

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale***  
***«Produzione e ottimizzazione di membrane  
fotoattive per il trattamento di sostanze  
perfluoroalchiliche presenti nelle acque»***

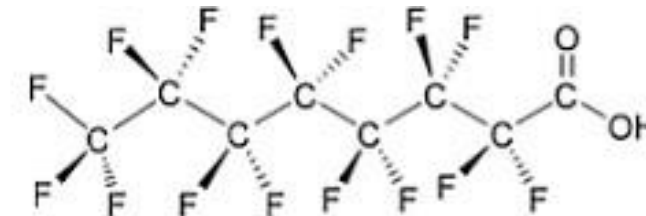
Tutor universitario: Prof. Martina Roso

Laureanda: Federica Logori

Padova, 23/9/2022

## Obiettivo:

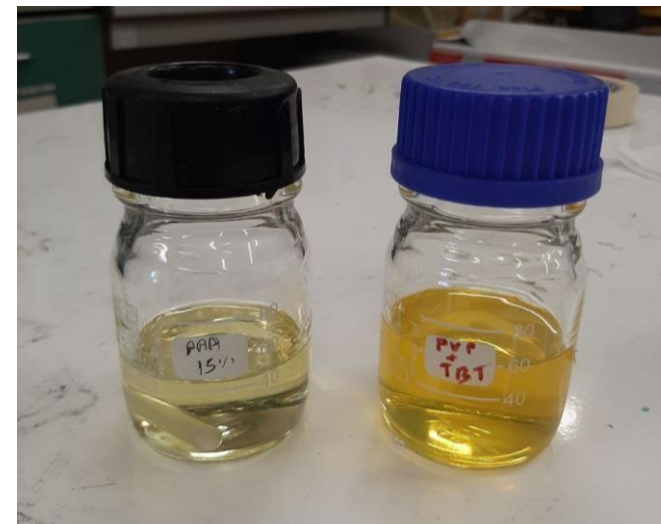
Ottimizzazione delle prestazioni di fotoreattori a membrana nei confronti della degradazione ossidativa dell'acido perfluorottanoico (PFOA) in acqua.



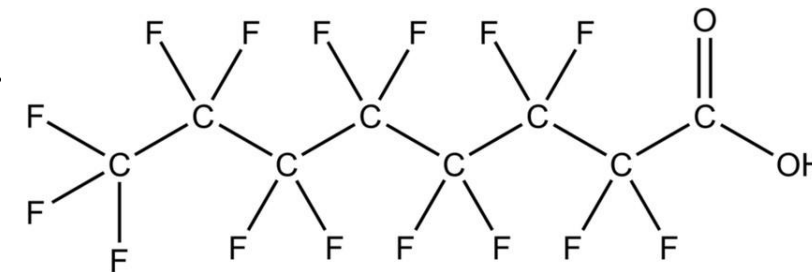
Acido perfluorottanoico  
PFOA

## Indice:

1. Proprietà chimico-fisiche del PFOA
2. Processi di Ossidazione Avanzata (AOPs)
3. Produzione della membrana
4. Reattore
5. Risultati



**PFOA:** 8 atomi di C con gruppo terminale COOH (anionico).



**1. Elevata energia del legame C-F** → resistenza all'idrolisi, alla fotolisi, alla degradazione biologica.

**2. Legami intermolecolari DEBOLI** (dipolo-dipolo, legami ad H) → basso punto di ebollizione

**3. Catena fluorurata inerte** → resistenza al calore e a valori estremi di pH.

**4. Composto anfifilico** → impossibile l'accumulo nel tessuto adiposo (poca affinità con acqua e grassi) → tendenza a legarsi alle proteine del plasma e rimanere nell'organismo.

Emivita per il PFOA nell'uomo: 3,8 anni.

**AOPs (Advanced Oxidation Processes):** produzione in situ di specie radicaliche altamente reattive con funzione ossidante, in grado di degradare i PFAS nelle acque.

## **Processo Photo-Fenton:**

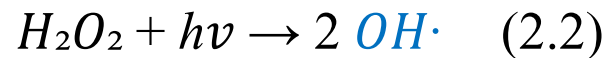
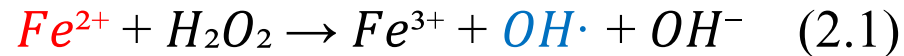
*Obiettivo:* produzione di  $\cdot OH$  sfruttando la radiazione UV.

Tre fasi:

1. fotoriduzione di  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$
2. reazione di Fenton propriamente detta (produzione di  $\cdot OH$ )
3. ossidazione dei componenti inquinanti

## - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

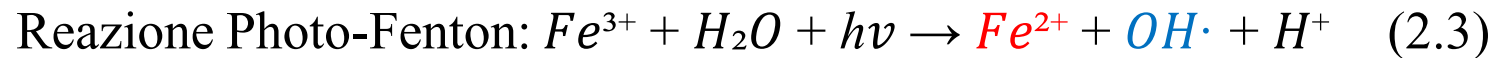
Per attivare la scomposizione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vengono impiegati ioni Fe (da Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e radiazione UV.



## - Radiazione UV:

Velocità di reazione maggiori e gradi di mineralizzazione più elevati.

Catalizza la produzione di OH· e Fe<sup>2+</sup>.



A catena si realizza (2.1). Fe passa continuamente tra gli stati di ossidazione +2 e +3.

- **pH:** Tra 2 e 4.

- **Temperatura:** Tra 20 °C e 30 °C, non oltre i 50 °C.

## TiO<sub>2</sub> in fotocatalisi eterogenea:

*Sistema fotocatalitico eterogeneo:* semiconduttore solido (a base di TiO<sub>2</sub>) a contatto con un mezzo della reazione liquida o gassosa.

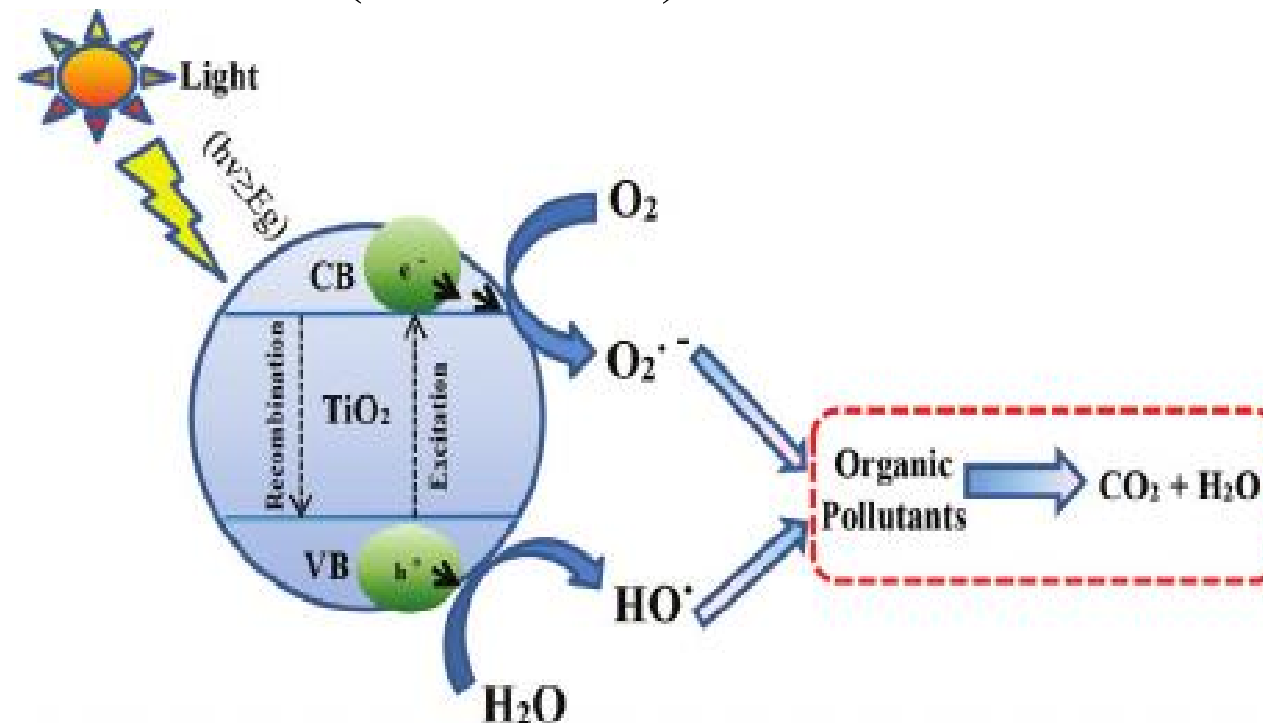
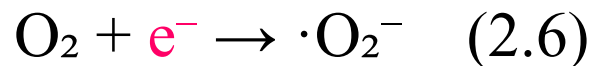
e<sup>-</sup> passa dalla banda di valenza a quella di conduzione ( $h\nu > 3.2 \text{ eV}$ ):



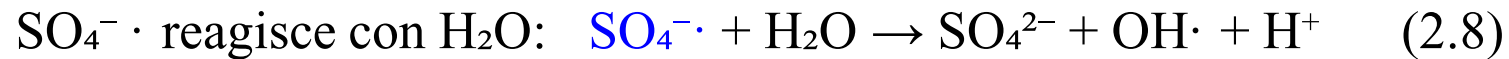
h<sup>+</sup> reagisce con H<sub>2</sub>O formando ·OH:



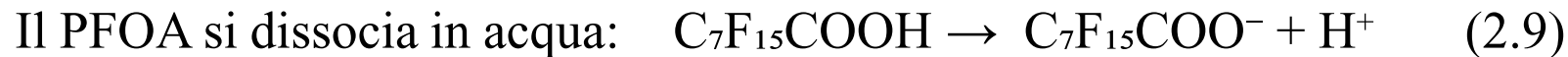
formazione dello ione super-ossido:



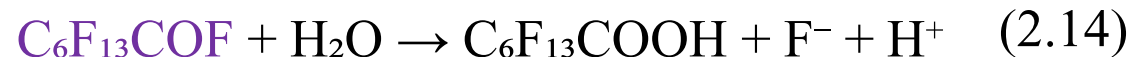
## Ossidazione del persolfato attivato:



Oppure:



I radicali solfato eliminano sequenzialmente i gruppi  $\text{CF}_2$  del PFOA, attraverso la formazione di intermedi radicalici:



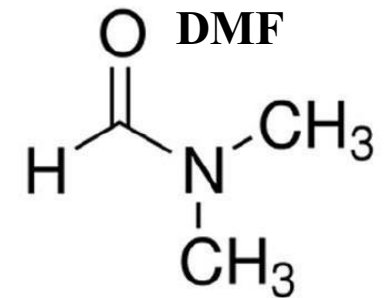
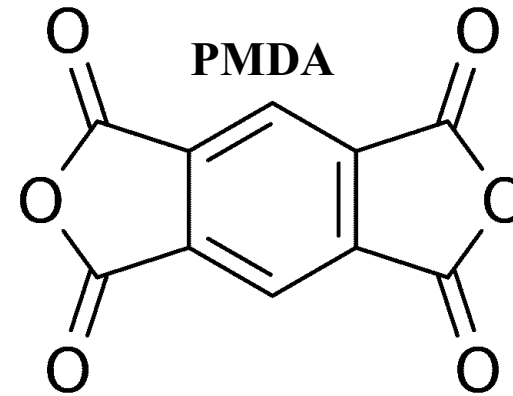
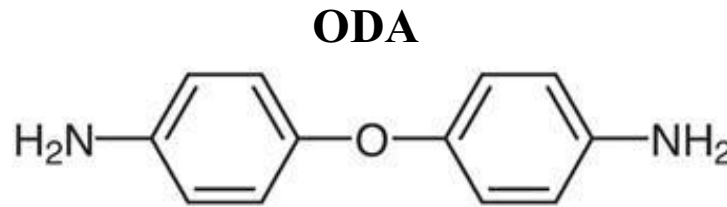
## Produzione della membrana:

Soluzione strutturale (PI) + soluzione catalitica (TiO<sub>2</sub>).

### Soluzioni:

Per la parte **strutturale**:

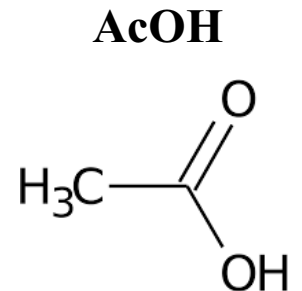
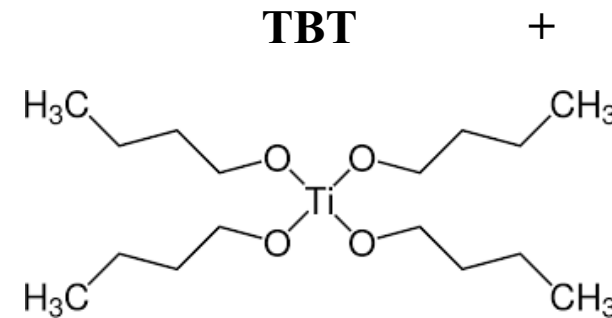
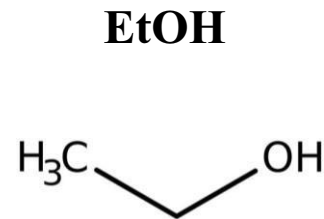
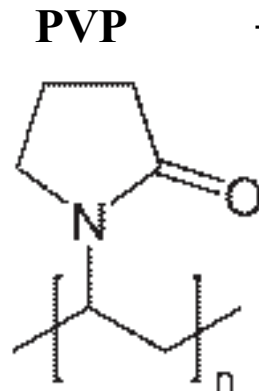
- ODA: 1.07g
- PMDA: 1.18g
- DMF: 12.75g



*ODA : PMDA = 1 : 1.1*  
*PAA 15%.*

Per la parte **catalitica**:

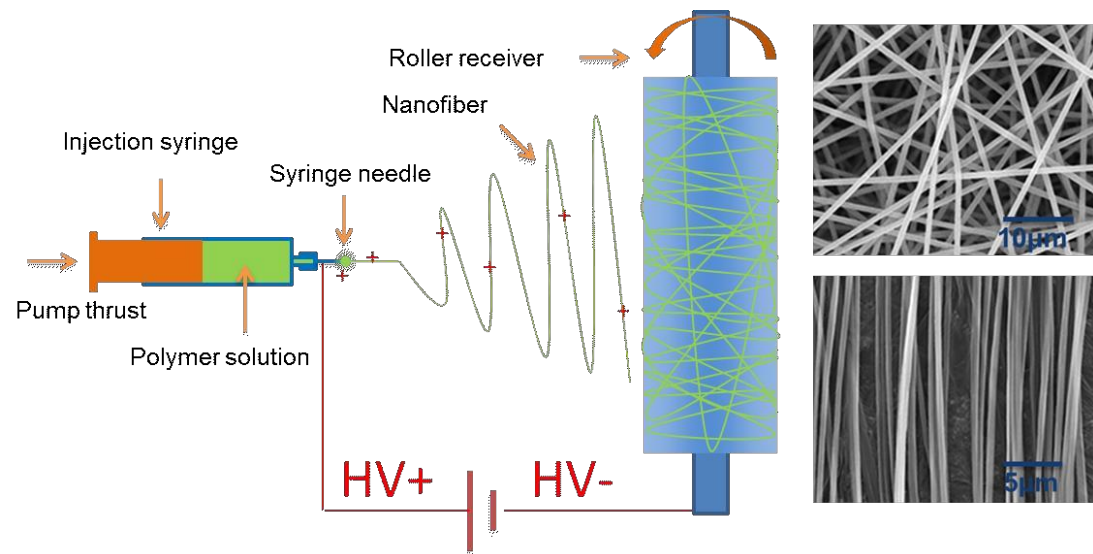
- PVP: 1.1g
- ETANOLO: 7.43g
- TBT: 1.07g
- ACIDO ACETICO: 5.42g





## Elettrofilatura:

Attraverso un CE le due soluzioni vengono trasformate in un flusso di fibre sottili e continue che si depositano in modo casuale formando una membrana resistente ed elastica.



*Fig.1: Set-up generico elettrofilatura*



*Fig.2: Set-up elettrofilatura*



*Fig.3: Membrana post elettrofilatura*

## Trattamento termico:

Trasforma TBT in  $\text{TiO}_2$  e PAA in PI.

Raggiunge i  $400^\circ\text{C}$  gradualmente:

$80^\circ\text{C}$  per 1 h  $\rightarrow$   $160^\circ\text{C}$  per 30 min  $\rightarrow$   $200^\circ\text{C}$  per 30 min  $\rightarrow$   $250^\circ\text{C}$  per 30 min  $\rightarrow$   $300^\circ\text{C}$  per 2 h  
 $\rightarrow$   $350^\circ\text{C}$  per 2 h  $\rightarrow$   $400^\circ\text{C}$  per 3 h.

Rampa di riscaldamento:  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Fig.4: Membrana post trattamento termico

## Set-up del reattore:



Fig.5: Cella di reazione

### *Parametri:*

$\text{Vol}(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ ml}$

$\text{Conc}(\text{PFOA}) = 2.5 \text{ mg}$

$\text{Conc}(\text{Fe}_2\text{SO}_4) = 17 \text{ mg}$

$\text{Conc}(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 5 \text{ g}$

$\text{Conc}(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg}$

$\text{Conc}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ gocce}$



Fig.6: Set-up del reattore

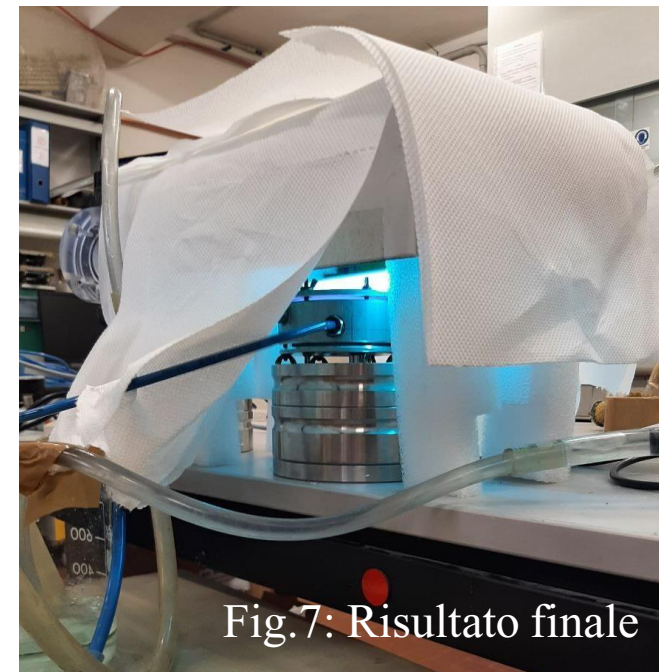
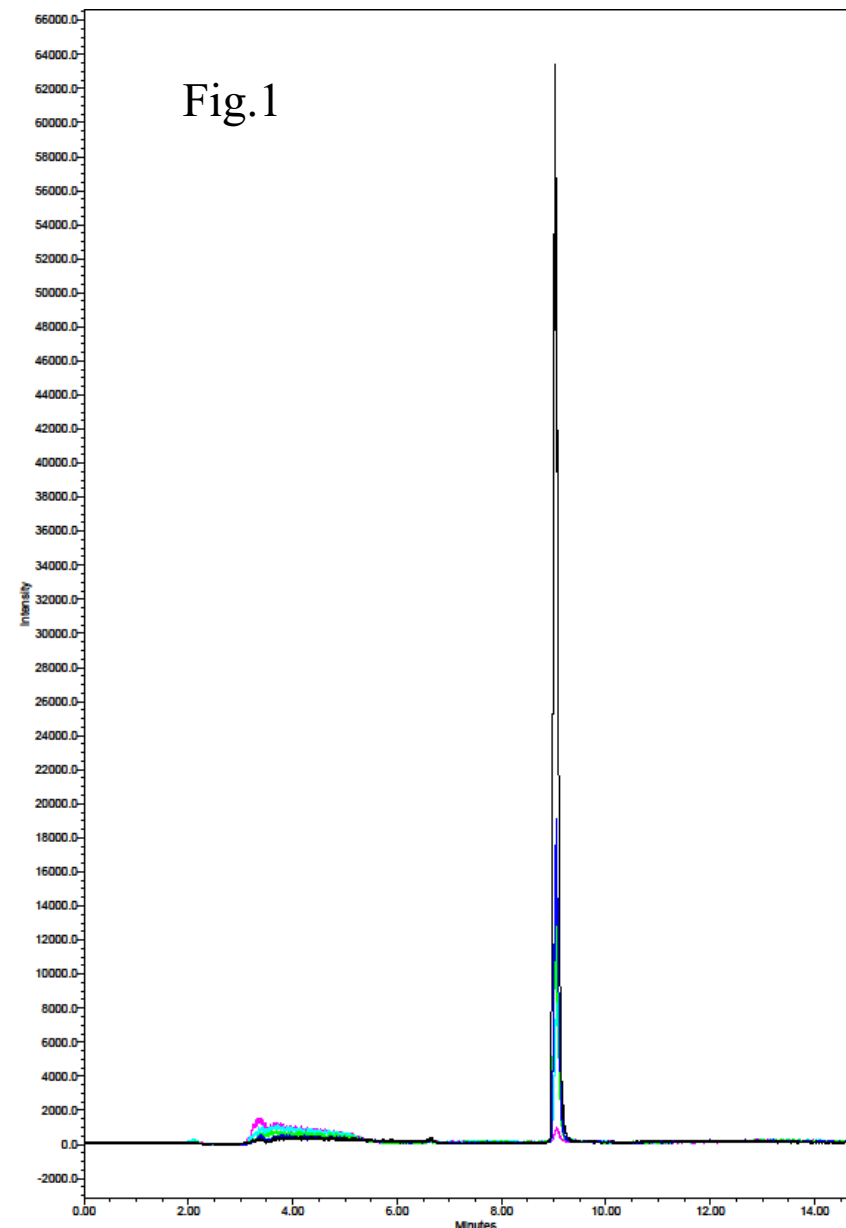


Fig.7: Risultato finale

I campioni vengono analizzati utilizzando l'**HPLC –MS**.

PFOA ( $m/z = 413$ , in nero) ha il picco più intenso = è presente in elevate concentrazioni.

Gli altri composti (in blu, verde e rosa) sono *sottoprodotti* delle reazioni di ossidazione del PFOA, con  $m/z$  minore.



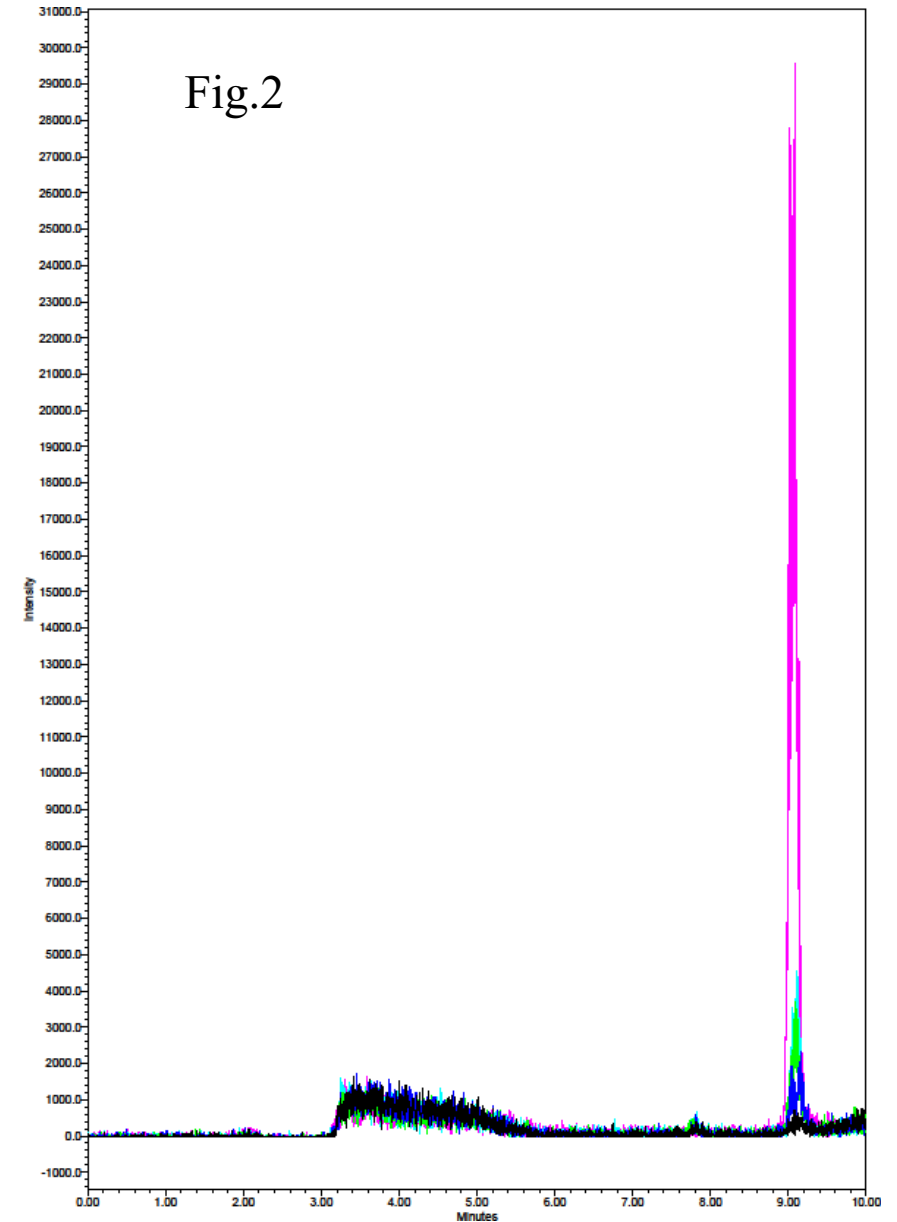
Dopo 6 ore:

Composizione dei campioni nel tempo:

composti con  **$m/z$  maggiore** → diminuiscono,

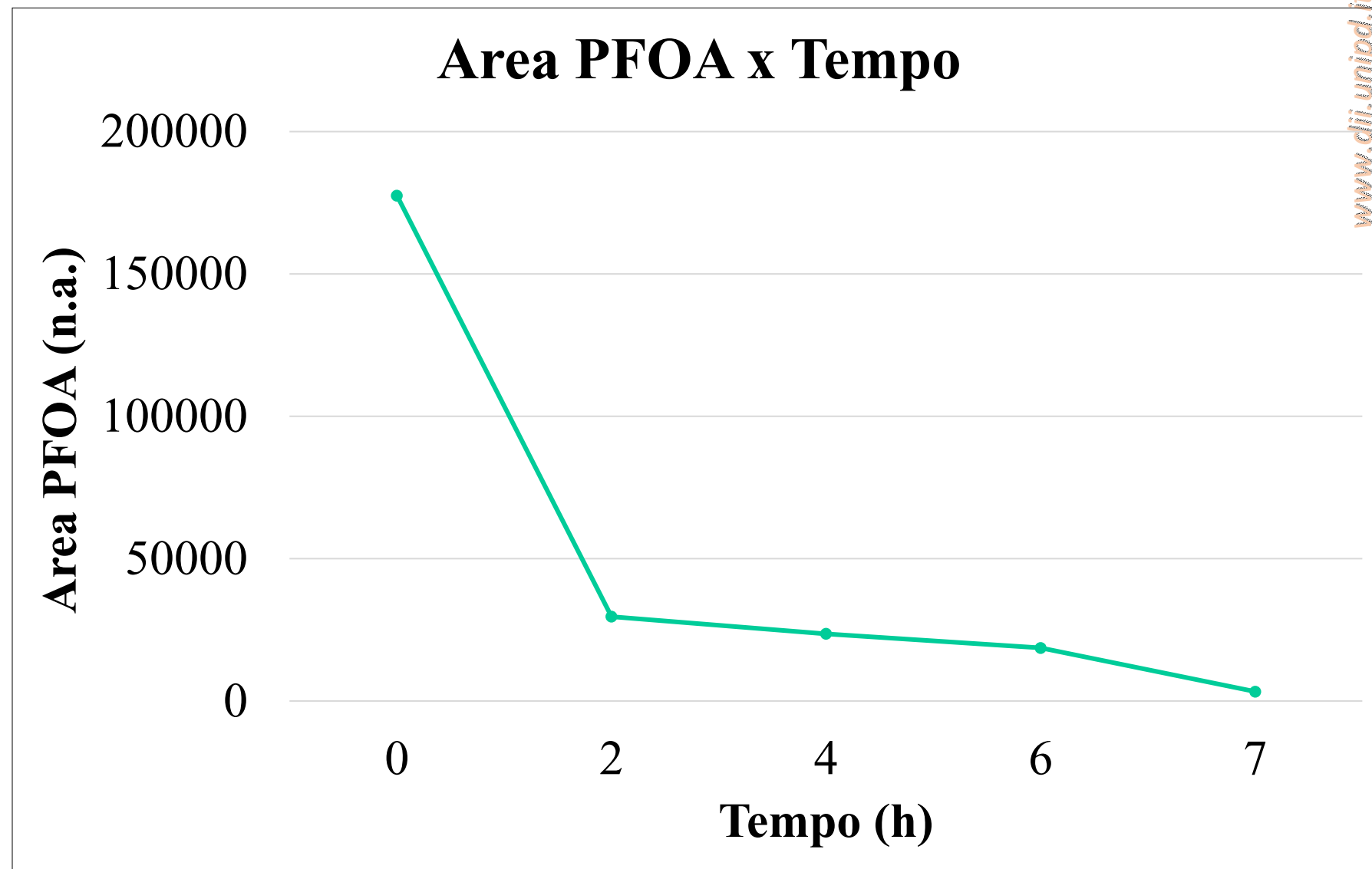
composti con  **$m/z$  minore** → aumentano.

PFOA quasi assente.



Trend di forte  
*decrescita* dell'area del  
PFOA.

Maggiori i tempi di  
reazione =  
maggiore *resa* dei  
Processi di Ossidazione  
Avanzata.



L'obiettivo principale del lavoro (sviluppare un metodo di abbattimento per il PFOA combinando diversi approcci) è stato raggiunto.

Da approfondire:

- la curva di calibrazione dell'HPLC,
- la composizione dei sottoprodotti, che vengono convertiti a loro volta in composti con peso minore.