GC

## Terreno TQ<sub>1</sub> sottoposto a trattamento Fenton

Con tempo di  
contatto **48h**



$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$C_{tot}$	$C_{tot}$
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/kg]
<b>67.49</b>	<b>0.28</b>	<b>16.1</b>	<b>0.24</b>	<b>84.11</b>	<b>25674.6</b>

Analisi al gascromatografo del campione Fenton a 48 h

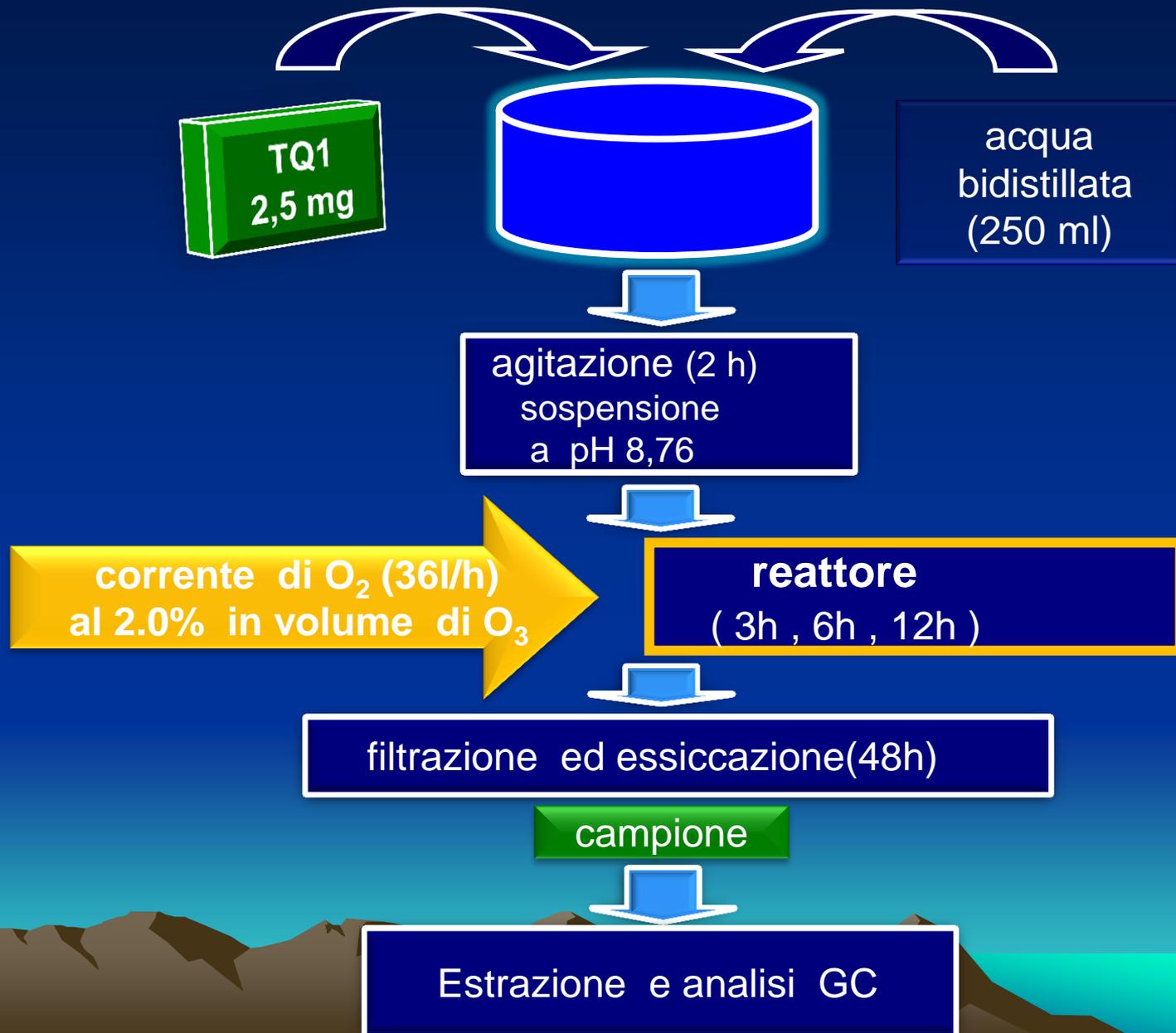
Con tempo di  
contatto **54h**



$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$C_{tot}$	$C_{tot}$
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/kg]
<b>87.12</b>	<b>0.39</b>	<b>18.11</b>	<b>0.26</b>	<b>105.88</b>	<b>26385.6</b>

Analisi al gascromatografo del campione Fenton a 54 h

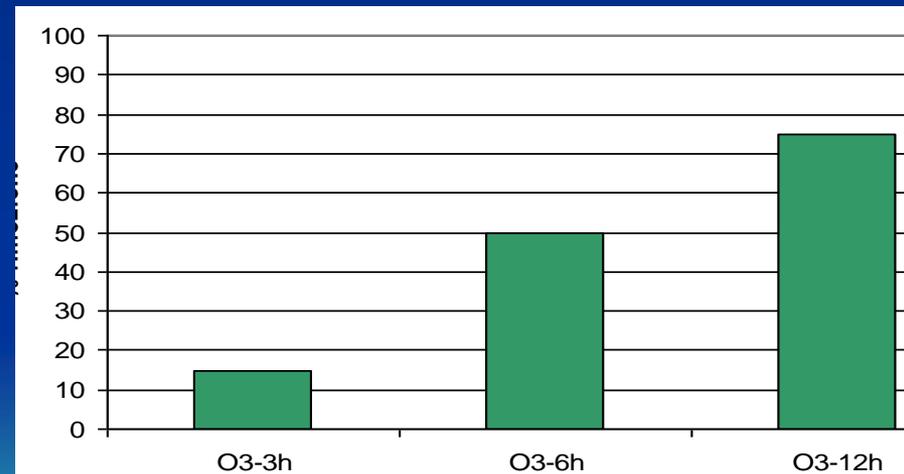
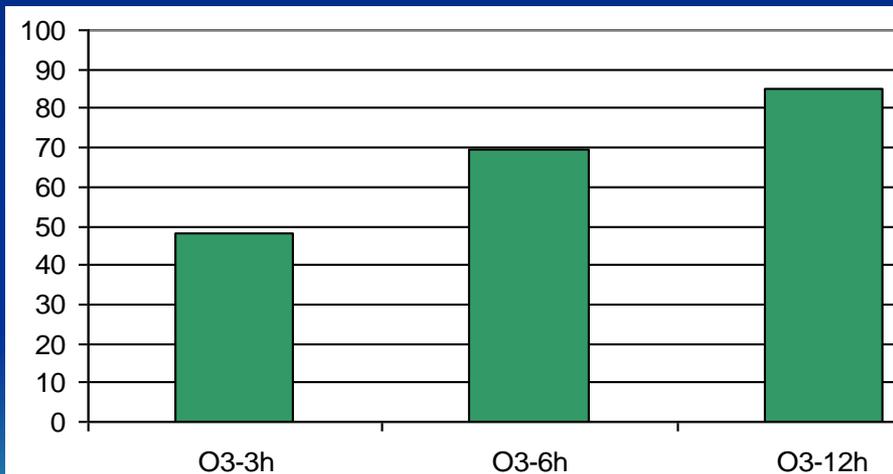
# TRATTAMENTO DI OZONIZZAZIONE



## Terreni TQ1 e TQ\*1 sottoposti a ozonizzazione

	$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$C_{tot}$	$C_{tot}$	% rimoz	% rimoz
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/kg]	[TQ <sub>1</sub> ]	[TQ* <sub>1</sub> ]
A 3 h	35.13	0.16	8.85	0.12	44.26	11076.1	48.26	14.92
A 6 h	18.10	0.08	7.75	0.10	26.03	6518.6	69.55	49.93
A 12 h	8.23	0.04	4.67	0.05	12.99	3246.2	84.84	75.06

### Analisi al gascromatografo



**Percentuale di rimozione di ECCE relativa al terreno TQ1 per i campioni sottoposti ad ozonizzazione**

**Percentuale di rimozione di ECCE relativa al terreno TQ\*<sub>1</sub> per i campioni sottoposti ad ozonizzazione**

# CONCLUSIONI

L'indagine condotta sui campioni mostra che :

- ➔ Il terreno TQ presenta una notevole eterogeneità come evidenziato dalla dispersione dei dati relativi alla concentrazione di esaclorocicloesano
- ➔ Il terreno TQ non rilascia in maniera significativa esaclorocicloesano quando è sospeso in soluzione acquosa acida o alcalina
- ➔ Il trattamento del terreno TQ sospeso in una soluzione acquosa acida mediante il sistema Fenton non sembra efficace nella rimozione dell'inquinante dalla matrice solida, sebbene tale sistema sia in grado di rimuovere, almeno in parte, l'esaclorocicloesano da soluzioni acquose
- ➔ Il trattamento del terreno tal quale sospeso in una soluzione acquosa alcalina mediante una corrente di ossigeno contenente ozono al 2.0 % in volume ha mostrato di essere in grado di ridurre sensibilmente la concentrazione di inquinante nel solido.