

Università degli Studi di Salerno



Department of Chemistry and Biology “AdolfoZambelli”

PhD in Chemistry – XXXIII Course

Dottorati innovativi con caratterizzazione industriale PON“Ricerca e Innovazione”

2014- 2020 PhD

Thesis on

**Combined adsorption and solar driven photocatalysis processes for the
removal of persistent pollutants from water by highly porous
nanocomposite aerogels**

Academic tutor:

Prof. Maurizio Carotenuto



Ph.D. Student:

Wanda Navarra

Serial number:

8800100044

Ph.D. coordinator:

Prof. Claudio Pellecchia



Riassunto

L'acqua è una risorsa molto importante per l'uomo e l'ecosistema. Tuttavia, negli ultimi anni la presenza di inquinanti, come prodotti farmaceutici, cosmetici, prodotti per la cura della persona, coloranti e pesticidi derivanti da pratiche industriali, agricole e umane, è oggetto di crescente preoccupazione poiché queste sostanze persistono nell'ambiente e non vengono rimosse dagli impianti di trattamento dalle acque reflue (WWTPs). Questi ultimi sono responsabili di tale inquinamento in quanto non sono progettati per rimuovere contaminanti organici persistenti che vengono eventualmente scaricati nei corpi idrici recettori. Pertanto, molte sostanze, i loro metaboliti e/o prodotti di trasformazione una volta nell'ambiente, possono propagarsi attraverso diversi comparti ambientali o accumularsi in piante e altri organismi rappresentando un rischio per l'ambiente e la salute umana, generando effetti tossici negativi. I processi di ossidazione avanzata (AOPs) sono le tecniche più promettenti per la risoluzione del problema. Durante i processi si generano radicali idrossilici ($\text{OH}\bullet$) altamente reattivi e capaci di ossidare un gran numero di contaminanti. Tra gli AOPs, recentemente, la fotocatalisi eterogenea è stata ampiamente studiata per la sua capacità di mineralizzare molti composti organici utilizzando la luce solare come sorgente luminosa. Il fotocatalizzatore viene generalmente disperso in un reattore a *slurry* come polvere sospesa con conseguenti inconvenienti, quali la necessità di separare le particelle dall'acqua trattata, il danneggiamento delle pompe di ricircolo utilizzate per il processo e problemi di tossicità legati sia al rilascio del metallo in soluzione o alla generazione di sottoprodotti o intermedi più tossici dei materiali di partenza. Quindi, possibili soluzioni potrebbero prevedere la dispersione del fotocatalizzatore in aerogel

nanocompositi altamente porosi (HP-NcAs) e la conduzione di esperimenti ecotossicologici per testare la compatibilità dei materiali e delle soluzioni sottoposte a trattamento fotocatalitico. Il processo sarà poi ottimizzato al fine di sviluppare una tecnologia sostenibile a basso impatto ambientale per la degradazione degli inquinanti organici utilizzando UV, VIS e luce solare. Gli HP-NcA sono materiali compositi facili da maneggiare e altamente efficienti da utilizzare come alternativa ai catalizzatori convenzionali nella fotocatalisi solare con il vantaggio di massimizzare l'area superficiale specifica fotoattivabile rispetto ad altri supporti (ceramica, film e spugna) e impedendo l'aggregazione delle nanoparticelle in matrice acquosa. Pertanto, in questo lavoro, sono stati preparati e testati sistemi compositi aerogel/fotocatalizzatori basati su polistirene sindiotattico (sPS) e semiconduttori come N-TiO₂ (NdT), ZnO, ZnO/NdT e Fe⁰-ZnS nei processi di degradazione di inquinanti modello, come atrazina (ATZ), thiacloprid (THI) e tetracloroetilene (PCE) sotto irradiazione UV, visibile e solare. Inoltre, sono stati condotti esperimenti ecotossicologici per valutare gli effetti nocivi di tossicità dei materiali e delle soluzioni generate dal processo di degradazione.

Abstract

Water is a very important resource for human and ecosystem. However, in recent years the presence of pollutants, such as pharmaceuticals, cosmetics, personal cares, dyes, and pesticides deriving from industrial, agricultural, and human practices is object of growing concern as these substances persist in the environment and are not removed by wastewater treatment plants (WWTPs). In fact, the latter are among the main sources of such pollution since they are not designed to remove persistent organic contaminants that are eventually discharged into receiving water bodies.

Thus, many substances, their metabolites and/or transformation products once in the environment, can propagate through different environmental compartments or can accumulate in plants and others organism posing a risk to the environment and human health, as the ecotoxicological effects of the presence of these molecules in the environment are often unknown.

Advanced oxidation processed (AOPs) are the most promising techniques that could solve this problem. In fact, during AOPs processes are generate hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot$) highly reactive and capable of oxidising these contaminants. Among all these processes, heterogeneous photocatalysis has been widely investigated for this purpose due to its ability to mineralize many organic compounds using the solar light as light source.

The photocatalysts is generally dispersed in a slurry reactor as suspended powder resulting in disadvantages, such as the necessity to separate particles from the treated water, the damage of the recirculation pumps used for the process and toxicity problems related either to the release of the metal in solution or to the generation of by-products or intermediates that are more toxic than the starting materials. Therefore, possible solutions could include dispersing the

photocatalyst into highly porous nanocomposite aerogels (HP-NcAs) and conducting ecotoxicological experiments to assess the materials and solutions compatibility undergoing photocatalytic treatment. The process will be then optimised to develop a sustainable, low environmental impact technology for the degradation of organic pollutants using UV, VIS and sunlight. The HP-NcAs are easy-to-handle, highly efficient composite materials to be used as an alternative to conventional catalysts in solar driven-photocatalysis with the benefit of maximising the specific photo-activatable surface area compared with other media (ceramics, films and sponge) and preventing the nanoparticles aggregation in aqueous matrix. Therefore, in this work, aerogel/photocatalyst composite systems based on syndiotactic polystyrene (sPS) and semiconductors such as N-TiO₂ (NdT), ZnO, ZnO/NdT and Fe⁰-ZnS were prepared and tested in the degradation processes of model pollutants, such as atrazine (ATZ), thiacloprid (THI) and tetrachloroethylene (PCE) under UV, Visible and solar irradiation. In addition, ecotoxicological experiments were carried out to evaluate the adverse toxicity effects of materials and solutions generated by the degradation process.