

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**PROCESSI DI DEGRADAZIONE OSSIDATIVA CON
METODOLOGIA FENTON PER APPLICAZIONI
SUPERFICIALI**

Relatore: Prof. Ing. Renato Bonora

Correlatore Prof.ssa Roberta Bertani

Laureando: IVO CASALATINA

ANNO ACCADEMICO 2013 – 2014

Riassunto

La bonifica e il recupero dei sistemi contaminati è il motivo che ha ispirato questa tesi. I prodotti chimici fanno parte della vita quotidiana e ormai sono componenti insostituibili in alcuni settori come l'agricoltura, il settore alimentare e dei prodotti per l'igiene. Il nostro studio ha lo scopo di identificare una metodologia a basso costo, con possibili applicazioni su vaste superfici per l'ossidazione in situ di agenti chimici. La degradazione naturale di alcuni agenti chimici nell'ambiente, porta spesso alla formazione di sostanze pericolose per la salute umana e per l'ambiente stesso. Prendendo ad esempio un inquinante che ha subito un forte incremento nella produzione e nella diffusione come il Triclosan, che è noto formare diossine, sono stati studiati i parametri ottimali per le condizioni sperimentali che portassero ad un buon livello di degradazione compatibilmente con i nostri scopi. L'applicazione alle superfici è stata studiata mediante l'impiego di coloranti come modelli e grazie all'uso del colorimetro per superfici che ci ha permesso di analizzare sia la degradazione che le conseguenze sulla matrice di cellulosa da noi utilizzata.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Triclosan e il Problema Ambientale	3
1.1 IL TRICLOSAN	3
1.1.1 Caratteristiche Chimico – Fisiche	3
1.1.2 Uso del Triclosan e Diffusione	4
1.2 IL TRICLOSAN NELL'AMBIENTE	5
1.2.1 Impatto ambientale del Triclosan	5
1.2.2 Degradazione del Triclosan e Sottoprodotti di Degradazione	6
CAPITOLO 2 – Processi di Ossidazione Avanzata (AOPs)	11
2.1 REAZIONE FENTON	12
2.1.1 Generalità sulla Reazione Fenton	12
2.1.2 Meccanismo di Reazione	13
2.1.3 pH di Reazione	15
2.1.4 Temperatura di Reazione	15
2.1.5 Concentrazioni	16
2.2 REAZIONE PHOTO – FENTON	17
2.2.1 Meccanismo di Reazione.....	17
2.2.2 pH di Reazione	18
2.3 REAZIONE DI FOTOCATALISI CON TiO ₂	19
2.3.1 Il Catalizzatore	19
2.3.2 Idrofilicità del TiO ₂	22
2.3.3 Meccanismo di Reazione	23
CAPITOLO 3 – Strumenti e Metodi	27
3.1 FT – IR FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETER	27
3.2 GC – MS GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY	30
3.3 NMR NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE	31

3.4 SEM SCANNING ELECTRON MICROSCOPE	33
3.5 SPETTROFOTOMETRO UV – VISIBILE	33
3.6 SPETTROFOTOMETRO CM – 2600d	35
3.7 AEROGRAFO	37
3.8 APPARECCHIATURA PER L’ESPOSIZIONE AI RAGGI UV	38
3.9 ESTRAZIONE CON SOLVENTE	39
3.10 ROTAVAPOR	40
CAPITOLO 4 – Caratterizzazione	43
4.1 TRICLOSAN IN SOLUZIONE	44
4.1.1 Caratterizzazione tramite GC – MS	44
4.1.1.1 Funzionalizzazione del Triclosan	44
4.1.1.2 Analisi al GC – MS	46
4.1.2 Caratterizzazione tramite FT –IR	48
4.1.3 Caratterizzazione tramite NMR	49
4.1.4 Caratterizzazione all’ UV – Visibile	50
4.2 COLORANTI	51
4.2.1 RODAMINA B	51
4.2.2 BLU DI METILENE	54
4.2.3 ROSA BENGALA	56
4.2.4 VERDE MALACHITE	58
CAPITOLO 5 – Degradazione del Triclosan in Soluzione	63
5.1 TRICLOSAN IN SOLUZIONE	63
5.1.1 Reazione di Fotolisi	63
5.1.2 Reazione Fenton	70
5.1.3 Reazione Photo – Fenton	71
CAPITOLO 6 – Degradazione di Coloranti in Soluzione	75
6.1 OTTIMIZZAZIONE DELLE CONDIZIONI SPERIMENTALI	75
6.1.1 Rodamina B	76
6.1.1.1 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità Stechiometrica	76
6.1.1.2 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità 5x Stechiometrica	78
6.1.1.3 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità 10x Stechiometrica	80
6.1.1.4 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità 100x Stechiometrica	82

6.1.2	Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione	84
6.2.1	Blu di Metilene	87
6.2.2	Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione	90
6.2.3	Rosa Bengala	93
6.2.4	Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione	97
6.2.5	Verde Malachite	97
6.2.6	Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione	100
CAPITOLO 7 – Degradazione di Coloranti su Superficie		103
7.1	CARATTERIZZAZIONE DELLA SUPERFICIE	103
7.1.1	Caratterizzazione all'FT – IR ATR	103
7.1.2	Caratterizzazione tramite SEM	104
7.1.3	Caratterizzazione all'UV – Visibile Superficiale	105
7.2	DEPOSIZIONE DEI COLORANTI	106
7.3	DEGRADAZIONE DEI COLORANTI	109
7.3.1	Rodamina B	110
7.3.2	Blu di Metilene	115
7.3.3	Rosa Bengala	119
7.3.4	Verde Malachite	123
7.3.5	Triclosan	127
7.4	CARTA DA FILTRO	128
CONCLUSIONI		135
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI		137

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni è aumentato l'interesse per sistemi di decontaminazione applicabile a larghe superfici. Le motivazioni che spingono la ricerca in questo senso sono dettate dalla necessità di eliminare fonti inquinanti primarie e secondarie di tipo; chimico, biologico e nucleare. Mentre la decontaminazione derivante da attività di tipo nucleare è svolta esclusivamente attraverso l'asportazione di tipo fisico, poiché essa deriva direttamente da caratteristiche legate a singoli elementi non decomponibili in sottoprodotti inerti o innocui, la decontaminazione da fonte chimica o biologica può essere effettuata con diverse metodologie. Le metodologie possibili per la decontaminazione di superfici da sostanze di tipo chimico o biologico possono prevedere un'asportazione del materiale e un trattamento off – site, on – site o eventualmente in situ.

La contaminazione da agenti biologici è un problema fortemente presente in ambiente ospedaliero, molte superfici come tendaggi, elementi in muratura o superfici metalliche prevedono un *cleaning* periodico che talvolta risulta insufficiente nell'evitare il propagarsi di un'infezione virale o batteriologica (Omidbakhsh, Ahmadpour, & Kenny, 2014), inoltre i prodotti utilizzati per il lavaggio possono risultare tossici se messi a contatto in modo prolungato con la cute (Lê et al., 2013). Anche la disinfezione di strumenti usati in chirurgia può presentare problemi, questa operazione viene svolta in due stadi che prevedono; l'asportazione grossolana dell'inquinante seguita da un trattamento biocida. A causa dell'idrofobicità dell'inquinante e talvolta la sua tendenza ad essere adsorbito dalle superfici, i trattamenti tradizionali risultano spesso inefficaci (McDonnel et al., 2013). La ricerca di nuovi metodi di disinfezione prevede lo sviluppo di sostanze e processi più efficaci e atossici o nella costruzione di materiali biocidi che limitino la necessità di pulizia e disinfezione.

Lo sviluppo di metodologie efficienti e veloci per la decontaminazione e pulizia di grandi superfici trova un largo impiego nella distruzione di prodotti chimici provenienti da molti settori come la pulizia personale, l'agricoltura, l'edilizia fino alle armi chimiche (Ramacharyulu et al., 2012). Sostanze tossiche e talvolta letali come i diserbanti, le diossine

possono trovarsi adsorbiti in svariate superfici, dalle automobili agli elementi in muratura a seguito di deposizione diretta o come risultato di una degradazione di una sostanza chimica simile nella struttura. Com'è facile intuire, l'asportazione di queste superfici per una decontaminazione off – site è difficile se non impossibile, creando notevoli difficoltà nel trattamento e costi elevati che spingono la ricerca verso procedimenti veloci ed economici da utilizzare in situ.

La presente tesi è stata svolta presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova. Lo scopo della tesi, è di verificare il processo di degradazione ossidativa attraverso una metodologia Fenton applicata su superfici. Il metodo ossidativo avanzato (AOP), che si basa sulla reazione Fenton, presenta caratteristiche ideali ad un'applicazione in situ che grazie alle condizioni operative in cui essa opera, promette interessanti sviluppi, sia da un punto di vista dell'economicità del processo, sia dal punto di vista dell'applicabilità a vaste zone senza richiedere l'asporto della porzione inquinata.

Nel primo capitolo, verrà descritto un esempio di sostanza che a seguito della parziale degradazione può andare incontro a forti problematiche nei confronti dell'ambiente e dell'essere umano. Tale sostanza è il Triclosan, una sostanza contenuta nei prodotti destinati alla cura e all'igiene personale, ma molto simile ad alcuni inquinanti come le diossine che sono state protagoniste di fatti di cronaca in Italia alla fine degli anni '70. Nel secondo capitolo, verranno illustrati alcuni dei principali metodi di ossidazione avanzata, mettendo in luce attraverso una serie di pro e contro, il perché la nostra sperimentazione si è orientata verso questa particolare reazione. A causa della difficoltà riscontrata nell'individuazione del Triclosan depositato su superfici, difficoltà dovuta essenzialmente alle sue caratteristiche chimico – fisiche, ci siamo avvalsi di alcuni coloranti che grazie ad una struttura chimica con caratteristiche simili, simulano bene le più comuni sostanze inquinanti. L'uso dei coloranti si è dimostrato pratico e affidabile dal punto di vista sperimentale perché grazie alla loro colorazione è possibile una rapida individuazione degli effetti di degradazione proprio con la variazione del colore, con strumenti come colorimetri e spettrofotometri.

Capitolo 1

Triclosan e il Problema Ambientale

Il Triclosan (TCS) negli ultimi 40 anni è sempre più presente nella nostra vita, grazie all'uso frequente e talvolta eccessivo di prodotti per la pulizia personale (PCPs). Questo largo uso di PCPs, ci pone di fronte ad un problema legato all'accumulo di sostanze nell'ambiente, di cui non si conoscono i prodotti derivanti dalla loro degradazione o dei loro effetti a lungo termine.

1.1 II TRICLOSAN

1.1.1 Caratteristiche Chimico – Fisiche

Il Triclosan (2,4,4-tricloro-2-idrossifenil etere) è attualmente in commercio con vari nomi commerciali a seconda delle compagnie che lo producono: Microban® Additive B, Irgasan®, Biofresh®, Lexol-300, Ster-Zac o Cloxifenolum. In Figura 1.1 è rappresentata la struttura chimica del Triclosan mentre in Tabella 1.1 sono elencate le principali caratteristiche chimico-fisiche della molecola.

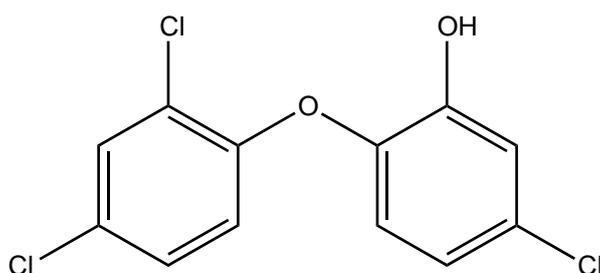


Figura 1.1 Struttura chimica del Triclosan (figura tratta da Fang et al., 2010).

Il TCS è un battericida ad ampio raggio e dal 1972 si trova in moltissimi prodotti di uso comune come deodoranti, saponi, plastiche, fibre acriliche dei tessuti, fino ai dentifrici.

Tab. 1.1 Caratteristiche chimico-fisiche del Triclosan (tabella tratta da Fang *et al.*, 2010).

Nome Commerciale	Triclosan
Nome IUPAC	5-cloro-2-(2,4-diclorofenossi)fenolo
Numero CAS	3380 – 34 – 5
Formula Bruta	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Peso Molecolare	$289,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densità	$1,55 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ at 22°C
Punto di Fusione	$54\text{-}57^\circ\text{C}$
Pressione di Vapore	$4 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ a 20°C
Costante di ripartizione ottanolo-acqua (K_{ow})	4,76
Boiling point	$280 - 290^\circ\text{C}$
Physical state	Polvere cristallina di colore bianco
Solubilità	Acqua: $0,01 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$; 0.1 N NaOH , $23,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$; etanolo, acetone, Propylene Glicole, Benzene, molto solubile ($>1000\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

1.1.2 Uso del Triclosan e Diffusione

Come già anticipato, il Triclosan è un battericida ad ampio raggio che nel 1969 fu registrato per la prima volta come pesticida, ma è nel 1972 che fu introdotto per la prima volta in prodotti a scopo di cura ed igiene personale. Dal 1985 in Europa cominciò ad essere usato nei dentifrici e successivamente nel 1997 la US Food and Drug Administration permise l'uso del TCS nel dentifricio Colgate Total®(0,3%).

Da allora questo battericida è stato sempre più utilizzato, invadendo letteralmente ogni tipo di prodotto di uso comune a scopo di disinfezione. Come descrive Eli Perencevich *et.al.* in una ricerca di mercato del 2000 e successivamente Aviva Glaser (Glaser, 2004), nel 75% dei saponi liquidi e nel 30% delle saponette (che da sole rappresentano il 45% di tutti i saponi nel mercato) è contenuto il Triclosan.

Jia-Long Fang *et. al.* (2010) riportano come il nome “Triclosan” compaia in oltre 2385 brevetti fino al 2008. Come ci si può aspettare un uso così massivo di questo prodotto ha

portato ad un suo vertiginoso incremento nella produzione, in particolare dal 1997 in poi, grazie al suo impiego nei dentifrici. In Figura 1.2 viene riportato un grafico estratto dal lavoro di Jia-Long Fang *et. al.* (2010) che mette in luce l'incremento di produzione di tale molecola.

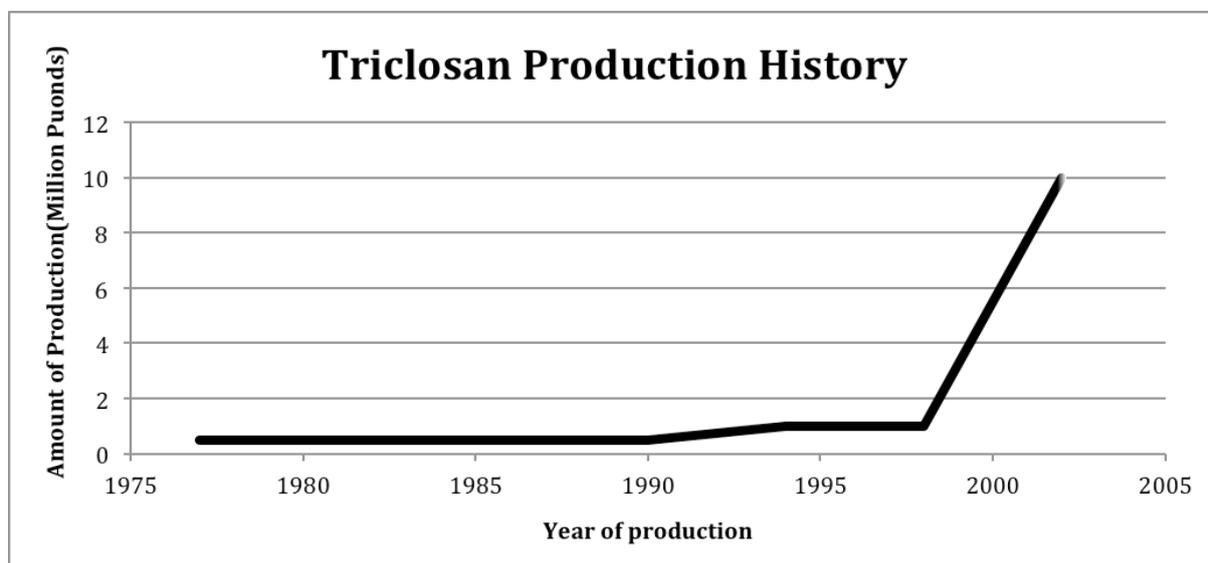


Fig. 1.2 La figura è ottenuta da Jia-Lomg Fang *et.al.*: Occurance, Efficacy, Metabolism, & Toxicity of Triclosan.

1.2 II TRICLOSAN NELL'AMBIENTALE

1.2.1 Impatto Ambientale del Triclosan

La quantità di TCS presente nei PCPs è compresa tra lo 0,1% e lo 0,3% ponderale. Il TCS a seguito del suo impiego in saponi, detergenti, dentifrici e deodoranti, viene lavato viene a trovarsi nell'acqua e quindi nei comuni scarichi domestici. Grazie alla sua bassa solubilità in acqua ($10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a 20°C) tende ad adsorbirsi nei solidi presenti nei pressi dell'ambiente acquatico. La bassa solubilità e la tendenza ad essere adsorbito, rende il TCS particolarmente dannoso in ambienti con scarsità di acqua, poiché si va incontro ad una elevata concentrazione (Ohe & Brack, 2012). È comprovato come il TCS a basse concentrazioni sia batteriostatico, ma ad alte concentrazioni diventi battericida (Kampf & Kramer, 2004). Dagli studi di Ohe e Brack si può intuire come i limiti di sensibilità degli organismi acquatici siano variabili fino a tre ordini di grandezza a seconda del tipo di batterio o alga preso in considerazione. Concentrazioni variabili da $1,4$ fino a $3000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ hanno significative conseguenze sui batteri e alghe presenti nell'ambiente acquatico. Non solo gli organismi come batteri ed alghe sono

interessati a questo tipo di inquinamento, ma anche animali superiori come pesci, bovini e anche esseri umani, in particolar modo gli accumuli si concentrano nel tessuto grasso, grazie alla sua marcata liposolubilità (Schettgen 2000, Margaretha Adolfsson-Erici *et.al.*, 2002).

Secondo studi condotti in Svezia (Margaretha Adolfsson-Erici *et.al.*, 2002), sono state trovate concentrazioni di TCS nel latte materno di tre donne svedesi su cinque, appartenenti ad un campione estratto casualmente, pari a 300 µg ogni Kilogrammo di massa grassa.

Alla luce del largo uso che viene fatto del TCS nella vita di tutti i giorni, la Swedish Medical Product Agency nel 2001 richiese allo “Scientific Committee on Consumer Products” della Commissione Europea, una rivalutazione del Triclosan in relazione al rischio della persistenza ambientale dello stesso (Commission, 2002).

La Commissione Europea concluse la revisione con alcuni importanti risultati. La CE, basandosi sulle informazioni fino ad ora conosciute, sostiene che il TCS sia un efficace biocida solo in concentrazioni sufficientemente elevate, tuttavia, in presenza di basse concentrazioni, tale molecola riesce ad accumularsi nei batteri e porta ad un aumento della resistenza al biocida da parte degli stessi. La revisione evidenzia come il TCS presenti una vita media nell’ambiente che varia dai tre ai dieci anni, sentenziando che tale sostanza non presenta sostanziali rischi per la salute umana. La CE aggiunge inoltre, come siano ancora scarse le informazioni che riguardano tale molecola e le conseguenze che può avere a lunga durata, in particolar modo nella presenza nel latte materno. Viene inoltre suggerito come sia importante comprendere il destino del TCS nell’ambiente, in particolar modo il destino dei prodotti derivati dalla sua degradazione che, grazie alla “somialianza” con alcune molecole a rischio come le diossine, potrebbe avere gravi conseguenze sulla salute umana e sull’ecosistema.

1.2.2 Degradazione del Triclosan e Sottoprodotti di Degradazione

Il Triclosan presente nelle acque di scarico urbane viene trattato per la quasi totalità, a meno di perdite nella rete o sversamenti nel suolo, in impianti di trattamento delle acque. Gli impianti di trattamento acque di tipo biologico a fanghi attivi sono quelli che registrano un’efficienza maggiore, pari al 95% con una degradazione di tipo biologico pari all’80% e una rimozione ad opera dell’adsorbimento nei fanghi del 15%. Appare evidente come in impianti controllati e a regime, il 5% del Triclosan in entrata venga riversato a valle dell’impianto stesso con concentrazioni che si attestano dell’ordine dei µ·l⁻¹, in un range sensibile a molte specie. In accordo con la U.S. Geological Survey pubblicato nel marzo del

2002 il Triclosan è una delle sostanze organiche più presenti nelle acque di scarico di origine domestica; esso si trova nelle acque superficiali dove va incontro a degradazione ad opera di organismi biologici e ad opera della fotodegradazione (Commission, Barbusi, & Filipek, 2006). Le figure sottostanti propongono una panoramica dei possibili prodotti provenienti dalla fotodegradazione (Fig. 1.2) e dalla biodegradazione (Fig. 1.4).

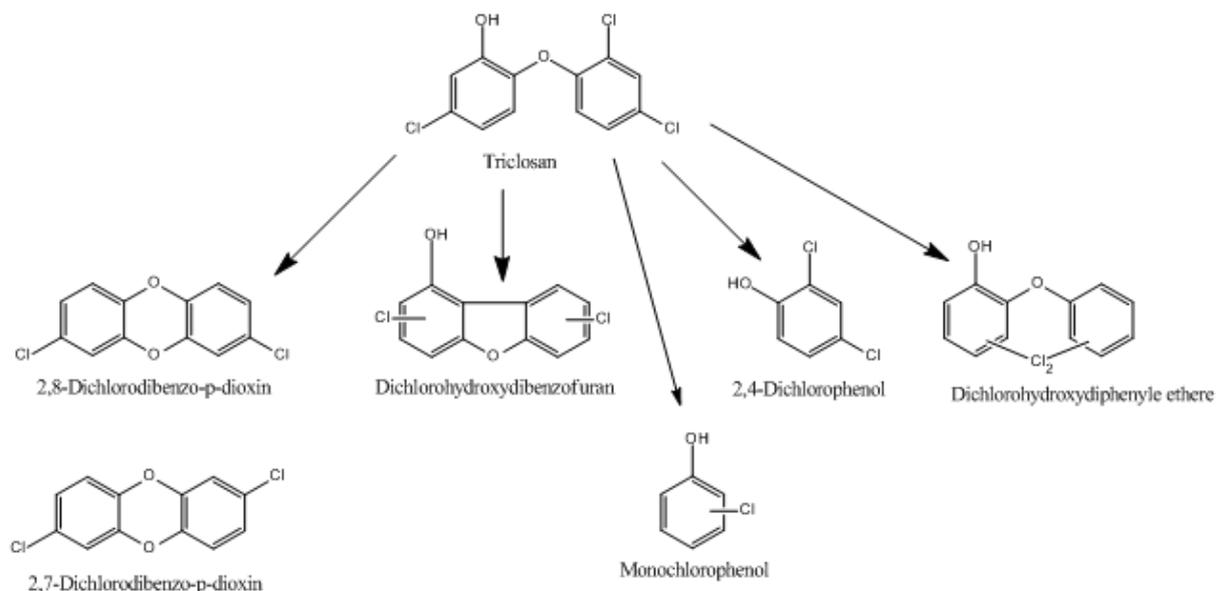


Fig.1.3 Schema semplificato della fotodecomposizione del Triclosan (figura tratta da Fang et al., 2010).

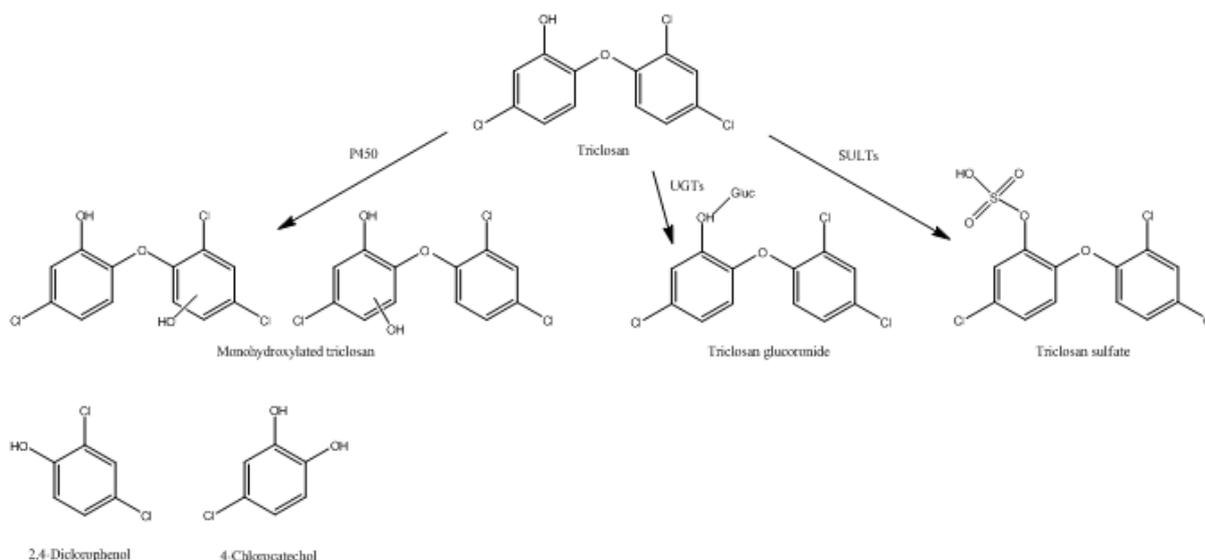


Fig. 1.4 Schema semplificato del metabolismo del Triclosan. P450 = Cutochrome P450; UGTs = UDP-glucuronosyltransferases; SULTs = Sulfotransferases (figura tratta da Fang et al., 2010).

Dalle Figure 1.2 e 1.3 si possono notare due tipi di molecole particolarmente dannose; le diossine (2,8-Diclorobenzo-p-diossina, 2,7-Diclorobenzo-p-diossina) e i clorofenoli (Monoclorofenolo, 2,4-Diclorofenolo). La fotodegradazione avviene alle lunghezze d'onda dell'ultravioletto: 254, 313 e 365 nm, anche a basse intensità, per questo motivo è una delle maggiori vie di decomposizione spontanea che avviene in natura, in particolar modo nelle acque superficiali. I raggi ultravioletti hanno la capacità di formare radicali, in ambiente acquatico, i radicali che si formano più frequentemente sono il radicale $\cdot\text{OH}$ e il radicale $\cdot\text{H}$. Nelle Figure 1.5 e 1.6 sono illustrati alcuni meccanismi semplificati dei prodotti derivanti dalla fotodegradazione ad opera dei due radicali citati.

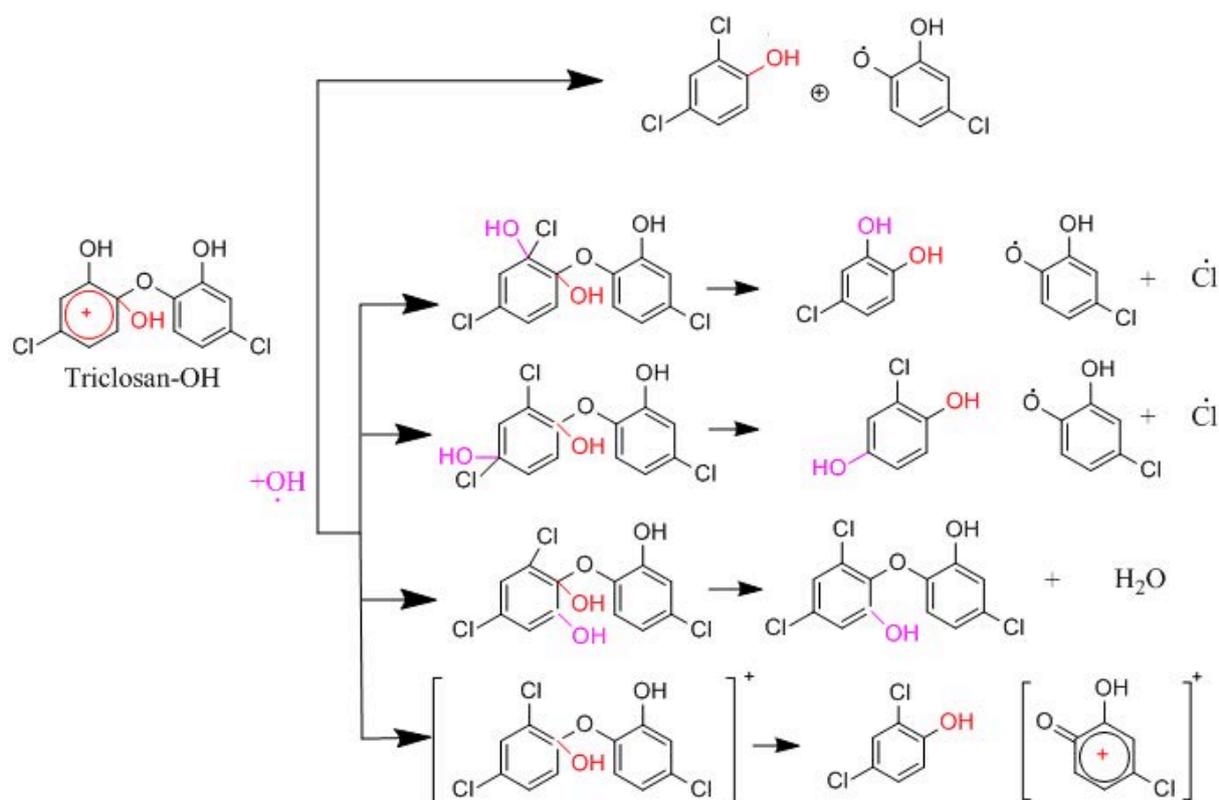


Fig. 1.5 Reattività del Triclosan con attacco del radicale ossidrilico. È possibile notare l'attacco da parte di un singolo radicale $\cdot\text{OH}$ o di un doppio attacco da parte del radicale $\cdot\text{OH}$ (figura tratta da Yanpeng G. et. al., 2013).

Dalla Figura 1.5 si nota come il prodotto dell'attacco da parte del singolo ossidrilico è il 2,4-Diclorofenolo, tale sostanza è definita dall'Istituto Superiore della Sanità come pericolosa per l'ambiente acquatico, con potenziali effetti sul sistema endocrino umano e possibile cancerogeno (A. Crobe *et. al.*, 2002). Dalla Figura 1.5 invece è possibile osservare come i prodotti di degradazione ad opera di un'estrazione di un radicale idrogeno($\text{H}\cdot$) siano la 2,8-

Diclorodibenzo-diossina e la 1,3,7-Triclorodibenzo-diossina: si intuisce quindi il perché la Commissione Europea definisca il Triclosan come una “pre – diossina”.

Alla luce dei possibili prodotti di degradazione si apre un nuovo problema oltre all’impatto del Triclosan nell’ambiente e delle sue conseguenze attraverso il bioaccumulo, ovvero la presenza e tossicità dei prodotti derivanti dalla sua degradazione biologica e fotolitica.

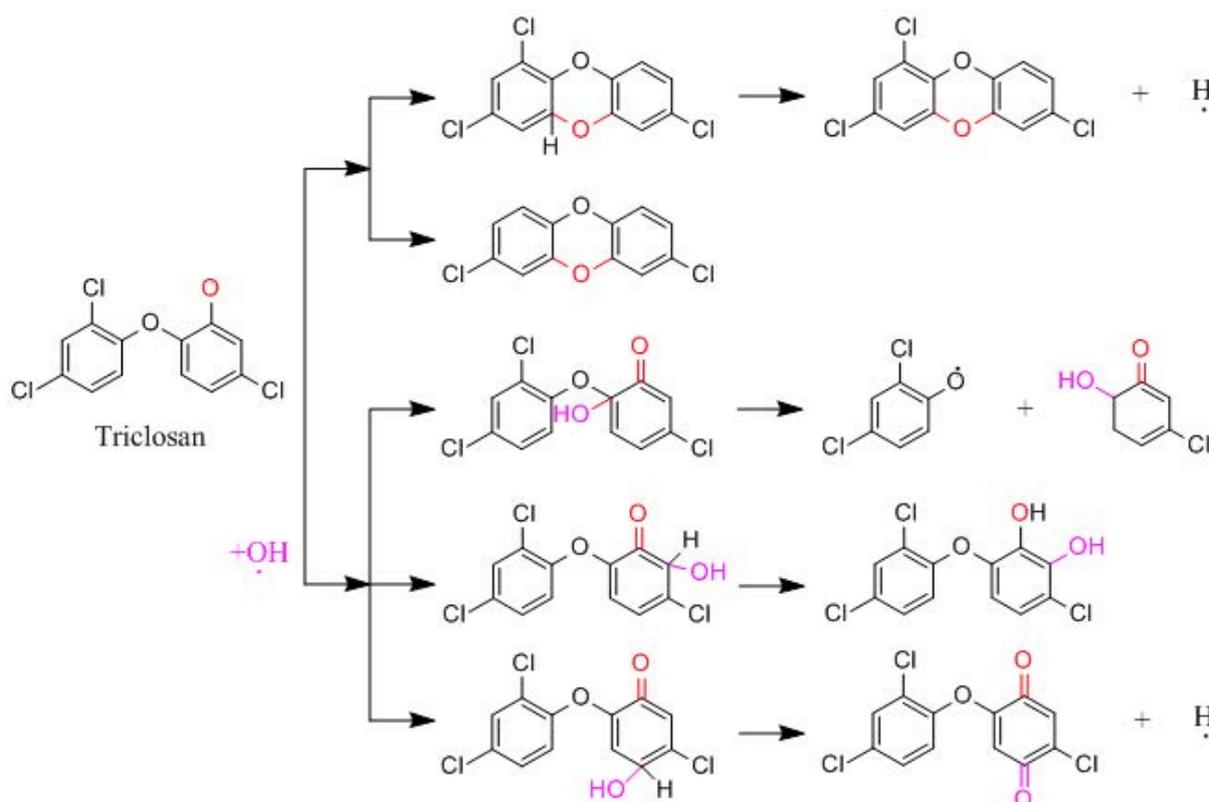


Fig. 1.6 Reattività del Triclosan con estrazione di un radicale idrogeno. È possibile notare l’attacco di un radicale ossidrile successivo all’ estrazione del radicale idrogeno (figura tratta da Yanpeng G. et. al., 2013).

Poiché il 5% della quantità entrante in un impianto di trattamento acque a fanghi attivi si trova nelle acque all’uscita dallo stesso, è necessario aumentare l’efficienza nella rimozione di tale sostanza al fine di prevenire la formazione di sostanze indesiderate. Negli ultimi anni si sono sviluppati svariati metodi di ossidazione che hanno come obiettivo, la completa mineralizzazione delle sostanze organiche che sfuggono ai trattamenti canonici presenti in tali impianti, questi metodi vengono generalmente chiamati Advanced Oxidation Process (AOPs).

Capitolo 2

Processi di Ossidazione Avanzata (AOPs)

I processi di ossidazione avanzata sono stati introdotti come supporto ai classici metodi di ossidazione biologica e chimico-fisica nel trattamento delle acque, ed hanno come scopo la completa mineralizzazione delle sostanze organiche che sono sfuggite ai tradizionali processi. Gli AOPs possono essere suddivisi, a seconda delle tecnologie emergenti basate sulla letteratura e sull'esperienza derivata dall'industria del trattamento dell'acqua. Le metodologie che possono essere annoverate sotto tale dicitura hanno una scarsa, se non nulla, applicazione di tipo industriale e sono spesso usate limitatamente al trattamento di acque potabili (Stocking, Rodriguez, Browne, & Ph, n.d.). Di seguito sono proposte alcune delle tecnologie di ossidazione avanzata (Jr et al., 2010):

Tecnologie Affermate

- Perossido di idrogeno/Ozono (H_2O_2/O_3)
- Ozono/Radiazione Ultravioletta (O_3/UV)
- Perossido di idrogeno/Radiazione Ultravioletta (H_2O_2/UV)

Tecnologie Emergenti

- High Energy Electron Beam Irradiation (E-beam)
- Ossidazione catalizzata con TiO_2 /Radiazione Ultravioletta (TiO_2/UV)
- Reazione Fenton

In questa tesi verranno prese in considerazione i metodi ossidativi che impiegano la presenza di perossido di idrogeno (H_2O_2), biossido di titanio (TiO_2) e la presenza di catalizzatori quali; la radiazione ultravioletta (UV) e la presenza di ioni di ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}).

2.1 REAZIONE FENTON

Nel 1894, H. J. H. Fenton¹ scoprì come alcuni metalli transizione, avessero una spiccata azione catalitica nel generare il radicale idrossile, un radicale molto reattivo. Sin dalla sua scoperta la reazione con il perossido di idrogeno catalizzata con ioni di ferro, venne chiamata reazione Fenton.

2.1.1 Generalità sulla Reazione Fenton

La reazione di Fenton trova sempre più impiego nella bonifica di terreni inquinati, come processo ossidativo per la rimozione dei composti policiclici aromatici (PAHs). Come alternativa all'incenerimento, la reazione Fenton offre un metodo meno invasivo, più pratico e con possibili applicazioni in situ, inoltre risulta essere molto più economico, infatti l'unico costo da sostenere è quello relativo all'acqua ossigenata e all'iniezione dei reagenti. La rimozione dei composti organici avviene grazie alla produzione di radicali idrossili($\cdot\text{OH}$) e idrogeno($\cdot\text{H}$) che attaccano in modo aggressivo e non selettivamente, virtualmente qualsiasi composto organico presente nel terreno. La reazione Fenton avviene prevalentemente in fase acquosa, di conseguenza le molecole organiche idrosolubili sono più soggette all'attacco dei radicali, al contrario delle molecole con una costante di ripartizione ottanolo-acqua molto elevata, meno esposte a questo tipo di attacco. Si dividono tre zone di idrofilicità o lipofilicità;

- $\log(K_{ow}) < 1$ zona molto idrofilica
- $\log(K_{ow}) > 3$ zona molto lipofilica.

PAHs con elevato peso molecolare, 4, 6 anelli aromatici, sono generalmente più lipofile e hanno maggiore difficoltà a desorbire per passare alla fase acquosa, al contrario PAHs contenenti fino a 3 anelli benzenici desorbono a favore della fase acquosa con più facilità, di conseguenza si prestano meglio all'ossidazione da parte del radicale idrossile. Per quanto riguarda la sola ossidazione nei terreni è utile osservare come i PAHs "nativi" del terreno, ovvero derivanti dalla naturale decomposizione della frazione organica presente in esso, abbiano più difficoltà a passare nella fase acquosa rispetto a PAHs introdotti in modo artificiale dall'attività umana. Questa difficoltà è da attribuirsi al forte assorbimento

¹ Henry John Horstman Fenton, chimico inglese (18 febbraio 1854 – 13 gennaio 1929).

all'interno del terreno stesso, che si oppone fortemente al mass – transfer che porta queste molecole verso l'ambiente di reazione favorevole alla mineralizzazione. Per ovviare a questo inconveniente vengono usate sostanze tensioattive che favoriscono il desorbimento e promuovono l'incontro del radicale idrossile con la frazione da ossidare. Le reazioni che prevedono l'aggiunta di altri reagenti per promuovere l'ossidazione di una particolare molecola, vengono classificate secondo il generico nome Fenton Modificate(MF) o Fenton Like Reaction(FL). La Tabella 2.1 tratta dal lavoro di Gan e Kiat spiega pro e contro dell'uso della reazione Fenton nella bonifica di terreni inquinanti con sostanze organiche.

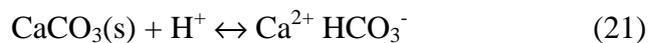
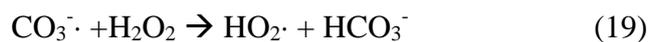
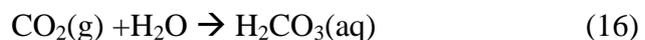
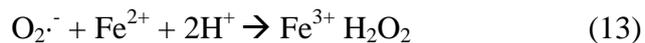
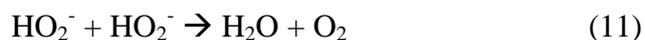
Tab. 2.1 Vantaggi e svantaggi nell'uso della reazione Fenton nella bonifica di terreni inquinati (tabella tratta da Gan & Kiat, 2012).

Vantaggi	Svantaggi	Note
<ul style="list-style-type: none"> - Applicabile ad un vasto range di contaminanti come PCBs, PAHs, pesticidi, PCP, benzene, toluene, etilene, xylene(BTEX) - Il ferro è abbondante e non tossico, H₂O₂ è facilmente maneggiabile e non dannoso a livello ambientale - Tempi di reazione molto brevi se comparati alle classiche tecniche - I contaminanti possono essere distrutti in situ, on-site o off-site - Insensibile a disturbi esterni - Il calore sprigionato favorisce il mass transfer, la velocità di reazione e l'azione microbica - I prodotti di degradazione sono generalmente più biodegradabili se comparati a quelli di partenza 	<ul style="list-style-type: none"> - Materia organica non dannosa viene comunque ossidata grazie alla non selettività - È meno economica dei trattamenti tradizionali se applicata su grande scala - L'ossidante deve essere introdotto vicino alla zona inquinata - La quantità di ossidante necessaria può essere elevata in alcuni tipi di terreno (Es. terreni alcalini) - Lo spreco di ossidante può essere elevato a causa della presenza di materiale organico indigeno e della non selettività - A causa del possibile innalzamento della temperatura possono liberarsi gas dannosi - Le specie reattive sono immobilizzate in trattamenti superficiali 	<ul style="list-style-type: none"> - Contaminati idrofobici e recalcitranti sono suscettibili ad ossidazione. Composti contenenti doppi legami sono facilmente attaccabili dal radicale -OH - Costi limitati grazie alla sua implementazione a temperatura e pressione ambiente. - Tempi di contatti limitati, trasporto limitato degli ossidanti a causa della loro elevata reattività - Costi di trasporto limitati - L'ossidazione chimica può essere facilmente abbinata ad altri tipi di degradazione dei PAHs - È un potente promotore della degradazione post trattamento - I contaminanti esistenti in fase acquosa e assorbiti sono degradati

2.1.2 Meccanismo di Reazione

Il meccanismo di reazione della reazione Fenton, prevede la formazione di radicali ossidrilici che attaccano in modo molto vigoroso e non selettivamente la materia organica, portando a mineralizzazione della materia stessa. Di seguito sono riportate alcune delle reazioni presenti durante tale processo ossidativo; sono presenti gli step tipici di un processo radicalico, infatti le Equazione 1 e 2 rappresentano l'iniziazione, le Equazioni 3 e 4 le Terminazioni, le Equazioni 5-7 le reazioni con Intermedi, da 8 a 15 le specie carbonatate e L'Equazione 22 la Materia Organica Naturale (MON) (Gan & Kiat, 2012).

Meccanismo d reazione:



Schema logico del meccanismo di reazione per la continua produzione di $\cdot\text{OH}$:

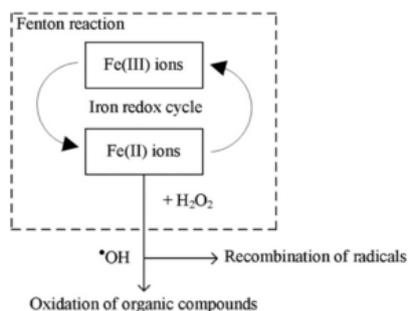


Fig. 2.1 Schema logico dell'ossidazione di composti organici da parte della reazione Fenton (Gan & Kiat, 2012).

I sali di Fe sono necessari per attivare la decomposizione dell'acqua ossigenata formando radicali ossidrilici, questi hanno un potenziale di redox $E^{\circ} = 2.80V$ che risulta essere la seconda specie più ossidante dopo l'atomo di Fluoro. In Figura 2.1 è rappresentato uno schema concettuale che mette in luce come i radicali idrossilici vengano prodotti a partire dall'acqua ossigenata grazie all'ossidazione del Fe(II) a Fe(III) (He & Lei, 2004).

2.1.3 pH di Reazione

La reazione Fenton è fortemente influenzata dal pH a cui essa avviene. È ormai accertato come una diminuzione del pH favorisca enormemente la reazione, in particolar modo l'abbassamento a valori compresi tra 2 e 4 limita le reazioni di terminazione e inibizione dei radicali, rendendo queste specie più attive nei confronti dei composti da ossidare (Gan & Kiat, 2012).

A pH alti il catalizzatore, ovvero il Fe^{2+} , viene deattivato a Fe^{3+} con conseguente precipitazione di ossidi di ferro e una diminuzione nella produzione di radicali e forte diminuzione dell'efficacia della reazione ossidante. L'assenza di ioni H^+ inibisce la decomposizione del perossido di idrogeno abbassando inoltre il potenziale ossidativo del radicale idrossilico, infatti se il potenziale a pH=0 è $E=2.80 V$ a pH=14 scende a $E=1,95 V$.

Nonostante i pH acidi favoriscano la reazione, sono da evitare pH eccessivamente bassi, infatti la presenza di troppi ioni H^+ hanno un effetto negativo poiché inibiscono la presenza dei radicali $\cdot OH$, rallentando inoltre la reazione tra H_2O_2 e Fe^{3+} .

Se la reazione viene condotta in soluzione, il pH è generalmente controllato secondo due metodologie: la prima metodologia prevede l'aggiustamento del pH nel momento iniziale senza poi avere un controllo diretto in fase di reazione, la seconda invece prevede il continuo aggiustamento del pH grazie all'uso di acidi forti e basi forti. Se la reazione è fatta avvenire in terreni a scopo di bonifica, il controllo del pH è molto più difficoltoso, infatti pH estremamente bassi possono avere un grosso impatto nell'ambiente, in questi casi ci si deve limitare o addirittura si perde totalmente il controllo di questo parametro.

2.1.4 Temperatura di Reazione

Uno dei maggiori pregi che si attribuisce alla reazione Fenton, è la capacità di essere molto efficace a temperature ambiente. Teoricamente l'innalzamento della temperatura favorisce la cinetica di reazione oltre che il mass – transfer, nel caso la reazione avvenga in un terreno.

Tuttavia essendo una reazione di ossidazione e quindi esotermica, essa è termodinamicamente favorita da temperature più basse. Tale processo di ossidazione è condotto normalmente tra i 20°C e 30°C. Talvolta, ma più di rado, tra i 40°C e 70°C con un range di temperature definito ottimale che varia da 35°C a 41°C. È ormai consolidata la procedura di operare in condizioni ambiente e comunque non superare mai la soglia dei 57°C, infatti oltre tale temperatura si favorisce la volatilizzazione del perossido di idrogeno, con conseguente diminuzione dell'efficacia della reazione (Gan & Kiat, 2012).

2.1.5 Concentrazioni

La concentrazione dei reagenti e in particolar modo il rapporto tra di essi, è uno dei parametri più importanti per ottimizzare l'efficacia e la velocità di reazione nella reazione Fenton. La quantità minima di H₂O₂, e ioni Fe che devono essere presenti nel sistema di reazione è quella stechiometrica, tuttavia ci sono evidenze sperimentali che suggeriscono altri rapporti.

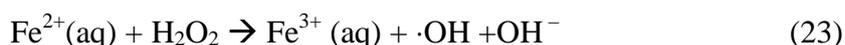
Innanzitutto si cerca di avere un rapporto tra perossido di idrogeno e ioni Fe abbastanza elevato, questo per evitare due principali problematiche; ovvero la sottrazione di O₂⁻ grazie al Fe (Reazione 12) con formazione di O₂ che si sottrae all'ambiente acquoso e l'eccessiva formazione di ossidi di ferro nell'ambiente di reazione. Per quanto riguarda la quantità totale di H₂O₂ da immettere, come spesso accade, si suggerisce un eccesso rispetto allo stechiometrico in modo da aumentare la velocità di reazione e sopperire alle reazioni di degradazione ossidativa che non interessano direttamente l'inquinante target. Sia in soluzione che nel terreno sono presenti una serie di sostanze "native" o non tossiche che comunque vengono degradate grazie alla non selettività del radicale ossidrile. È suggerito un eccesso rispetto allo stechiometrico che varia da 10⁰ - 10¹, per quanto riguarda le soluzioni acquose mentre per quanto riguarda i terreni il rapporto è più elevato, 10² - 10³. Il terreno è costituito da una grande quantità di materiale organico ed è necessario tener conto di un eccesso a causa del desorbimento che prima si deve operare a causa della non idrofilicità di alcune sostanze da mineralizzare. In tal caso viene aggiunto KH₂PO₄ al fine di stabilizzare l'H₂O₂ e consentirne una minore quantità totale.

2.2 REAZIONE PHOTO – FENTON

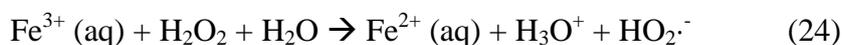
La radiazione ultravioletta (UV) corrisponde all'utilizzo aggiuntivo di radiazione elettromagnetica con lunghezze d'onda comprese tra 200 e i 350 nm. Essa è naturalmente facente parte dello spettro solare ed in natura la foto – degradazione è tra le principali fonti di degradazione.

2.2.1 Meccanismo di Reazione

Tra le reazioni Fenton – Like (FL) che hanno acquistato sempre maggiore importanza, è presente la reazione Photo – Fenton (PF). Tale reazione prevede la presenza di ioni di Fe, perossido di idrogeno e l'esposizione alla radiazione ultravioletta. La reazione Fenton si può riassumere come:

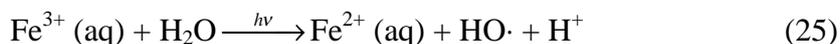


La Reazione (23) rappresenta il primo step. Il secondo step come suggerisce la Figura 2.1 riporta il Fe^{3+} alla condizione iniziale di Fe^{2+} grazie all'uso di un'altra molecola di perossido di idrogeno:



La Reazione (24) permette la chiusura del ciclo che riporta il catalizzatore nella situazione iniziale. Questo secondo step è significativamente più lento rispetto al primo e allo scopo di velocizzare l'intera reazione è necessario agire proprio su questa reazione.

La PF grazie all'uso della radiazione UV agisce su questo secondo passaggio con un meccanismo totale che può essere riassunto dalla seguente Reazione (25):



Si può notare che il Fe^{3+} viene ridotto a Fe^{2+} non grazie all'uso di H_2O_2 ma della sola radiazione UV e da acqua. Tra i prodotti di reazione è presente un ulteriore radicale ossidrilico e questo spiega il notevole “boost” che la PF offre se comparata alla sola Fenton, infatti oltre a velocizzare il secondo step produce un radicale ossidrilico senza la presenza di H_2O_2 .

2.2.2 pH di Reazione

Il pH ottimale per condurre la PF è pH=3. Questo risultato è spiegabile alla luce delle specie che si formano in funzione del pH (Fig. 2.2) e dell'assorbimento a varie lunghezze d'onda delle stesse (Fig. 2.3).

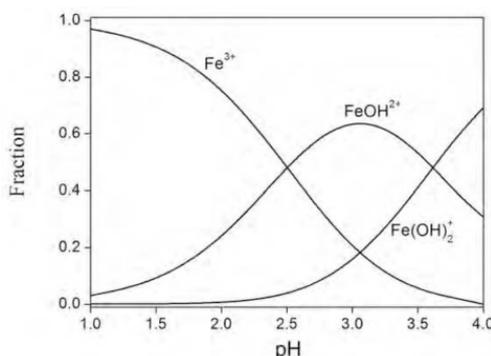
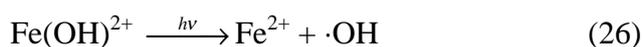


Fig. 2.2 Specie che si formano in un range di pH compreso tra 1 e 4 di 0,5 mM di Fe(III) a 25°C, sono esclusi gli ossidi di Fe insolubili (figura tratta da Jr et al., 2010).

A pH < 2 la specie più presente è Fe(H₂O)₆³⁺, o per semplicità Fe³⁺, che assorbe in una regione relativamente ristretta dell'ultravioletto. A pH=3 la specie contenente Fe(III) più presente è Fe(H₂O)₅(OH)²⁺, o più semplicemente Fe(OH)²⁺, che assorbe in una regione più vasta dell'ultravioletto, come si può osservare dalla Figura 2.3. La fotochimica della specie Fe(OH)²⁺ evidenzia come essa va incontro ad una efficiente fotoreazione, Reazione 26, a produrre Fe(II) e un radicale idrossile ·OH.



La Reazione (26) è di fondamentale importanza nella differenza tra Fenton e Photo – Fenton, poiché avviene in assenza di H₂O₂. Grazie alla radiazione ultravioletta, si produce Fe(II) a partire da Fe(III), uno dei reagenti nella Reazione (25) e presente nel loop della classica reazione Fenton, aumentando con una seconda via la velocità di reazione dello step più lento. Un effetto non secondario, è la produzione di un radicale idrossile sempre in assenza di H₂O₂ che quindi aumenta la concentrazione di questa specie responsabile dell'ossidazione dei composti organici presenti. Il risultato è una reazione più veloce che impiega meno perossido di idrogeno e Fe, poiché questo non rimane intrappolato come Fe(III).

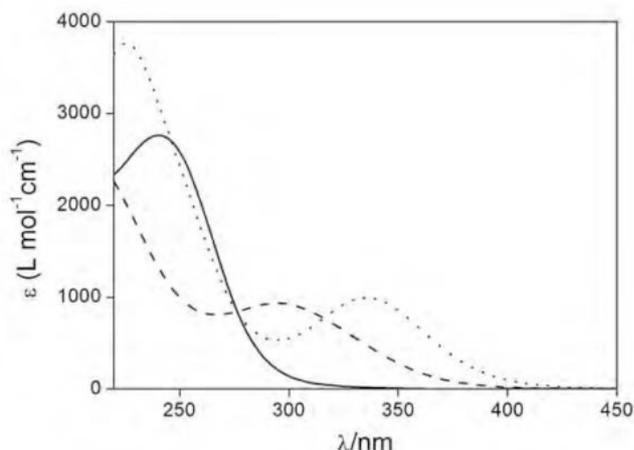


Fig. 2.3 Spettro di assorbimento di 0,43 mmol di Fe(III) perclorato sotto tre tipiche condizioni, espresse come coefficiente di estinzione apparente, ϵ , espresso come assorbimento su concentrazione totale di Fe (figura tratta da Jr et al., 2010).

Linea continua: pH=1,5 con acido perclorico, 90% con $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, o Fe^{3+} , Figura 2.2

Linea tratteggiata: pH=2,5 con acido perclorico, circa 50:50 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$: Fe^{3+} , Figura 2.2

Linea punteggiata: pH=1,5 con aggiunta di $500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, 30% FeCl^{2+} e 65% FeCl_2^+

2.3 REAZIONE DI FOTOCATALISI CON TiO_2

Questa tecnica di ossidazione avanzata è basata su un catalizzatore fotoattivato. Questo tipo di reazione è solitamente caratterizzata dalla presenza di radicali liberi, generati dall'interazione tra il catalizzatore e i fotoni incidenti, anche in questo caso il radicale principale che opera l'ossidazione è il radicale idrossile, $\cdot\text{OH}$.

2.3.1 Il Catalizzatore

È possibile in linea di principio utilizzare molti tipi di catalizzatori; in Tabella 2.3 è rappresentata una panoramica dei possibili catalizzatori che possono svolgere questa funzione. I requisiti che vengono chiesti ad un catalizzatore sono: alta cristallinità ed alta area superficiale, che offre un'elevata superficie a disposizione per la reazione a parità di volume di catalizzatore utilizzato (Kaneko, 2002).

Il catalizzatore è formato da nanoparticelle di biossido di titanio, un catalizzatore ideale, secondo molti aspetti; infatti è molto abbondante, a basso costo, chimicamente stabile e con un'alta fotoattività (Kaneko, 2002). In natura il biossido di titanio si trova in tre forme cristalline, ovvero Anatase, Rutilo e Brookite. In Figura 2.4 è rappresentata la forma cristallina assunta dal TiO_2 , con la Brookite (B in Figura 2.4) di struttura ortomorfa, mentre Anatase e Rutilo (A e C in Figura 2.4) con struttura tetragonale.

Le tre strutture sono derivate da diverse distorsioni polimorfiche dell'unità base di geometria ottaedrica di TiO_6 , dove ogni atomo di titanio è il centro di un ottaedro e i vertici sono costituiti da atomi di ossigeno (Battiston, 2010).

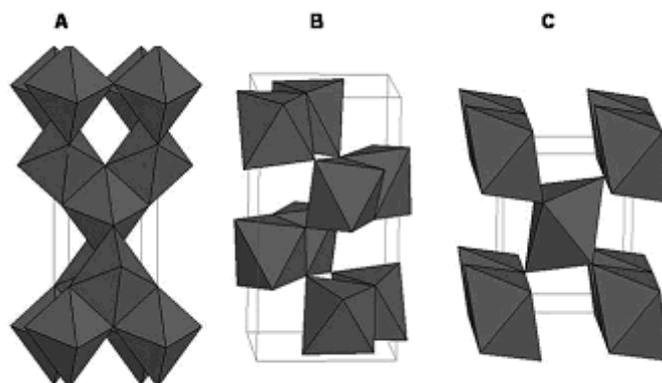


Fig. 2.4 Struttura polimorfica del biossido di titanio: Anatase (A), Brookite (B), Rutile (C). (Battiston, 2010)

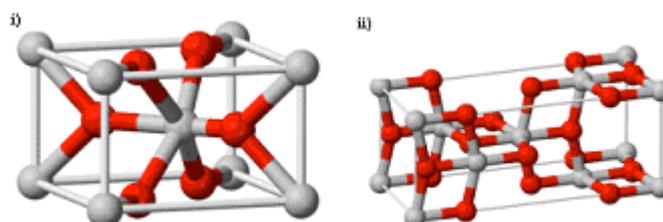


Fig. 2.5 struttura di: i) Rutile, ii) Anatase. Gli atomi di titanio in rosso e gli atomi di ossigeno in grigio.

Di seguito sono riassunte alcune principali caratteristiche del TiO_2 .

Tab. 2.2a Proprietà del biossido di titanio, TiO_2 .

Proprietà	Valore
Densità	$4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Porosità	0%
Modulo di Rottura	140MPa
Forza Compressiva	680MPa
Rapporto i Poisson	0.27

Tab. 2.2b Proprietà del biossido di titanio, TiO_2

Proprietà	Valore
Fracture Toughness	3.2 Mpa.m ^{-1/2}
Modulo di Shear	90GPa
Modulo di Elasticità	230GPa
Resistività (25°C)	10 ¹² ohm.cm
Resistività (700°C)	2.5x10 ⁴ ohm.cm
Costante Dielettrica (1MHz)	85
Fattore di Dissipazione (1MHz)	5x10 ⁻⁴
Forza Dielettrica	4 kVmm ⁻¹
Espansione Termica (RT-1000°C)	9 x 10 ⁻⁶
Conduktività termica (25°C)	11.7 WmK ⁻¹

Come si evince dalla Tabella 2.3, nonostante il Rutilo possiede un *bandgap* di 3 eV, minore rispetto al *bandgap* dell'Anatase con 3,2 eV, questa sembra possedere una attività fotocatalitica maggiore. L'Anatase infatti possiede una maggiore efficienza nella riduzione dell'ossigeno, una densità minore, una minore tendenza ad adsorbire ossigeno in modo permanente ed una maggiore capacità ad accomodare un gran numero di gruppi idrossili nella superficie (Carp, Huisman et al. 2004).

Aumentare l'efficienza fotocatalitica, è tra i maggiori obiettivi della ricerca in questo campo, il misto Rutilo/Anatase combina un *bandgap* bassa propria del Rutilo a caratteristiche fisiche quali il minor adsorbimento di ossigeno e maggior capacità ad accomodare gruppi idrossile propria dell'Anatase. Un catalizzatore usato frequentemente è il TiO_2 P25 prodotto da Evonik Degussa, composto dal 70% di Anatase e dal 30% di Rutilo, con grandezza nominale delle particelle di 21 nm e una area specifica di $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Burigo, 2013).

Al fine di migliorare ulteriormente alcune caratteristiche del catalizzatore è possibile dopare il biossido di titanio con differenti elementi in particolar modo ioni metallici, come per esempio ioni di metalli alcalino terrosi; Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , metalli di transizione come V^{+} , Cr^{+} , Mn^{+} , Fe^{+} (Yamashita H., Harada et al. 2001), Fe^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mo^{5+}

(Brezová, Blazkova et al. 1997; Dvoranová, Brezová et al. 2002; Carp, Huisman et al., 2004) e Al^{3+} (Teodorescu, Blanchin et al. 1999), Ga^{3+} , In^{3+} (Wang, Cheng et al. 1999), Ag^{+} (Herrmann, Tahiri et al. 1997), Ru^{3+} (Choi, Termin et al. 2002), Nd^{5+} (Wang, Cheng et al. 1999), Sb^{5+} (Moon, Takagi et al., 2001) e terre rare (La^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) (Carp, Huisman et al. 2004).

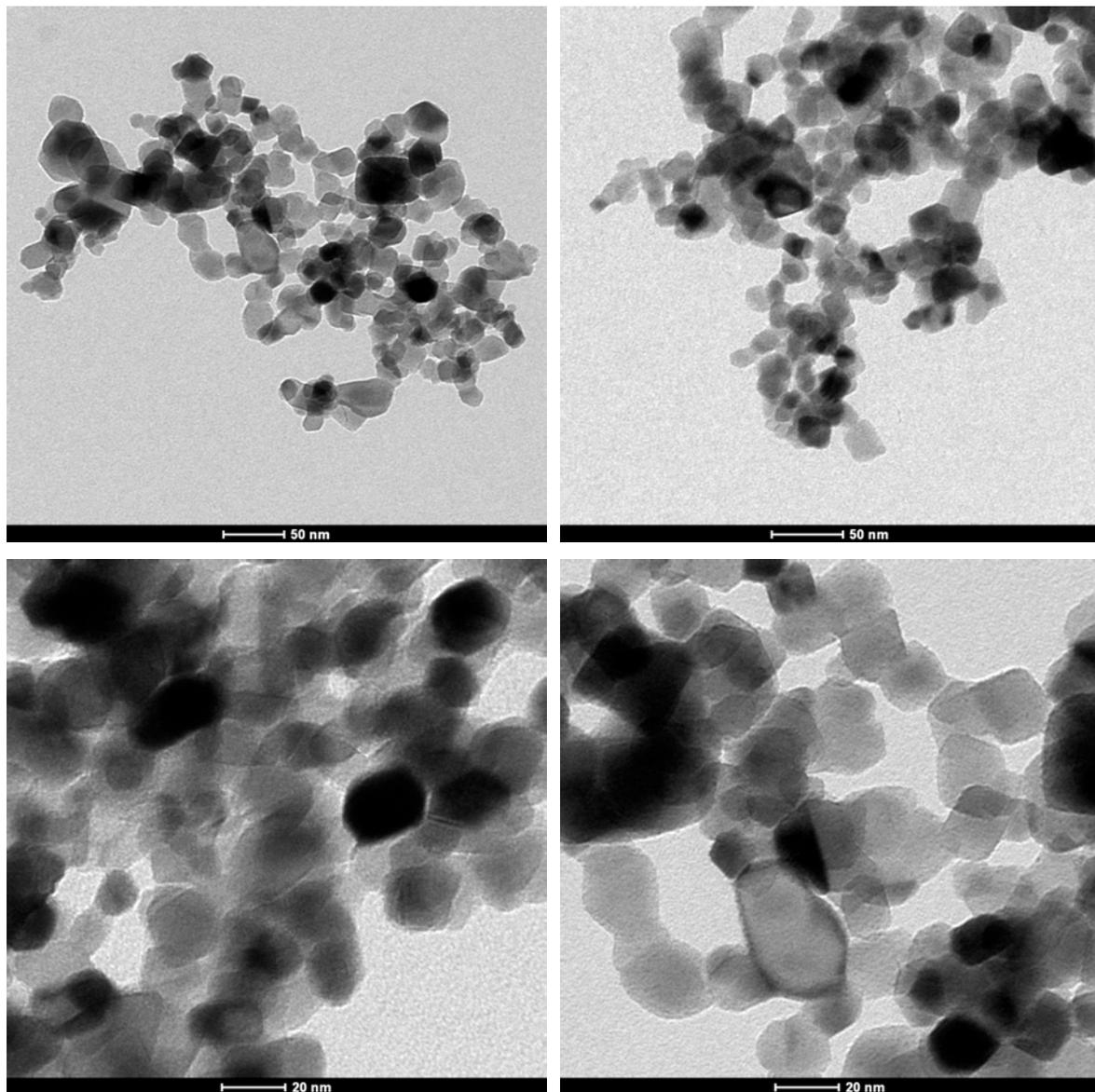


Fig. 2.6 Ingrandimento tramite SEM di TiO_2 P25 (Burigo, 2013).

2.3.2 Idrofilicità del TiO_2

Una caratteristica importante del biossido di titanio è la sua super – idrofilicità che si manifesta sulla superficie del materiale in seguito all’esposizione alla radiazione ultravioletta.

La bagnabilità nei confronti dell'acqua dipende dalle relazioni esistenti tra la tensione superficiale all'interfaccia tra solido/acqua, solido/aria, aria/acqua. Queste informazioni possono essere riassunte con un parametro chiamato angolo di contatto θ (Figura 2.7).

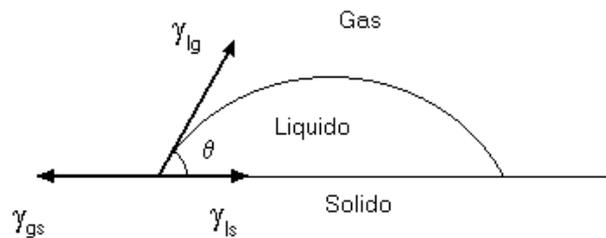


Fig. 2.7 Rappresentazione dell'angolo di contatto θ tra solido-acqua-aria.

γ_{lg} = tensione superficiale acqua/gas

γ_{gs} = tensione superficiale gas/solido

γ_{ls} = tensione superficiale acqua/solido

Si definisce $\theta = 0^\circ$ la completa bagnabilità del solido da parte del liquido (acqua nel nostro caso), al contrario, se $\theta = 180^\circ$ si ha completa non bagnabilità o idrofobicità. Nel momento in cui l'ossido di titanio nella forma cristallina dell'Anatase è esposta alla radiazione UV, vengono raggiunti angoli di contatto $< 1^\circ$, quindi si ha una superficie completamente idrofilica, in cui l'acqua tende ad aderire al materiale con la più alta area possibile, quindi con un profilo molto piatto, anziché formare gocce. È molto interessante il fatto che se si interrompe l'esposizione alla luce ultravioletta, la caratteristica della super-idrofilicità rimane costante per all'incirca due giorni, tornando ai livelli pre-esposizione dopo tale lasso di tempo. È evidente come la caratteristica della super-idrofilicità permetta un'ampia esposizione della superficie dell'ossido di titanio all'acqua con conseguente azione favorevole nel creare radicali idrossile, secondo un meccanismo di reazione illustrato nel paragrafo 2.3.3.

2.3.3 Meccanismo di Reazione

Quando una superficie fotocatalitica è colpita da una radiazione elettromagnetica con energia uguale o maggiore del proprio *bandgap* ΔE_{bg} , questa eccita gli elettroni con la conseguente formazione di un elettrone (e^-) e una *lacuna positiva* (p^+), (mancanza di un elettrone). I prodotti formati possono ossidare direttamente l'inquinante o attaccare una molecola d'acqua con formazione del radicale ossidrilico.

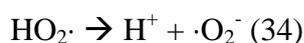
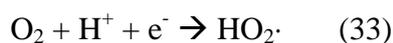
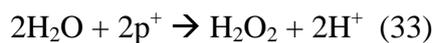
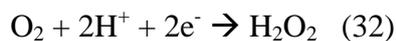
Tab. 2.3 Bandgap per alcuni comuni materiali semiconduttori a 0 K (tabella tratta da Thiruvengkatachari, Vigneswaran, & Moon, 2008)

Catalizzatore	Bandgap (eV)	Catalizzatore	Bandgap (eV)
Diamante	5,4	WO ₃	2,76
CdS	2,42	Si	1,17
ZnS	3,6	Ge	0,744
ZnO	3,436	Fe ₂ O ₃	2,3
TiO ₂	3,03	PbS	0,286
CdS	2,582	PbSe	0,165
SnO ₂	3,54	ZrO ₂	3,87
CdSe	1,7	Cu ₂ O	2,172

Le reazioni che avvengono in presenza di radiazione elettromagnetica sono le seguenti:



(MON = Materiale Organico Naturale; p^+ = *positive hole*) Poiché il punto di neutralità elettrica (*zero charge*) del biossido di titanio viene raggiunto a $\text{pH} \approx 6$, a pH bassi, tipicamente 3 o 4, la velocità di reazione viene significativamente ritardata a causa dell'adsorbimento dell'anione nella superficie dell' TiO_2 caricata positivamente. A pH più elevati ($\text{pH} > 7$), le nanoparticelle di TiO_2 sono caricate negativamente e l'adsorbimento degli anioni sulla superficie è trascurabile (Stocking et al., n.d.). Gli anioni, che non compaiono nelle Reazioni (27) – (31), sono gli anioni $\cdot\text{O}_2^-$ e OH^- , che sono presenti nel meccanismo completo di reazione che include anche la formazione di H_2O_2 .



In Figura 2.8 è mostrato il meccanismo di formazione di un radicale idrossile su di una superficie di biossido di titanio.

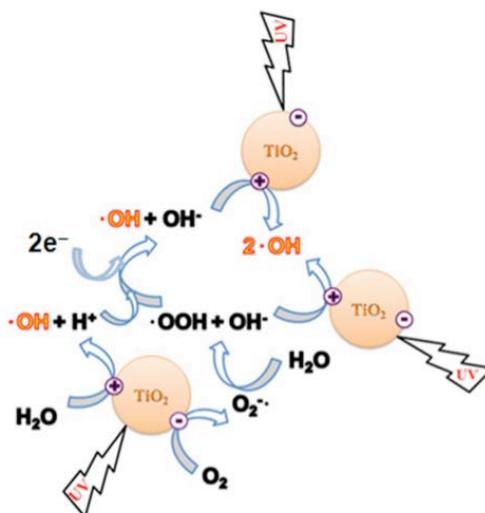


Fig. 2.8 Maccanismo di Formazione di un radicale idrossile su una superficie di TiO_2
(Lazar, Varghese, & Nair, 2012)

Come già fatto per la reazione Fenton concludiamo questo capitolo con una breve panoramica sui vantaggi e svantaggi dell'applicazione del biossido di titanio in presenza di raggi ultravioletti.

Tab. 2.4 Vantaggi, svantaggi dell'ossidazione con impiego di TiO_2 attivato da radiazione UV (Stocking et al., n.d.).

Vantaggi	Svantaggi	Note
<ul style="list-style-type: none"> -Non prevede la formazione di off-gas -L'ossidazione può essere condotta a lunghezze d'onda maggiori (300 – 380) rispetto ad altri trattamenti che richiedono l'uso di radioazione UV. -Non è prevista la formazione di Bromati. 	<ul style="list-style-type: none"> -Non esiste per ora la possibilità di un applicazione full-scale. -È necessario un pre – trattamento per evitare lo sporcamento del catalizzatore. -Se il catalizzatore è aggiunto in soluzione è necessario poi un trattamento di separazione (non sempre semplice) -Il TiO_2 può disattivarsi velocemente. È richiesta la presenza di catalizzatore in loco. -Necessita di un accurato studio per determinare il dosaggio. -Può essere necessario l'insufflazione di O_2. -È necessario un controllo sul pH. Si lavora a pH alti. 	<ul style="list-style-type: none"> -È possibile realizzare un sistema di iniezione ed estrazione della soluzione. -È possibile realizzare un reattore con resine impregnate di TiO_2. -È necessaria l'installazione di lampade UV e prevederne la manutenzione. -Il sistema di monitoraggio può essere complesso.

Come si intuisce dalla Tabella 2.4, a fronte di alcuni interessanti vantaggi, le complicazioni e l'utilizzo di tale metodologia di ossidazione catalitica rimangono comunque proibitive per un uso sistematico e in ogni caso impossibile da utilizzare in situ. Per questi motivi in questa tesi e in particolare modo nel *Capitolo 4*, si è deciso di sviluppare un metodo di ossidazione per la

bonifica di superfici che utilizzi una metodologia Fenton, la più semplice ed immediata tra quelle esposte, con possibili sviluppi nell'utilizzo di Photo – Fenton.

Capitolo 3

Strumenti e Metodi

Questo capitolo ha lo scopo di proporre una panoramica degli strumenti di misura e delle apparecchiature utilizzate nel corso della tesi. Gli strumenti di misura utilizzati sono i seguenti:

- FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectrometer
- GC-MS, Gas Chromatography - Mass Spectrometry
- NMR, Nuclear Magnetic Resonance
- SEM, Scanning Electron Microscope
- UV-Vis, Spettrofotometro
- Spettrofotometro CM – 2600d

Le apparecchiature utilizzate sono:

- Aerografo
- Apparecchiatura per l'esposizione ai raggi UV
- Sistema per estrazione con solvente
- Rotavapor

3.1 FT-IR FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETER

La spettroscopia IR è una tecnica molto usata nella chimica analitica. Un fotone nelle lunghezze d'onda dell'infrarosso, se colpisce una molecola, fa passare la stessa da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato, provocando allungamenti, accorciamenti (stretching) o cambiamenti nell'angolo di legame (scissoring). In un tipico diagramma prodotto dall'FT-IR, si trova in ascissa la scala di frequenza espressa come numero d'onda, ovvero la quantità di onde per centimetro e in ordinata la percentuale di trasmittanza. La trasmittanza in

spettroscopia, è definita come la frazione di luce incidente ad una data lunghezza d'onda che attraversa un campione.

L'Equazione 3.1 è la definizione di trasmittanza, mentre nell'Equazione 3.2 è definita la percentuale di trasmittanza che solitamente si trova riportata nei grafici di un'analisi FT-IR.

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (3.1)$$

Dove:

T = Trasmittanza

I_0 = Irradianza luminosa incidente

I_1 = Irradianza luminosa emergente

Solitamente nei grafici non è riportata la trasmittanza, ma la percentuale di trasmittanza ovvero:

$$T_{\%} = 100T \quad (3.2)$$

Riportiamo l'equazione fondamentale della spettroscopia infrarossa (Eq. 3.3) che permette di calcolare la frequenza vibrazionale del sistema (Skoog & Leary, 2000):

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (3.3)$$

Dove:

ν_m = Frequenza naturale dell'oscillatore meccanico

μ = Massa ridotta

m_1, m_2 = Masse collegate dalla molla

k = Costante di forza del legame chimico

La frequenza naturale dipende dalla costante di forza della molla cui è assimilato il legame chimico e dalla massa del corpo ad essa collegata, ma è indipendente dall'energia fornita dal sistema; le variazioni di energia provocano solamente una variazione dell'ampiezza A della vibrazione. L'equazione è modificabile per descrivere il comportamento di un sistema costituito da due masse, in questo caso m_1 e m_2 , collegate da una molla legame.

Di seguito viene riportato in Tabella 3.1, un riassunto dei principali gruppi presenti nelle molecole analizzate e l'intervallo di numero d'onda entro il quale presentano assorbimento.

Tab. 3.1 La tabella riassume i più comuni gruppi presenti all'interno delle molecole analizzate e gli intervalli di numero d'onda entro cui assorbono.

Gruppo	N (cm ⁻¹) stretching
O-H	3650-2500
N-H	2550-3050
C-H	3040-2840
C≡C	2260-2100
C=O	1850-1630
C=C	1690-1590
C-O	1300-1060
C-C	1200-800

In Figura 3.1 è fotografato lo strumento da noi usato, ovvero un l'FT-IR PerkinElmer Spectrum100 e il computer con il software OMNIC necessario per l'interpretazione dei dati.

Nel caso una molecola fosse trasparente all'infrarosso, il relativo grafico apparirà come una linea parallela all'asse delle ascisse, senza presentare i caratteristici picchi facenti parte di questo tipo di analisi.

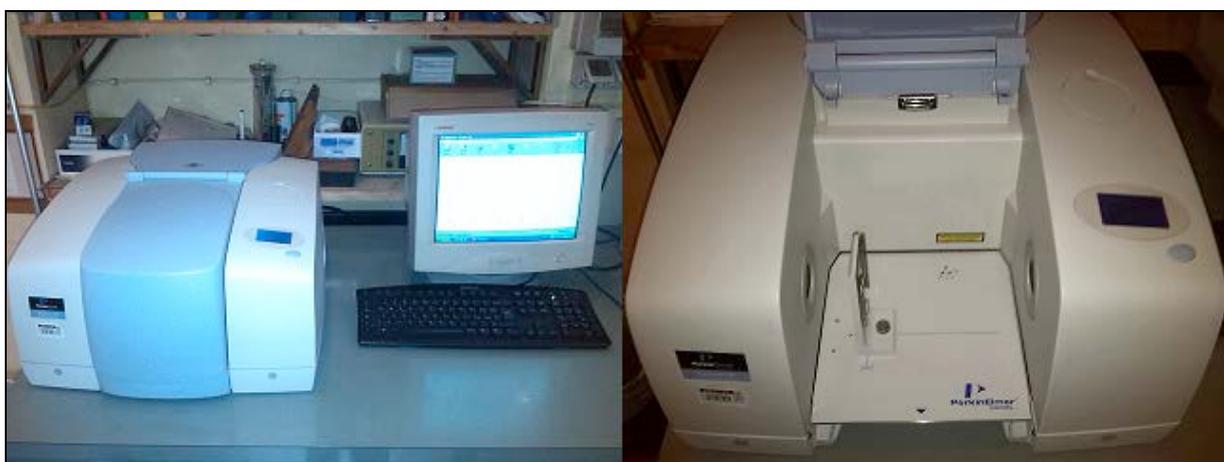


Fig. 3.1 FT-IR collegato ad un terminale presente presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

3.2 GC-MS GAS CHROMATOGRAPHY– MASS SPECTROMETRY

Il gas-cromatografo con spettrometro di massa, è uno strumento che abbina in realtà due strumenti separati, ovvero un gascromatografo e uno spettrometro di massa. I due strumenti si combinano in sequenza ed hanno una funzione complementare, infatti il gascromatografo ha il compito di separare i componenti che costituiscono la miscela iniettata da analizzare e lo spettrometro di massa ha in compito di identificare tali componenti. In Figura 3.2 è riportato uno schema concettuale di un gas-cromatografo, dove si possono notare gli elementi tipici presenti in questo tipo di strumento compreso il controllo di temperatura, realizzato grazie a termostati evidenziati nei riquadri tratteggiati.

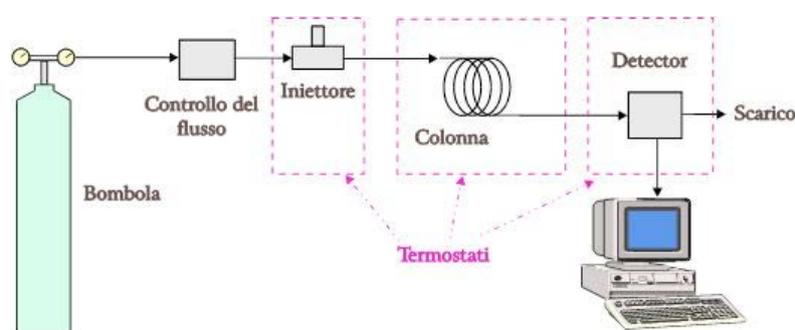


Fig. 3.2 Schema logico del funzionamento di un gascromatografo con spettrofotometria di massa
(figura tratta da <http://www.dima.unige.it>)

Il “detector” nel nostro caso, è lo spettrometro di massa stesso, responsabile dell’identificazione degli elementi costituenti la miscela iniettata. La gascromatografia è una tecnica che sfrutta la differente affinità tra i componenti costituenti la miscela iniettata e la colonna cromatografica. La colonna cromatografica rappresenta la fase stazionaria e la differente affinità, tra la sostanza e la colonna stessa, si traduce in un differente tempo di ritenzione caratteristico per ogni specie. La fase mobile è costituita da un gas inerte a bassa viscosità e ad alta purezza, nel nostro caso si tratta di elio (He).

Lo spettrometro da noi utilizzato e fotografato in Figura 3.3 è un AUTO HRGC/MS Carlo Erba che monta una colonna cromatografica Agilent DB-5HS (5% difenil-, 95% dimetilsilossano) lunga 30 metri, al cui interno fluisce una portata costante pari a $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ di elio. Lo spettrometro di massa accoppiato, è il QMD 1000 Carlo Erba.



Fig. 3.3 AUTO HRGC/MS Carlo Erba presente presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova

La temperatura svolge un ruolo fondamentale in questo tipo di analisi; essa viene controllata attraverso il termostato presente nella camera dove alloggia la colonna gas-cromatografica. Il termostato è programmabile tramite computer ed è possibile far variare la temperatura in un range compreso tra 80°C e 280°C. La modalità di aumento della temperatura è definita una struttura a rampe, con una velocità di riscaldamento di 10 °C·min⁻¹, alternate a sezioni isoterme per una durata totale di circa 45 minuti. Una volta che il ciclo di isoterme e riscaldamenti è terminato, la temperatura riscalda fino al valore di 80°C riportando lo strumento nelle situazioni iniziali e pronto per una nuova analisi.

3.3 NMR NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

La risonanza magnetica nucleare, si è affermata come tecnica per l'identificazione dei prodotti di reazione e di composti organici ignoti nonostante essa non sia una tecnica a buon mercato. L'uso di potenti magneti permette di direzionare lungo una direzione predefinita, gli spin dei nuclei di elementi aventi un numero dispari di protoni. Grazie all'eccitazione di tali nuclei con frequenze d'onda caratteristiche di ogni elemento è possibile dedurre la presenza, la posizione e l'interazione di atomi come l'idrogeno o il carbonio all'interno della molecola analizzata. Particolarmente utilizzato è il nucleo dell'idrogeno che corrisponde al protone, oltre ad essere dotato di carica

elettrica e di spin semintero (si comporta come un dipolo magnetico) è molto abbondante nelle molecole organiche. In Figura 3.4 è presente l'apparecchiatura per la risonanza magnetica da noi utilizzata.



Fig. 3.4 Bruker 200 AC spectrometer in funzione presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova.

Lo spettro NMR mostra i segnali relativi ai particolari nuclei presenti nel sistema, ordinati per *chemical shift* (o spostamento chimico), che fornisce indicazioni sull'intorno elettronico del nucleo. Ciascun segnale può assumere una forma (moleplicità) che dipende dagli altri nuclei con i quali interagisce (accoppiamento spin – spin).

Gli spettri NMR sono stati registrati alla temperatura di 298 K mediante uno spettrometro Bruker Avance – III 200 operante alle frequenze base di 200,13 MHz e ^1H , 50,32 MHz per ^{13}C e 81,01 MHz per ^{31}P e munito di probe QNP da 5 mm. I valori di *chemical shift* sono espressi in parti per milione, δ , utilizzando come riferimento per ^1H NMR e ^{13}C NMR il tetrametilsilano (TMS) in CDCl_3 . Le molteplicità dei segnali vengono indicate come s (singoletto), d (doppio), t (tripletto), q (quartetto), m (multipletto).

3.4 SEM SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

La SEM Scanning Electron Microscope, è un tipo di microscopia che utilizza un fascio di elettroni allo scopo di produrre un'immagine relativa ad una piccola porzione di campione analizzato. Il fascio di elettroni si muove lungo piani paralleli ed eccita gli atomi presenti sulla superficie del campione da analizzare. Gli elettroni interagenti con gli atomi, producono segnali che se captati forniscono informazioni sulla topografia e composizione della superficie stessa.

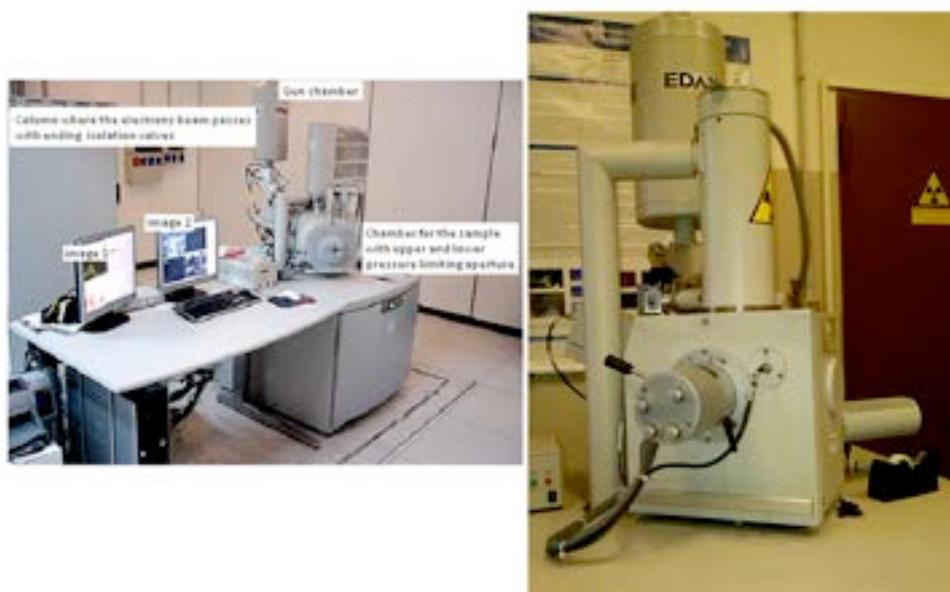


Fig. 3.5 Foto del SEM presente presso i laboratori del CUGAS dell'Università degli Studi di Padova (figura tratta da Burigo, 2013).

Per questa tesi è stato utilizzato il modello XL-30 della Philips. La caratteristica peculiare di questo SEM, è che la camera dove viene riposto il campione per l'analisi può lavorare ad un grado di vuoto basso, a differenza di SEM tradizionali in cui il grado di vuoto è maggiore. Questo permette di utilizzare agevolmente campioni di origine biologica, in cui il campione sottoposto ad un alto grado di vuoto, potrebbe riportare danni con conseguenti ripercussioni sui risultati delle analisi stesse.

3.5 SPETTROFOTOMETRO UV- VISIBILE

Lo spettrofotometro UV – Vis, è uno strumento che produce un fascio di luce monocromatica i cui fotoni, aventi energia $h\nu$, provocano una transizione elettronica causando un assorbimento che segue la legge di Lambert-Beer (Eq. 3.4). L'assorbimento è caratteristico di alcuni gruppi, detti appunto cromofori, che permettono grazie alla loro presenza all'interno della molecola, di

identificare con precisione la concentrazione nel campione della molecola presa in esame. L'Equazione di Lamber-Beer (Eq. 3.4), mette in relazione il cammino ottico, il coefficiente di assorbimento molare e la concentrazione molare della sostanza da analizzare.

$$A = \varepsilon_{\lambda} l C \quad (3.4)$$

Dove:

A = Assorbanza [Adim.]

ε_{λ} = Coefficiente di assorbimento molare [$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

l = Cammino ottico, ovvero lo spessore del campione preso in considerazione [cm]

C = Concentrazione molare della soluzione [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Il coefficiente di assorbimento molare ε_{λ} , è definito come l'assorbanza specifica di una soluzione a concentrazione molare unitaria, ad una determinata lunghezza d'onda, attraverso una cella di lunghezza ottica unitaria. Tale parametro è funzione del tipo di solvente utilizzato, dalla lunghezza d'onda utilizzata e dalla specie chimica responsabile dell'assorbimento; è indipendente invece dalla temperatura del campione. La legge di Lambert-Beer, è valida per soluzioni diluite in cui la concentrazione molare non superi le $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Soluzioni troppo concentrate risultano opache e non permettono un'analisi attendibile, infatti, se la concentrazione è troppo elevata avviene un assorbimento totale della luce incidente la cuvetta, mandando in "saturazione" lo strumento. Per evitare la "saturazione" dello strumento, useremo soluzioni in cui la molecola cromofora sia presente con una concentrazione nell'ordine delle 10^{-3} , $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. In Figura 3.6 è rappresentato uno schema concettuale di uno spettrofotometro, in tale rappresentazione non è riportata la doppia lampada UV/ Visibile e la cuvetta contenete il "bianco".

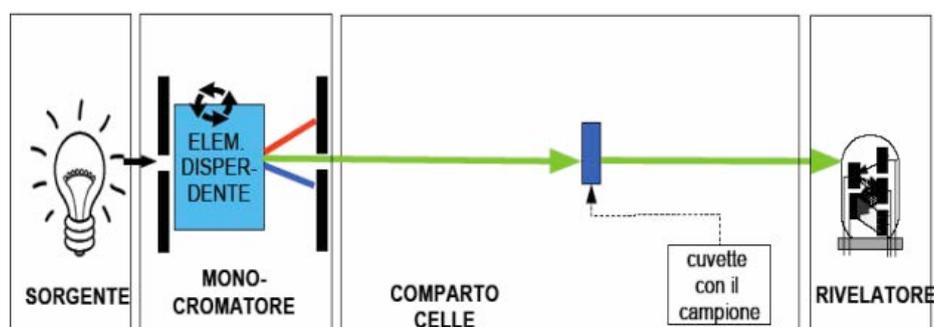


Fig. 3.6 Schema concettuale di uno spettrofotometro (figura tratta da <http://www.uniroma2.it>)

Lo spettrofotometro da noi utilizzato, fotografato in Figura 3.7, è un Perkin-Elmer Lambda 25 a doppia lampada che opera in un range compreso tra 190 nm e 800 nm. La prima lampada opera in un range compreso tra i 190 e i 350 nm, la seconda tra i 350 e i 800 nm. All'interno dello spettrofotometro sono presenti due slot per le cuvette, uno per il "bianco" ed uno per il campione da analizzare. Durante l'analisi, viene misurata l'assorbanza nelle due cuvette e successivamente confrontate in modo da identificare l'assorbanza a varie lunghezze d'onda del soluto.



Fig. 3.7 *Spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 25 presente presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova.*

Noi faremo uso di tale strumento, per determinare la presenza di un colorante leggendo direttamente il valore di assorbanza in ordinata, che è direttamente proporzionale alla concentrazione molare. Il valore di assorbanza verrà letto ad una lunghezza d'onda fissa, scelta appositamente in modo da caratterizzare lo specifico colorante. Essendo tale analisi molto veloce, circa 1 minuto, è possibile seguire l'andamento della concentrazione di un reagente nel tempo grazie a misure ripetute a diversi intervalli, costruendo così una curva "Assorbanza vs. Tempo" che sostituisce tramite l'Equazione 3.3 la curva "Concentrazione vs. Tempo".

3.6 SPETTROFOTOMETRO CM – 2600d

Questo tipo di spettrofotometro portatile, consente la misurazione del colore ed è utilizzato in diversi settori: in quello automobilistico, nella segnaletica stradale, stampati, vernici e tessuti. Questi settori necessitano di un controllo del colore molto preciso, sia per questioni estetiche che di sicurezza, in posizioni o su superfici difficilmente analizzabili con metodi standard. Questo tipo di

spettrofotometro grazie alle ridotte dimensioni e al corpo compatto, permette una misurazione accurata con il vantaggio di poterlo trasportare ed utilizzare senza la necessità di asportare o trattare la superficie. Lo spettrofotometro è dotato di una lampada allo Xeno che emette tre flash consecutivi ogni mezzo secondo. La luce emessa dalla lampada, fatta rimbalzare dentro una sfera di colore bianco, esce da un foro posto sotto lo strumento in modo non direzionato, formando una fonte luminosa detta Lambertiana. Il materiale colpito dalla luce uscente dallo strumento, assorbe alcune lunghezze d'onda riflettendo le restanti, rientrando nello strumento per essere scomposte e captate da un array di fotosensori. La lunghezza d'onda analizzata è compresa tra i 360 e i 740 nm, con la presenza di un array di fotosensori che permettono una misura ogni 10 nm (www.konicaminolta.it).



Fig. 3.8 Spettrofotometro CM – 2600d prodotto da Konica Minolta presente presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova.

In Figura 3.8, è fotografato lo spettrofotometro collegato ad un computer che grazie ad una macro in Excel, scarica direttamente i dati relativi alla misura in un foglio di calcolo, velocizzando così la trasmissione dati. I dati vengono espressi in percentuale rispetto a due riferimenti, dopo l'accensione dello strumento è necessaria una calibrazione con sostanza analizzata nera, corrispondente ad assorbimento totale della luce emessa e sostanza analizzata bianca, corrispondente ad assorbimento nullo della luce emessa. Ogni tipo di elemento cromatico analizzato, verrà espresso in percentuale compresa tra 0% e 100% rispetto a questi due estremi per ogni lunghezza d'onda emessa.

3.7 AEROGRAFO

L'aerografo, è un oggetto molto comune in edilizia che ci permette di spruzzare una sostanza liquida su una superficie grazie ad un flusso d'aria costante. L'aerografo da noi usato, è prodotto dalle Officine Meccaniche A.N.I S.p.a e costituito da due parti principali; la pistola di verniciatura e dal serbatoio a caduta (Figura 3.9).



Fig. 3.9 Aerografo modello GF Ø1.0 – 11/A. Si può notare il serbatoio a caduta da 250 ml, la pistola di verniciatura in alluminio e cromo. A sinistra è presente l'ugello di uscita e a destra la rotella per la regolazione dell'ampiezza del getto.

L'aerografo ci permette, grazie al serbatoio a caduta, di caricare una quantità nota di liquido e di spruzzare tale liquido su di una superficie da noi scelta, attraverso un flusso d'aria controllato e omogeneo. La pistola di verniciatura, è dotata di una rotella posta nella parte posteriore che permette di regolare l'apertura del getto uscente, in questo modo si circoscrive il getto ad un diametro regolare in funzione della distanza tra la superficie e l'ugello. La pistola di verniciatura è in alluminio al cromo e presenta un diametro dell'ugello di uscita di 1 mm, mentre il serbatoio a caduta è in materiale plastico ed ha una capacità totale di 250 ml. La combinazione tra un ugello con diametro piccolo e la capacità del serbatoio di 250 ml, offre un ottimo compromesso tra precisione e quantità di soluzione spruzzabile per singolo utilizzo.

3.8 Apparecchiatura per l'esposizione ai raggi UV

La degradazione fotocatalitica è operata in una struttura di vetro coperta con un piatto di quarzo. Il beaker, contenente la soluzione, viene posto all'interno della struttura in vetro che non permette l'entrata dei raggi UV dell'ambiente circostante. Sopra il coperchio, sono poste due lampade parallele alla distanza di 5,5 cm ed entrambe lunghe 23,5 cm. Le lampade emanano una radiazione ultravioletta della lunghezza d'onda di 310 nm, con una potenza di $90 \mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$. La struttura così assemblata, permette di sottoporre la soluzione da noi preparata ad una luce ultravioletta controllata, evitando che le radiazioni UV non provenienti dalla lampada raggiungano il beaker.

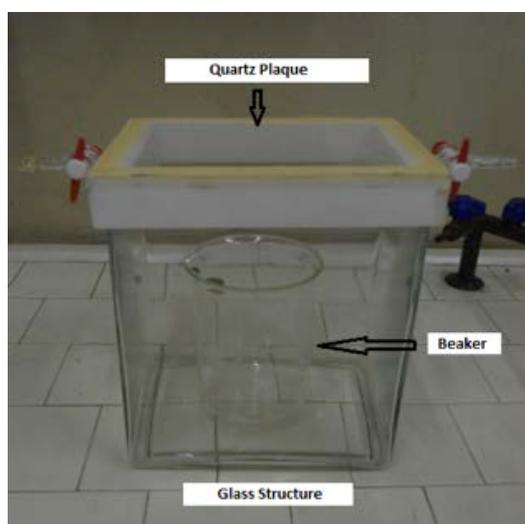


Fig. 3.10 Struttura per l'irraggiamento del campione contenuto nel beaker ad una radiazione UV. In figura è evidenziato in contenitore di vetro, il coperchio di quarzo e il beaker.

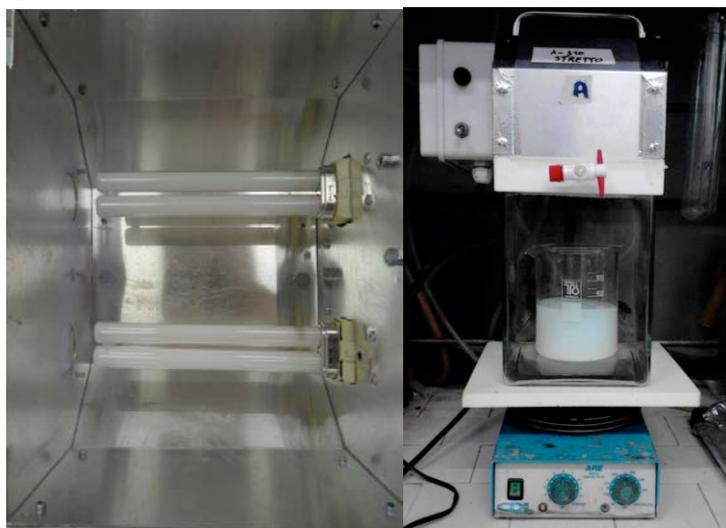


Fig. 3.11 In figura è possibile notare a sinistra un particolare delle lampade, mentre a destra si può notare l'intera apparecchiatura montata nella sua forma completa.

Il contenuto del beaker viene mantenuto costantemente agitato grazie ad un'ancora magnetica posta all'interno e per evitare che lunghezze d'onda provenienti dall'ambiente circostante arrivino al campione in esame, viene ricoperta tutta la struttura con del cartone, mantenendo quindi l'apparecchiatura al riparo dalla luce solare e proteggendo l'operatore.

3.9 ESTRAZIONE CON SOLVENTE

L'estrazione con solvente, è una metodologia molto usata nel corso di questa tesi e sfrutta la diversa solubilità di un componente tra due fasi facilmente separabili. Grazie a questa operazione è possibile far migrare il componente di interesse, da una fase ad un'altra, semplicemente tenendo in contatto le due fasi e massimizzando la superficie di contatto tra le due con un adeguato mixing. Il mixing è ottenuto in un pallone del volume di 250 ml grazie ad un agitatore magnetico alla velocità costante di 1100 rpm. Il soluto lipofilo presente in acqua, favorito dal mixing, migra dalla fase acquosa alla fase organica grazie ad una maggiore solubilità in quest'ultima.



Fig. 3.12 In figura si può notare a sinistra il pallone in cui viene svolto il mixing delle due fasi e a destra l'imbuto separatore per la separazione delle stesse.

La separazione delle due fasi viene effettuata attraverso un apposito separatore, un imbuto in vetro che presenta un piccolo rubinetto all'estremità inferiore. Facendo fluire dal rubinetto posto in basso

la fase più pesante, è possibile chiudere lo stesso in concomitanza della superficie di separazione e dividere così la fase a densità minore, che resta nell'imbuto, dalla fase più pesante che cade nel raccogliatore posto sotto l'imbuto. In Figura 3.12, è fotografato l'apparato utilizzato per questa operazione; a sinistra è presente il pallone da 250 ml sopra l'agitatore magnetico, mentre a destra si nota l'imbuto separatore con il rubinetto chiuso al fondo.

3.10 ROTAVAPOR

Il Rotavapor è uno strumento che effettua, tramite evaporazione, una rimozione di solvente da un campione o alternativamente permette di concentrare, come nel nostro caso, un solido presente in soluzione. Lo strumento, è costituito da un bagno termostatico che funge da sorgente calda al fondo e da uno scambiatore di calore in testa che permette la condensazione del solvente evaporato. Al fine di avere temperature di ebollizione inferiori rispetto a quelle che si avrebbero a temperatura ambiente, l'evaporazione viene condotta sottovuoto grazie ad un eiettore collegato alla rete idrica del laboratorio. Il grado di vuoto è fortemente dipendente, dalla pressione dell'acqua della rete e dalle guarnizioni che collegano i vari elementi in vetro. Per migliorare la tenuta e favorire il distacco delle varie sezioni è utile servirsi di silicone o di guarnizioni di Teflon. In Figura 3.13 è fotografato il Buchi Rotavapor R-114 da noi utilizzato in questa tesi.



Fig. 3.13 Buchi Rotavapor R-114 in funzione presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova.

Lo strumento è inoltre dotato di un sistema motorizzato che provvede al mescolamento della soluzione nel pallone immerso nel bagno termostatico, questo mescolamento mantiene una temperatura uniforme all'interno della soluzione da essiccare evitando hot-spot o stratificazione della soluzione.

Capitolo 4

Caratterizzazione

Questo capitolo ha lo scopo di identificare e definire le sostanze utilizzate nella parte sperimentale descritta nei prossimi capitoli. Poiché questa tesi non parte da dati sperimentali precedentemente ricavati ma utilizza come base di partenza solamente le nozioni presenti in bibliografia, c'è la necessità di costruire un background di dati sperimentali che indirizzino la futura sperimentazione.

Il Triclosan è un inquinante fortemente presente nell'ambiente, di uso comune e con caratteristiche comuni a molte sostanze utilizzate in agricoltura come i pesticidi e gli erbicidi. Il Triclosan rappresenta quindi un valido esempio di molecola su cui compiere dei test che possano essere rappresentativi per un ampio spettro di sostanze.

La prima parte di questo capitolo si concentrerà sulla caratterizzazione del Triclosan in soluzione acquosa poiché spesso, dopo l'utilizzo dei prodotti in cui solitamente si trova, è possibile trovarlo disperso in questa matrice. Come verrà dimostrato, l'identificazione di questa sostanza in acqua prevede alcune difficoltà e ci preclude un'analisi veloce che ci permetta di seguire una cinetica di reazione. A causa di queste difficoltà, abbiamo deciso di utilizzare alcuni coloranti con struttura chimica simile ma facilmente rilevabili con misure colorimetriche. La presenza di gruppi cromofori permette l'utilizzo dello spettrofotometro UV – Visibile, avente tempi di analisi estremamente veloci. L'utilizzo degli stessi coloranti viene mantenuto anche nelle degradazioni su superficie grazie all'utilizzo dello Spettrofotometro di superficie, uno strumento veloce ed innovativo che ci permette di fare analisi colorimetriche su qualsiasi tipo di superficie. Grazie agli strumenti di analisi descritti nel *Capitolo 3*, verrà trattata la caratterizzazione dei materiali utilizzati in questa tesi a partire dal Triclosan stesso, dei coloranti e della superficie da noi utilizzata.

4.1 TRICLOSAN IN SOLUZIONE

Come già esposto nel *Capitolo 1*, il Triclosan (2,4,4-tricloro-2-idrossifenil etere) è un solido di colore bianco e liposolubile infatti presenta una costante di ripartizione ottanolo – acqua elevata ($K_{ow} = 4,76$), con conseguente bassa solubilità in acqua ($0,01 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a 20°C). La bassa solubilità ci costringe a lavorare con la concentrazione massima ottenibile a temperatura ambiente, corrispondente a soluzione satura.

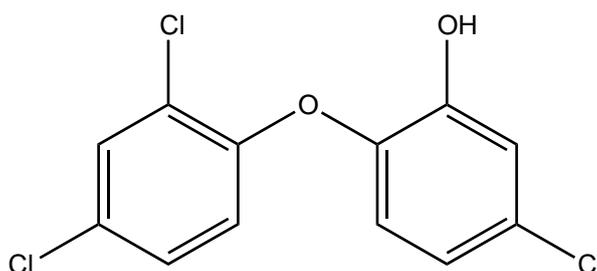


Fig. 4.1 Struttura chimica del Triclosan (figura tratta da Fang et al., 2010).

Il Triclosan verrà caratterizzato grazie all'uso dei seguenti strumenti:

- Gas Cromatografo – Spettrometro di Massa, GC – MS
- Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT – IR
- Nuclear Magnetic Resonance, NMR
- Spettrofotometro UV – Visibile

4.1.1 Caratterizzazione tramite GC – MS

È necessario avere molta cura nel recuperare la frazione di inquinante dalla soluzione acquosa e rendere il TCS compatibile con un'analisi al Gas Massa. La colonna cromatografica è incompatibile con composti polari e l'analisi diretta della soluzione acquosa è impossibile, come impossibile è un'analisi diretta del TCS estratto con un solvente a causa del gruppo idrossile presente in esso. È necessario rendere compatibile il Triclosan con la colonna cromatografica attraverso un procedimento che prevede l'uso dell'anidride acetica, formando un prodotto analizzabile senza inconvenienti.

4.1.1.1 Funzionalizzazione del Triclosan

È stato necessario definire una procedura ripetibile e consistente che permetta l'analisi del Triclosan estratto dalla soluzione acquosa. Come già anticipato, uno dei maggiori problemi

risiede nella struttura del Triclosan, molto affine alla colonna cromatografica e con forte propensione ad “incastrarsi” all’interno della colonna con conseguente fallimento dell’analisi.

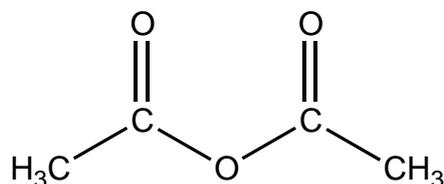


Fig. 4.2 Struttura chimica dell’anidride acetica (www.sigmaaldrich.com)

La procedura che ha dato i migliori risultati è stata la funzionalizzazione del TCS tramite l’uso dell’anidride acetica (Figura 4.2), applicata senza variazione dal lavoro di Czaplicka (Czaplicka, 2001). Il campione di partenza è in ogni caso una soluzione satura ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) di TCS in acqua del volume di 250 ml. Questa procedura consiste in una serie di sei passaggi:

1. Il primo step prevede un'estrazione del TCS tramite uso di n – Esano o n – Pentano. In particolare vengono compiute tre estrazioni con solvente di volume 50 ml, 50 ml, 25 ml. La rimanente soluzione acquosa, privata del Triclosan, viene scartata.
2. Il solvente usato per l'estrazione, con all'interno il Triclosan prima presente in soluzione, viene riunito in un unico recipiente e concentrato in uno stream di azoto fino al volume di 2 ml.
3. Al solvente concentrato vengono aggiunti 3 ml di K_2CO_3 0,1 M in soluzione acquosa, raggiungendo così un volume totale di 5 ml.
4. Alla precedente soluzione vengono aggiunti 100 μL di anidride acetica, mantenendo un'elevata agitazione.
5. La soluzione ricavata viene fatta riposare per 30 minuti affinché avvenga completa separazione tra il solvente e la soluzione acquosa contenente K_2CO_3 . La parte acquosa viene scartata mantenendo quindi il solvente.
6. Il solvente contenente il Triclosan funzionalizzato viene ulteriormente concentrato in stream di azoto fino a raggiungere un volume di 200 μL .

Arrivati a questo punto è già possibile un'analisi al GC – MS semplicemente iniettando il prodotto ottenuto, tuttavia nel caso sia necessaria un'analisi quantitativa del Triclosan presente inizialmente in soluzione acquosa, è necessario un ulteriore passaggio.

7. Alla soluzione preparata è necessario aggiungere una quantità nota di una molecola non reagente con il Triclosan funzionalizzato ed uscente dal GC – MS ad un tempo noto. Questa molecola è rappresentata dal benzonitrile, aggiunto con il volume di 1 μl .

Nella sezione successiva verrà esposta la caratterizzazione del Triclosan vera e propria che non necessita di un'analisi quantitativa. L'analisi quantitativa sarà necessaria nel *Capitolo 5* per monitorare la degradazione del Triclosan.

4.1.1.2 Analisi al GC – MS

Il grafico in Figura 4.3 presenta in ascissa i tempi di ritenzione, espressi in minuti e in ordinata un'unità di misura interna proporzionale alla quantità di componente che in quel momento esce dalla colonna. Il grafico presenta 4 picchi, rispettivamente a:

- 18,812 minuti
- 19,863 minuti
- 20,396 minuti
- 21,046 minuti

dall'inizio dell'analisi.

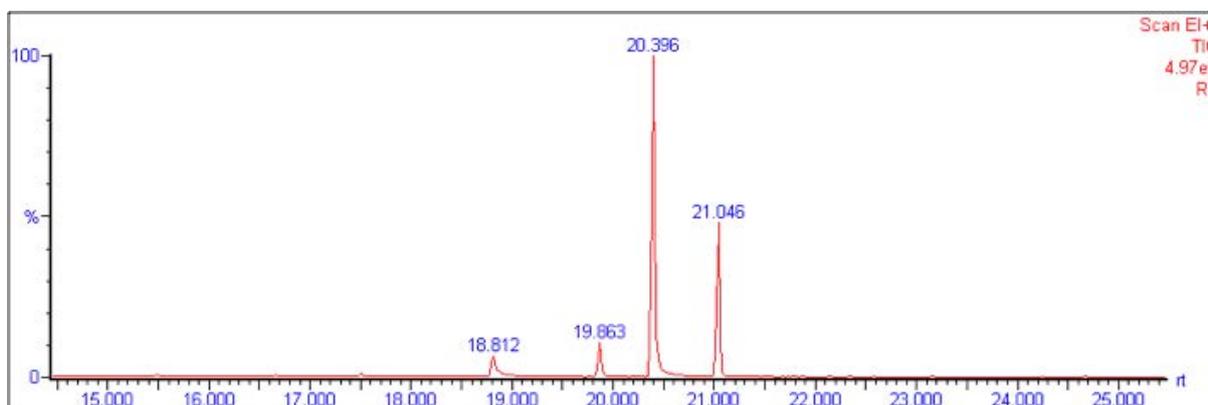


Fig. 4.3 Analisi al GC – MS di una soluzione satura di acqua e TCS alla temperatura di 20°C contenete 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ di TCS.

Grazie alla spettrometria di massa e servendoci delle banche dati presenti all'interno del software abbinato, è possibile conoscere la sostanza responsabile della formazione di ogni uno di questi quattro picchi.

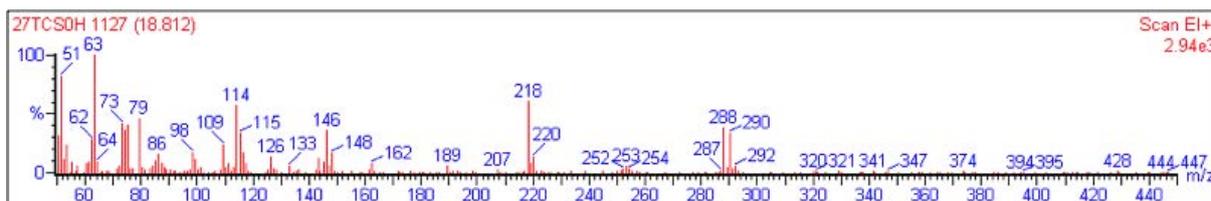


Fig. 4.4 Spettro di massa del picco presente al tempo 18,812 minuti.

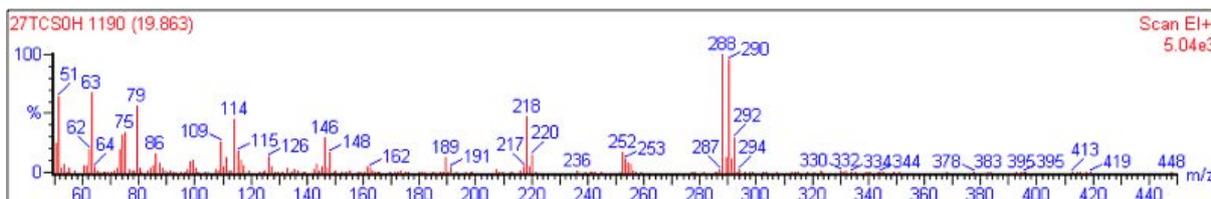


Fig. 4.5 Spettro di massa del picco presente al tempo 19,863 minuti.

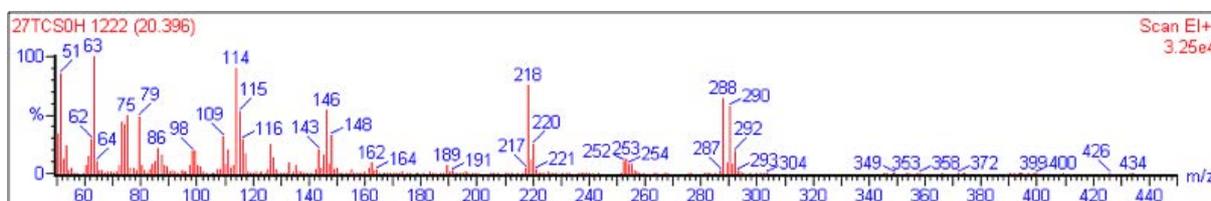


Fig. 4.6 Spettro di massa del picco presente al tempo 20,396 minuti.

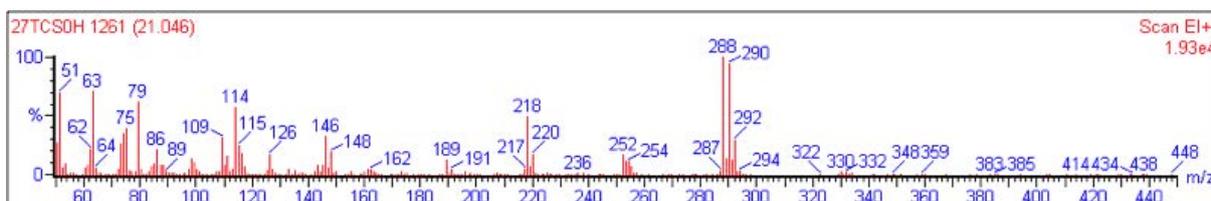


Fig. 4.7 Spettro di massa del picco presente al tempo 21,046 minuti.

Lo spettro del TCS ($C_{12}H_7Cl_3O_2$) è caratterizzato da picchi presenti a 288 e 290 m/z, corrispondenti agli ioni molecolari $[M]^+$ e $[M+2]^+$. Ricordando che la massa molecolare del TCS è di $289,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, i frammenti maggiori corrispondenti alla perdita di due atomi di cloro sono presenti a 218 m/z.

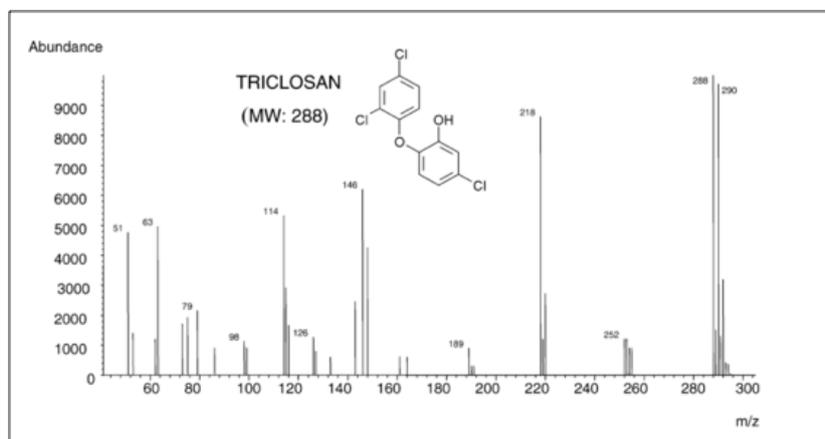


Fig. 4.8 Spettro di massa del TCS tratto da Mezcua (figura tratta da Mezcua et al., 2004)

Come descritto da Mezcua (Mezcua et al., 2004), i 4 picchi corrispondono a 4 forme isomeriche della stessa molecola che rappresenta il mix commerciale di questa sostanza. Grazie a questo tipo di caratterizzazione siamo in grado di identificare i picchi corrispondenti al TCS in un'analisi condotta al Gas Massa.

4.1.2 Caratterizzazione tramite FT – IR

La caratterizzazione del TCS procede con l'analisi all'FT – IR. Grazie a questa tecnica analitica è possibile individuare i tipi di legami o i gruppi principali presenti nella molecola da noi utilizzata captando la trasmittanza definita come nel *Capitolo 2*. Dallo spettro presente in *Figura 4.9*, dove in ascissa compare il numero d'onda della luce incidente il campione e in ordinata la trasmittanza, si può notare in modo molto evidente il gruppo OH a $3540,8\text{ cm}^{-1}$. Prendendo come riferimento la *Tabella 3.1* si possono individuare altri due legami caratteristici ovvero il legame C = C e il legame C – O che assorbono rispettivamente al numero d'onda $1601,5\text{ cm}^{-1}$ e $1474,5\text{ cm}^{-1}$.

La zona al di sotto dei 1400 cm^{-1} è denominata zona “dell'impronta digitale” che non corrisponde ad una specifica vibrazione ma deriva dal fatto che le varie deformazioni, interagendo tra loro, danno luogo ad una zona molto frastagliata e di difficile interpretazione ma tipica della molecola in esame (www.uniroma2.it).

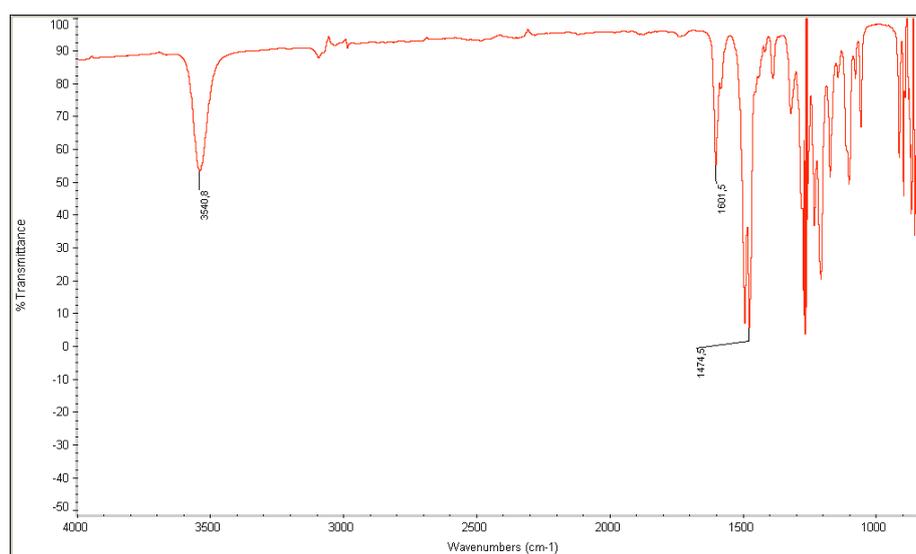


Fig. 4.9 Spettro FT – IR in soluzione di Diclorometano del Triclosan.

Lo spettro ricavato trova conferma con la banca dati dell'SDBS, Spectral Database for Organic Compounds (sdb.sdb.aist.go.jp) che prevede la presenza degli stessi picchi.

4.1.3 Caratterizzazione tramite NMR

La caratterizzazione del TCS attraverso l'uso dell'NMR è stata operata al solo scopo di conoscere la struttura e verificare la posizione degli atomi costituenti la molecola. Attraverso l'analisi dell' ^1H si estrae il grafico presente in Figura 4.10, dove si possono ritrovare i picchi facenti riferimento agli atomi di idrogeno della molecola di TCS anche se nella numerazione riportata in Figura 4.11 che non è quella utilizzata ufficialmente.

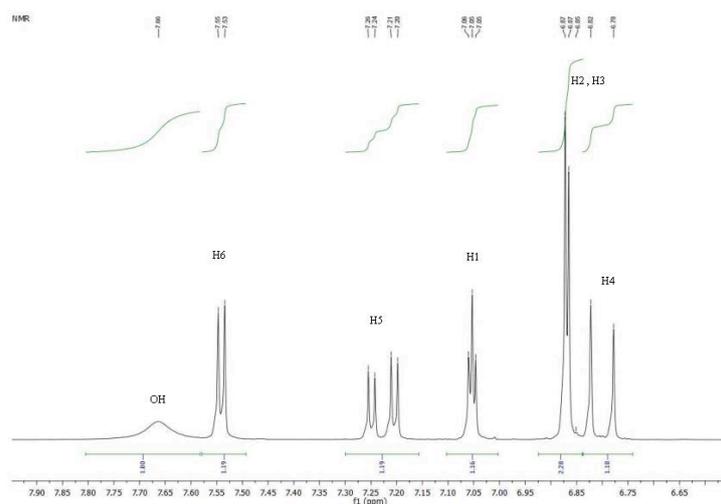


Fig. 4.10 Spettro dell' ^1H NMR con la presenza di integrazione dei picchi e numerazione degli atomi.

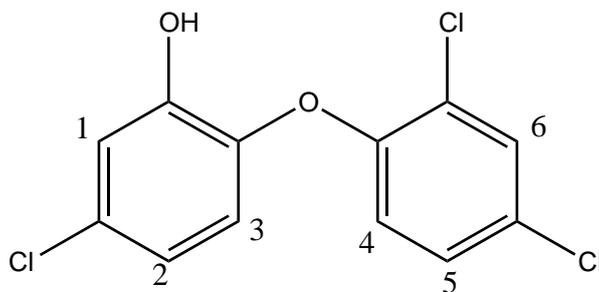


Fig. 4.11 Numerazione degli atomi di idrogeno nella molecola del TCS utilizzata nello spettro dell' ^1H NMR.

Dallo spettro si deduce che nell'anello aromatico di destra, l'idrogeno in posizione 5 interagisce sia con 4 sia con 6 formando un doppietto di doppietti caratterizzato da quattro picchi. Nell'anello aromatico di sinistra l'atomo di idrogeno 1 interagisce con 2 e 3 come si intuisce dalla distanza tra i picchi stessi. A differenza dei picchi precedenti, l'idrogeno del gruppo ossidrilico essendo "schermato" dall'atomo di ossigeno a cui è attaccato presenta un unico picco allargato rispetto ai precedenti mantenendo un valore dell'integrale confrontabile, nei limiti dell'errore, con i picchi degli anelli aromatici. Lo spettro ricavato in

questa analisi trova conferma con i risultati trovati da Wilson e Beck (Wilson & Beck, 2007) per l'isomero del Triclosan presente in quantità maggiore nelle miscele commerciali.

Tab. 4.1 Tabella riassuntiva dei risultati condotti all'NMR per la molecola di Triclosan.

Protone	Chemical Shift δ [ppm]	Costante di accoppiamento [Hz]
H1	t, 7,05	${}^4J_{1,2} = 2$; ${}^5J_{1,3}$
H2	s, 6,87	
H3	s, 6,85	
H4	d, 6,8	${}^3J_{4,5} = 8$
H5	dd, 7,23	${}^3J_{4,5} = 8$; ${}^5J_{5,6} = 4$
H6	d, 7,54	${}^4J_{5,6} = 4$
OH	s, 7,66	

4.1.4 Caratterizzazione all' UV – Vis

La caratterizzazione del TCS grazie allo spettrofotometro UV – Visibile necessita di una soluzione di TCS in acqua. Poiché il TCS è poco solubile in acqua, circa $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C , abbiamo utilizzato una soluzione satura. In Figura 4.12 è presente lo spettro di assorbimento in una zona compresa tra i 265 e i 700 nm della nostra soluzione. Al di sotto dei 265 nm lo spettrofotometro dà un segnale irregolare e non affidabile per questa misurazione.

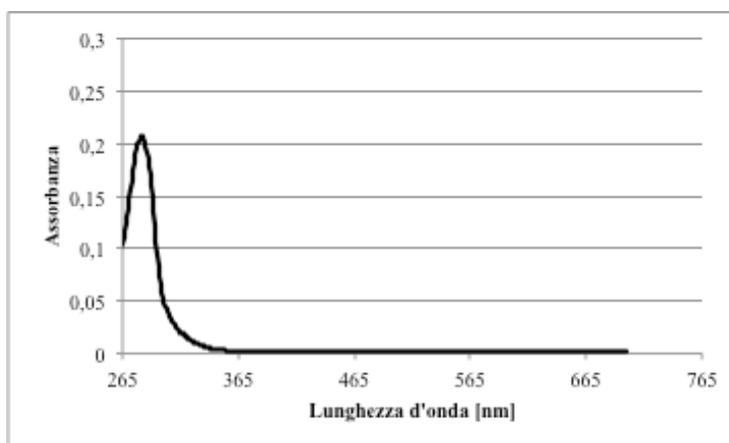


Fig. 4.12 Spettro di assorbimento nell'UV – visibile di una soluzione satura di TCS in acqua ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Questo tipo di strumento fornisce come risposta un picco nella regione dell'ultravioletto a circa 270 nm con un assorbimento molto basso, circa 0,21. Alla luce di tale spettro abbiamo deciso di non seguire la degradazione di questa sostanza con lo spettrofotometro perché la curva presenta picchi troppo poco pronunciati e facilmente confondibili in presenza di altre sostanze.

4.2 COLORANTI

La caratterizzazione del Triclosan ha messo in luce alcune problematiche come la difficoltà di rilevazione dello stesso in soluzione acquosa e l'impossibilità di seguirne una cinetica di degradazione a causa delle lunghe procedure di analisi necessarie. Abbiamo deciso di utilizzare dei coloranti aventi struttura chimica simile al Triclosan, e a molti inquinanti riscontrabili in natura, per poter seguire la cinetica di degradazione basandoci su analisi colorimetriche, possibili grazie al gruppo cromoforo presenti in esse. La scelta dell'uso dei coloranti è strategica, perché permette una facile identificazione grazie all'uso dello Spettrofotometro UV – Visibile della concentrazione del colorante in soluzione e quindi permettere di descrivere un andamento nel tempo della reazione stessa.

I coloranti utilizzati sono stati scelti a seconda della loro struttura chimica, poiché presentano caratteristiche quali la presenza di anelli aromatici e la presenza di alogeni che ricordano molto la struttura del Triclosan e di molte altre sostanze usate come erbicidi, pesticidi e altri prodotti di uso comune. I quattro coloranti da noi utilizzati sono:

- Rodamina B
- Blu di Metilene
- Rosa Bengala
- Verde Malachite

Di seguito verranno descritti i 4 coloranti utilizzati e verrà proposta una loro caratterizzazione attraverso lo spettrofotometro UV – Visibile e FT IR.

4.2.1 Rodamina B

La Rodamina B (Figura 4.13) è un colorante normalmente utilizzato in istologia e si presenta sotto forma di polvere color rosso (Slate et al., 2009).

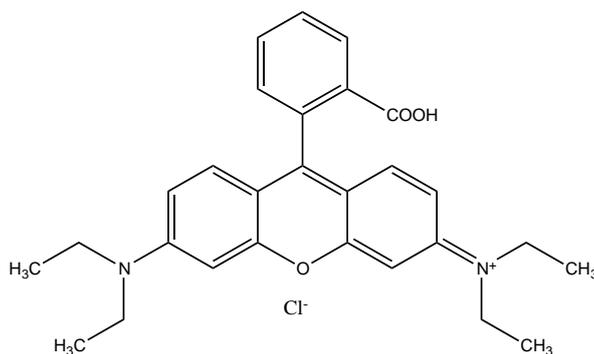


Fig. 4.13 Molecola di Rodamina B (tratta da <http://www.sigmaaldrich.com>).

In Tabella 4.2 sono riassunti alcune delle principali caratteristiche chimico – fisiche che riguardano questa molecola. Questo colorante è fortemente idrosolubile e quindi si ha la possibilità di poterne discioglierne in acqua grandi quantità raggiungendo concentrazioni elevate.

Tab. 4.2 Informazioni chimico – fisiche della Rodamina B (www.chemcas.org, it.wikipedia.org, www.sigmaaldrich.com, www.scbt.it).

Nome commerciale	Rodamina B
Formula bruta o molecolare	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Massa molecolare	$479,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Aspetto	Solido di colore rosso
Densità	$1,31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20°C)
Solubilità in acqua	$34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (20°C)
Temperatura di fusione	199 °C
λ_{max}	554 nm
ϵ (pH = 7)	$1\cdot 15\cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

In Figura 4.14 è riportato lo spettro di assorbimento della Rodamina B, dove in ascissa c'è la lunghezza d'onda misurata in nm, mentre in ordinata l'assorbanza com'è stata definita nel Capitolo 3.

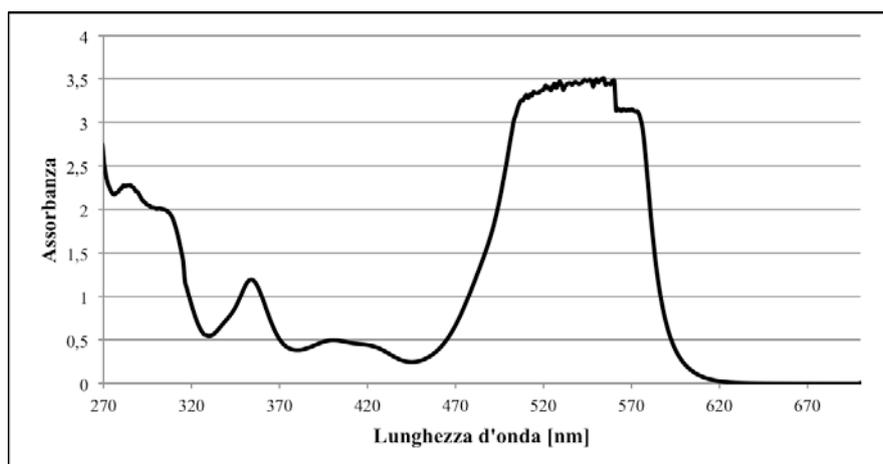


Fig. 4.14 Spettro di assorbimento nell'UV – Visibile della Rodamina B (10^{-4} molare in acqua).

Lo spettro di assorbimento in Figura 4.14 è riferito ad una soluzione 10^{-3} M ed è caratterizzato da una vasta zona di assorbimento nel visibile che porta addirittura a saturazione del segnale, denotata dal profilo frastagliato nella parte più alta compresa tra i 510 nm e i 560 nm, e da alcuni picchi nell'ultravioletto. Poiché la tipica colorazione che caratterizza questa sostanza deriva dall'assorbimento nel visibile, le prove sperimentali si limitano ad una lunghezza d'onda compresa tra i 350 nm e i 700 nm, evitando così il cambiamento di lampada da visibile ad UV e velocizzando di molto l'analisi.

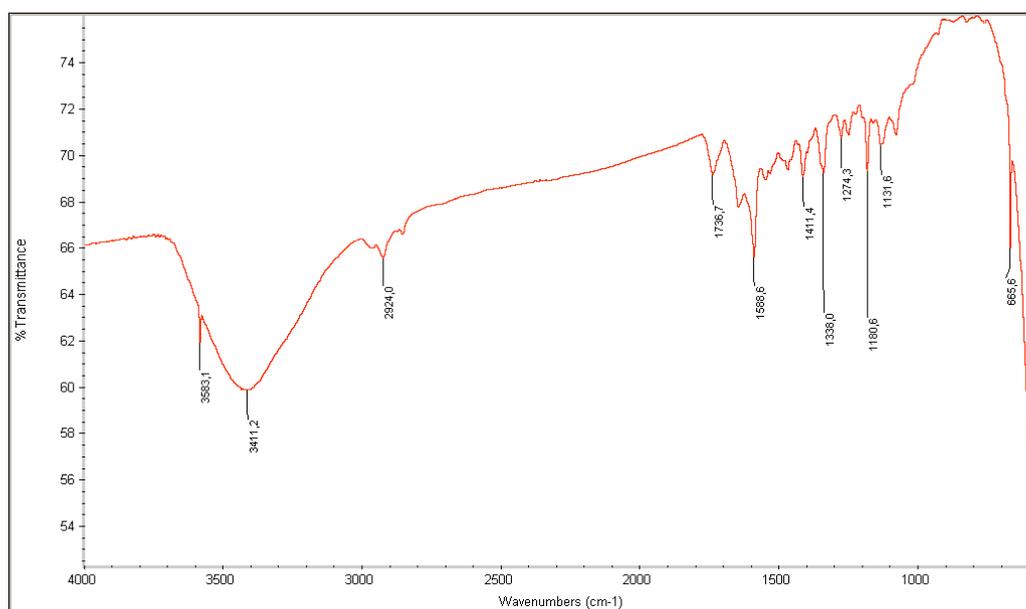


Fig. 4.15 Spettro FT – IR della Rodamina B depositata su una pastiglia di NaCl.

In Figura 4.15 viene proposto lo spettro di assorbimento nell'infrarosso della Rodamina B ottenuto grazie alla deposizione di una soluzione di Etanolo e colorante su di una pastiglia di

NaCl. Lo spettro evidenzia dei picchi di assorbimento al numero d'onda 1736 cm^{-1} , dovuti al gruppo carbossile, i legami C – C aromatici compaiono al numero d'onda compreso tra 1588 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} mentre a 1180 cm^{-1} assorbe il gruppo C – O – C presente nella molecola.

4.2.2 Blu di Metilene

Il Blu di Metilene (Figura 4.16) è un colorante molto utilizzato in numerosi ambiti, da quello medico dove trova impiego nella disinfezione delle vie urinarie, come effetto placebo (“The Ethics of Deception in Medicine Science-Based Medicine,” 2008) fino all’uso in acquari domestici per la protezione dei pesci dall’attacco di protozoi. In microscopia è utilizzato come colorante con una tipica colorazione blu scuro. Esso possiede, come la Rodamina B, una struttura policiclica aromatica con la presenza di atomi di azoto e di zolfo.

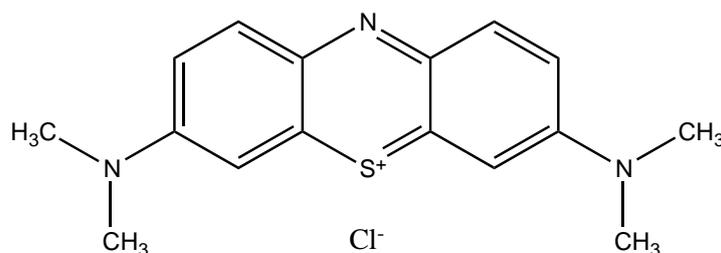


Fig. 4.16 Molecola di Blu di Metilene (tratta da <http://www.sigmaaldrich.com>).

Nelle Tabelle 4.3a 4.3b sono riassunti alcune delle principali caratteristiche chimico – fisiche del Blu di Metilene.

Tab. 4.3a Informazioni chimico – fisiche del Blu di Metilene (www.chemcas.org, it.wikipedia.org, www.sigmaaldrich.com, www.scbt.it)

Nome commerciale	Blu di metilene
Formula bruta o molecolare	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Massa molecolare	$319,86\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Anidro)
Aspetto	Solido verde scuro
Densità	$1,757\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (22 °C)
Solubilità in acqua	$50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (20°C)

Tab. 4.3b Informazioni chimico – fisiche del Blu di Metilene
(www.chemcas.org, it.wikipedia.org, www.sigmaaldrich.com, www.scbt.it)

Temperatura di fusione	180 °C
λ_{\max}	664 nm
ϵ (pH = 7)	95000 M ⁻¹ ·cm ⁻¹

A causa della colorazione molto intensa la concentrazione del Blu di Metilene è un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello della Rodamina B, ovvero 10⁻⁴ M. In Figura 4.17 è riportato lo spettro di assorbimento del Blu di Metilene, che come si può notare possiede tre picchi molto pronunciati sia nella zona dell'ultravioletto, sia nella zona del visibile, rispettivamente a lunghezze d'onda di 290, 590, 670 nm. Come già per la Rodamina B e con la necessità, chiara in seguito di velocizzare il più possibile l'analisi, abbiamo deciso di limitare la zona di controllo alla sola porzione delle lunghezze d'onda nel visibile, usufruendo dei picchi compresi tra i 540 e i 700 nm.

In Figura 4.18 riportiamo lo spettro FT – IR del Blu di Metilene ottenuto con una pastiglia di KBR. Si può evidenziare un picco di assorbimento al numero d'onda 1600 cm⁻¹, appena a sinistra della zona delle impronte digitali, dovuto tipicamente ai legami C – C aromatici. Un altro picco di assorbimento molto evidente è al numero d'onda 870 cm⁻¹, dovuto ai legami Carbonio/Idrogeno aromatici definiti *out of plane*.

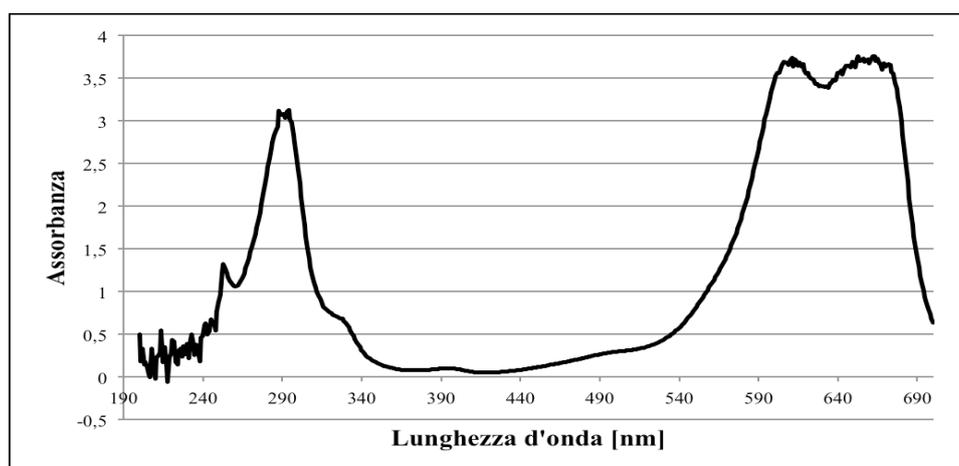


Fig. 4.17 Spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Blu di Metilene (soluzione 10⁻⁴ molare in acqua).

Nella Figura 4.18 si riporta lo spettro di assorbimento nelle lunghezze d'onda dell'infrarosso del Blu di Metilene ottenuto grazie alla deposizione di una soluzione di colorante e etalono su una pastiglia di NaCl.

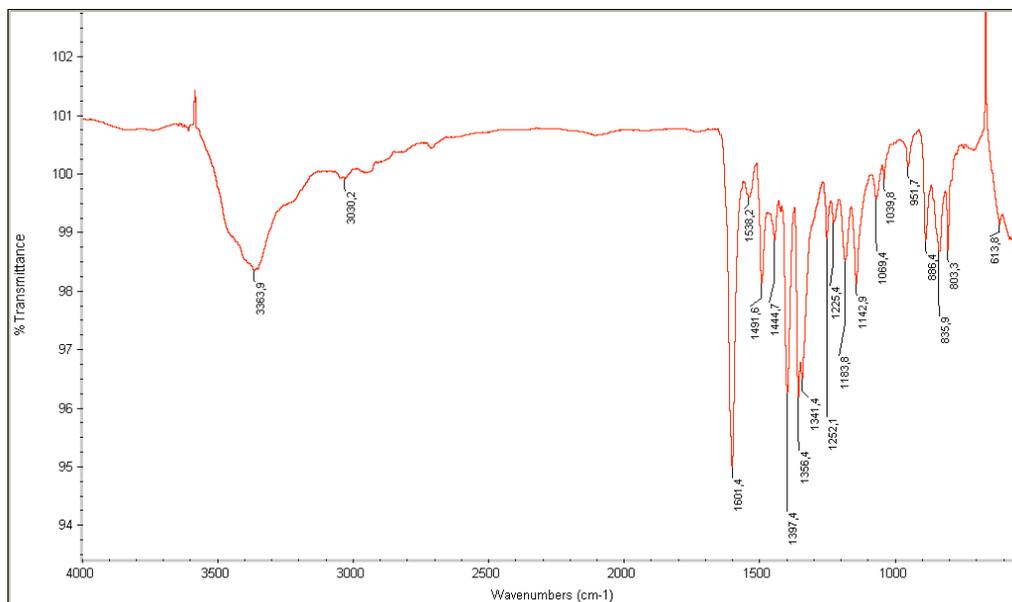


Fig. 4.18 Spettro FT – IR del Blu di Metilene depositato su una pastiglia di NaCl.

Dal grafico risultano evidenti i picchi compresi tra i numeri d'onda 1340 1601 cm^{-1} corrispondenti allo *stretching* dei legami C – C.

4.2.3 Rosa Bengala

Il Rosa Bengala (Figura 4.19) è solitamente impiegato in microscopia come colorante, nonché in campo medico nell'individuazione e nella cura del tumore (Kim, Rubio, 2012).

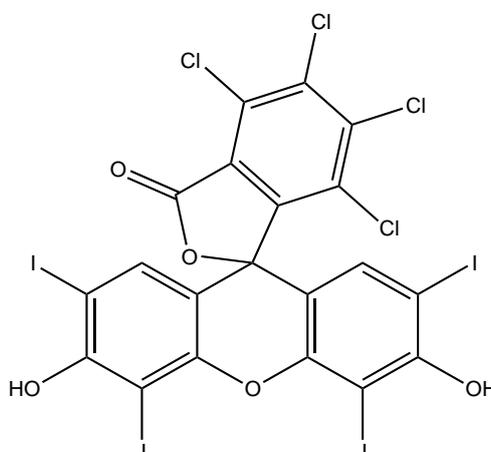


Fig. 4.19 Molecola di Rosa Bengala (tratta da <http://www.sigmaldrich.com>).

In Tabella 4.4 sono riassunti alcune delle principali caratteristiche chimico – fisiche del Rosa Bengala.

Tab. 4.4 Informazioni chimico – fisiche del Rosa Bengala (www.chemcas.org, it.wikipedia.org, www.sigmaldrich.com, www.scbt.it)

Nome commerciale	Rosa Bengala
Formula bruta o molecolare	$C_{20}H_4Cl_4I_4O_5$
Massa molecolare	$973,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Aspetto	Polvere rosa
Densità	$2,63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Solubilità in acqua	$1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (20°C)
Temperatura di fusione	$>300 \text{ }^\circ\text{C}$
λ_{max}	500 – 520 nm
ϵ (pH = 7)	$3,6 - 10,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Esso presenta una struttura chimica molto complessa che prevede numerosi anelli aromatici poli – sostituiti con alogeni, in particolare cloro e iodio che rendono questa molecola la più complessa e “pesante” da noi utilizzata. Il Rosa Bengala viene solubilizzato in acqua con una concentrazione 10^{-4} molare per evitare di ottenere una soluzione troppo concentrata che dia problemi in fase di analisi spettrofotometrica.

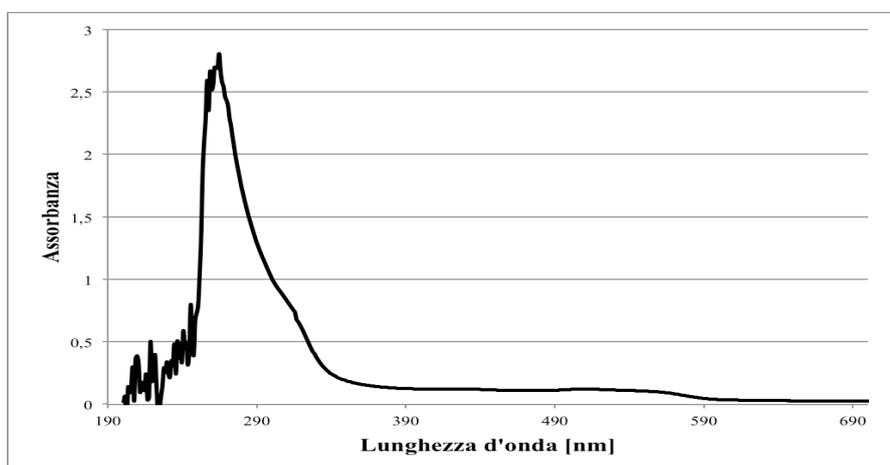


Fig. 4.20 Spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Rosa Bengala (10^{-4} molare in acqua).

In Figura 4.20 è riportato lo spettro di assorbimento sia nella regione del visibile sia nella regione dell'ultravioletto. A causa dell'alta diluizione, i picchi che ricadono nella zona del visibile sono molto bassi se paragonati al picco molto pronunciato nella zona dell'ultravioletto a 270 nm. È evidente come sia necessario analizzare lo spettro concentrandosi principalmente in questa zona al di sotto dei 400 nm. In Figura 4.21 proponiamo lo spettro di assorbimento nelle lunghezze d'onda dell'infrarosso ottenuto grazie alla deposizione del colorante disciolto in etanolo su una pastiglia di NaCl.

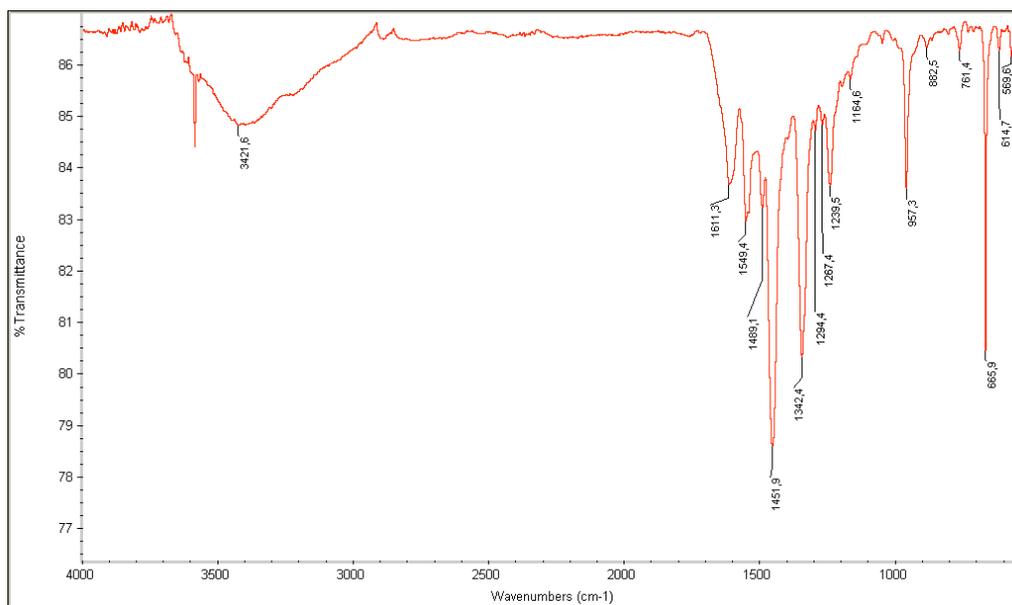


Fig. 4.21 Spettro FT – IR del Rosa Bengala depositato su una pastiglia di NaCl.

Il Rosa Bengala è caratterizzato dalla presenza di legami C – Cl che presentano una banda di assorbimento al numero d'onda 665,9 cm⁻¹ molto presenti nello spettro sopra riportato mentre i legami C – C aromatici poli – sostituiti compaiono tra i numeri d'onda 1450 – 1611 cm⁻¹.

4.2.4 Verde Malachite

La Malachite Verde, raffigurata in Figura 4.22, è un colorante di origine organica che presenta caratteristiche battericide e fungicide spesso utilizzate in ambiente acquatico in pesci da acquario, tuttavia è severamente vietato l'uso di questo tipo di colorante in pesci da allevamento destinati all'uso alimentare (“Decisione della commissione,” 2002), poiché porta ad effetti mutageni e cancerogeni. Mentre in Tabella 4.4 riportiamo come di consuetudine le principali caratteristiche chimico – fisiche della molecola, in Figura 4.20 è presente lo spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Verde Malachite. Lo spettro di assorbimento della

Malachite Verde possiede diversi picchi, sia nella zona del visibile e sia nella zona dell'ultravioletto.

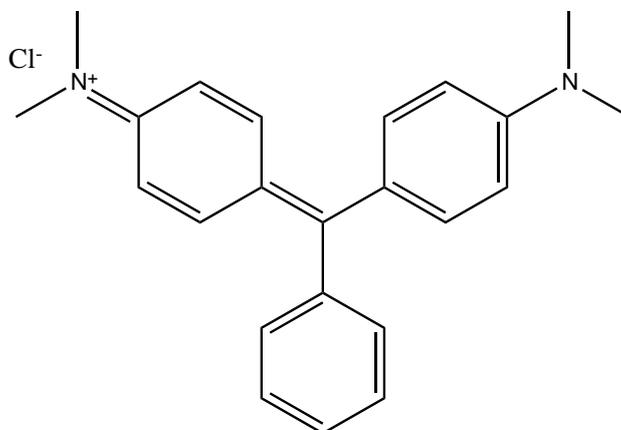


Fig. 4.22 Molecola di Malachite Verde (tratta da <http://www.sigmaaldrich.com>).

In Tabella 4.5 sono riassunti alcune caratteristiche chimico – fisiche della Malachite Verde.

Tab. 4.5 Informazioni chimico – fisiche della Malachite Verde (www.chemcas.org, it.wikipedia.org, www.sigmaaldrich.com)

Nome commerciale	Malachite Verde
Formula bruta o molecolare	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Massa molecolare	$364,911 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Aspetto	Solido cristallino verde
LD ₅₀	80 (orale, topo) $\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$
Solubilità in acqua	7,6 g su 100 ml (20°C)
λ_{max}	621 nm
ϵ (pH = 7)	$10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Dalla Figura 4.23 si vede come siano presenti 3 picchi; a 320, 425 e 610 nm. Il picco maggiore a 610 nm provoca una saturazione simile a quella già incontrata nel grafico della Rodamina B, per gli stessi motivi visti in precedenza prenderemo come lunghezza d'onda caratteristica della Malachite Verde 600 nm.

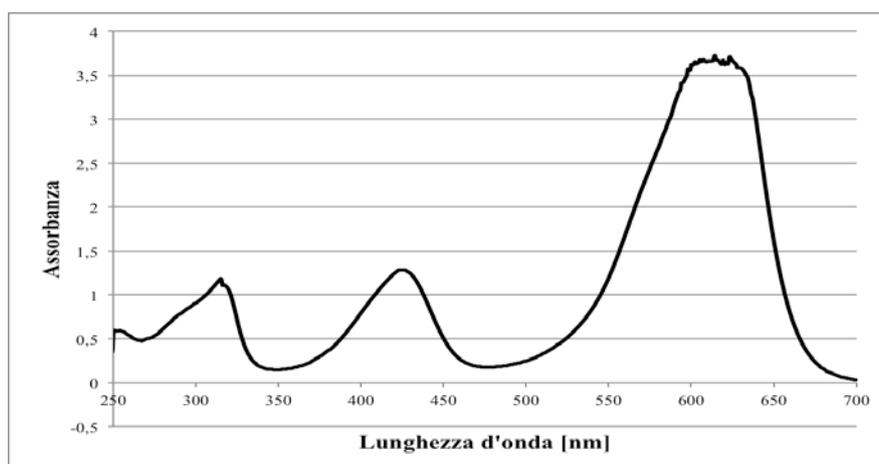


Fig. 4.23 Spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Verde Malachite (10^{-4} molare in acqua).

In Figura 4.24 lo spettro IR del colorante in esame, in questo caso della Malachite Verde che come già visto in precedenza presenta un assorbimento al numero d'onda 1600 cm^{-1} dovuto ai legami C – C aromatici mentre in legami C – C alifatici si possono riscontrare al numero d'onda compreso tra 2800 e 3000 cm^{-1} . Al numero d'onda 1460 cm^{-1} si possono invece distinguere i legami dovuti al gruppo CH_3 , in particolare al movimento di *bending* chiamato appunto *C – H bending*.

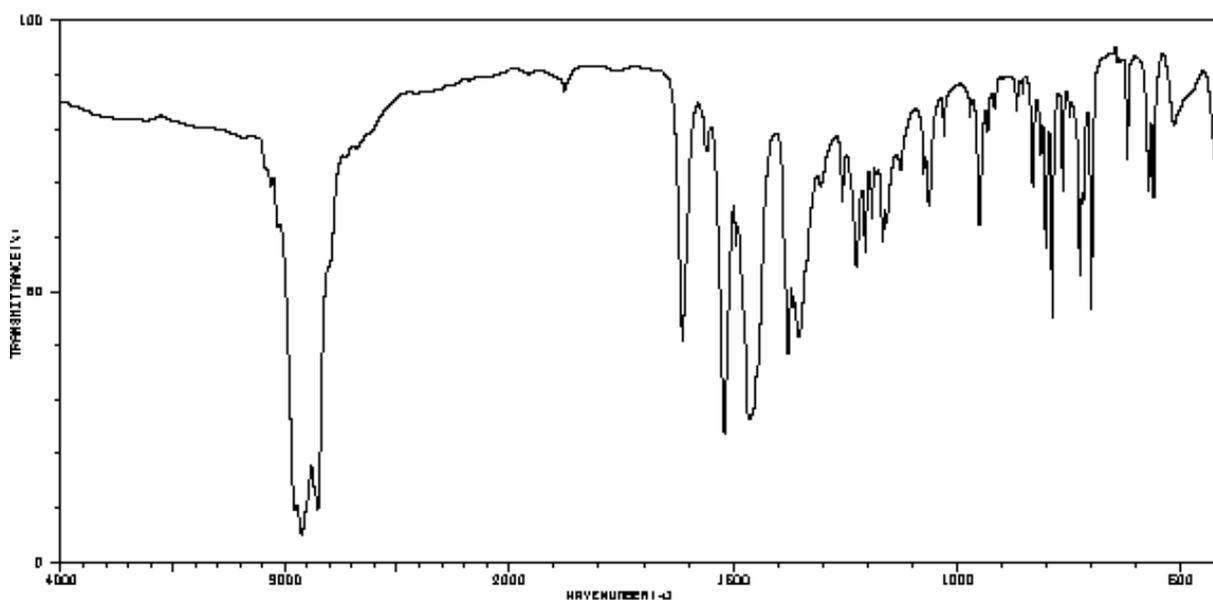


Fig. 4.24 Spettro FT – IR del Verde Malachite in nujol (<http://sdbs.db.aist.go.jp/>).

A differenza degli spettri FT – IR precedenti, questo deriva direttamente dalle banche dati della SDBS e non è stato ottenuto per deposizione del colorante su una pastiglia di NaCl ma

per solubilizzazione in Nujol, un olio di paraffina pesante inerte molto utilizzato in spettroscopia infrarossa.

Capitolo 5

Degradazione del Triclosan in Soluzione

Questo capitolo illustra attraverso un uso abbondante di figure, grafici e tabelle il comportamento del Triclosan in soluzione. Verrà simulata la fotolisi, il processo degradativo a cui il Triclosan va incontro naturalmente in natura attraverso l'esposizione alla luce ultravioletta. Verranno poi testati i metodi ossidativi basati sulla reazione Fenton e Photo – Fenton per verificarne l'efficacia nel distruggere tale inquinante.

5.1 TRICLOSAN IN SOLUZIONE

Il TCS come già abbondantemente descritto in precedenza si trova spesso in ambiente acquatico anche all'uscita degli impianti di depurazione, incapaci di completare la degradazione di tale molecola. In questa prima sezione vogliamo studiare come la molecola del TCS si comporta in ambiente acquatico in caso di fotolisi, ossidazione grazie al metodo Fenton e Photo – Fenton.

5.1.1 Reazione di Fotolisi

Vogliamo verificare che il TCS, se esposto a radiazione ultravioletta possa, attraverso fotolisi, portare alla formazione di sostanze potenzialmente pericolose quali le diossine, i benzofurani o i clorofenoli. Per verificare ciò, poniamo una soluzione satura di acqua e TCS sotto lampade UV, al fine di simulare l'esposizione al sole a cui il TCS andrebbe in contro nell'ambiente naturale. L'esposizione è mantenuta in condizioni controllate per la durata di un'ora, al termine della quale verrà interrotta l'esposizione, operata l'estrazione con solvente e la conseguente funzionalizzazione per permettere l'analisi al Gas Massa.

La soluzione posta sotto raggi UV è composta da 250 ml di acqua saturata con 10 mg di TCS. La condizione di saturazione è necessaria in quanto le ridotte quantità di TCS renderebbero

molto difficoltosa un'analisi con così poco inquinante in gioco. La Figura 5.1 riporta il risultato dell'analisi al Gas Massa della soluzione dopo il trattamento ai raggi ultravioletti.

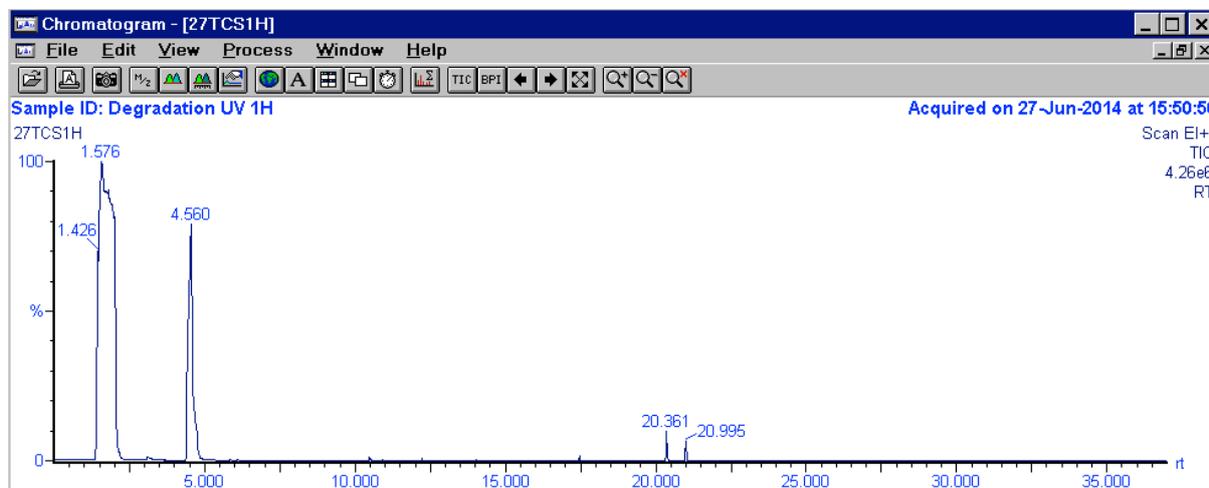


Fig. 5.1 Analisi al GC – MS di una soluzione satura di acqua e TCS sottoposta ad una radiazione di 290 nm per 1h.

In Figura 5.1 è possibile osservare in modo abbastanza evidente i picchi tipici del TCS (al tempo ~ 20 min., ~21 min.) ma se si ingrandisce la zona compresa tra 10 min. e 20 min. si possono evidenziare picchi minori che a prima vista non vengono notati perché proporzionalmente molto inferiori ai principali. La Figura 5.2 riporta l'ingrandimento di questa zona mettendo bene in evidenza i picchi minori che fanno riferimento ai prodotti di degradazione fotolitica.

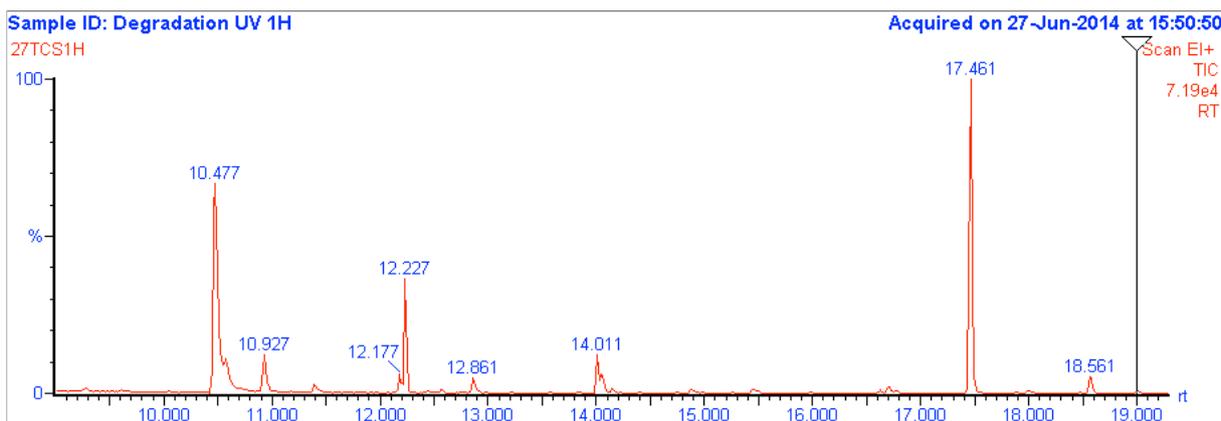


Fig. 5.2 Particolare, della zona compresa tra 10 min e 20 min, dell'analisi proposta in Figura 5.1.

I picchi derivanti dalla degradazione fotolitica sono 12 e in Tabella 5.1 sono riassunti i tempi di uscita dalla colonna cromatografica del Gas Massa. Grazie all'uso delle banche dati inserite nel software utilizzato e all'esperienza, è possibile ricostruire la formula bruta della molecola

responsabile della formazione di ogni picco, ricostruendo il peso molecolare e i gruppi tipici presenti in essa.

Tab. 5.1 Picchi presenti nell'analisi al GC – MS dopo un esposizione ai raggi UV per il periodo di 1 h.

Picco	Retention Time [min]
1	10,477
2	10,577
3	10,927
4	11,394
5	12,177
6	12,227
7	14,011
8	14,044
9	17,461
10	18,561
11	20,361
12	20,995

Spettro di massa del picco numero 1, uscente al minuto 10,477:

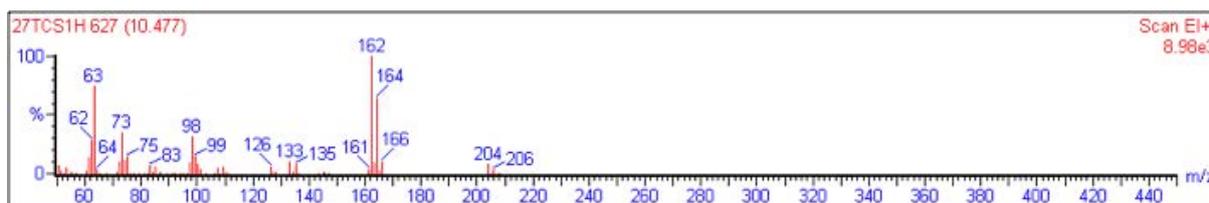


Fig. 5.3 Spettro di massa del composto presente al minuto 10,477.

Al minuto 10,477 corrisponde il prodotto derivante dalla reazione tra il 2,4 – Diclorofenolo e l’anidride acetica. Questa molecola si forma in seguito alla funzionalizzazione del TCS descritta nel *Capitolo 4* e necessaria ai fini della buona riuscita dell’analisi. Lo ione molecolare è pari a 204 m/z mentre ioni molto abbondanti a m/z pari a 162 e 164 m/z derivano dalla perdita da parte della molecola del gruppo relativo all’anidride acetica C₂H₃O.

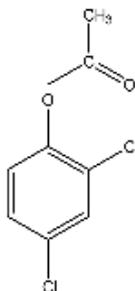


Fig. 5.4 Prodotto della reazione tra il 2,4 – Diclorofenolo e l’anidride acetica presente al minuto 10,477 dall’inizio dell’analisi.

Spettro di massa del picco 2, uscente al minuto 10,577:

Al minuto 10,577 esce dalla colonna cromatografica lo stesso prodotto di reazione tra il 2,4 – Diclorofenolo e l’anidride acetica già visto in precedenza. Nonostante i tempi di ritenzione siano differenti, l’analisi dello spettro di massa conduce proprio al prodotto di reazione sopra indicato, ragionevolmente formato da una specie isomerica.

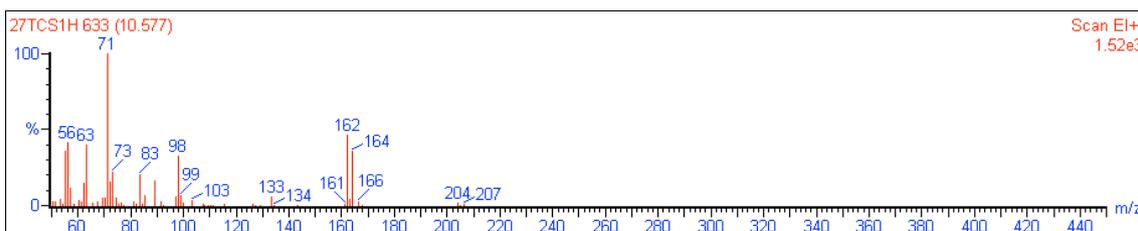


Fig. 5.5 Spettro di massa del composto presente al minuto 10,577.

Spettro di massa del picco numero 3, uscente al minuto 10,927:

Il composto presente al minuto 10,927 presenta uno spettro di massa raffigurato in Figura 5.6. Dall’analisi di tale spettro è possibile risalire al composto avente formula bruta $C_{12}H_7Cl_3O_5$. Tale composto a giudicare dalla sola formula bruta e dal grado di saturazione dei legami, potrebbe essere una diossina con 3 atomi di cloro.

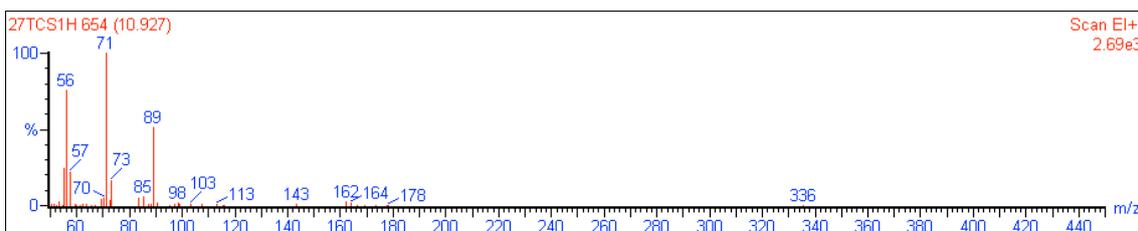


Fig. 5.6 Spettro di massa del composto presente al minuto 10,927.

Spettro di massa del picco numero 4, uscente al minuto 11,394:

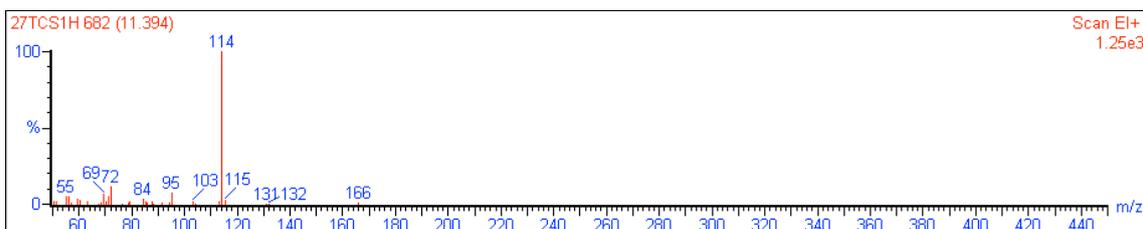


Fig. 5.7 Spettro di massa del composto presente al minuto 11,394.

Lo spettro di Figura 5.7, identifica una molecola avente formula $C_8H_3O_2Cl$, dove lo ione molecolare pari a 114 m/z appartiene alla frazione C_8H_2O mentre la porzione con 131 m/z ha formula bruta $C_8H_3O_2$. Quest'ultima è il risultato di una sottrazione dell'atomo di cloro dalla molecola principale con m/z 166.

Spettro di massa del picco numero 5, uscente al minuto 12,177:

Al minuto 12,177 esce dalla colonna cromatografica una molecola con formula $C_{13}H_3O_5$, costituita da una frazione importante di 57 m/z con formula C_2HO_2 .

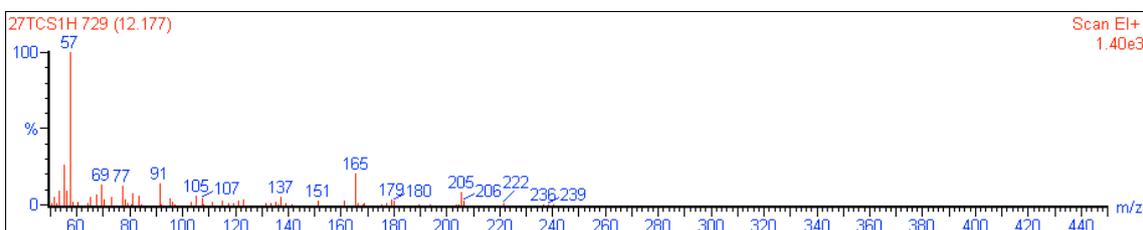


Fig. 5.8 Spettro di massa del composto presente al minuto 12,177.

Spettro di massa del picco numero 6, uscente al minuto 12,227:

Questo spettro presenta una frazione pari a 114 m/z già incontrata precedentemente e corrispondente alla formula C_8H_2O , mentre la frazione più elevata ha m/z pari a 187. La differenza tra la massa maggiore e il gruppo di massa 114 m/z è pari a 73 m/z, che corrisponde al gruppo C_2O_3H , restituendo quindi una molecole di formula bruta $C_{10}O_4H_3$.

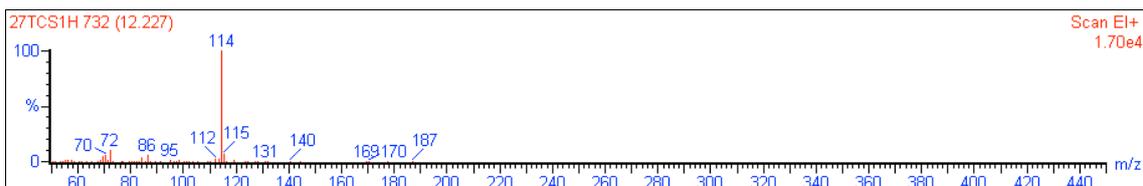


Fig. 5.9 Spettro di massa del comoposto presente al minuto 12,277.

Spettro di massa del picco numero 7, uscente al minuto 14,011:

Lo spettro di massa alla molecola uscente al minuto 14,011 presenta un gruppo molto abbondante pari a 71 m/z relativo al gruppo $C_3H_3O_2$, mentre la molecola intera ha ione molecolare di 293 m/z con formula bruta $C_{10}O_4H_3Cl_3$.

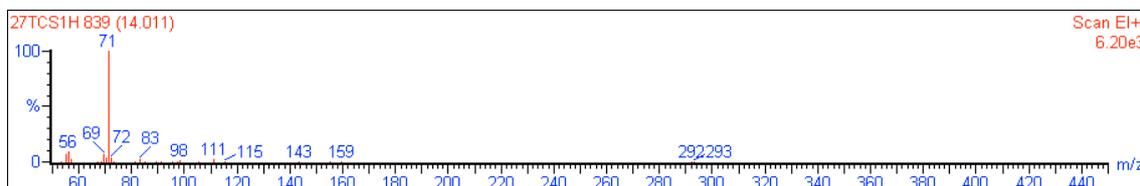


Fig. 5.10 Spettro di massa del composto presente al minuto 14,011.

Spettro di massa del picco numero 8, uscente al minuto 14,044:

Al minuto 14,044 la molecola uscente presenta una formula bruta C_8HO_5 , avente ione molecolare pari a 177 m/z. La frazione pari a 105 m/z ha formula C_6O_2H che presenta il gruppo COO in meno rispetto alla frazione avente m/z pari a 149 m/z.

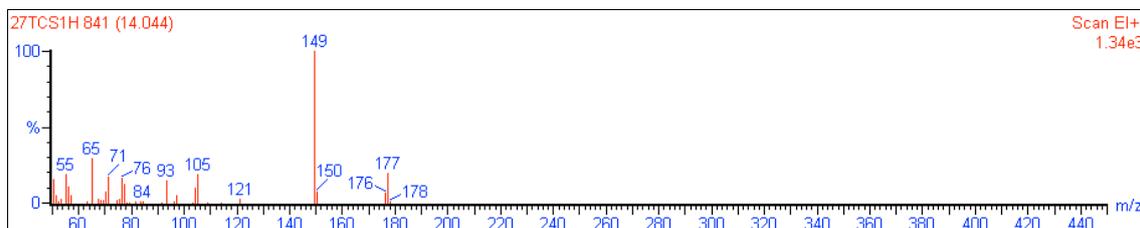


Fig. 5.11 Spettro di massa del composto presente al minuto 14,044.

Spettro di massa del picco numero 9, uscente al minuto 17,461:

Questo picco è caratterizzato da due frazioni principali aventi rispettivamente ione molecolare pari a 57 m/z e 149 m/z. Queste due frazioni corrispondono a molecole con formula rispettivamente C_2HO_2 e C_7O_4H . Questi due pezzi sono parte della molecola intera avente m/z pari a 223 e con formula bruta $C_{13}H_3O_4$.

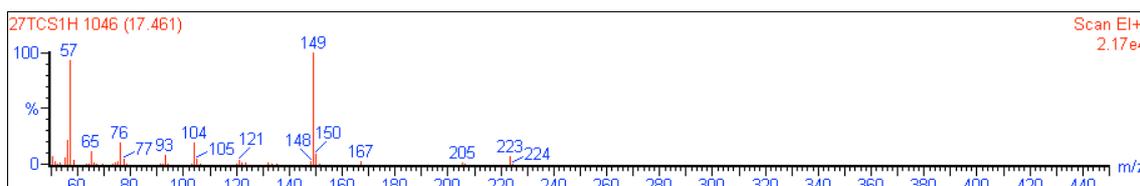


Fig. 5.12 Spettro di massa del composto presente al minuto 17,461.

Spettro di massa del picco numero 10, uscente al minuto 18,561:

Questa molecola presenta i gruppi che caratterizzano anche la molecola precedente, di conseguenza al minuto 18,561 esce la stessa molecola del minuto 17,461 o un suo isomero.

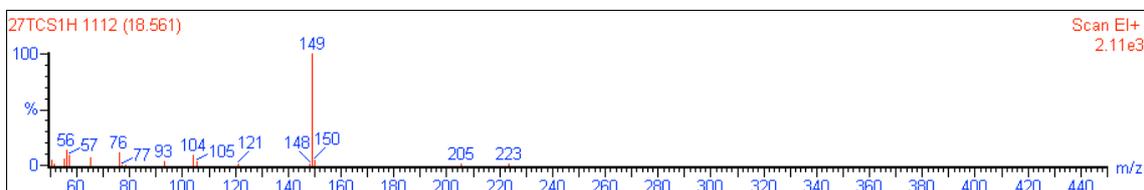


Fig. 5.13 Spettro di massa del composto presente al minuto 18,561.

Spettro di massa del picco numero 11 e 12, uscenti al minuto 20,361 e 20,995:

Come già anticipato al *Capitolo 4*, il TCS, avente m/z pari a 290, presenta due forme isomeriche che escono dopo ~ 20 e ~ 21 minuti. Al minuto 20,995 lo ione molecolare con m/z compreso tra 330 e 332 è il risultato della reazione tra il TCS e l'anidride acetica usata per la derivatizzazione del TCS e che si attacca al gruppo OH della molecola.

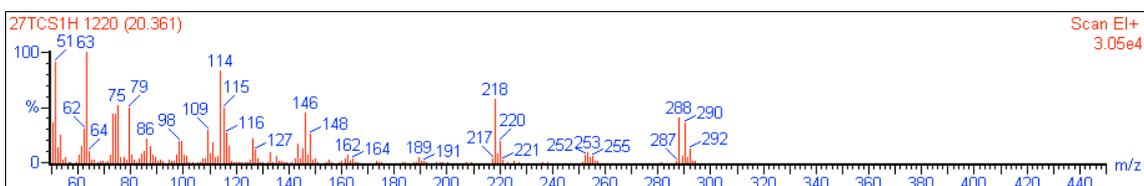


Fig. 5.14 Spettro di massa del composto presente al minuto 20,361.

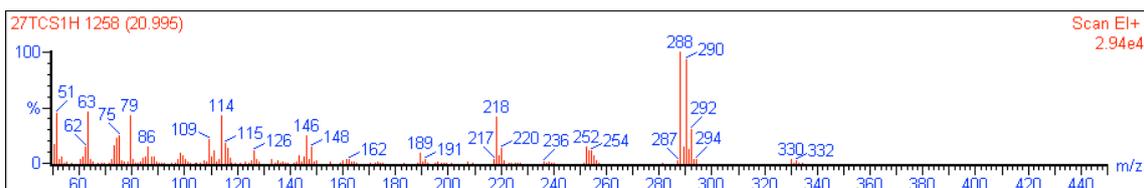


Fig. 5.15 Spettro di massa del composto presente al minuto 20,995.

Grazie all'esposizione del TCS per un'ora alla radiazione ultravioletta, abbiamo potuto accertare che molecole di uso comune, talvolta non pericolose per l'uomo, possono formare prodotti, derivanti dalla propria degradazione, altamente nocivi per l'ambiente e la salute umana come i Cloro fenoli e le Diossine.

5.1.2 Reazione Fenton

Dopo aver verificato quanto già riscontrato in letteratura riguardo la formazione di sostanze altamente pericolose derivanti dalla degradazione fotolitica del TCS, procediamo con il tentativo di degradazione attraverso ossidazione ad opera del reattivo di Fenton. Per questo primo approccio in soluzione ci affidiamo a concentrazione e rapporti tra i reagenti trovati in letteratura (Gan & Kiat, 2012), il tempo di reazione è di 2 ore, un tempo relativamente lungo per questo tipo di reazione ma che ci assicura il completo decorso della reazione stessa. La Tabella 5.2 mostra un riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati in questo esperimento.

Tab. 5.2 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la reazione Fenton in presenza di una soluzione satura di TCS in acqua.

Volume	250 mL
Concentrazione di TCS	10 mg·L ⁻¹
Peso FeSO ₄ eptaidrato	77,7 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	1,1 mL
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C
Tempo	2 h

In seguito all'estrazione con solvente e alla derivatizzazione già esposte nei capitoli precedenti, è stata analizzata la soluzione al Gas Massa con il seguente risultato:

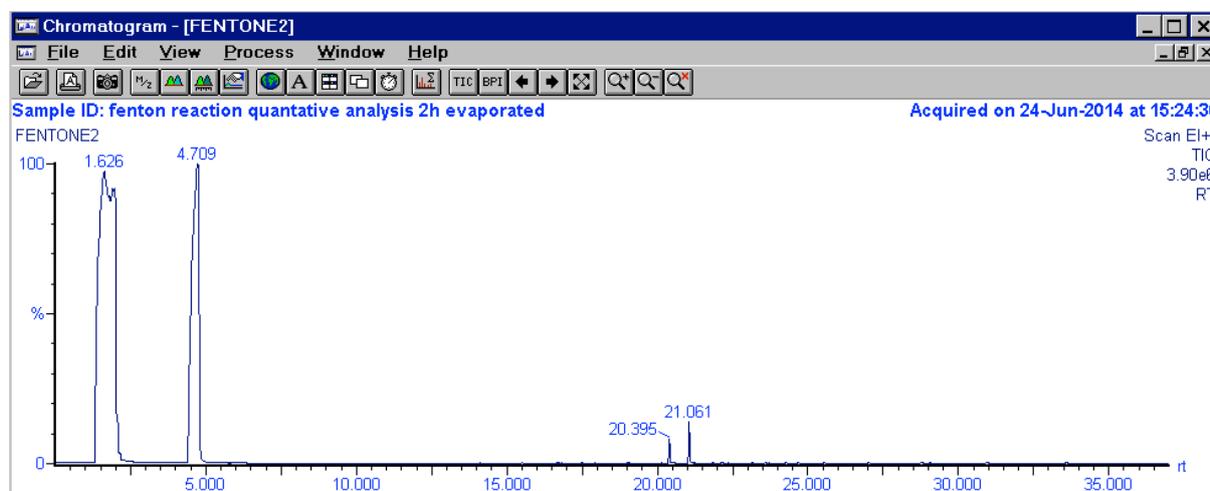


Fig. 5.16 Analisi al GC – MS della soluzione satura di TCS in acqua dopo 2 h dall'inizio della reazione Fenton.

Ai minuti 20 e 21 compaiono i caratteristici picchi dovuti alle due forme isomeriche del TCS mentre al minuto 4,709 si nota un picco derivante dall'immissione nella soluzione da analizzare di una quantità nota di anidride acetica al fine di poter effettuare un'analisi quantitativa del Triclosan degradato dopo la reazione. Grazie all'analisi quantitativa è possibile conoscere la quantità di Triclosan degradato che in questo caso si attesta al 93,5%, risultato ottenuto in un lasso di tempo di due ore.

5.1.3 Reazione Photo – Fenton

Dopo aver provato gli effetti della fotolisi e della reazione Fenton sul TCS in fase acquosa, proviamo a combinare le due tecniche in quella che viene chiamata Photo – Fenton. La Photo – Fenton, come già visto nel *Capitolo 2*, prevede l'esposizione alla radiazione ultravioletta della soluzione in cui avviene la reazione di Fenton. Nel nostro caso partiamo da una soluzione identica a quella precedentemente utilizzata e inseriamo il beaker, in cui avviene l'ossidazione, nell'apparecchio già utilizzato per la fotolisi. In Tabella 5.3 sono riassunte le condizioni sperimentali utilizzate per questa prova.

Tab. 5.3 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la reazione Photo – Fenton in presenza di una soluzione satura di TCS in acqua.

Volume	250 ml
Concentrazione di TCS	10 mg·L ⁻¹
Peso FeSO ₄ eptaidrato	77,7 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	1,1 mL
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C
Tempo	2 h

La presenza di radiazione ultravioletta, in un'ottica di bonifica applicata alle grandi superfici può essere ottenuta con l'esposizione alla radiazione solare che contiene naturalmente questa frazione di lunghezze d'onda. La possibilità di sfruttare la radiazione solare è una condizione ottenibile nel solo caso la superficie in questione si trovi in una zona illuminata in modo diretto dalla luce solare. In Figura 5.17 proponiamo l'analisi al GC – MS proveniente da questo esperimento. Confrontando l'analisi in Figura 5.17 con l'analisi della soluzione di

partenza usata per la caratterizzazione del TCS e con l'analisi successiva alla reazione Fenton è possibile notare come in queste condizioni sperimentali non ci sia solamente la quasi totale scomparsa del composto in esame ma avvenga una completa distruzione anche dei suoi sottoprodotti.

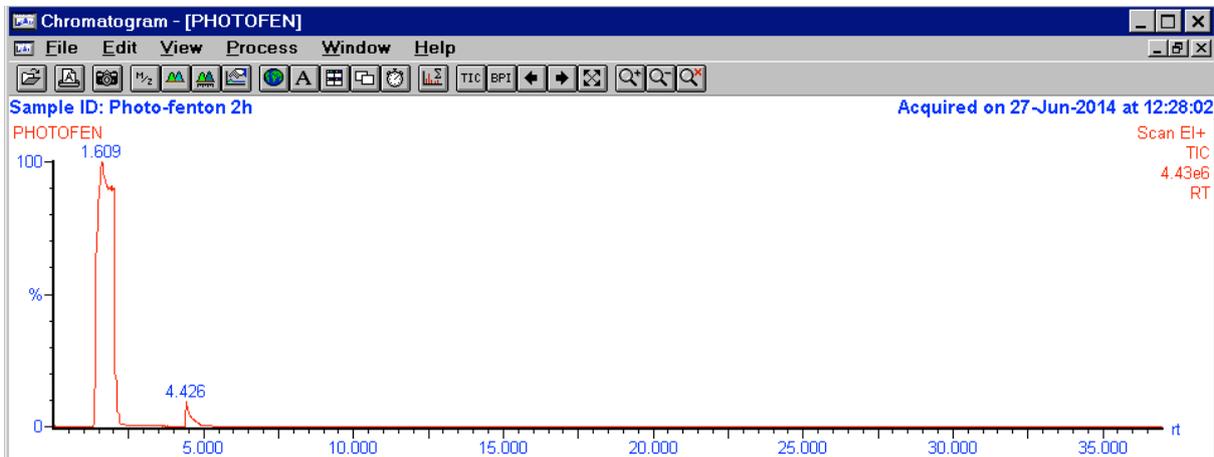


Fig. 5.17 Analisi al GC – MS della soluzione satura di TCS in acqua dopo 2 h dall'inizio della reazione Photo – Fenton.

In Figura 5.18 si ha un ingrandimento della zona compresa tra i 5 minuti e i 24 minuti, zona in cui tipicamente compare il Triclosan. È possibile notare un picco al minuto 21 corrispondente all'isomero più abbondante presente nella miscela commerciale del Triclosan, picco che corrisponde allo 0,01% della quantità iniziale subendo quindi una degradazione pari al 99,98%.

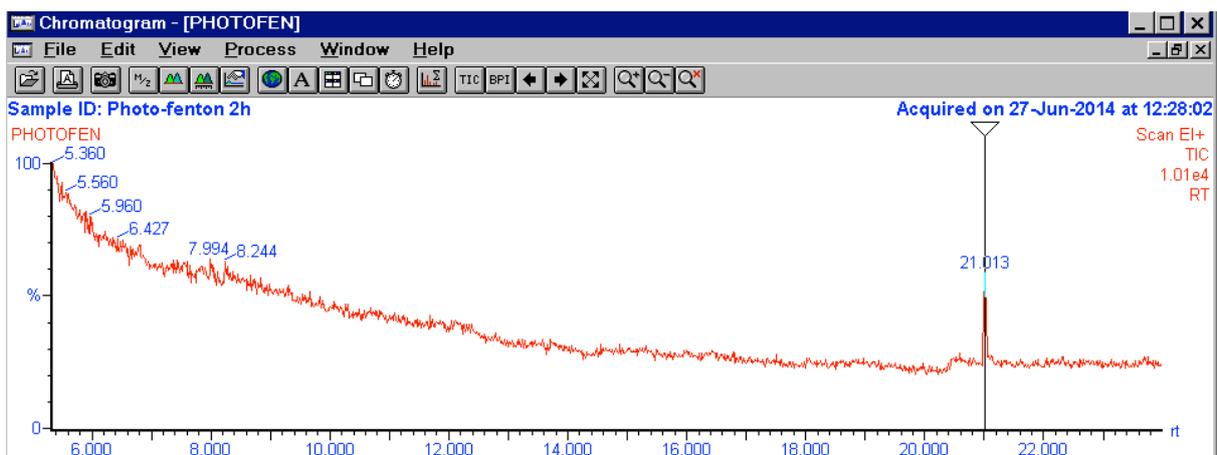


Fig. 5.18 Ingrandimento della zona compresa tra il minuto 4 e il minuto 24 del cromatogramma di Figura 5.17.

Questa prova ci conferma l'efficacia che la Photo – Fenton possiede nell'ossidare la componente organica presente in soluzione. Nonostante le indicazioni presenti in letteratura ci consentano di raggiungere una buona degradazione, nel prossimo capitolo verrà investigata l'efficacia della reazione Fenton al variare del rapporto stechiometrico tra l'inquinante e l'ossidante, al fine di raggiungere tempi di degradazione veloci e applicabili poi in contesti reali.

Capitolo 6

Degradazione di Coloranti in Soluzione

Dopo aver verificato che il Triclosan, se esposto a sola radiazione UV, può trasformarsi in molecole come diossine e cloro – fenoli, abbiamo testato l'efficacia delle reazioni Fenton e Photo – Fenton. Poiché abbiamo la necessità di compiere una degradazione in tempi ragionevoli e al contempo ottimizzare le concentrazioni e i rapporti tra i reagenti, abbiamo approfondito la sperimentazione in questo senso, cercando di seguire le cinetiche di reazione per alcuni coloranti.

6.1 OTTIMIZZAZIONE DELLE CONDIZIONI SPERIMENTALI

Come anticipato nel *Capitolo 4*, al fine di determinare i rapporti tra inquinante e il reagente di Fenton, utilizziamo dei coloranti che simulano la presenza del Triclosan ma con il pregio di poterne determinare facilmente non solo la presenza ma anche la concentrazione in soluzione. Utilizzando lo spettrofotometro UV – Visibile è possibile seguire l'andamento della concentrazione nel tempo potendo così raggiungere i rapporti che minimizzino ragionevolmente i tempi di degradazione. Facendo riferimento alle indicazioni di Gan & Kiat (Gan & Kiat, 2012) siamo partiti da una concentrazione stechiometrica tra colorante e H_2O_2 , in presenza di una quantità minima di ioni di ferro, aumentando via via la concentrazione di perossido di idrogeno fino a che il risultato è quello cercato. Il pH è un parametro fondamentale in questo tipo di reazione, sono favorite le reazioni in ambiente acido, di conseguenza abbiamo utilizzato acido solforico concentrato (H_2SO_4) per abbassare il pH fino al valore desiderato. Da bibliografia è ormai accertato come il pH ottimale sia compreso tra 2 e 4, scegliendo un valore intermedio pari a 3 come ideale per le nostre prove di laboratorio.

6.1.1 Rodamina B

In Figura 6.1 è riportato lo spettro di assorbimento della Rodamina B, dove in ascissa è rappresentata la lunghezza d'onda misurata in nm, mentre in ordinata l'assorbanza com'è stata definita nel *Capitolo 3*.

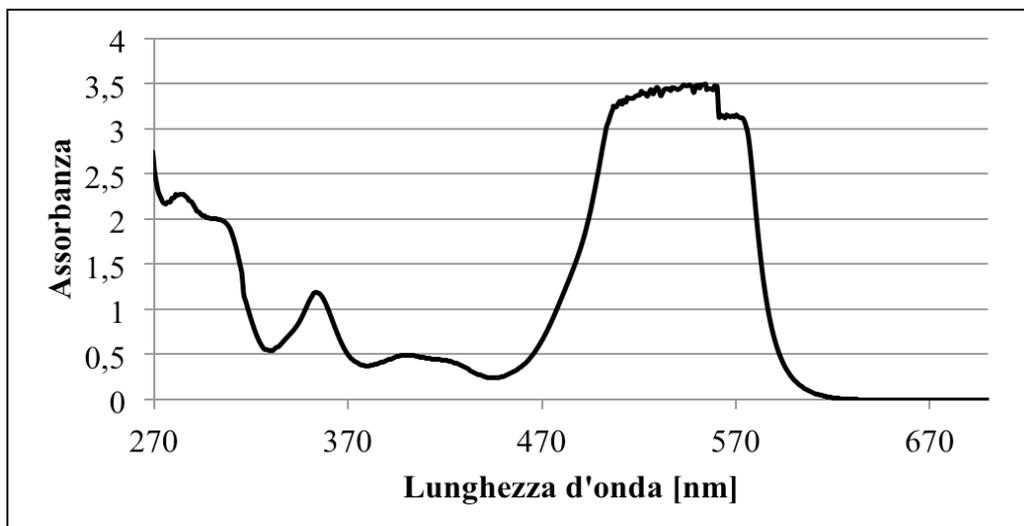


Fig. 6.1 Spettro di assorbimento nell'UV – visibile della Rodamina B

Lo spettro di assorbimento in Figura 6.1 è caratterizzato da una vasta zona di assorbimento nel visibile che porta addirittura a saturazione del segnale, caratterizzata dal profilo frastagliato nella parte più alta compresa tra i 510 nm e i 560 nm. Poiché la tipica colorazione che caratterizza questa sostanza deriva dall'assorbimento nel visibile, le future prove si limitano ad una lunghezza d'onda compresa tra i 350 nm e i 700 nm, evitando così il cambiamento di lampada da visibile ad UV e velocizzando l'analisi.

6.1.1.1 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità Stechiometrica

La prima prova effettuata con Rodamina B presenta una quantità stechiometrica di perossido di idrogeno e la presenza di 4 mg di FeSO_4 eptaidrato. Mentre in Tabella 6.1 sono riassunti i parametri principali di questo esperimento, la Figura 6.2 mostra tutto lo spettro di assorbimento nella zona del visibile ad intervalli di tempo successivi. Ricordando che l'assorbanza è in funzione della concentrazione si può interpretare il grafico come l'andamento della concentrazione della Rodamina B nel tempo (Afshar, Samari Jahromi, Jafari, Ahmadi, & Hakamizadeh, 2011).

Tab. 6.1 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova stechiometrica con la Rodamina B.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-3} molare
Peso FeSO_4 eptaidrato	4 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	25 μl
Rapporto	10^0 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

Come si può notare dal grafico sottostante, entro i primi 120 minuti si ha una leggera degradazione mentre si arriva a completa degradazione solamente dopo 1200 minuti. indicativa è la curva piatta corrispondente ai 1200 minuti che denota una soluzione praticamente trasparente nel visibile.

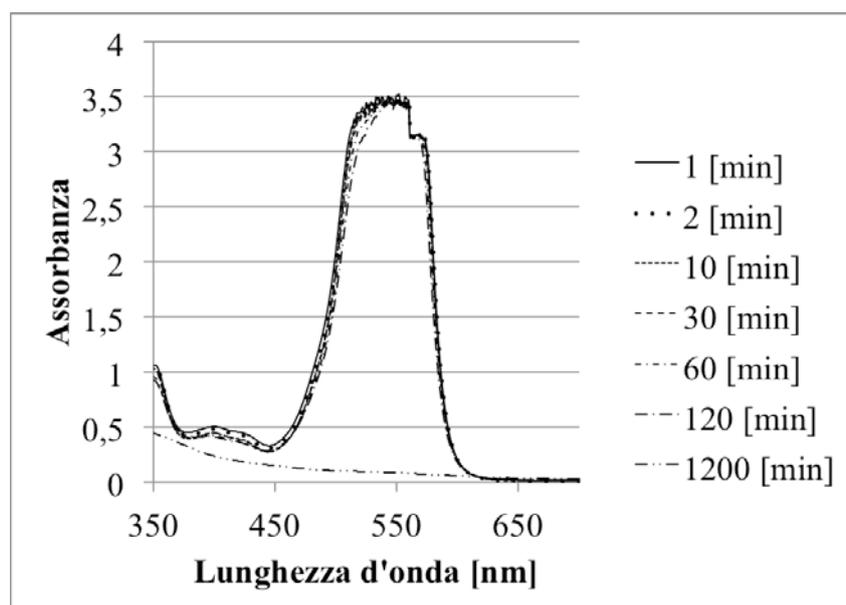


Fig. 6.2 Grafico dell'assorbanza della Rodamina B 10^{-3} a diversi intervalli di tempo, degradata dalla soluzione Fenton in quantità stechiometrica con il colorante.

Alla luce delle considerazioni fatte sulla forma della curva si è deciso di prendere una lunghezza d'onda che caratterizzi la Rodamina B pari a 500 nm. Diagrammando a lunghezza d'onda costante l'assorbanza sul tempo, si ricava il grafico presente in Figura 6.3, che mostra più chiaramente l'andamento della concentrazione nel tempo. La curva continua rappresenta l'andamento della reazione di ossidazione entro i 120 minuti, mentre con la linea tratteggiata

si confronta il valore assunto dall'assorbanza a reazione completata, corrispondente ad un tempo di 20 ore.

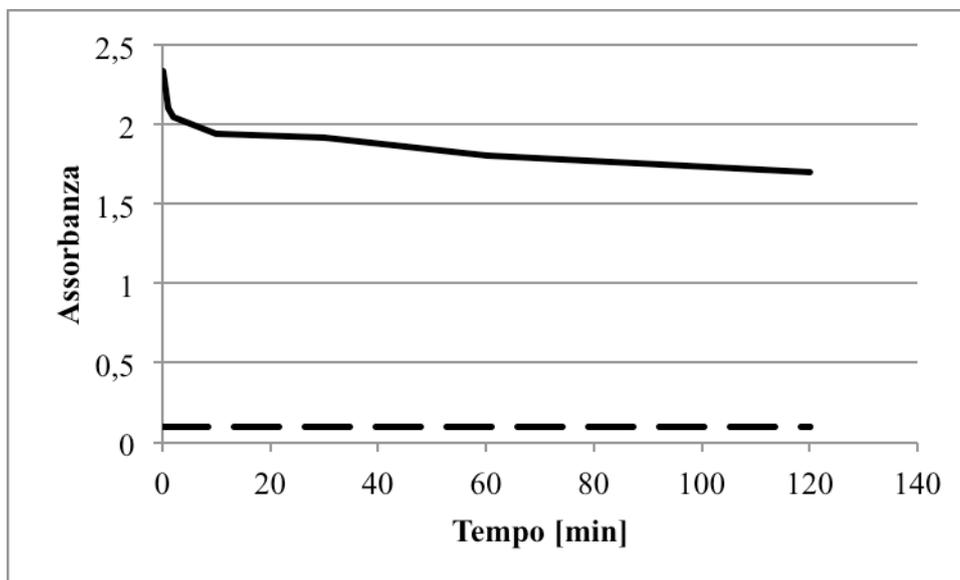


Fig. 6.3 Andamento dell'assorbanza nel tempo della Rodamina B entro 120 minuti (linea continua) confrontato con il valore dell'assorbanza a reazione ultimata dopo 1200 minuti (linea tratteggiata). Calcolata a $\lambda = 500 \text{ nm}$.

Come si può intuire, le tempistiche necessarie alla completa degradazione del colorante sono incompatibili con un uso pratico. È necessario di conseguenza modificare il dosaggio dei reagenti al fine velocizzare la mineralizzazione e ridurre le tempistiche necessarie alla completa mineralizzazione del nostro inquinante simulato.

6.1.1.2 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità 5 x Stechiometrica

A seguito delle considerazioni fatte con quantità stechiometriche abbiamo deciso di aumentare il dosaggio dei reagenti con la speranza di velocizzare la reazione. Si è deciso di aumentare sia la quantità di H_2O_2 fino a 5 volte quella stechiometrica, sia quella di FeSO_4 eptaidrato. Gan & Kiat infatti evidenziano come un eccesso di H_2O_2 rispetto al ferro provochi un complesso chelato che ne disattiva la funzione catalitica. Per evitare che il rapporto tra perossido di idrogeno e ferro cresca eccessivamente abbiamo portato la quantità di solfato ferroso da 4 mg a 10 mg. Nella Tabella 6.2 abbiamo riassunto le principali condizioni sperimentali e i reagenti di prova di laboratorio.

Tab. 6.2 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova 5 x stechiometrica con la Rodamina B.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-3} molare
Peso FeSO_4 eptaidrato	10 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	125 μl
Rapporto	5×10^0 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

Come già fatto in precedenza con la soluzione a concentrazione stechiometrica riportiamo il grafico (Figura 6.4) con l'assorbanza a varie lunghezze d'onda rilevata a differenti intervalli di tempo dall'inizio della reazione.

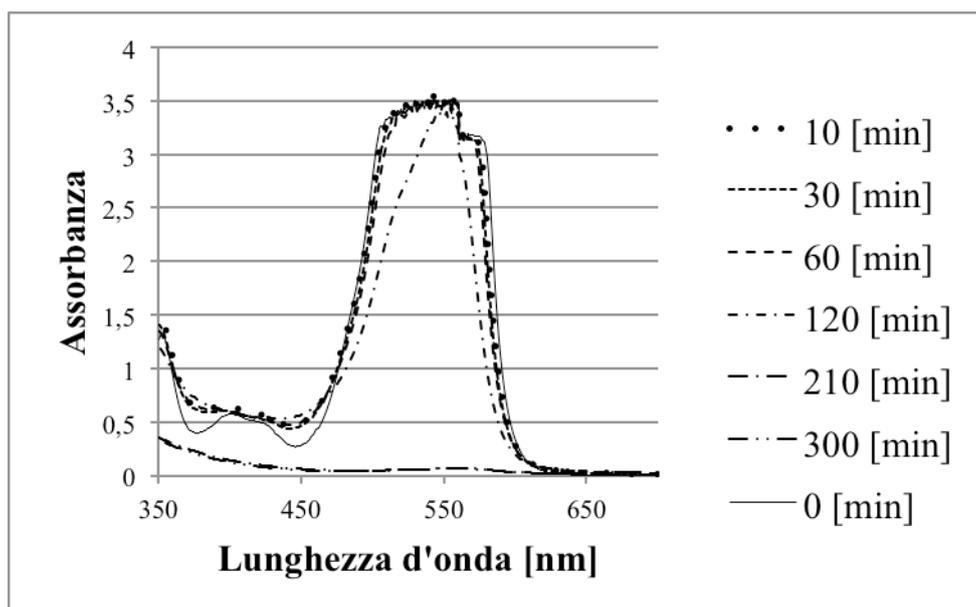


Fig. 6.4 Grafico dell'assorbanza della Rodamina B 10^{-3} molare a diversi intervalli di tempo, degradata dalla soluzione Fenton in quantità 5 volte stechiometrica con il colorante.

In Figura 6.4 si deduce come le tempistiche siano notevolmente ridotte, arrivando a completa degradazione dopo 300 minuti ma con valori pressoché simili alla concentrazione finale già dopo 210 minuti. Come già fatto per la prova precedente riportiamo il grafico dell'assorbanza a lunghezza d'onda fissa (500 nm).

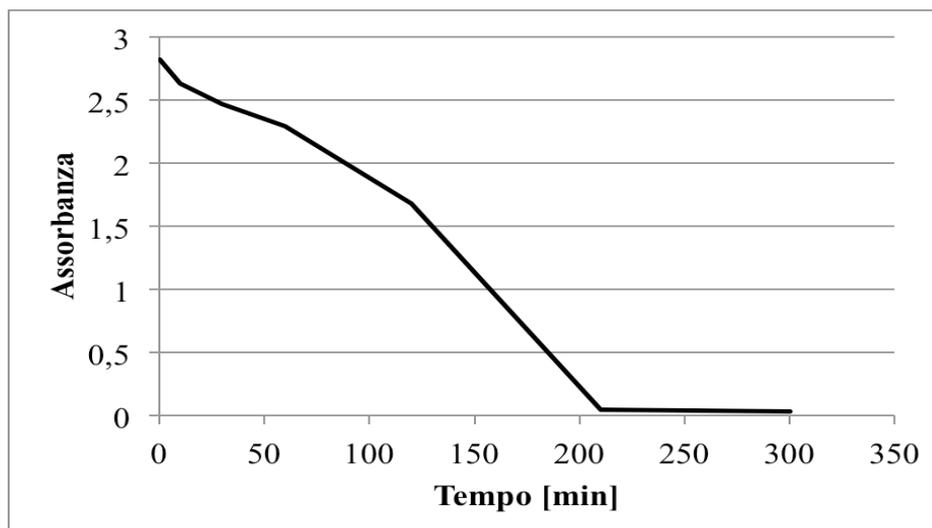


Fig. 6.5 Andamento dell'assorbanza nel tempo della Rodamina B. La curva mostra come già dopo 210 minuti la degradazione sia praticamente completata. Calcolata a $\lambda = 500$ nm.

Il grafico soprastante mostra in modo evidente come la degradazione sia portata a compimento dopo circa 210 minuti, con solo sensibili variazioni fino ai 300 minuti dall'inizio dell'esperimento. Intuito il trend si è cercato di aumentare ancora la velocità con una ulteriore aumento dell' H_2O_2 ma senza modificare nelle esperienze successive la quantità di FeSO_4 eptaidrato.

6.1.1.3 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità 10 x Stechiometrica

Come per le esperienze precedenti riproponiamo un semplice riassunto (Tabella 6.3) delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati in questa prova. Come si può notare dalla Tabella 6.3 in questa e nelle successive prove si è deciso di non aumentare la quantità di solfato ferroso, poiché un eccessivo aumento provoca una degradazione dell'acqua ossigenata con formazione di ossigeno molecolare (Capitolo 2).

Tab. 6.3 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova 10 x stechiometrica con la Rodamina B.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-3} molare
Peso FeSO_4 eptaidrato	10 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	250 μl
Rapporto	10^1 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

Come per le esperienze precedenti riproponiamo un semplice riassunto (Tabella 6.3) delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati in questa prova.

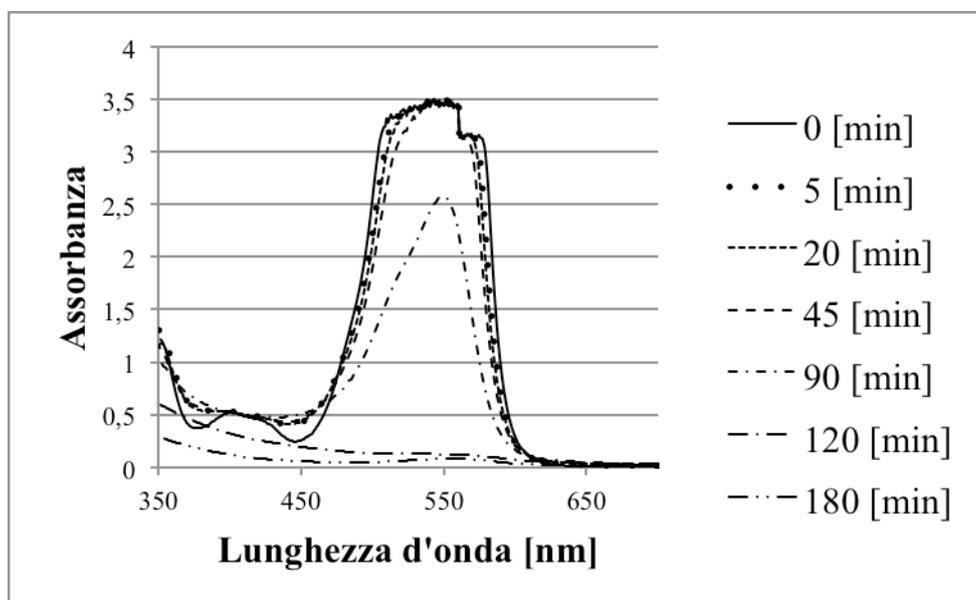


Fig. 6.6 Grafico dell'assorbanza della Rodamina B 10^{-3} molare a diversi intervalli di tempo, degradata dalla soluzione Fenton in quantità 10 volte stechiometrica con il colorante.

Con una quantità 10 volte stechiometrica è possibile ridurre i tempi di degradazione fino a 120 minuti, un tempo sicuramente inferiore rispetto alla reazione condotta con quantità stechiometrica ma non sufficiente ai nostri scopi.

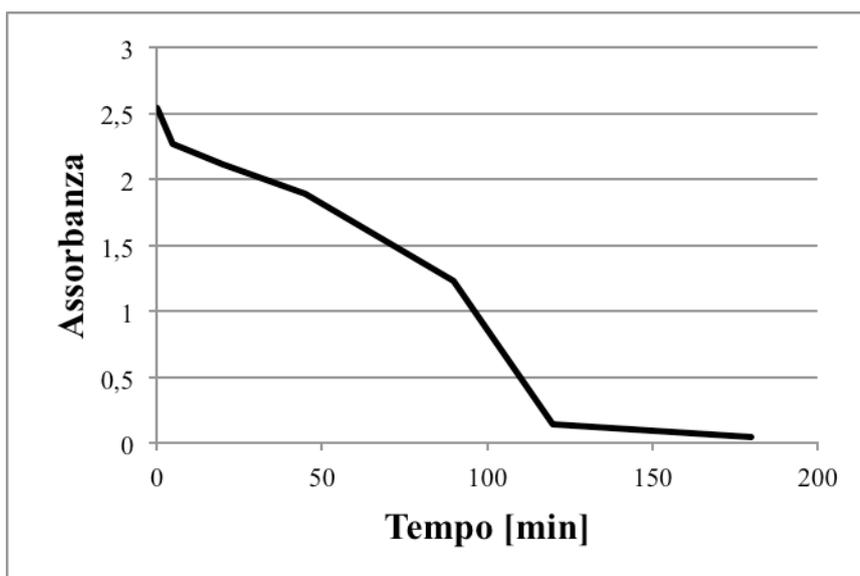


Fig. 6.7 Andamento dell'assorbanza nel tempo della Rodamina B. La curva mostra come già dopo 120 minuti la degradazione sia praticamente completata. Calcolata a $\lambda = 500$ nm.

Si nota che una quantità 10 volte superiore di reagente provoca una degradazione 10 volte più veloce, confermando una cinetica del primo ordine rispetto a H_2O_2 (He & Lei, 2004).

6.1.1.4 Rodamina B con Soluzione Fenton in Quantità 100 x Stechiometrica

In Tabella 6.4 sono riassunte le condizioni sperimentali e i reagenti utilizzati in questa prova che presenta una quantità stechiometrica di perossido di idrogeno 100 volte superiore alla quantità stechiometrica. A differenza della prova precedente abbiamo deciso che necessitava un ulteriore aumento della quantità di solfato ferroso, portando il quantitativo a 100 mg.

Tab. 6.4 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova 100 x stechiometrica con la Rodamina B.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-3} molare
Peso $FeSO_4$ eptaidrato	100 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	250 μ l
Rapporto	10^2 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

Riportiamo i grafici che riassumono le curve di degradazione.

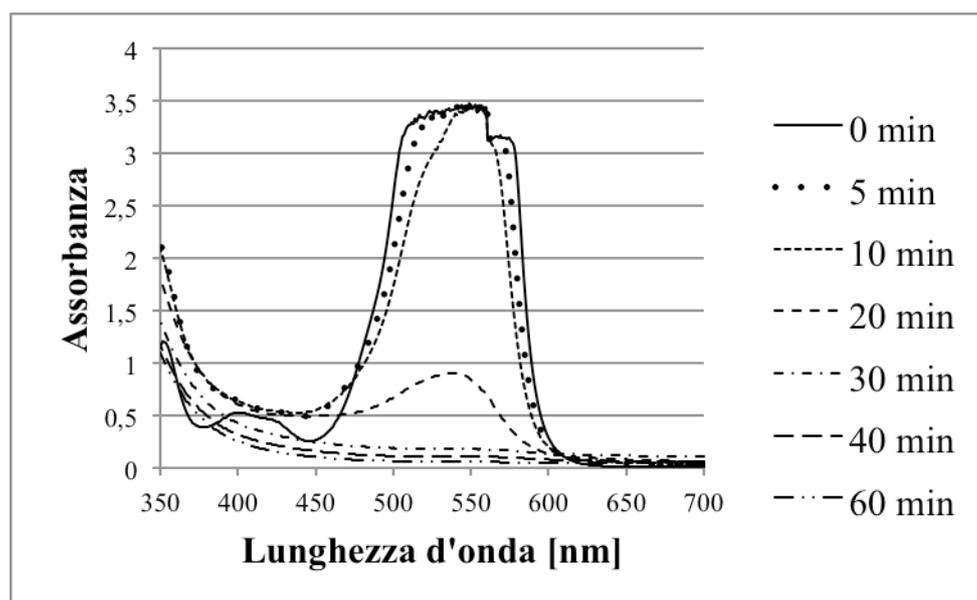


Fig. 6.8 Grafico dell'assorbanza della Rodamina B 10^{-3} molare a diversi intervalli di tempo, degradata dalla soluzione Fenton in quantità 100 volte stechiometrica con il colorante. 100 mg di $FeSO_4$ eptaidrato.

Già dal grafico soprastante è possibile trarre qualche conclusione riguardo i tempi di completamento della reazione. Lampanti sono i risultati se si grafica l'assorbanza a lunghezza d'onda fissa in funzione del tempo (Figura 6.9).

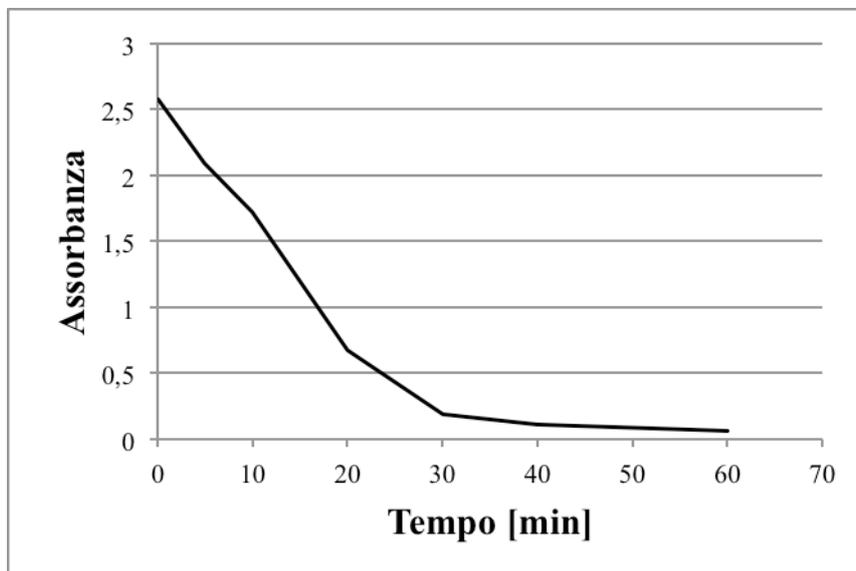


Fig. 6.9 Andamento dell'assorbanza nel tempo della Rodamina B. La curva mostra come già dopo 120 minuti la degradazione sia praticamente completata. Calcolata a $\lambda = 500 \text{ nm}$.

In questo caso si vede come già solo dopo 30 minuti dall'inizio della reazione la percentuale di completamento sia del 92,64% e dopo 60 minuti si possa già dire che la Rodamina B sia degradata per il 97,48%

I risultati di quest'ultima prova fanno rientrare le tempistiche di ossidazione totale dell'inquinante simulato in un range a noi favorevole. Raggiungere una percentuale di completamento del 92,64% in appena 30 minuti rende possibile un'applicazione in una superficie dove viene a mancare il mixing e di conseguenza la mobilità dei reagenti. Dopo questa prima sperimentazione sulla Rodamina B, una molecola complessa, con anelli aromatici e dal peso molecolare elevato, proviamo ad applicare la stessa soluzione, nelle stesse condizioni sperimentali ad altri tipi di coloranti, possibilmente con alogeni, in modo da simulare il più possibile la molecola del Triclosan in soluzione.

A solo scopo dimostrativo, in Figura 6.10 proponiamo le foto della Rodamina B prima e dopo la degradazione, dimostrando come anche solo visivamente sia evidente la degradazione del colore anche se questo non ci assicura l'assenza di sottoprodotti di degradazione complessi, lontani dalla completa mineralizzazione del composto di partenza.

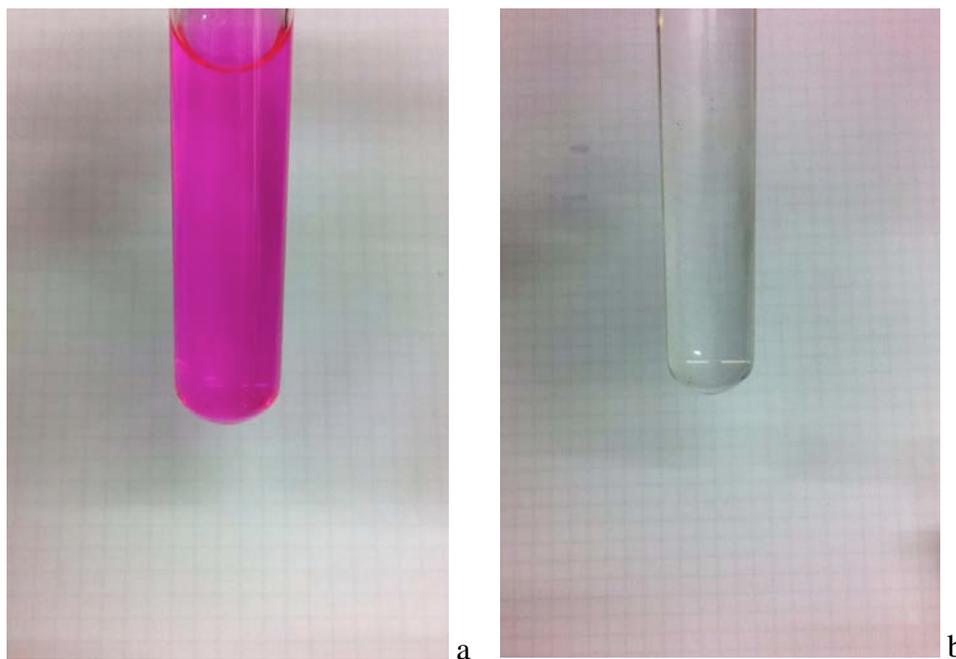


Fig. 6.10 A sinistra (a) è presente la Rodamina B utilizzata inizialmente mentre a destra (b) il risultato della degradazione attraverso la metodologia Fenton.

L'ossidazione porta ad un composto di colore giallo molto chiaro, indice di una non completa degradazione della molecola di partenza. Servendoci della letteratura è possibile ipotizzare un processo di degradazione ossidativa della Rodamina B dalla molecola di partenza fino ad arrivare alla completa mineralizzazione.

6.1.2 Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione

Servendoci dei dati presenti in letteratura che indagano il meccanismo di degradazione per ossidazione di questo colorante, proponiamo in Figura 6.11 uno schema che illustra i principali passi verso la completa mineralizzazione, mettendo in luce i prodotti derivanti dalla rottura della Rodamina B fino alla formazione di; H_2O , CO_2 , NH_4^+ , CH_4 e NO_3^- (Das & Bhattacharyya, 2014). Dalla figura si può notare la presenza di due acidi organici, ovvero l'Acido Ossalico $[(\text{COOH})_2]$ e l'Acido Benzoico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), due acidi che ritroveremo spesso nei prodotti di degradazione di molecole organiche con anelli aromatici, tra cui anche i coloranti usati in seguito. La formazione di Acido Benzoico e di altri acidi più semplici come l'Acido Formico, l'Acido Ossalico e l'Acido Acetico, contribuiscono ad un'ulteriore acidificazione dell'ambiente di reazione con conseguenze da tenere in considerazione.

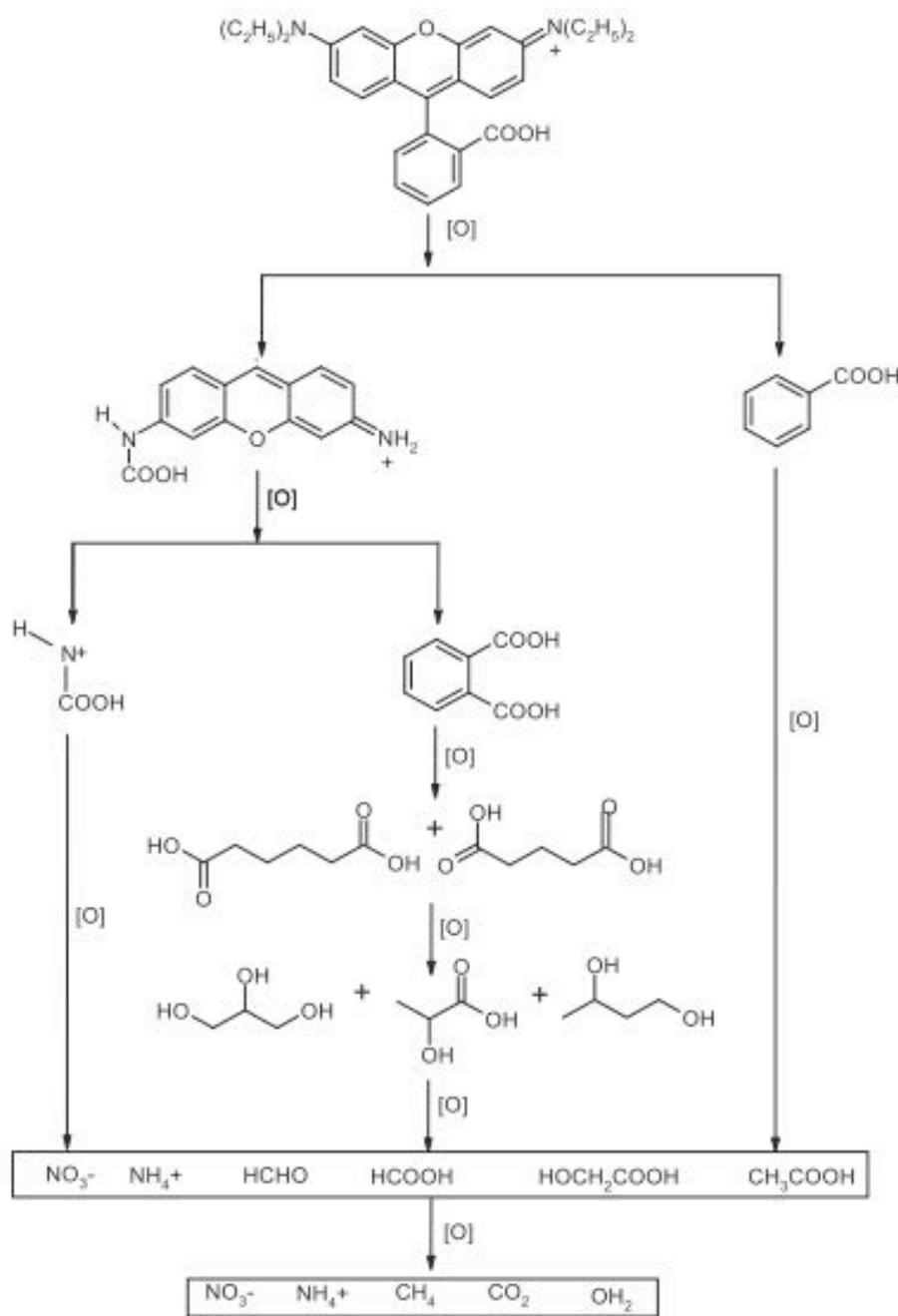


Fig. 6.11 Meccanismo di degradazione per ossidazione della Rodamina B (Das & Bhattacharyya, 2014).

É possibile visualizzare l'analisi al GC – MS dei prodotti di degradazione derivanti dall'ossidazione tramite reattivo di Fenton nel cromatogramma di Figura 6.12. Particolarmente interessante è il picco presente al minuto 24,577 il cui spettro di massa è riportato in Figura 6.13 che evidenzia specie ioniche aventi m/z pari a 207 e 149, che ragionevolmente si possono ricondurre agli ioni $[C_{12}H_{17}NO_2]^+$ e $[C_8H_7NO_2]^+$ rispettivamente, originati dalla perdita del gruppo $C_6H_3NEt_2$ dal catione molecolare di partenza e successiva perdita di 58 m/z corrispondente a CO e NO.

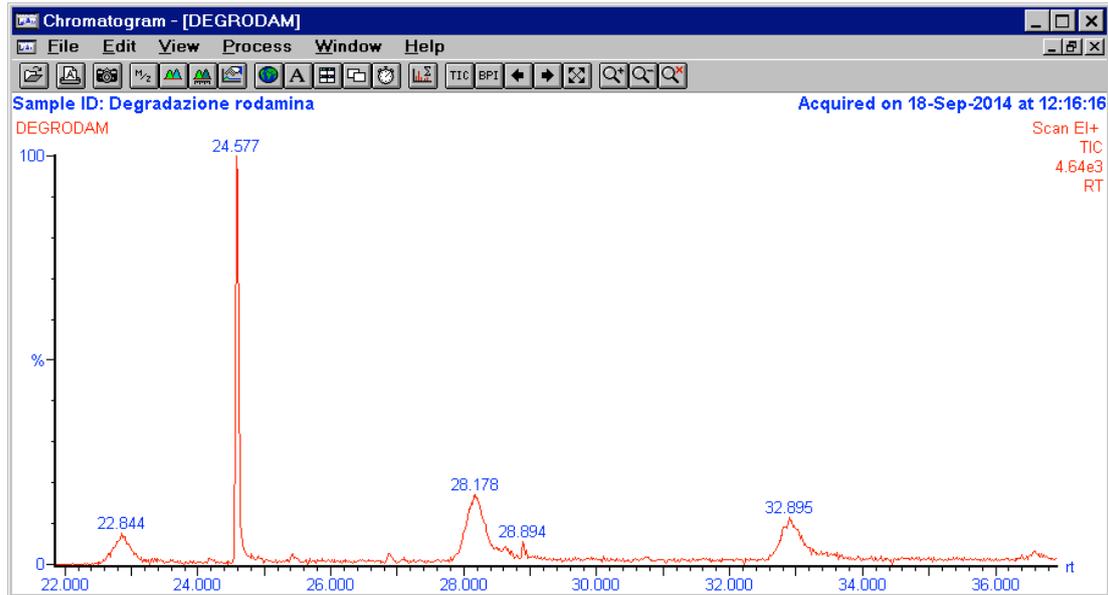


Fig. 6.12 Cromatogramma della soluzione contenente Rodamina B dopo il trattamento con il reattivo di Fenton.

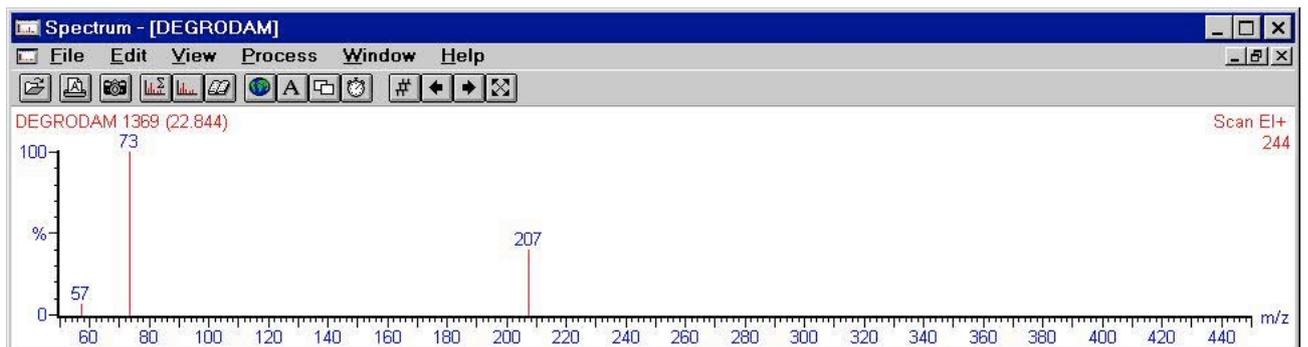


Fig. 6.13 Spettro di massa del picco presente al minuto 22,844 della soluzione derivante dalla degradazione della Rodamina B.

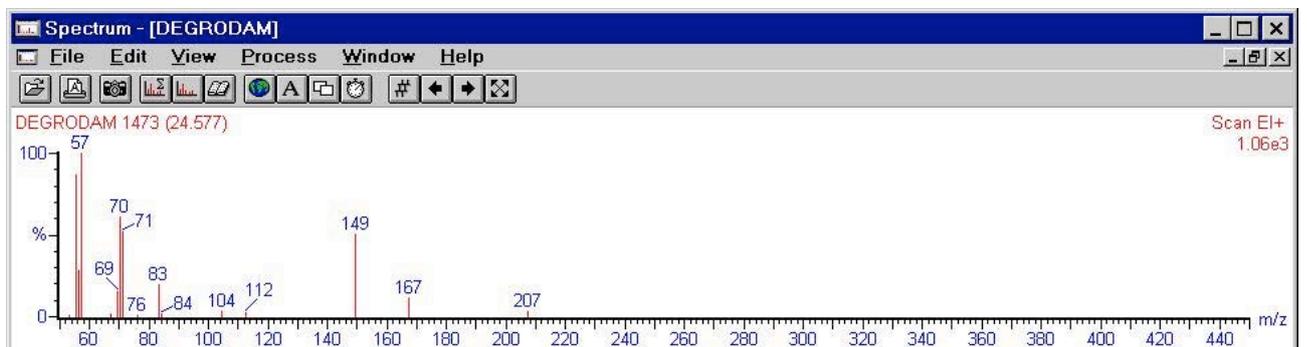


Fig. 6.14 Spettro di massa del picco presente al minuto 24,577 della soluzione derivante dalla degradazione della Rodamina B.

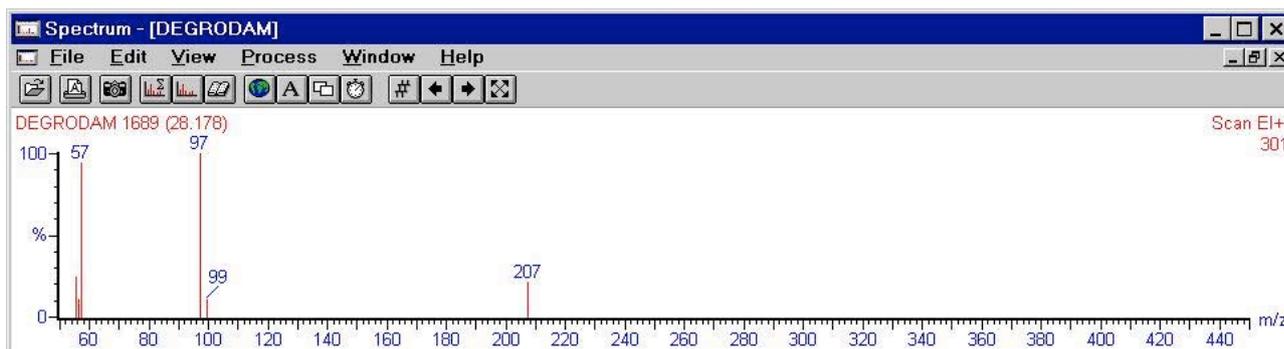


Fig. 6.15 Spettro di massa del picco presente al minuto 28,178 della soluzione derivante dalla degradazione della Rodamina B.

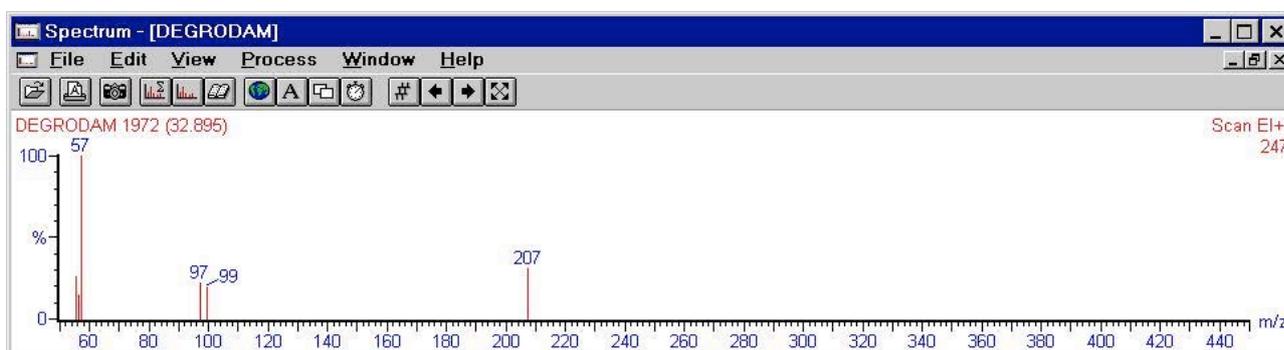


Fig. 6.16 Spettro di massa del picco presente al minuto 32,895 della soluzione derivante dalla degradazione della Rodamina B.

Come si può notare lo ione avente m/z pari a 207 compare anche negli spettri di massa successivi confermandosi una delle specie ioniche più presenti in uscita dalla colonna cromatografica.

6.2.1 Blu di Metilene

Il secondo colorante da noi utilizzato è il Blu di Metilene che possiede una struttura policiclica aromatica con la presenza di atomi di azoto e zolfo (Figura 4.15). Anche in questo caso applicheremo a questo “inquinante” una soluzione Fenton pari a 100 volte quella stechiometrica, come peraltro già provato con la Rodamina B. In questo caso la concentrazione di colorante di partenza è di 10^{-4} molare poiché se usassimo, come per la Rodamina B, una concentrazione 10^{-3} molare risulterebbe impossibile un'analisi allo spettrofotometro a causa dell'impossibilità da parte della radiazione luminosa di attraversare la cuvetta. In Figura 6.17 è riportato lo spettro di assorbimento del Blu di Metilene che possiede tre picchi molto pronunciati sia nella zona dell'ultravioletto, sia nella zona del

visibile, rispettivamente a lunghezze d'onda di 290, 590, 670 nm. Come già per la Rodamina B e con la necessità di velocizzare il più possibile l'analisi, abbiamo deciso di limitare la zona di controllo alla sola porzione delle lunghezze d'onda nel visibile, usufruendo dei picchi compresi tra i 540 e i 700 nm.

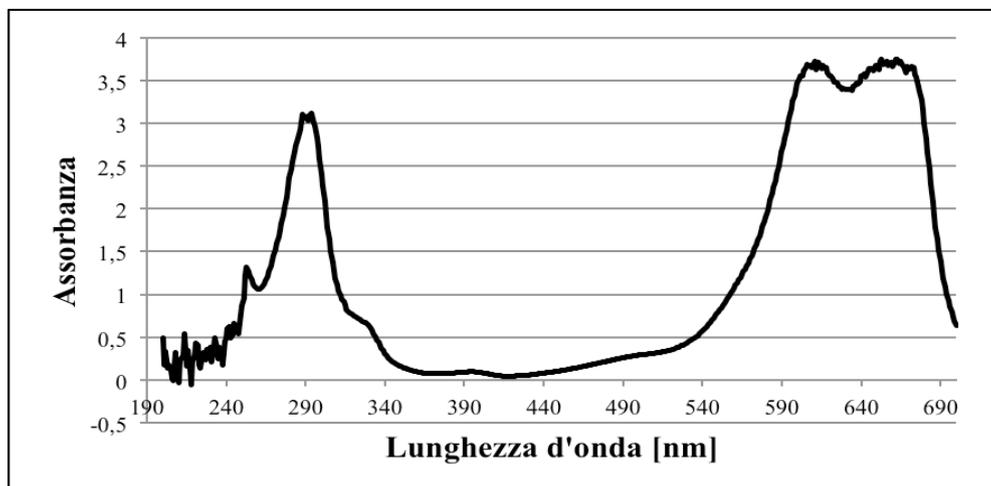


Fig. 6.17 Spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Blu di Metilene.

Di seguito è riportato in Tabella 6.5 un riassunto delle condizioni sperimentali e i reagenti utilizzati per questa prova.

Tab. 6.5 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova 100 x stechiometrica con il Blu di Metilene.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-4} molare
Peso FeSO_4 eptaidrato	10 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	25 μl
Rapporto	10^2 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

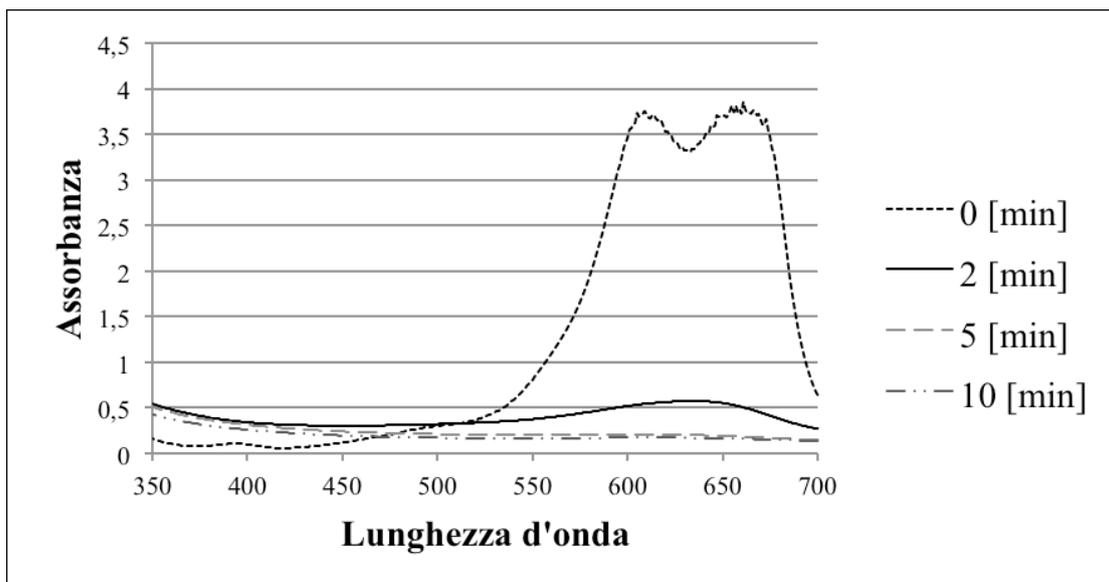


Fig. 6.18 Grafico dell'assorbanza del Blu di Metilene 10^{-4} molare a diversi intervalli di tempo, degradato dalla soluzione Fenton in quantità 100 volte stechiometrica con il colorante.

Particolarmente significativo è il grafico in Figura 6.19 che mostra l'ormai già nota curva dell'assorbanza a lunghezza d'onda costante in funzione del tempo.

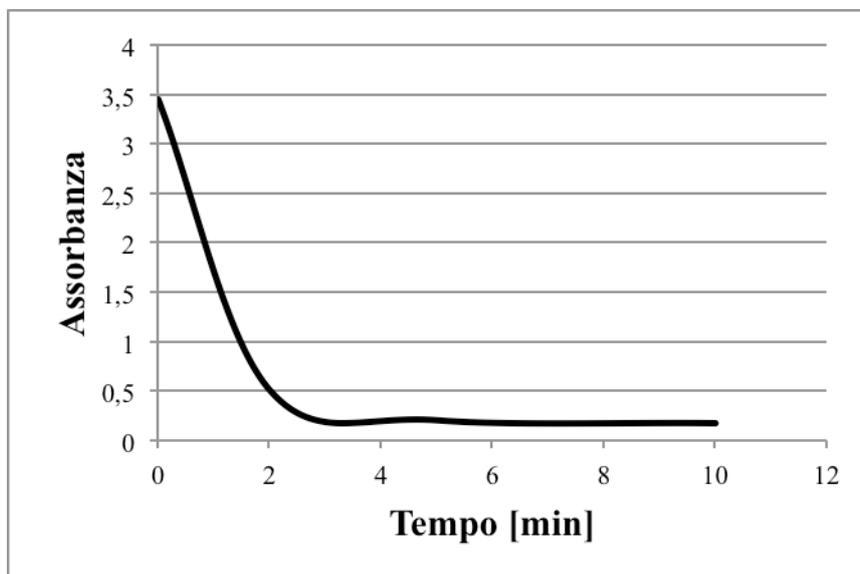


Fig. 6.19 Andamento dell'assorbanza nel tempo del Blu di Metilene. La curva mostra come già dopo 3 minuti la degradazione sia praticamente completata. Calcolata a $\lambda = 560$ nm.

La mineralizzazione di questo colorante è sorprendentemente veloce e viene portata a compimento in tempi pressoché istantanei. La Figura 6.20 mostra la soluzione di partenza 10^{-4} molare di Blu di Metilene e il risultato della degradazione dopo appena 10 minuti che risulta essere del 94,93% della quantità totale iniziale.

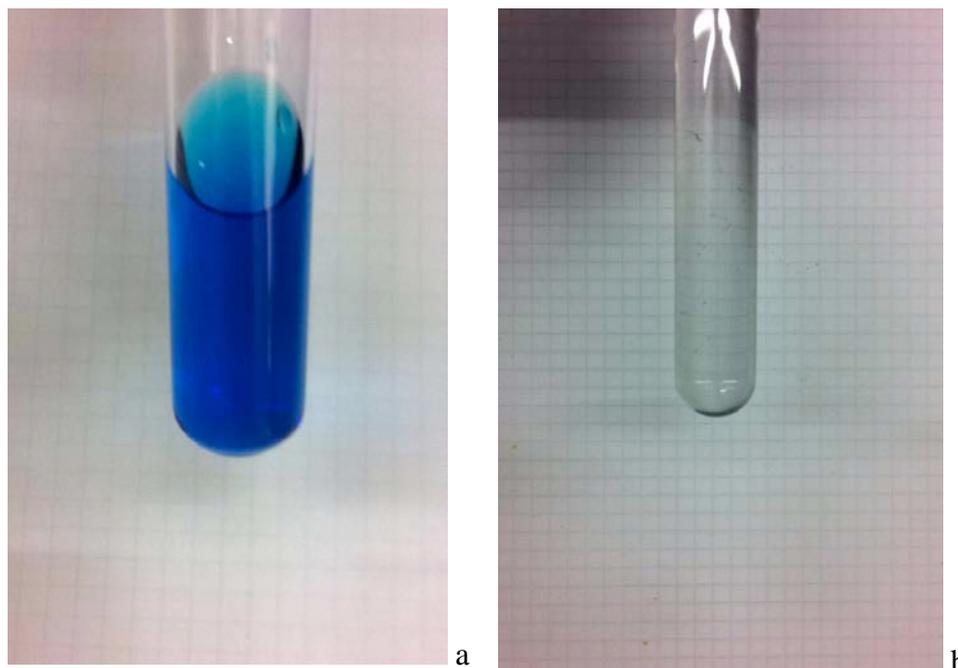


Fig. 6.20 A sinistra (a) è presente il Blu di Metilene utilizzato inizialmente mentre a destra (b) il risultato della degradazione attraverso la metodologia Fenton.

6.2.2 Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione

Come per la Rodamina B proponiamo un possibile meccanismo di degradazione ottenuto per ossidazione del Blu di Metilene ricavato dal lavoro di Houas (Houas et al., 2001). La Figura 6.21 mostra come questa molecola porti alla formazione di composti con un singolo anello aromatico come l'Acido Benzen – solfonico, il Fenolo, il 4 – Ammino N,N – Dimetilammino Benzene e il 3,4 – Diidrossi N,N – Dimetilammino Benzene, prima di procedere con la completa mineralizzazione a CO_2 , H_2O , H_2SO_4 e NO_x .

In letteratura viene costantemente riportato come l'ossidazione dei composti organici, nel nostro caso coloranti, proceda di pari passo con l'abbassamento del pH a causa della formazione di acidi organici quali l'Acido Acetico (CH_3COOH), l'Acido Ossalico ($\text{HOOC} - \text{COOH}$) e l'Acido Formico (HCOOH) presenti anche nella degradazione della Rodamina B (Yang et al., 2014)(Houas et al., 2001).

La rottura dell'anello aromatico rappresenta un ostacolo alla completa mineralizzazione ed è stato riportato sempre da Houas come l'attacco agli atomi di Azoto e Zolfo proceda molto velocemente nello stadio iniziale per poi subire una drastica riduzione nel momento in cui il radicale idrossile si trova a dover rompere l'anello aromatico.

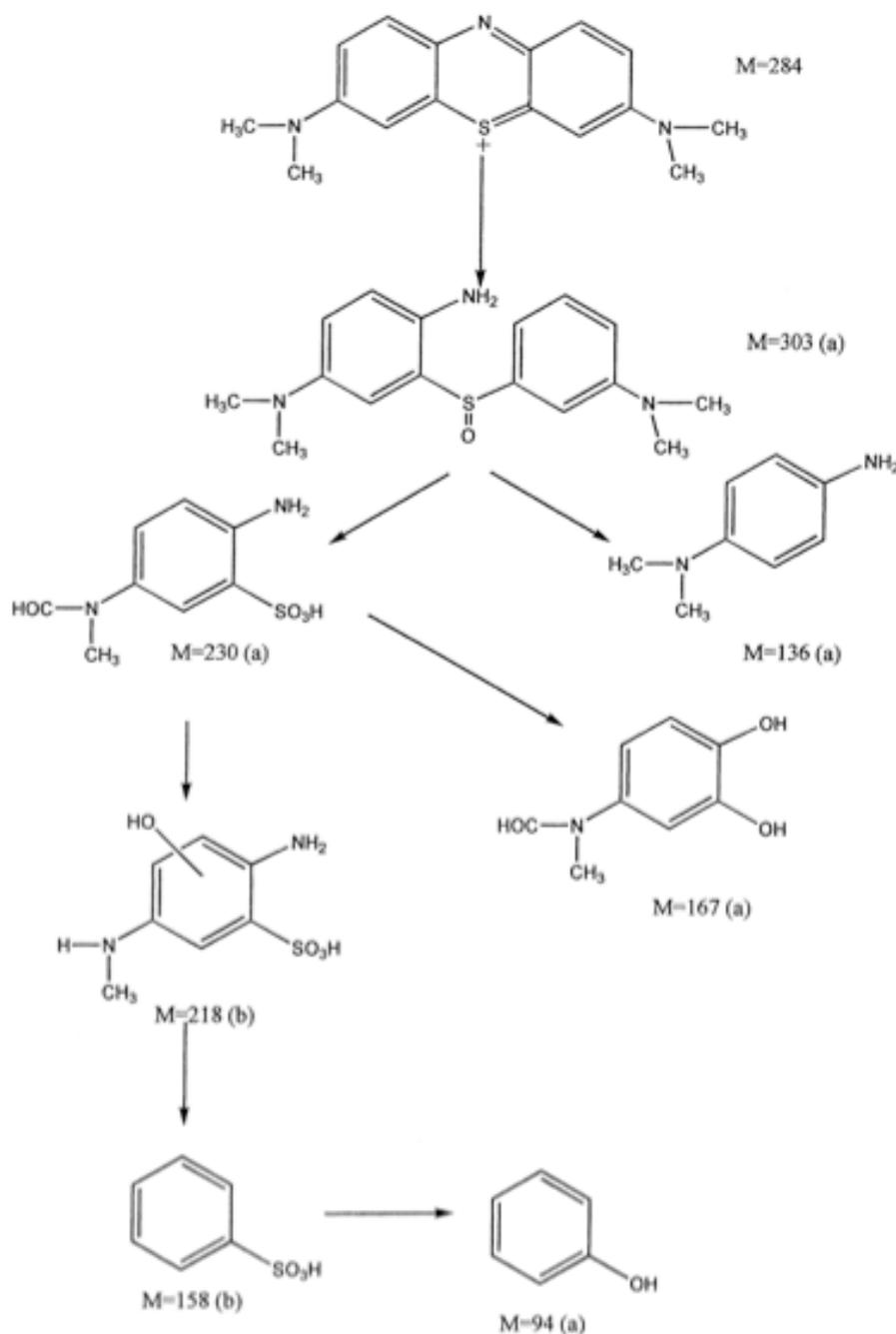


Fig. 6.21 Meccanismo di degradazione per ossidazione del Blu di Metilene (Houas et al., 2001).

Anche in questo caso abbiamo provato a individuare i prodotti di degradazione tramite l'uso del GC – MS in modo da confermare il meccanismo di degradazione. In Fig. 6.22 Viene riportato il gromatogramma relativo alla degradazione del Blu di Metilene a partire dal minuto 18. Grazie agli spettri di massa riportati successivamente è possibile identificare alcune sostanze aventi un solo anello aromatico, confermando la difficoltà nell'aprire l'anello per portare a completa mineralizzazione.

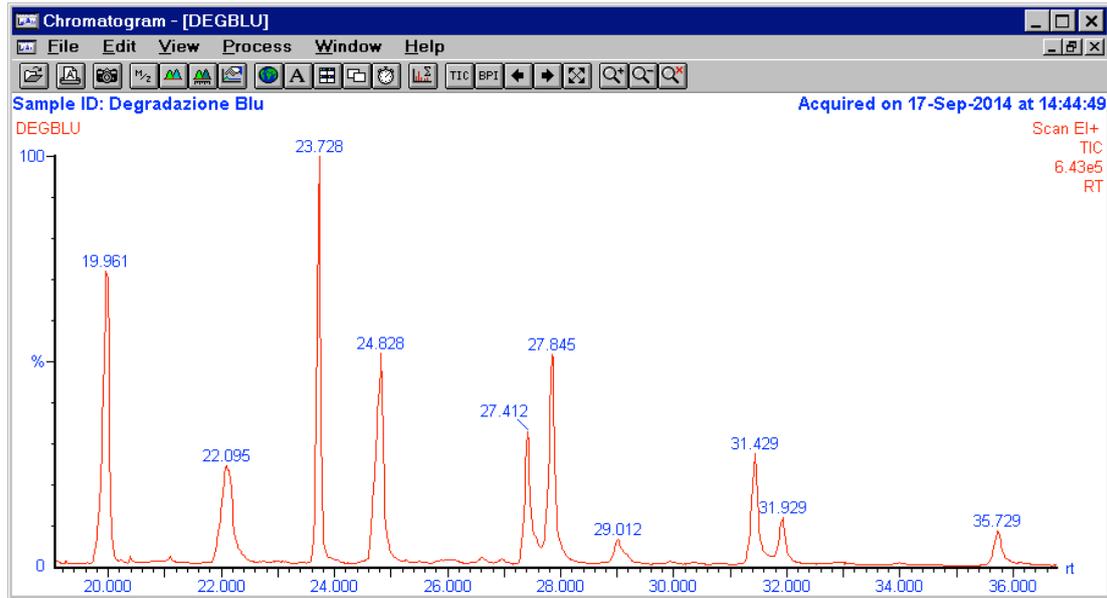


Fig. 6.22 Cromatogramma della soluzione contenente Blu di Metilene dopo il trattamento con il reattivo di Fenton.

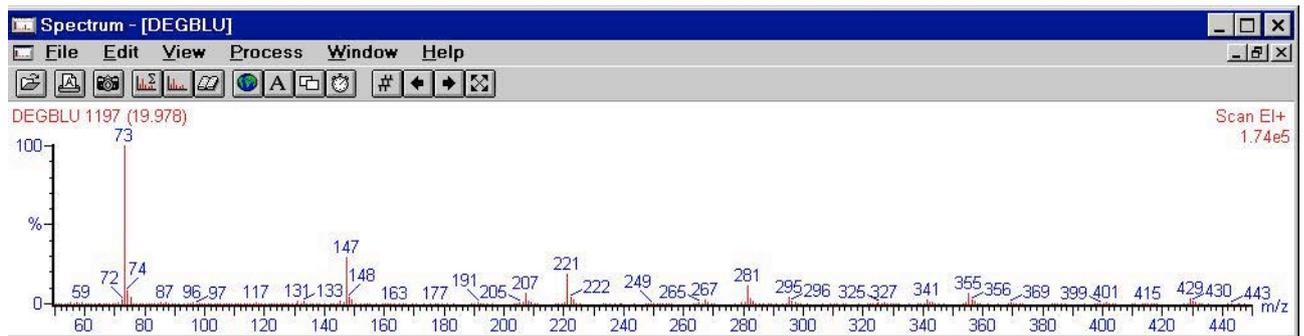


Fig. 6.23 Spettro di massa del picco presente al minuto 19,978 della soluzione derivante dalla degradazione del Blu di Metilene.

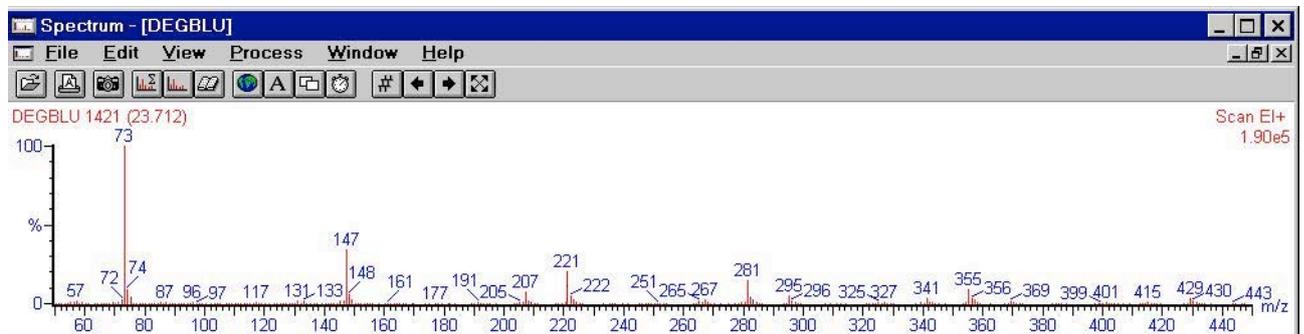


Fig. 6.24 Spettro di massa del picco presente al minuto 23,712 della soluzione derivante dalla degradazione del Blu di Metilene.

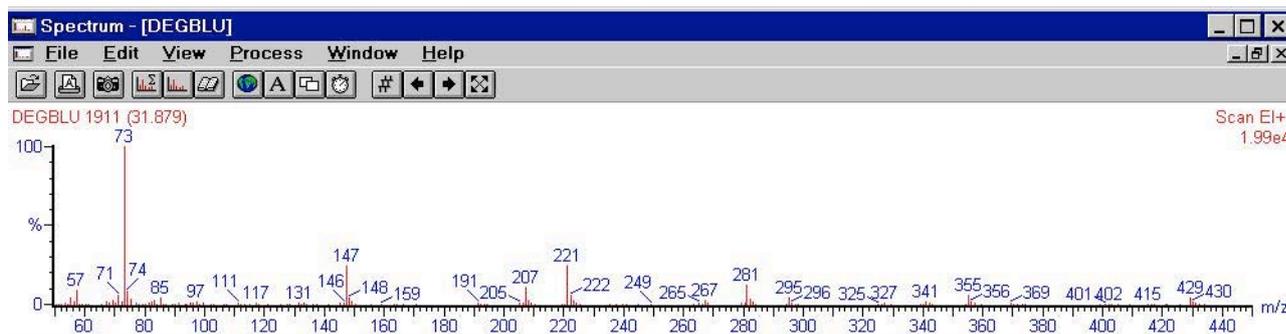


Fig. 6.25 Spettro di massa del picco presente al minuto 31,879 della soluzione derivante dalla degradazione del Blu di Metilene.

Le specie ioniche a m/z 281 e m/z 221 sono ragionevolmente del tipo $[C_{16}H_{15}N_3S]^+$ e $[C_{14}H_7NS]^+$, rispettivamente. Le specie a m/z 73 e m/z 147 si possono ricondurre a ioni con struttura $[CH_3=N=C=S]^+$ e $[CH=C_6H_4 - N=C=S]^+$, trovando conferma nel meccanismo di degradazione di Yang (Yang et al., 2014) che prevede la presenza di tiocianati tra i possibili prodotti di degradazione.

6.2.3 Rosa Bengala

Il Rosa Bengala presenta una struttura chimica molto complessa che prevede numerosi anelli aromatici poli – sostituiti con alogeni (Figura 4.17) in particolare da Cloro e Iodio. Il Rosa Bengala è la molecola di colorante più complessa e “pesante” provata fino ad ora, di conseguenza ci aspettiamo, vista la struttura chimica, tempi di reazione maggiori anche a fronte della presenza di alogenuri, tipicamente molto affini con l’anello aromatico e difficili da staccare con tecniche convenzionali. Come già preannunciato, applicheremo una soluzione Fenton contenente 100 volte la quantità stechiometrica necessaria per distruggere il colorante considerato. Il Rosa Bengala viene solubilizzato in acqua con una concentrazione 10^{-4} molare per evitare di ottenere una soluzione troppo concentrata che dia problemi in fase di analisi spettrofotometrica. In Figura 6.26 è riportato lo spettro di assorbimento sia nella regione del visibile sia nella regione dell’ultravioletto. Il coefficiente di estinzione molare nella zona del visibile è molto basso, ed è quindi necessario analizzare lo spettro concentrandosi principalmente in questa zona al di sotto dei 400 nm, assumendo come lunghezza d’onda caratteristica per questa sostanza 264 nm, valore utilizzato per diagrammare l’assorbanza per una valore fisso di assorbanza.

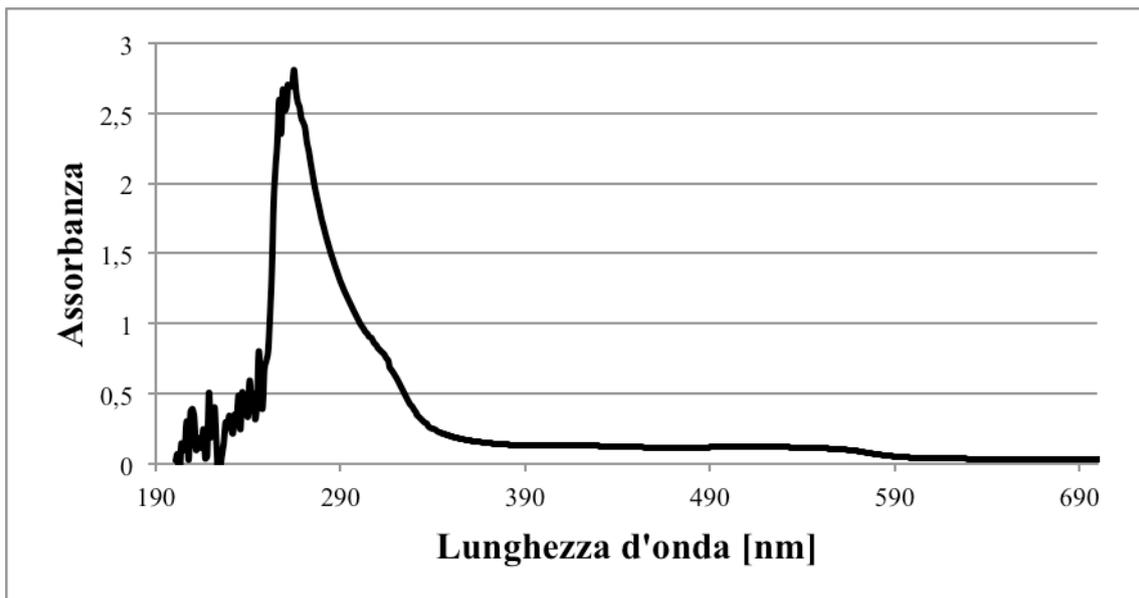


Fig. 6.26 Spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Rosa Bengala.

Nella pagina seguente, in Tabella 6.6 sono riassunte le condizioni operative e i reagenti utilizzati in questa prova.

Tab. 6.6 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova 100 x stechiometrica con il Rosa Bengala.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-4} molare
Peso FeSO_4 eptaidrato	10 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	25 μl
Rapporto	10^2 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

Anche in questo caso riportiamo il grafico dell'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda a vari intervalli di tempo (Figura 6.27). È evidente sin da subito come a differenza delle prove precedenti non avvenga una completa distruzione del colorante ma il picco scenda senza tuttavia appiattirsi completamente come nelle prove precedenti. Questo risultato ci suggerisce che in certe condizioni operative o su certe sostanze la reazione Fenton non sia un efficace e infallibile metodo ossidativo, neanche dopo tempi considerevolmente lunghi.

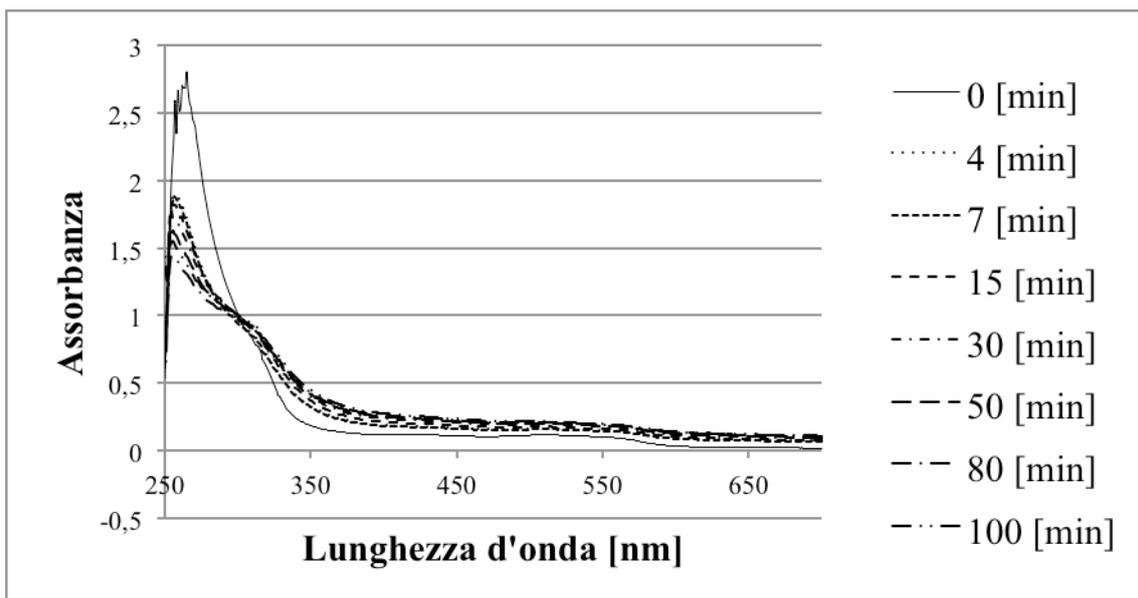


Fig. 6.27 Grafico dell'assorbanza del Rosa Bengala 10^{-4} molare a diversi intervalli di tempo, degradato dalla soluzione Fenton in quantità 100 volte stechiometrica con il colorante. 10 mg di FeSO_4 eptaidrato.

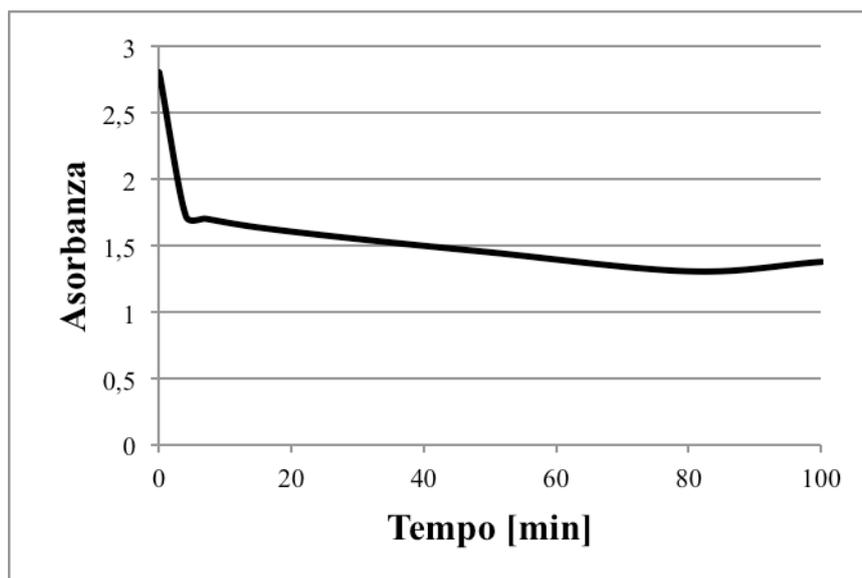


Fig. 6.28 Andamento dell'assorbanza nel tempo del Rosa Bengala. La curva mostra come la reazione dopo una degradazione veloce iniziale non proceda più nell'ossidazione. Calcolata a $\lambda = 264$ nm.

È interessante notare come anche visivamente il colore non riesca a scomparire e permanga una colorazione rosa pallido impossibile da eliminare in queste condizioni sperimentali segnando una degradazione del 44,68% dopo 60 minuti. A solo titolo dimostrativo è stata provata una concentrazione con una quantità di ossidante 1000 volte superiore a quella stechiometrica e con la presenza di 100 mg di solfato ferroso eptaidrato (Tabella 6.7).

Tab. 6.7 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova 1000 x stechiometrica con il Rosa Bengala.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-4} molare
Peso FeSO_4 eptaidrato	100 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	250 μl
Rapporto	10^3 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

In Figura 6.29 si mostra con la linea continua l'assorbanza del Rosa Bengala nell'UV – Visibile e con la linea tratteggiata l'assorbanza dei prodotti di reazione, con ossidante 1000 volte superiore allo stechiometrico e 100 mg di solfato ferroso dopo 24 ore dall'inizio della reazione.

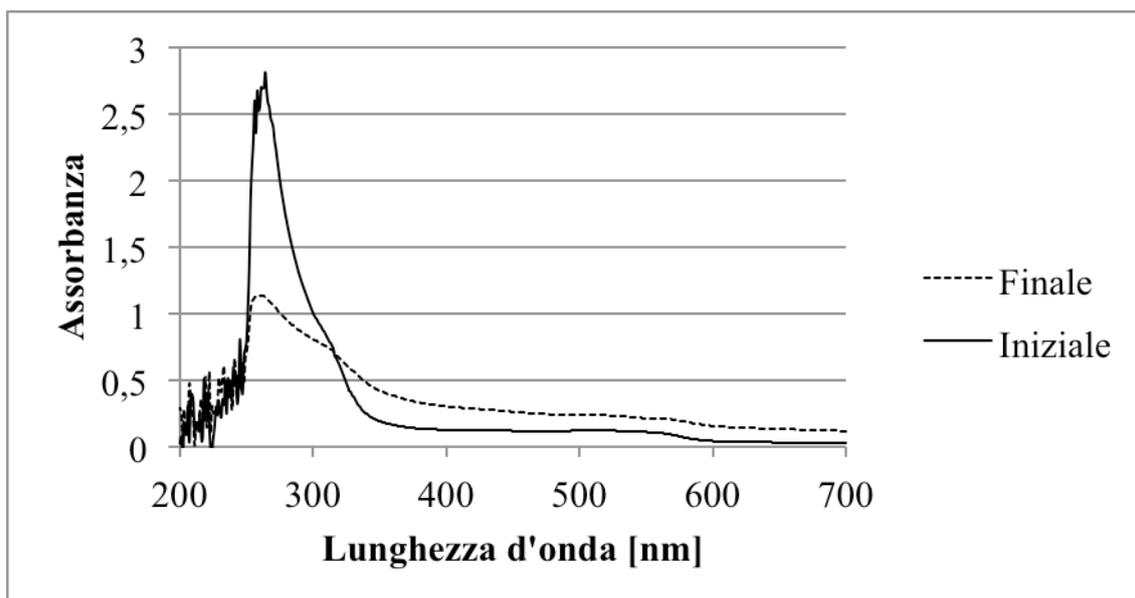


Fig. 6.29 Grafico dell'assorbanza del Rosa Bengala 10^{-4} molare a tempo 0 e dopo 20 ore dall'inizio della reazione, degradato dalla soluzione Fenton in quantità 1000 volte stechiometrica con il colorante. Calcolata a $\lambda = 264$ nm.

Questa prova ci permette di affermare che nonostante un aumento di 10 volte la quantità di H_2O_2 rispetto all'ottimale trovato per gli altri coloranti non è possibile degradare completamente il Rosa Bengala, suggerendo che la resistenza alla degradazione non è funzione della concentrazione di ossidante ma della struttura della molecola stessa, senza dubbio la più complessa e con la presenza di alogeni.

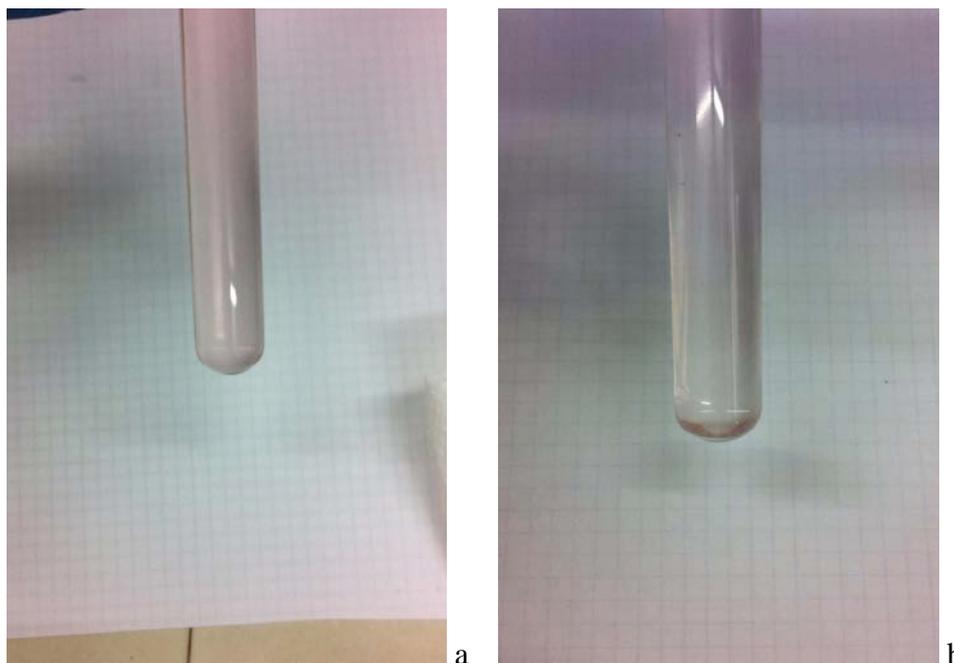


Fig. 6.30 A sinistra(a) è presente il Rosa Bengala utilizzato inizialmente mentre a destra(b) il risultato della degradazione attraverso la metodologia Fenton.

6.2.4 Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione

Il Rosa Bengala è risultato il colorante più difficile da ossidare e maggiormente refrattario all'attacco da parte del radicale ossidrile. Sebbene in letteratura non sia proposto un meccanismo di degradazione per questa molecola, sono presenti alcune indicazioni che suggeriscono il perché di questo particolare comportamento. La struttura propria del Rosa Bengala è composta da anelli aromatici poli – sostituiti da alogeni che formano legami molto stabili e difficilmente attaccabili, inoltre un ruolo importante risulta essere quello del pH di reazione (Sharma, Ameta, Malkani, & Ameta, 2013) (P.P. Hankare et. al, 2012), infatti dai lavori di Sharma e Hankare emerge che questo tipo di colorante subisce un consistente attacco a pH basici, registrando un ottimo a pH = 8,5 per poi decadere nuovamente. La necessità di lavorare a pH acidi da parte della reazione di Fenton si scontra con la necessità da parte della molecola di Rosa Bengala di avere pH basici al fine di potere essere degradata, rendendo così solo parziale l'ossidazione di questo colorante.

6.2.4 Verde Malachite

Il Verde Malachite è l'ultimo dei coloranti da noi utilizzati e presenta una struttura chimica policiclica aromatica (Figura 4.19) e per questo tipo di colorante applicheremo la soluzione

Fenton avente la quantità di ossidante 100 volte la quantità stechiometrica. In Tabella 6.8, come di consuetudine, sono riassunte le condizioni sperimentali e i rapporti tra i reagenti utilizzati. Dalla tabella si nota che la concentrazione di colorante è 10 volte inferiore rispetto a quello utilizzato con la Rodamina B per gli stessi motivi già affrontati con il Blu di Metilene, infatti una concentrazione 10^{-3} molare risulta troppo concentrata e provoca problemi durante l'analisi allo spettrofotometro, causando completo assorbimento della luce. In Figura 6.31 è presente lo spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Verde Malachite. Lo spettro di assorbimento del Verde Malachite possiede diversi picchi in tutto lo spettro. A causa di questi molteplici picchi siamo costretti ad analizzare tutto lo spettro invece di considerare solo la zona visibile, anche se questo provoca un sensibile allungamento nel tempo di analisi.

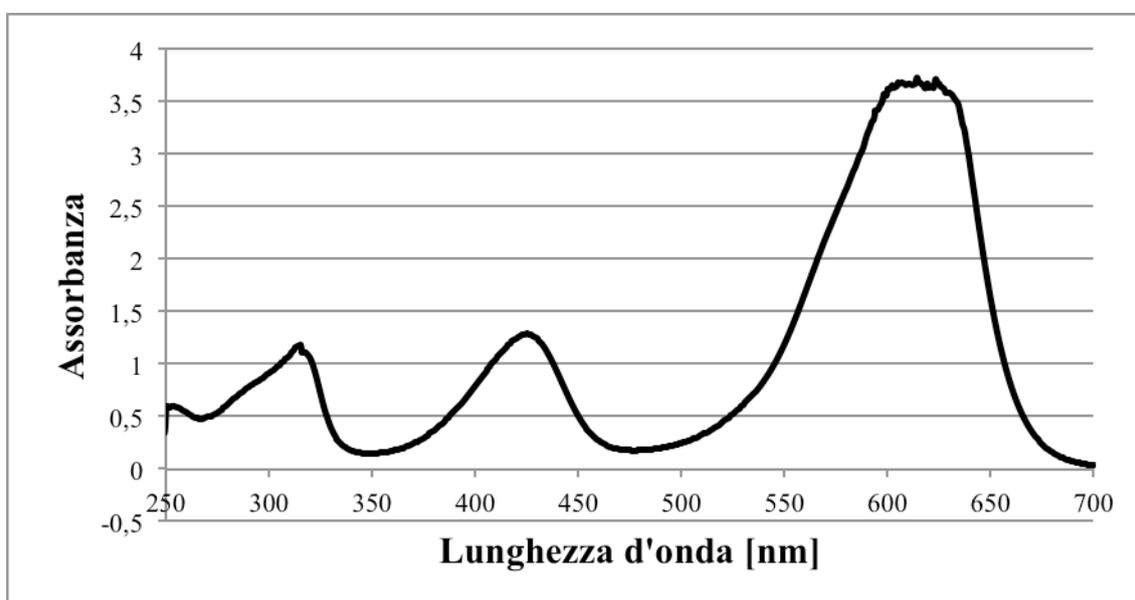


Fig. 6.31 Spettro di assorbimento nell'UV – Visibile del Verde Malachite.

Tab. 6.8 Riassunto delle condizioni sperimentali e dei reagenti utilizzati per la prova 100 x stechiometrica con il Verde Malachite.

Volume	250 ml
Concentrazione di Colorante	10^{-4} molare
Peso FeSO_4 eptaidrato	10 mg
Quantità di acqua ossigenata (30% ponderale)	25 μL
Rapporto	10^2 stechiometrico
pH	≈ 3
Mixing	1100 rpm
Temperatura	25 °C

Dalla Figura 6.31 si vede come siano presenti 3 picchi; a 320, 425 e 610 nm. Il picco maggiore a 610 nm provoca una saturazione simile a quella già incontrata nel grafico della Rodamina B, per gli stessi motivi visti in precedenza prenderemo come lunghezza d'onda caratteristica del Verde Malachite i 600 nm. In Figura 6.32 è evidenziata l'assorbanza a diverse lunghezze d'onda a vari intervalli di tempo.

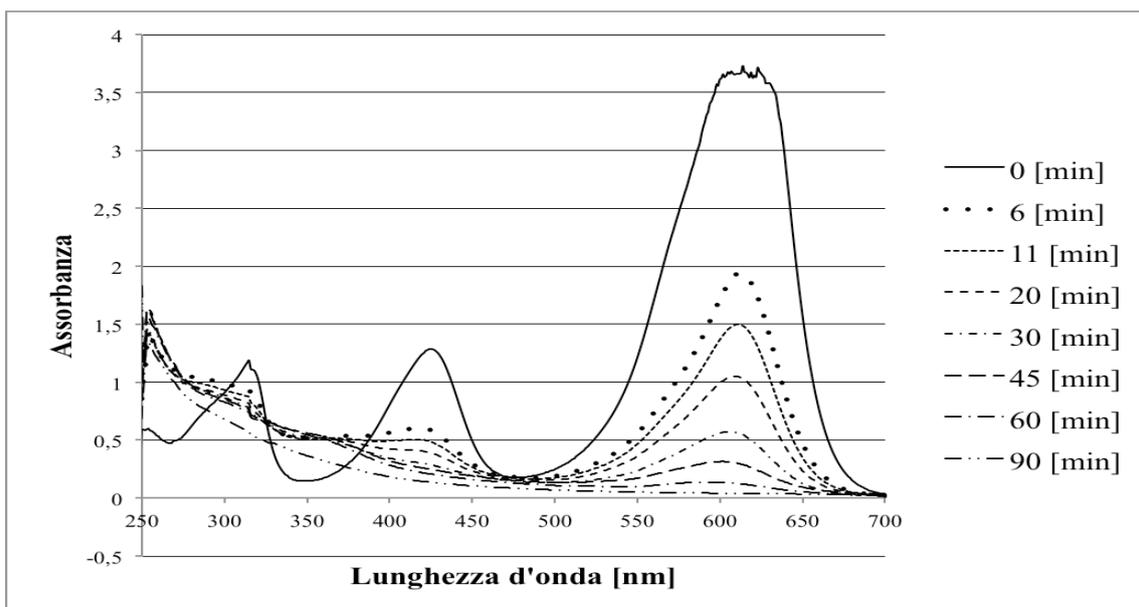


Fig. 6.32 Grafico dell'assorbanza della Malachite Verde 10^{-4} molare a diversi intervalli di tempo, degradata dalla soluzione Fenton in quantità 100 volte stechiometrica con il colorante. 10 mg di FeSO_4 eptaidrato.

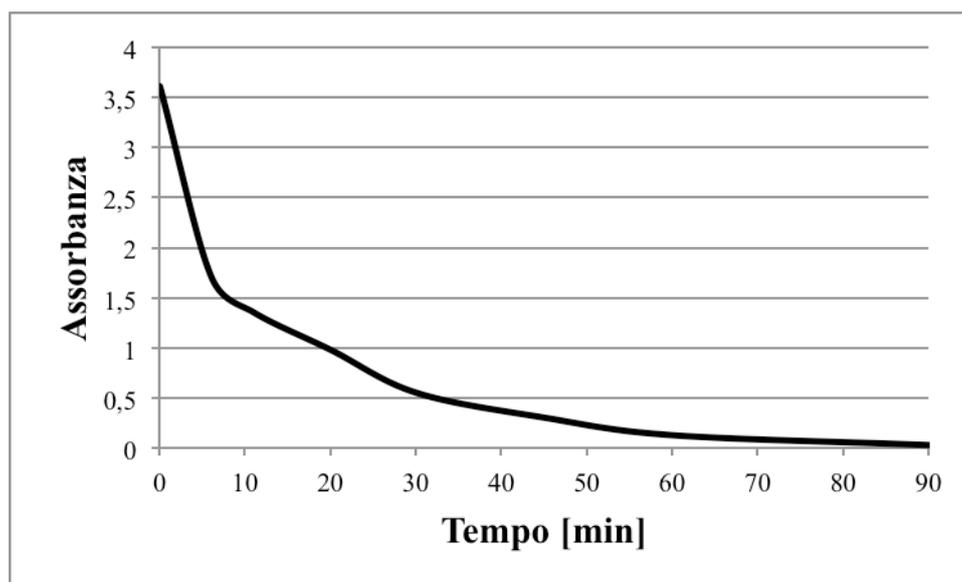


Fig. 6.33 Andamento dell'assorbanza nel tempo del Verde Malachite. La curva mostra come già dopo 80 minuti la degradazione sia praticamente completata. Calcolata a $\lambda = 600$ nm.

Il grafico di Figura 6.33 evidenzia come si abbia completa degradazione dopo 90 minuti dall'inizio della reazione, tuttavia la reazione ha uno sviluppo iniziale più rapido rispetto a quello della Rodamina B, che si nota dalla pendenza della curva nelle fasi iniziali della reazione.

Il grafico di Figura 6.33 mostra inoltre come già solo dopo 11 minuti la concentrazione di Malachite Verde sia diminuita del 62,35% e si raggiunge una percentuale di degradazione del 91,34% dopo 45 minuti, sensibilmente più veloce quindi rispetto alla Rodamina B. A livello visivo è molto evidente la decolorazione che si presenta come in Figura 6.34.

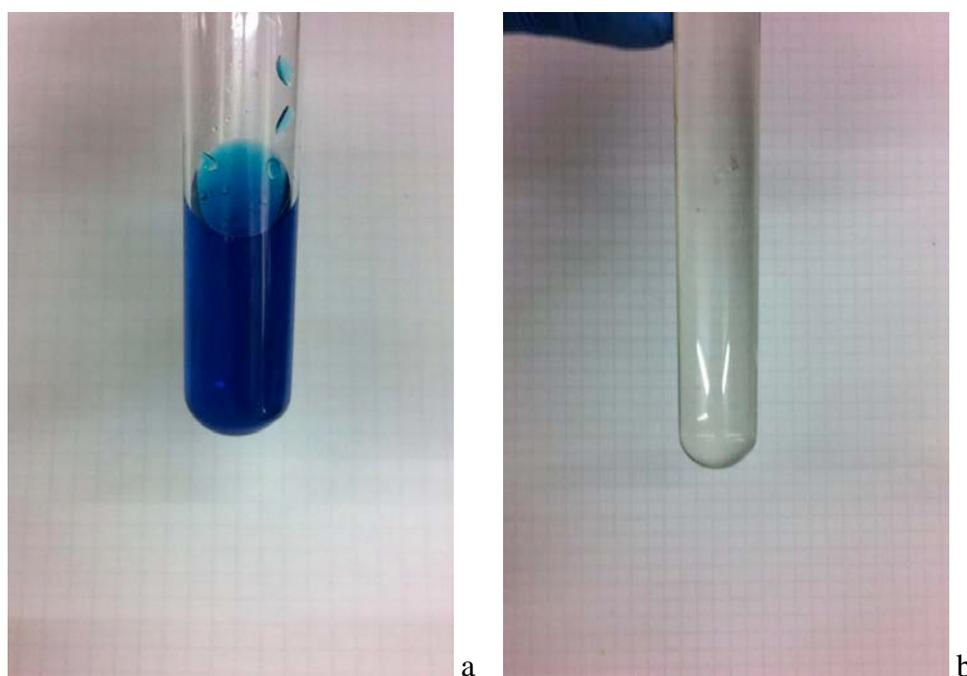


Fig. 6.34 A sinistra(a) è presente il Verde Malachite utilizzato inizialmente mentre a destra(b) il risultato della degradazione attraverso la metodologia Fenton.

6.2.6 Meccanismo proposto in Letteratura di Degradazione per Ossidazione

In Figura 6.35 proponiamo un meccanismo di degradazione ossidativa del Verde Malachite proposto nel lavoro di Gao (Gao et al., 2012). Anche in questo caso si nota la presenza di prodotti di degradazione con anelli benzenici singoli come la Benzaldeide e il Benzene stesso che sottolineano ulteriormente la presenza di anelli aromatici come prodotti secondari dell'ossidazione della molecola di partenza. La conferma della presenza di questi composti viene dal grafico in Figura 6.32 che mostra come a fronte di una diminuzione di assorbimento nelle lunghezze tipiche della Malachite Verde un accrescimento dell'assorbimento nelle lunghezze d'onda dell'ultravioletto, tipiche delle molecole aromatiche ad anello singolo come

appunto il Benzene a la Benzaldeide (Afshar et al., 2011) (Tolia, Chakraborty, & Murthy, 2012).

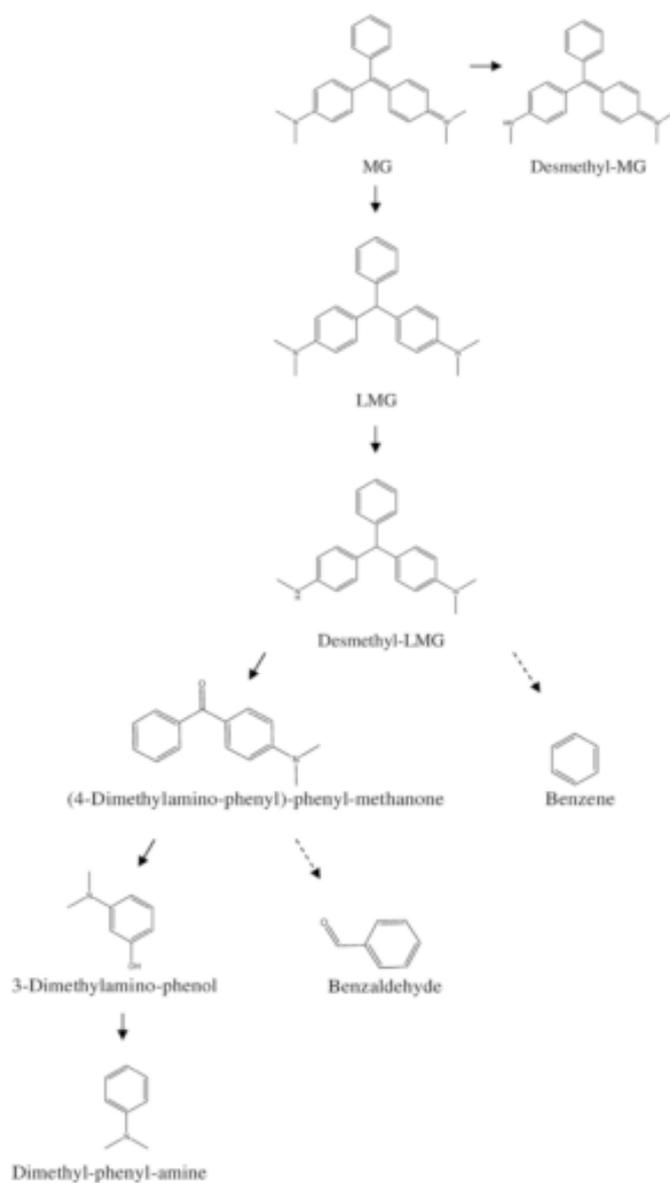


Fig. 6.35 Meccanismo di degradazione per ossidazione del Blu di Metilene (Gao et al., 2012).

Capitolo 7

Degradazione di Coloranti su Superficie

In questo capitolo verranno esposti i risultati dell'applicazione, tramite metodologia Fenton e Photo – Fenton della degradazione ossidativa su una superficie. La superficie da noi utilizzata è una carta da filtro di uso comune nei laboratori che offre una matrice dalla porosità omogenea, di composizione nota e non inerte, indispensabile per comprendere come la miscela ossidativa si comporta su superfici di qualsiasi tipo, anche di origine organica.

7.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA SUPERFICIE

La superficie da noi utilizzata e su cui depositeremo i coloranti è della comune carta da filtro utilizzata in laboratorio. Il tipo di filtro da noi utilizzato è il grado 114 da 25 μm prodotto da Whatman che ne suggerisce un utilizzo nella filtrazione di particelle grossolane e gelatinose, con una superficie piuttosto liscia per un facile recupero del precipitato (www.gelifesciences.com).

7.1.1 Caratterizzazione all'FT – IR ATR

L'FT – IR ATR è una metodologia di analisi che permette di compiere misurazioni nel campo della luce infrarossa anche su materiali e superfici opache senza che l'oggetto analizzato venga distrutto. Questo tipo di spettroscopia è possibile grazie ad un cristallo attraversato da un fascio di luce nel campo dell'infrarosso che, grazie a continue riflessioni e rifrazioni, permette un'analisi. Il grafico risultante è del tutto uguale a quello di un'analisi IR standard che riporta in ascissa il numero d'onda (espresso in cm^{-1}) alla quale i legami vengono eccitati e in ordinata la percentuale di Trasmittanza. In Figura 7.1 è riportato lo spettro all'infrarosso della carta da filtro Whatman da noi utilizzata.

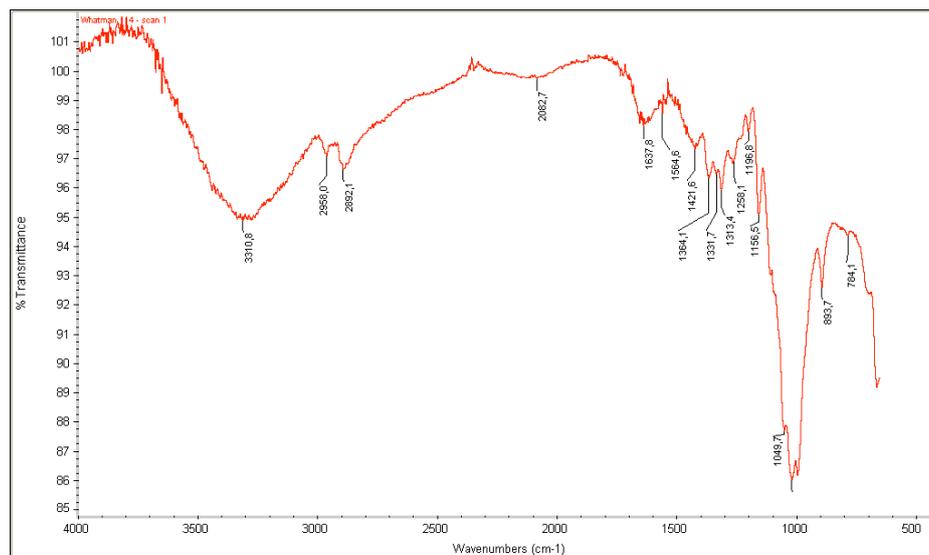


Fig. 7.1 Spettro FT – IR ATR della carta da filtro Whatman di grado 114 da 25 μm .

Dallo spettro si nota un picco sulla sinistra, tra i 3000 e i 3500 cm^{-1} dovuto ai gruppi O – H presenti sulla superficie della cellulosa, alcuni picchi appena al di sotto dei 3000 cm^{-1} , dovuti a legami C – H mentre al numero d'onda 1060 cm^{-1} i legami C – O. La carta da filtro è perfettamente in linea con la struttura chimica della cellulosa che prevede catene di carbonio con la forte presenza di gruppi OH che saturano la struttura.

7.1.2 Caratterizzazione tramite SEM

La caratterizzazione della carta da filtro è ottenuta grazie all'uso del SEM – Scanning Electron Microscope in modo da identificare il supporto utilizzato e comprendere il tipo di superficie da noi utilizzato. La figura evidenzia la presenza di un intreccio molto fitto di fibre di cellulosa che conferiscono un'elevata porosità alla carta e la possibilità da parte del colorante di penetrare molto in profondità nella matrice.

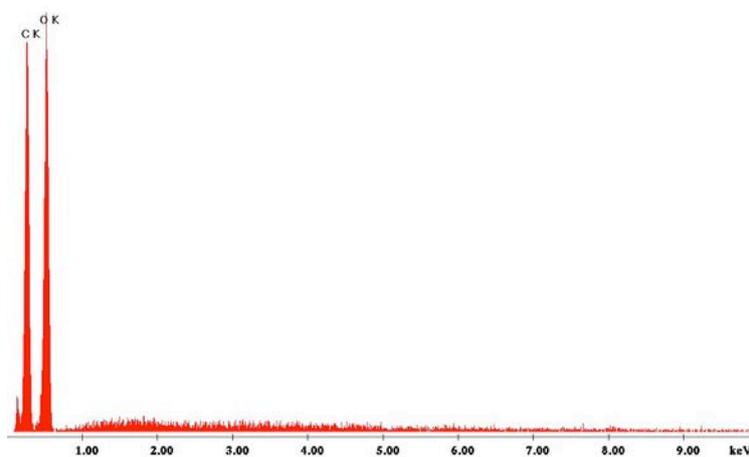


Fig. 7.2 Analisi media degli elementi costituenti la superficie della carta da filtro.

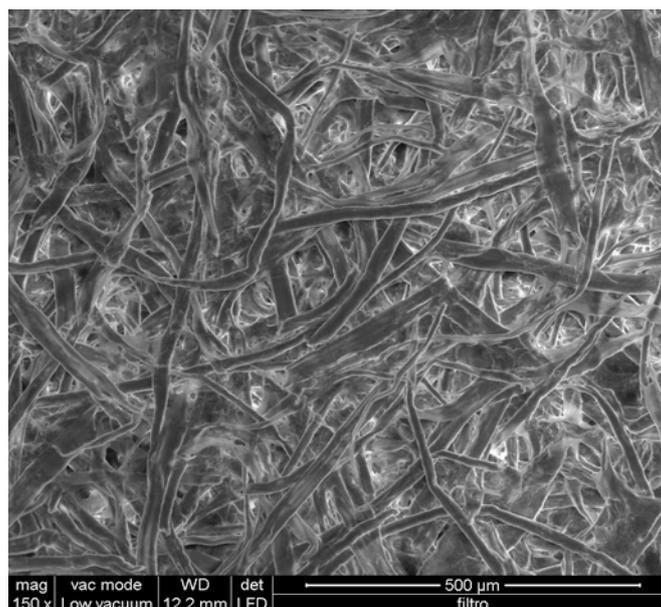


Fig. 7.3 Ingrandimento di una porzione di carta da filtro ottenuta grazie allo Scanning Electron Microscope SEM.

In Tabella 7.1 è esplicitata la quantificazione degli elementi costituenti il filtro e la loro abbondanza relativa.

Tab. 7.1 Percentuale ponderale e Abbondanza relativa degli elementi di Carbonio e Ossigeno costituenti la carta da filtro.

	% ponderale	% Atomica
Carbonio (C)	45,76	52,91
Ossigeno (O)	54,24	47,09

Dalla tabella soprastante si nota come l'abbondanza relativa tra gli elementi di ossigeno e di carbonio sia 1:1 nei limiti degli errori sperimentali, identificando la struttura tipica della cellulosa.

7.1.3 Caratterizzazione all'UV –Visibile Superficiale

Per caratterizzare la superficie dal punto di vista cromatico proponiamo di seguito un'analisi eseguita con lo spettrofotometro per superfici CM – 2600d (Figura 4.23). Come già anticipato nel *Capitolo 3*, questo strumento restituisce una percentuale di assorbimento della luce

emessa da una lampada allo Xeno compresa tra due situazioni limite di superficie completamente nera opaca e completamente bianca, aventi rispettivamente valore 0% e 100%.

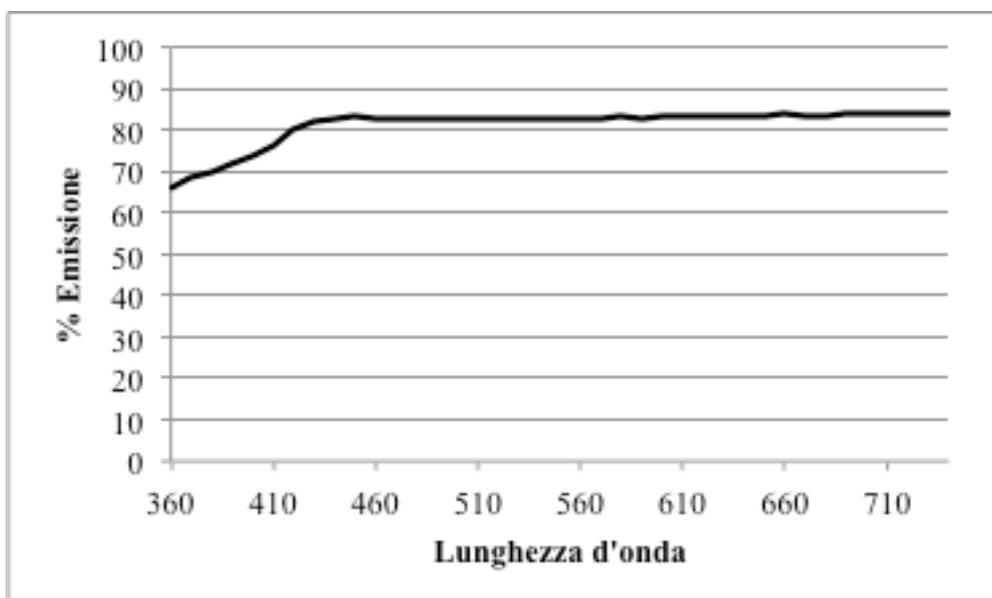


Fig. 7.4 Grafico che mostra l'assorbimento in una zona compresa tra i 360 nm e i 700 nm della carta da filtro utilizzata.

Dal grafico di Figura 7.4 si nota un assorbimento nel range compreso tra 360 e 430 nm, più pronunciato nella zona dell'ultravioletto, mentre dai 430 ai 740 nm l'assorbimento è costante e pari a circa 84% dell'assorbimento rispetto ad una superficie completamente bianca e riflettente.

7.2 DEPOSIZIONE DEI COLORANTI

La deposizione dei coloranti sulla carta da filtro grado 114 da 25 μm prodotta da Whatman, è stata ottenuta grazie ad un aerografo, strumento utilizzato frequentemente in edilizia per verniciatura di porte e superfici. L'aerografo necessita dell'uso di un compressore, l'aria compressa prodotta dal compressore serve a trasportare il colorante, contenuto nel serbatoio apposito, attraverso l'ugello creando uno spray. Lo spray composto da minuscole gocce si deposita sulla carta in modo molto omogeneo, un risultato importante in sede di analisi colorimetrica di superficie. L'aerografo presenta una piccola valvola avente una scala di aperture compresa tra 1 e 4 con intervalli di 0,5, che permettono la regolazione dell'apertura dell'ugello, variando portata e ampiezza del cono di spray in uscita. Al fine di avere un cono di spray sufficientemente preciso, evitando al contempo portate eccessivamente basse, abbiamo utilizzato un'apertura pari ad 1. In Figura 7.5 è fotografata l'apparecchiatura

utilizzata per la deposizione su superficie sia dei coloranti che del reattivo di Fenton, un apparecchiatura semplice da costruire a partire da materiali e strumenti reperibili anche in ferramenta, in linea con lo scopo di questa tesi.

Al fine di ottenere risultati confrontabili sia a livello cromatico che in relazione alle tempistiche di reazione, sono state impiegate le stesse sostanze precedentemente utilizzate ovvero: Rodamina B, Blu di Metilene, Rosa Bengala e Verde Malachite, presenti in soluzione alla concentrazione di 10^{-4} molare.



Fig. 7.5 Strumento utilizzato per la deposizione delle soluzioni. In figura è presente l'aerografo con il serbatoio collegato al compressore.

Al fine di ottenere la deposizione di una quantità nota di colorante sulla carta da filtro, abbiamo caricato di volta in volta un volume noto di soluzione colorante, pari ad 1 ml, spruzzandola su una superficie di 50 cm^2 (area circolare di 8 cm di diametro). In questo modo è stato possibile determinare la “concentrazione” superficiale di ogni sostanza ed ottenere rapporti tra i reagenti paragonabili agli esperimenti in soluzione e poiché la soluzione da noi utilizzata è della concentrazione di 10^{-4} molare su una superficie di 50 cm^2 , abbiamo una “concentrazione” superficiale di $2 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{cm}^{-2}$. Colorando la superficie con una quantità nota, aspettando l'evaporazione della parte acquosa, si possono ottenere i risultati di Figura

7.5 e 7.6. Attraverso un procedimento simile è possibile aggiungere l'ossidante, anch'esso caricando un volume noto di quantità pari ad 1 ml, raggiungendo un rapporto tra i reagenti stechiometricamente determinato.

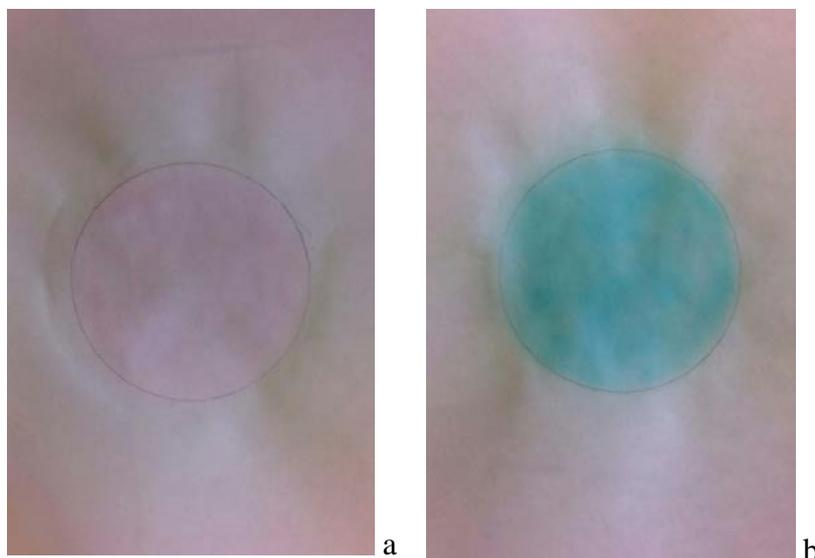


Fig. 7.5 A sinistra (a) è fotografato il risultato della deposizione su carta da filtro della Rodamina B 10^{-4} molare mentre a destra (b) il risultato della deposizione del Blu di Metilene 10^{-4} molare.

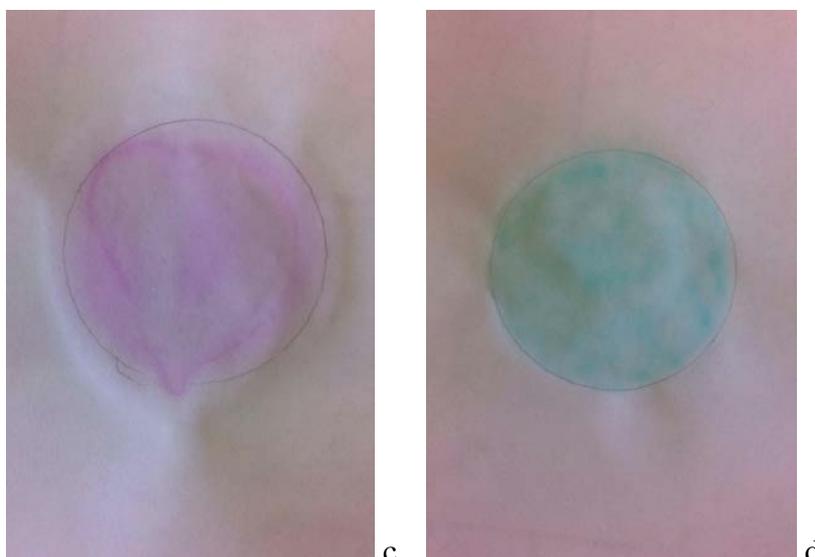


Fig. 7.6 A sinistra (c) è fotografato il risultato della deposizione su carta da filtro del Rosa Bengala 10^{-4} molare mentre a destra (d) il risultato della deposizione del Verde Malachite 10^{-4} molare.

7.3 DEGRADAZIONE DEI COLORANTI

Dopo una descrizione sulla metodologia utilizzata per la deposizione dei coloranti nella superficie da noi selezionata, procederemo con le prove al fine di ottenerne la degradazione degli stessi. Metteremo a confronto tre modalità di degradazione ovvero l'utilizzo di sola acqua ossigenata, l'uso del reattivo di Fenton e per ultima, l'applicazione della metodologia Photo – Fenton.

Prendendo spunto dalle concentrazioni ricavate nel capitolo precedente, proveremo una quantità di ossidante (acqua ossigenata), maggiore di 1000 volte la quantità stechiometrica. Questo largo eccesso è giustificato dalla matrice su cui abbiamo steso il colorante, una matrice non inerte e porosa. Il colorante penetrando in profondità attraverso i pori si sottrae all'azione ossidante dei radicali ossidrilici che tendono ad attaccare le pareti dei pori costituiti di materiale organico. A differenza degli esperimenti condotti in soluzione, nel caso delle superfici, la tempistica non è arbitraria ma dettata dal tempo di evaporazione della parte acquosa della soluzione ossidante. Alle condizioni sperimentali in cui abbiamo operato, con particolare riferimento alla temperatura, il tempo entro il quale 1 ml di reagente contenente perossido di idrogeno evapora, è stimato attorno ai 20 minuti. Questo è il tempo massimo che abbiamo a disposizione per terminare la degradazione altrimenti la mobilità dei radicali cessa o i radicali si decompongono passando a fase gassosa facendo cessare la degradazione. Come già per gli esperimenti in soluzione riportiamo una tabella (Tab. 7.2) che riassume le condizioni iniziali comuni ad ogni esperimento effettuato.

Tab.7.2 Tabella riassuntiva delle condizioni sperimentali comuni a tutti i coloranti utilizzati per la prova con sola acqua ossigenata.

Concentrazione colorante	10^{-4} molare
Area su cui è depositata la sostanza colorante	50 cm^2
Ossidante	H_2O_2
Metodologie di degradazione ossidativa	H_2O_2 , Reattivo Fenton, Photo - Fenton
Concentrazione FeSO_4 eptaidrato (Per le sole reazioni Fenton e Photo – Fenton)	$200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Rapporto	$1\cdot 10^3$ stechiometrico
Temperatura	25°C

A differenza di quanto fatto precedentemente, utilizzeremo per le analisi il colorimetro per superfici, nello specifico lo spettrofotometro CM - 2600d, utilizzato nella determinazione dei colori in ambito automobilistico sulle carrozzerie di automobili. Grazie a questo strumento, il cui funzionamento è stato descritto nel *Capitolo 3*, identifichiamo tramite una decolorazione il grado di degradazione subita dai coloranti, indicata dalla scomparsa del gruppo cromoforo contenuto in essi. A causa delle caratteristiche proprie dello strumento non è possibile seguirne la cinetica ma solamente il risultato a reazione ultimata, coincidente con l'evaporazione della frazione acquosa depositata sulla carta da filtro. Documenteremo le degradazioni attraverso l'uso di figure, grafici e foto, indicando con una percentuale il grado di degradazione facente riferimento ad una lunghezza d'onda fissa caratteristica di ogni colorante.

7.3.1 Rodamina B

Come sempre, cominceremo la nostra trattazione riguardante i coloranti prendendo in considerazione il colorante Rodamina B. Grazie all'uso del colorimetro di superficie possiamo determinare una percentuale di degradazione per ognuna delle metodologie utilizzate. Per sintetizzare il risultato in una percentuale, prendiamo come riferimento la carta da filtro pulita e la carta da filtro con colorante completamente intatto, utilizzando la lunghezza d'onda di riferimento 530 nm. Questa lunghezza d'onda differisce dai 600 nm utilizzati nella determinazione dello stesso parametro con lo spettrofotometro UV – Visibile ma, adattandoci allo strumento utilizzato, questo valore è maggiormente rappresentativo.

Nella pagina seguente in Figura 7.7, 7.8 e Figura 7.9, riportiamo i grafici che fanno riferimento a queste metodologie, mostrando a diverse spruzzate l'andamento cromatico della sostanza depositata. Nel grafico sono presenti 4(5) curve (5 per i grafici relativi all'applicazione del reattivo di Fenton in cui sono state somministrate 3 spruzzate) che mostrano: La soluzione iniziale, la carta da filtro corrispondente il nostro bianco e il risultato di 2(3) spruzzate di soluzione ossidante. L'esperimento ha una durata di 20 minuti per ogni spruzzata, tempo necessario all'evaporazione della soluzione ossidante, e poiché il rapporto stechiometrico tra la soluzione spruzzata e il nostro inquinante simulato è di 1000:1 la seconda applicazione corrisponderà ad un rapporto di 2000:1, la terza 3000:1. Per completare ed avere una risposta anche a livello visivo dei risultati ottenuti verranno riportate delle fotografie che documentano il livello di decolorazione nei tre casi da noi selezionati.

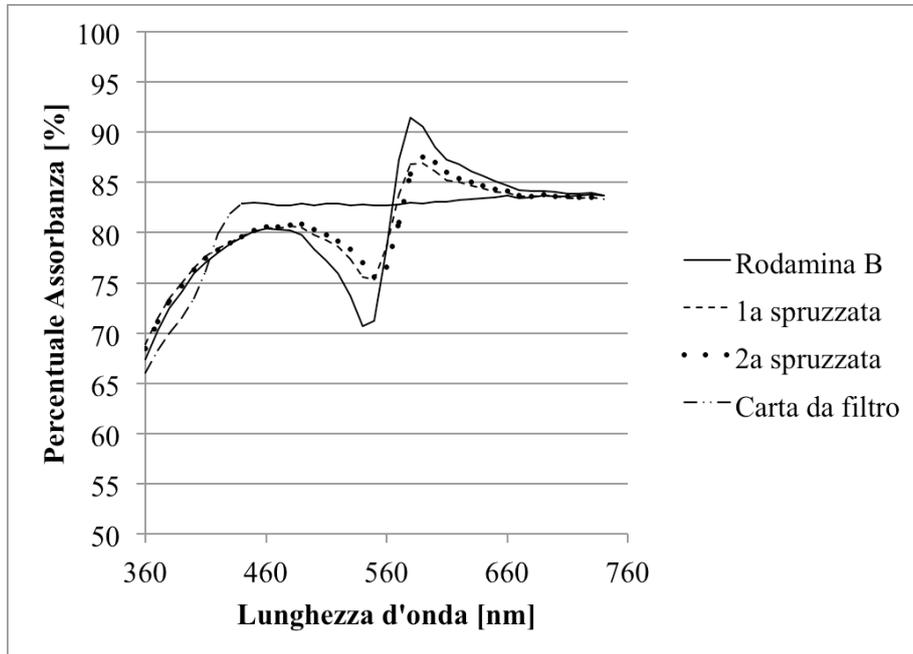


Fig. 7.7 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di acqua ossigenata al colorante depositato Rodamina B.

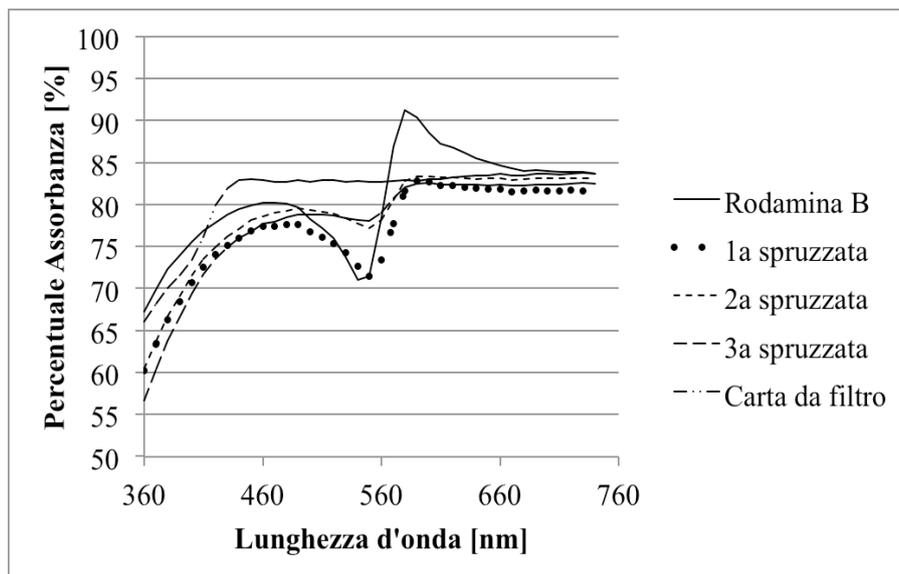


Fig. 7.8 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 3 applicazioni di reattivo di Fenton al colorante depositato Rodamina B.

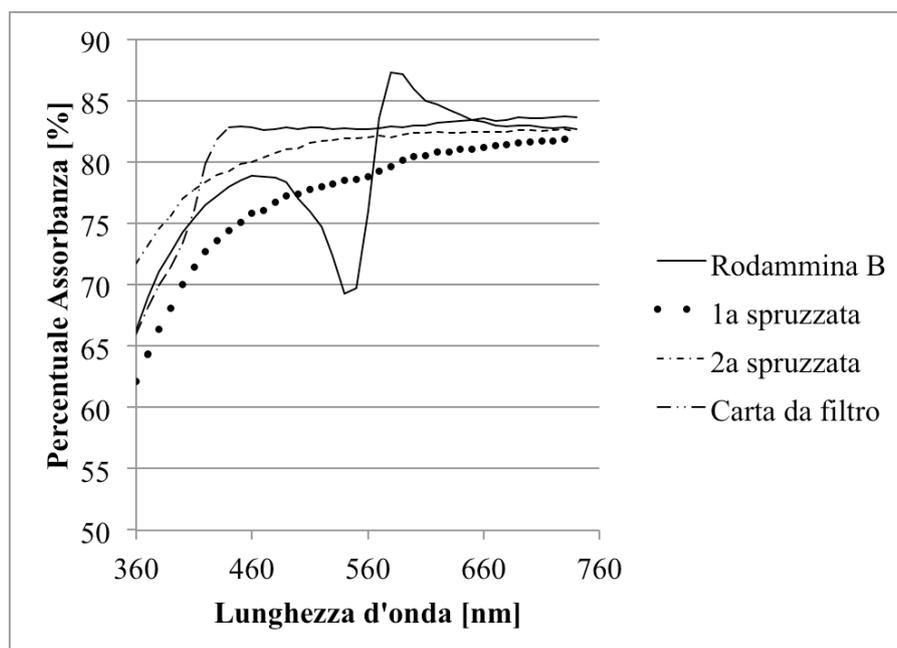


Fig. 7.9 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di reattivo di Fenton ed esposizione ai raggi UV al colorante depositato Rodamina B.

La Tabella 7.3 riassume sinteticamente le percentuali di degradazione della Rodamina B sottoposta ai tre differenti trattamenti ossidativi.

Tab. 7.3 Andamento percentuale della degradazione della Rodamina B per le tre metodologie ossidative utilizzate. Calcolati a $\lambda = 530$ nm.

Spruzzata	% Degradazione con H_2O_2	% Degradazione con reazione Fenton	% Degradazione con reazione Photo – Fenton
1 ^a	41,07	6,11	56,56
2 ^a	50,93	50,83	91,65
3 ^a		52,16	

La tabella evidenzia come la degradazione con il reattivo di Fenton e con l'utilizzo della sola acqua ossigenata diano risultati comparabili, nel limite dell'errore sperimentale, dopo due applicazioni. La reazione Photo – Fenton, se confrontata alle precedenti, sembra avere una maggiore efficacia con risultati superiori ad entrambe già dopo una prima applicazione, con un deciso incremento dopo un secondo trattamento. Il risultato migliore ottenibile risulta essere proprio quest'ultimo, con una percentuale di degradazione pari al 91,65%. A livello

visivo è possibile apprezzare i risultati ottenuti dalle foto in Figura 7.10, 7.11 che mostrano i finali di reazione sulla carta da filtro per ogni una delle tre prove effettuate.

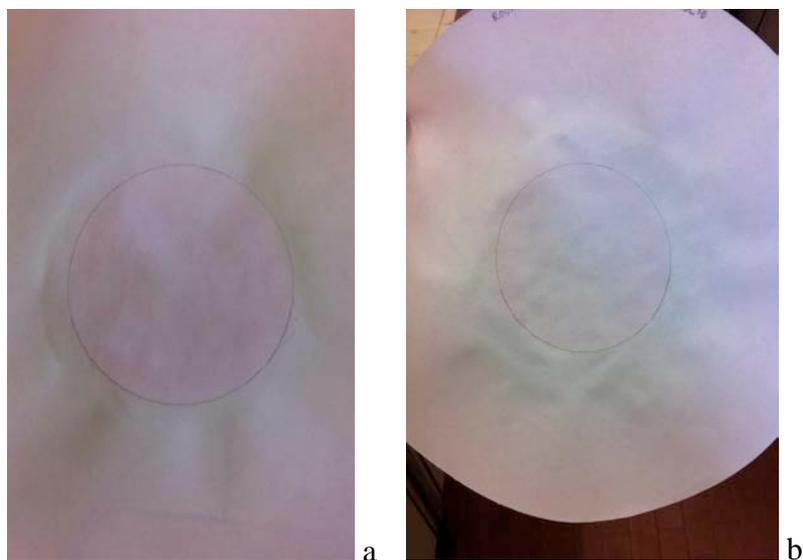


Fig. 7.10 A sinistra (a) è fotografata la carta da filtro con il colorante intatto mentre a destra (b) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con acqua ossigenata.

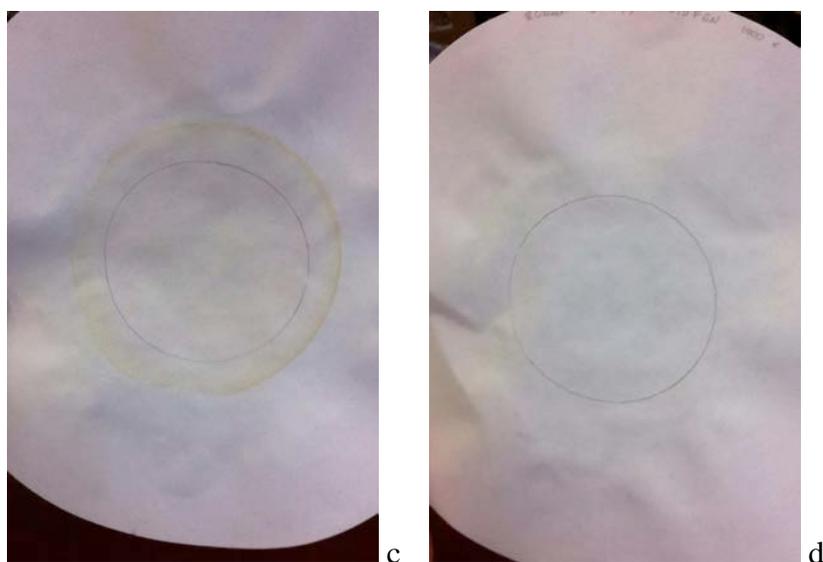


Fig. 7.11 A sinistra (c) è fotografata la carta da filtro con tre applicazioni del reattivo di Fenton mentre a destra (d) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con il metodo Photo – Fenton.

Nella foto (c) si nota un accumulo di ossidi di ferro che formano un alone attorno alla zona trattata mentre in foto (d), anche se con un applicazione in meno, non si presenta la stessa

caratteristica. In foto (b) non compare alcun residuo, poiché nella soluzione spruzzata non sono presenti ossidi di ferro disciolti ma solamente acqua e H_2O_2 .

Servendoci dell'FT – IR ATR, abbiamo analizzato la carta da filtro prima e dopo il trattamento con i risultati osservabili nei grafici di Figura 7.11 e 7.12.

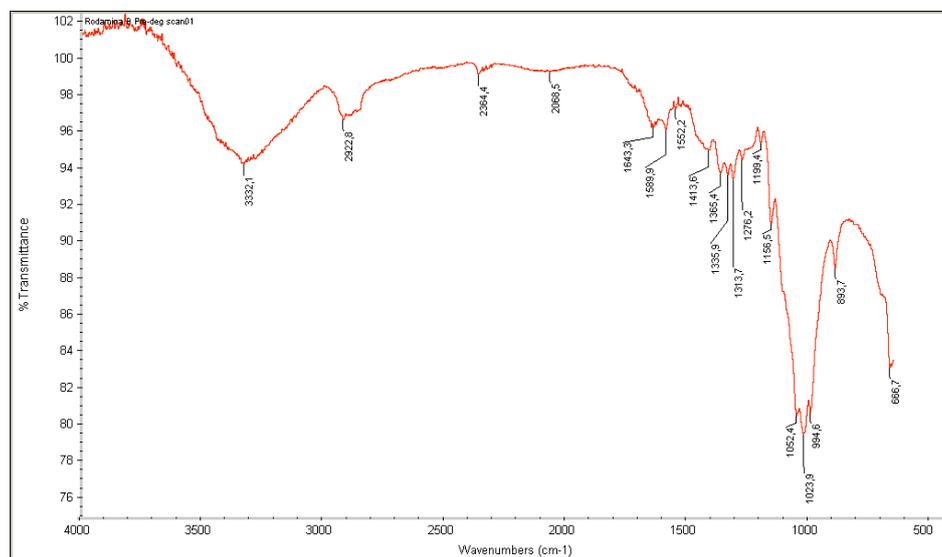


Fig. 7.11 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo la deposizione della Rodamina B.

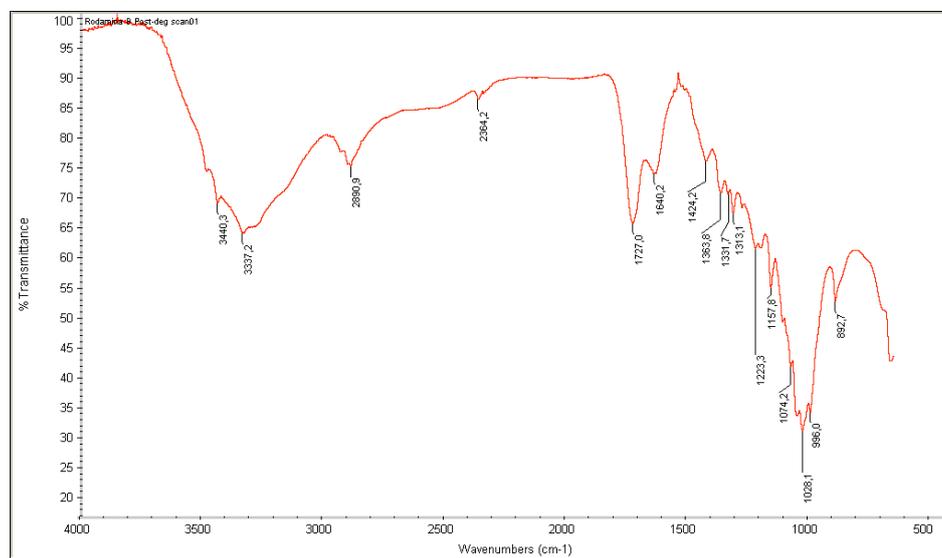


Fig. 7.12 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo il trattamento ossidativo con reattivo di Fenton.

Da un'analisi degli spettri di assorbimento nell'infrarosso prima e dopo la degradazione del colorante si può notare la comparsa del picco a 1727 cm^{-1} , assorbimento tipico dei gruppi carbossilici – COOH e dell'aumento del picco a 1424 cm^{-1} corrispondente al legame C – O. La comparsa di acidi organici conferma i meccanismi di degradazione visti per i coloranti in

soluzione con la comparsa di acidi molto semplici come l'Acido Acetico, l'Acido Ossalico e l'Acido Benzoico.

7.3.2 Blu di Metilene

Come per il colorante precedente, anche per il Blu di Metilene proporremo le stesse prove nelle stesse condizioni sperimentali, di conseguenza, senza dilungarci presentiamo in Figura 7.12 – 7.14 i grafici che descrivono la degradazione di questa molecola su carta da filtro.

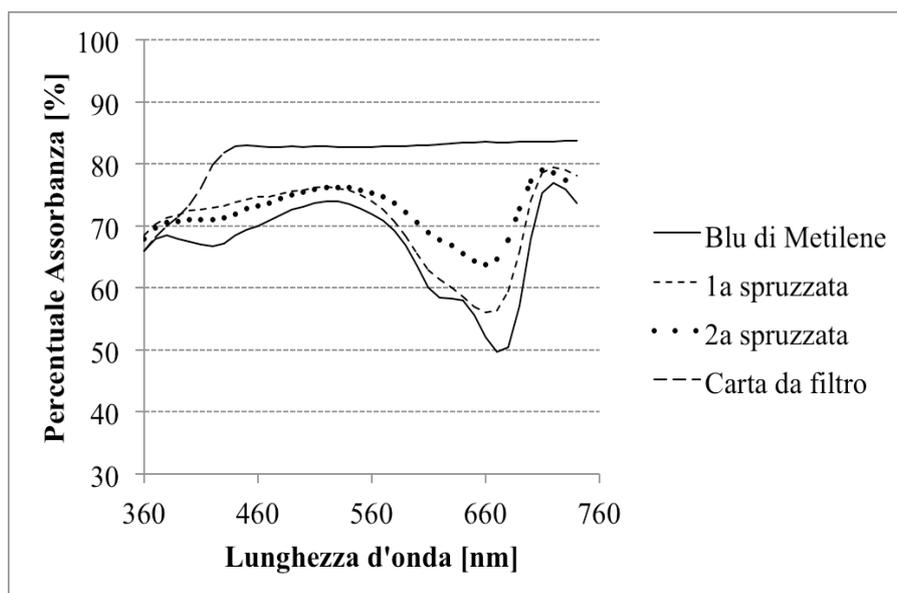


Fig. 7.12 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di acqua ossigenata al colorante depositato Blu di Metilene.

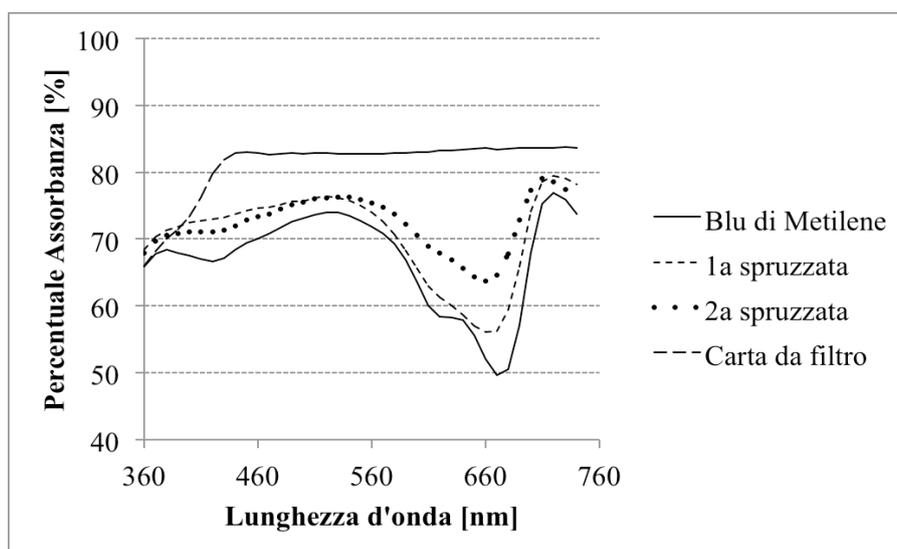


Fig. 7.13 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 3 applicazioni di reattivo di Fenton al colorante depositato Blu di Metilene.

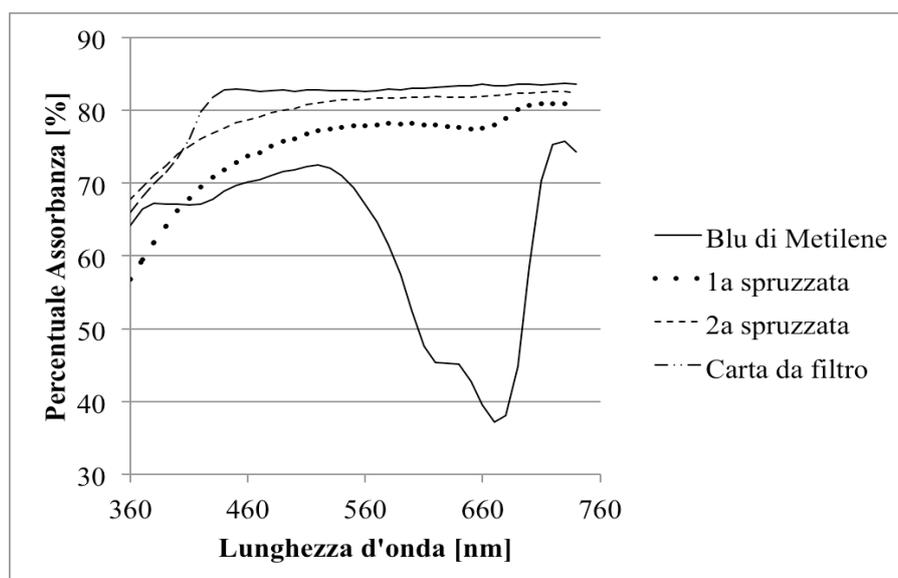


Fig. 7.14 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di reattivo di Fenton ed esposizione ai raggi UV al colorante depositato Blu di Metilene.

La Tabella 7.4 riassume sinteticamente le percentuali di degradazione del Blu di Metilene sottoposto ai tre differenti trattamenti ossidativi. Le percentuali sono state calcolate ad una lunghezza d'onda fissa di 660 nm.

Tab .7.4 Andamento percentuale della degradazione della Blu di Metilene per le tre metodologie ossidative utilizzate. Calcolati a $\lambda = 660$ nm.

Spruzzata	% Degradazione con H_2O_2	% Degradazione con reazione Fenton	% Degradazione con reazione Photo – Fenton
1 ^a	12,69	20,75	86,26
2 ^a	37,16	61,82	96,26
3 ^a		72,03	

Dalla tabella soprastante si nota l'elevata efficienza della reazione Photo – Fenton che arriva alla distruzione del 96% del colorante depositato, in contrasto con le reazioni con sola presenza di H_2O_2 e con reattivo di Fenton che mostrano un'azione progressiva nella distruzione di questo colorante senza tuttavia raggiungerne mai i livelli della prima. In Figura 7.15, 7.16 vengono riportate le foto delle carte da filtro che illustrano la degradazione appena descritta e che mettono in evidenza come anche in questo caso la reazione Fenton provochi un alone di ossidi di ferro attorno alla zona trattata non pervenuta nel caso di reazione Photo – Fenton.

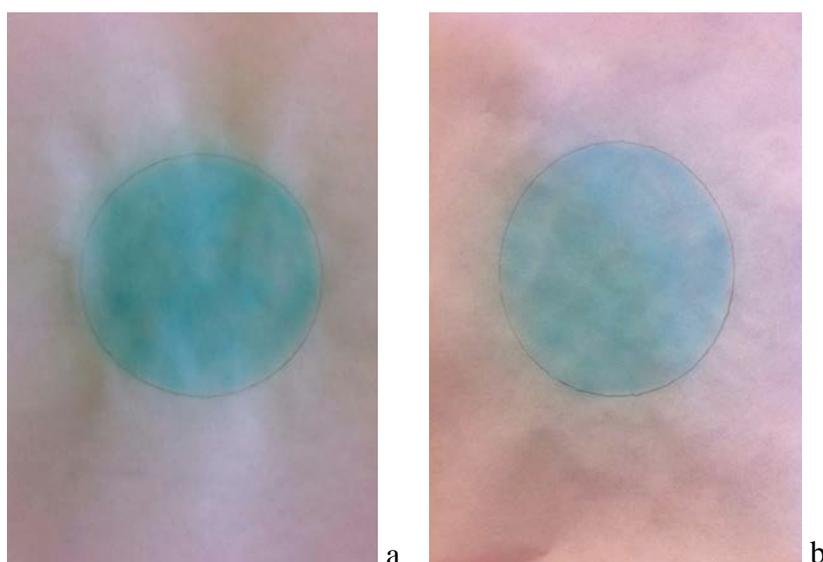
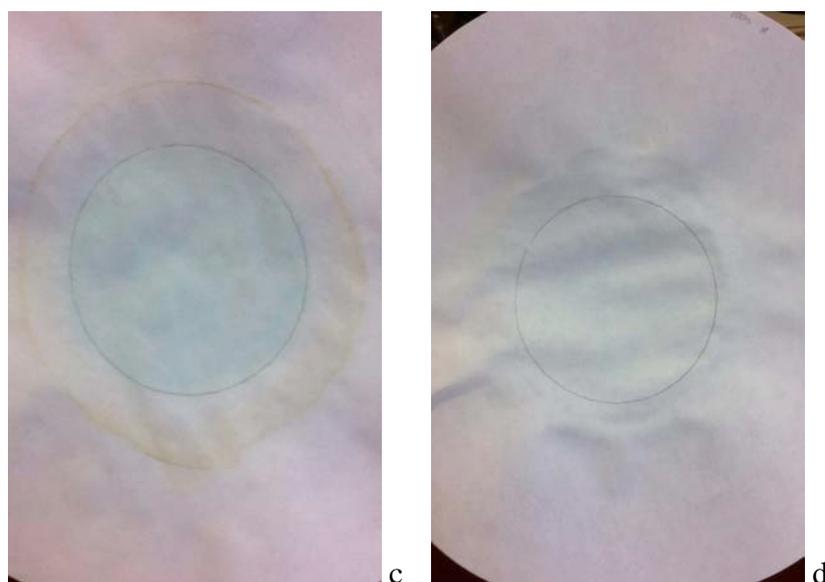


Fig. 7.15 A sinistra (a) è fotografata la carta da filtro con il colorante intatto mentre a destra (b) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con acqua ossigenata.



7.16 A sinistra (c) è fotografata la carta da filtro con tre applicazioni del reattivo di Fenton mentre a destra (d) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con il metodo Photo – Fenton.

Il Blu di Metilene mostra un comportamento differente se comparato alla Rodamina B, risultando mediamente più difficile da distruggere se comparato a quanto aveva mostrato nelle prove in soluzione, forse a causa delle dimensioni della molecola, più piccole e più soggetta ad una penetrazione in profondità nei pori della carta da filtro. Entrambe le sostanze sono

degradata con percentuali superiori al 90% con un trattamento che combina reattivo di Fenton e radiazione UV mostrando percentuali nettamente inferiori per le prove con solo reattivo di Fenton o sola acqua ossigenata.

L'analisi all'FT – IR ATR mostra anche in questo caso la presenza di acidi organici al numero d'onda 1726 cm^{-1} già presupposti nei meccanismi di degradazione illustrati nel Capitolo 6 che precedono la totale mineralizzazione.

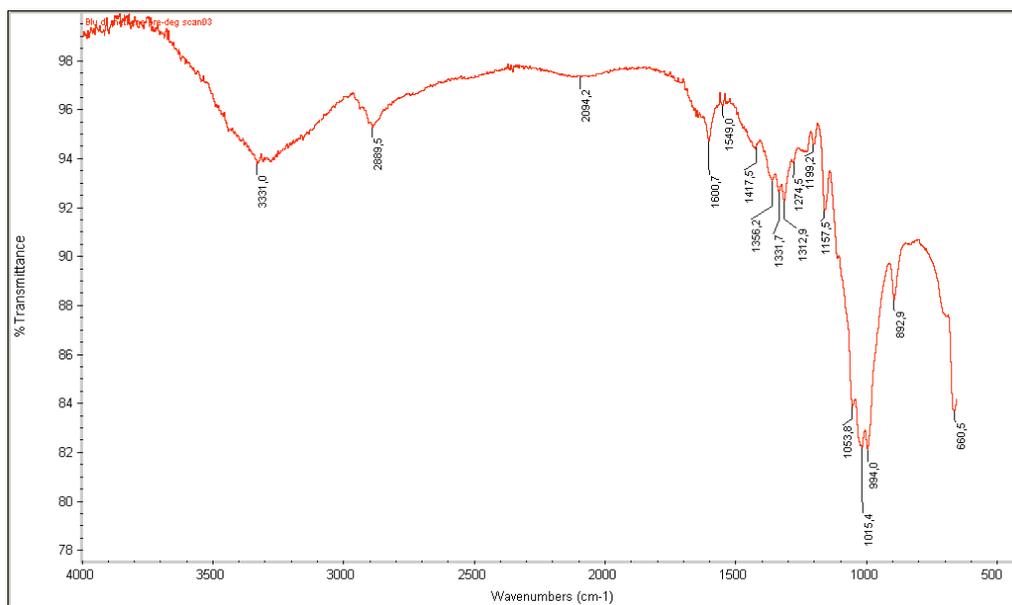


Fig. 7.17 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo la deposizione del Blu di Metilene.

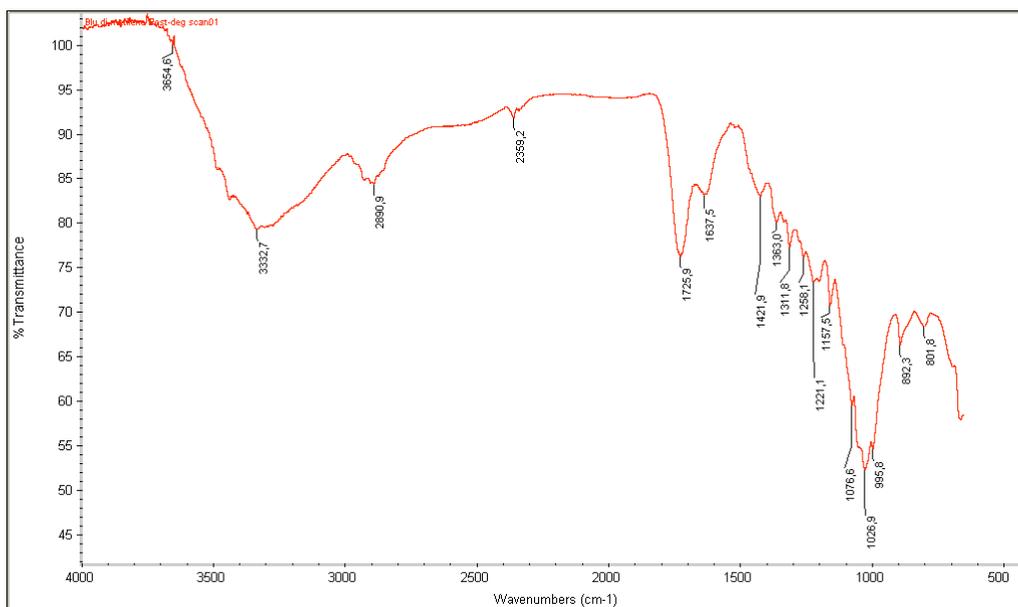


Fig. 7.18 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo il trattamento ossidativo con reattivo di Fenton.

7.3.3 Rosa Bengala

Nelle Figure 7.17 – 7-19 mostriamo la degradazione del Rosa Bengala nelle tre prove già descritte in precedenza.

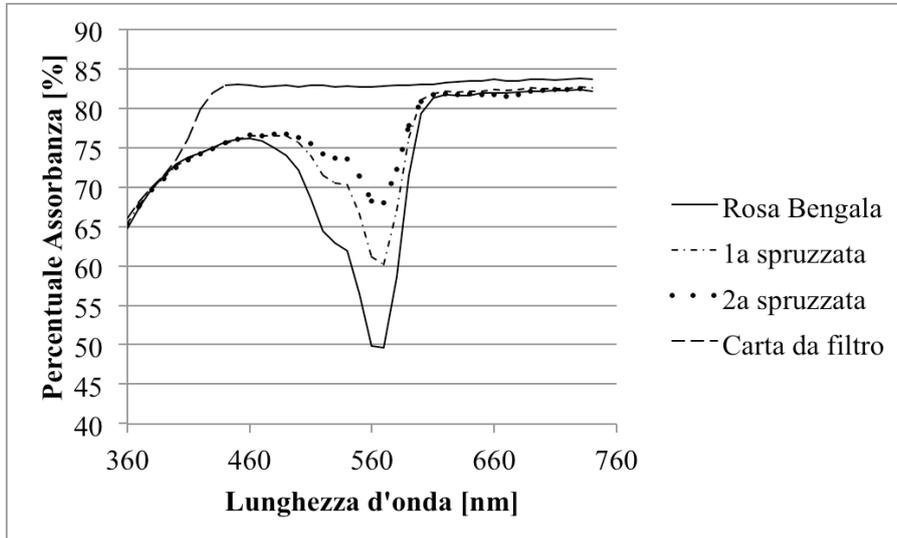
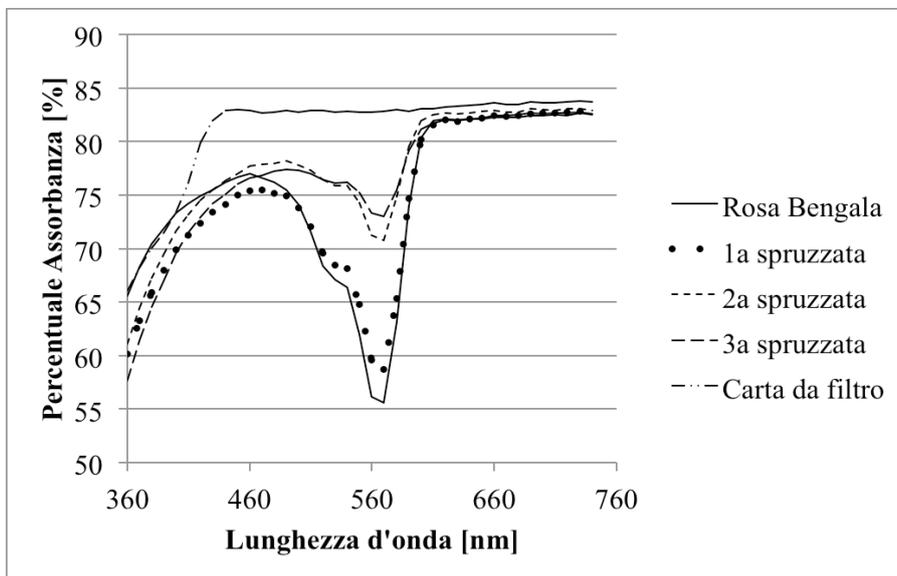
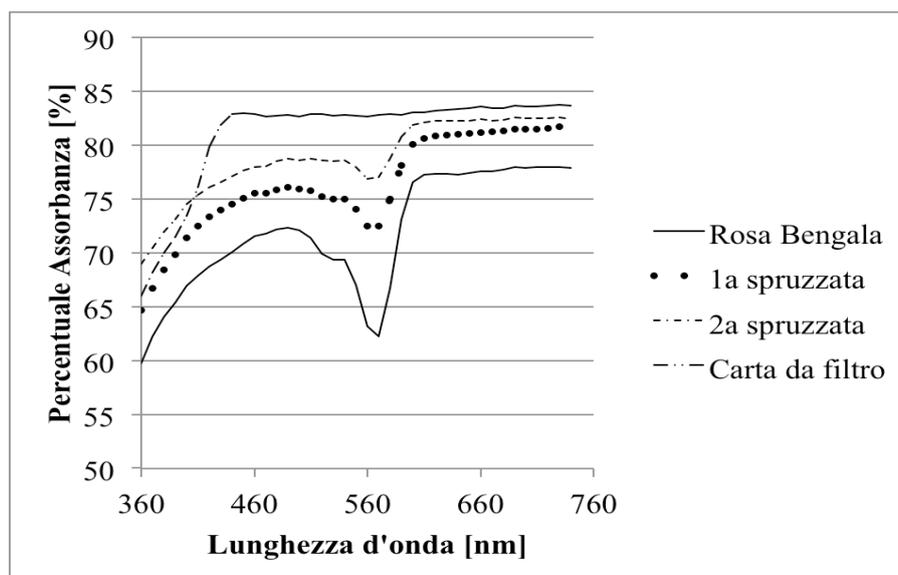


Fig. 7.17 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di acqua ossigenata al colorante depositato Rosa Bengala.



7.18 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 3 applicazioni di reattivo di Fenton al colorante depositato Rosa Bengala.



7.19 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di reattivo di Fenton ed esposizione ai raggi UV al colorante depositato Rosa Bengala.

La Tabella 7.5 riassume sinteticamente le percentuali di degradazione del Rosa Bengala sottoposto ai tre differenti trattamenti ossidativi. Le percentuali sono state calcolate ad una lunghezza d'onda fissa di 560 nm.

Tab 7.5 Andamento percentuale della degradazione del Rosa Bengala per le tre metodologie ossidative utilizzate. Calcolati a $\lambda = 560$ nm.

Spruzzata	% Degradazione con H_2O_2	% Degradazione con reazione Fenton	% Degradazione con reazione Photo – Fenton
1 ^a	34,19	12,87	47,84
2 ^a	55,81	56,64	70,44
3 ^a		64,72	

Come per i coloranti precedenti anche il Rosa Bengala subisce fortemente l'attacco combinato da parte del reattivo di Fenton e dalla presenza della radiazione UV, tuttavia non raggiunge i valori di degradazione comuni ai precedenti coloranti utilizzati. Come già abbiamo visto nelle prove effettuate in soluzione, questo tipo di colorante resiste maggiormente all'attacco del radicale idrossile a causa della sua struttura fortemente alogenata che ne aumenta la stabilità. Nelle Figure 7.20 e 7.21 sono fotografate le carte da filtro che fanno riferimento al Rosa Bengala prima e dopo i trattamenti effettuati.

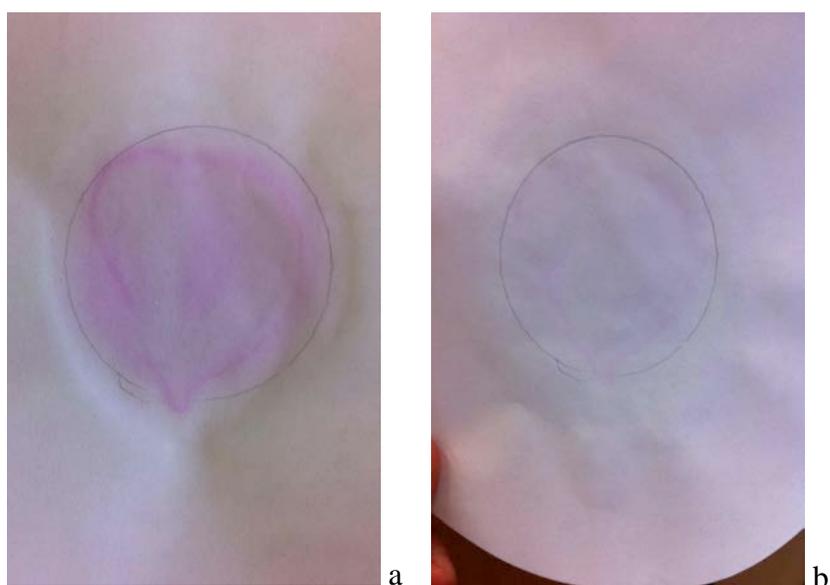


Fig. 7.20 A sinistra (a) è fotografata la carta da filtro con il colorante intatto mentre a destra (b) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con acqua ossigenata.

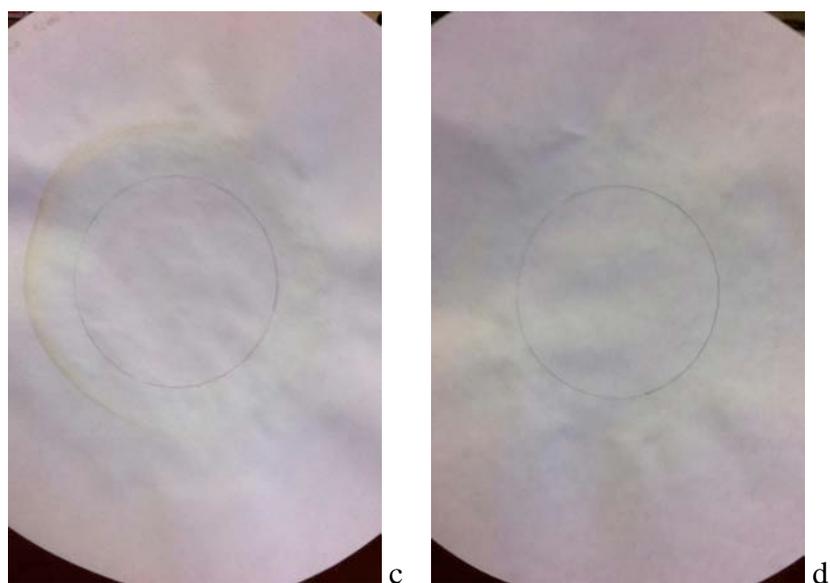


Fig. 7.21 A sinistra (c) è fotografata la carta da filtro con tre applicazioni del reattivo di Fenton mentre a destra (d) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con il metodo Photo – Fenton.

Anche in questo caso abbiamo analizzato la carta tramite l'uso dell'FT – IR ATR prima e dopo la degradazione con i risultati in Figura 7.22 e 7.23 che mostrano come i picchi a ~ 1450 cm^{-1} vadano a scomparire con la progressiva crescita dei picchi già visti in precedenza attribuibili ai gruppi carbossilici degli acidi organici.

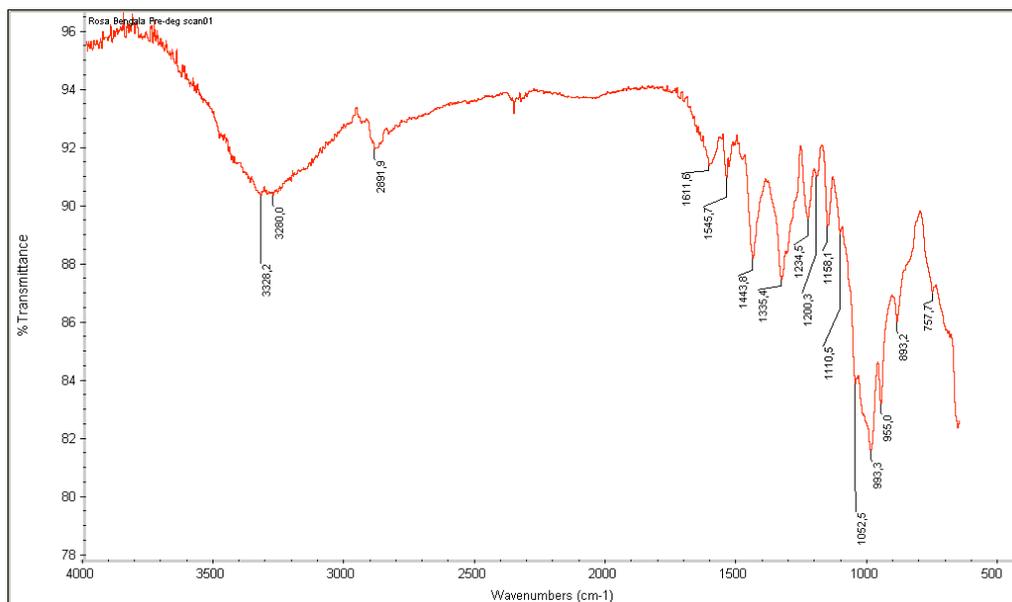


Fig. 7.22 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo la deposizione del Rosa Bengala.

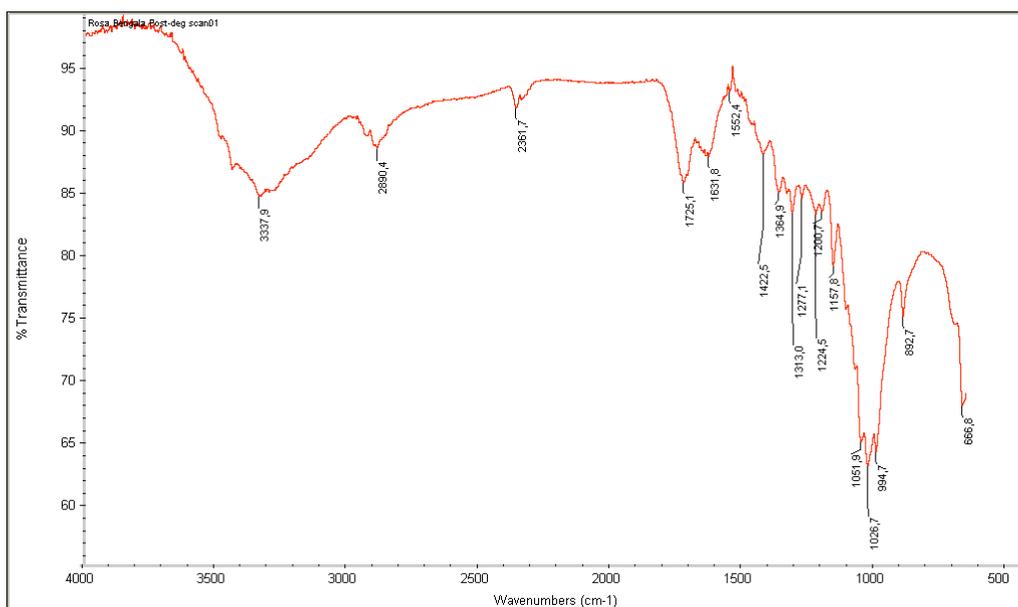


Fig. 7.23 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo il trattamento ossidativo con reattivo di Fenton.

Il Rosa Bengala nonostante la difficoltà nell'essere completamente degradato a causa della sua struttura produce, in seguito alla sua degradazione, molecole con caratteristiche comuni ai coloranti precedentemente analizzati.

7.3.4 Verde Malachite

Il Verde Malachite è l'ultimo dei coloranti da noi utilizzato e nelle prove in soluzione aveva già dimostrato la tendenza a degradarsi sotto l'attacco dei radicali ossidrilici superiore rispetto agli altri coloranti. Nelle Figure 7.24 – 7.26 proponiamo, come di consueto, i grafici rappresentativi di tale degradazione.

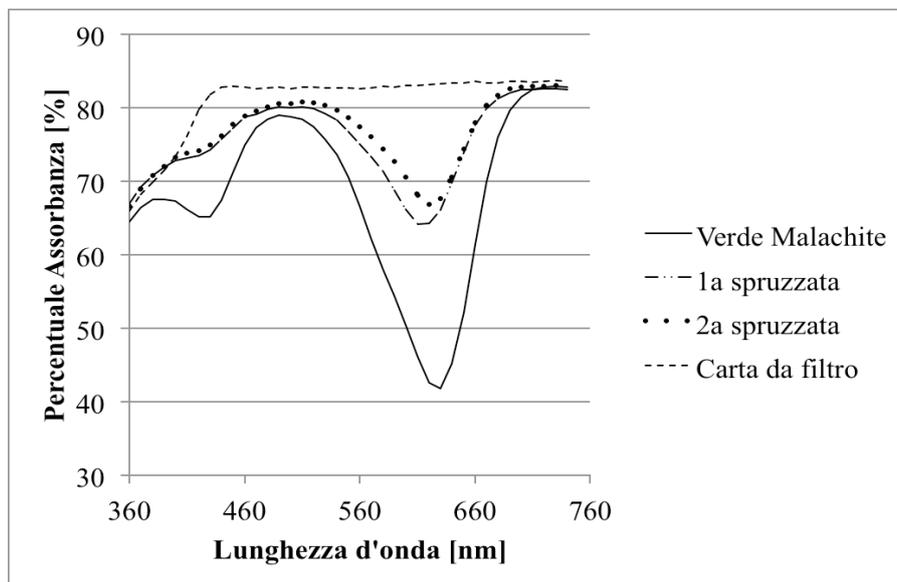


Fig. 7.24 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di acqua ossigenata al colorante depositato Verde Malachite.

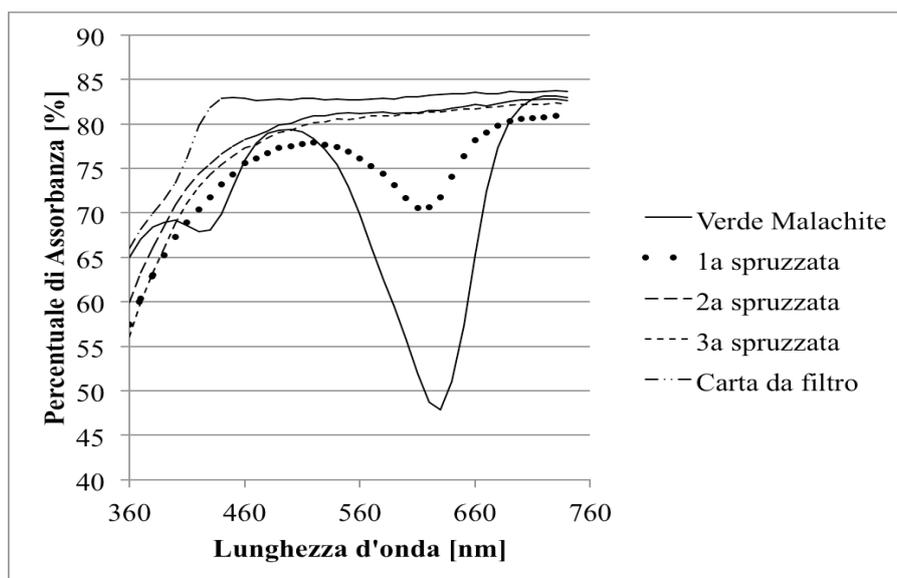


Fig. 7.25 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 3 applicazioni di reattivo di Fenton al colorante depositato Rosa Bengala.

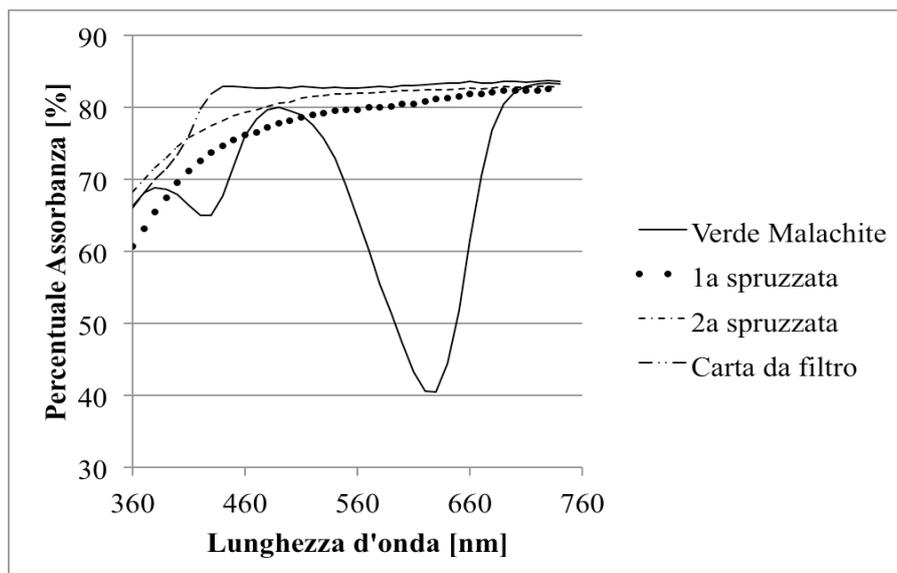


Fig. 7.26 Percentuale di assorbanza [%] in funzione della lunghezza d'onda [nm] nelle 2 applicazioni di reattivo di Fenton ed esposizione ai raggi UV al colorante depositato Verde Malachite.

Già dai grafici è possibile intuire che la tendenza a decomporsi sotto un attacco da parte di radicali ossidrilici mostrata in soluzione, è rispettata anche in superficie. Per mettere ancor più in evidenza questo risultato sono state calcolate le percentuali di degradazione per ogni una delle prove effettuate (Tab.7.6), tali percentuali vengono calcolate come di consueto a lunghezza d'onda fissa, questa volta pari a 620 nm.

Tab. 7.6 Andamento percentuale della degradazione della Malachite Verde per le tre metodologie ossidative utilizzate. Calcolati a $\lambda = 620$ nm.

Spruzzata	% Degradazione con H ₂ O ₂	% Degradazione con reazione Fenton	% Degradazione con reazione Photo – Fenton
1 ^a	53,2	63,54	94,32
2 ^a	59,53	95,24	98,17
3 ^a		94,47	

A giudicare dai dati sopra riportati si nota come la Photo – Fenton rimanga costantemente la reazione più efficace delle tre raggiungendo valori superiori al 90% già dopo la prima applicazione. La Malachite Verde mostra un comportamento che si discosta dai coloranti utilizzati precedentemente infatti la reazione Fenton e la reazione Photo – Fenton presentano, nei limiti degli errori sperimentali, risultati comparabili dopo due applicazioni mentre il solo trattamento con acqua ossigenata rimane il meno efficace. Come di consuetudine

documentiamo i dati ricavati con le fotografie delle carte da filtro a reazione ultimata nelle Figure 7.27 e 7.28.

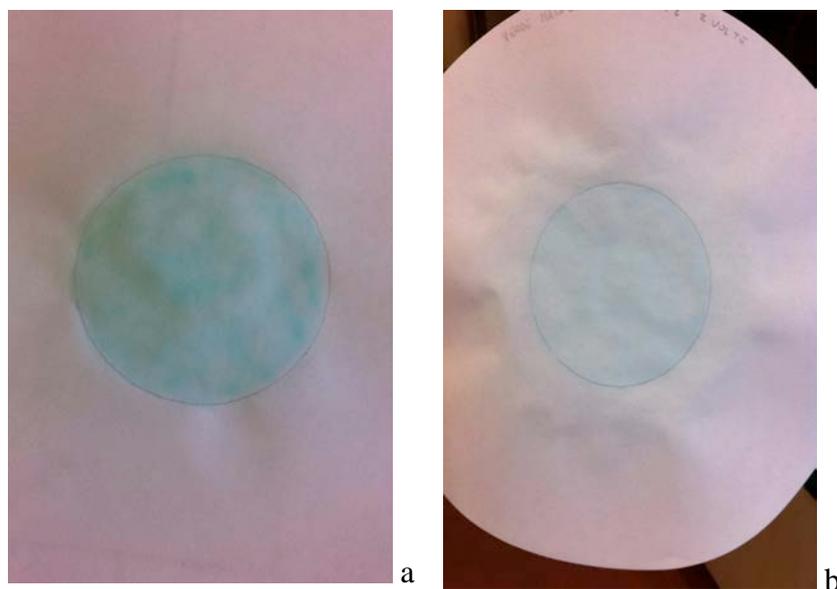


Fig. 7.27 A sinistra (a) è fotografata la carta da filtro con il colorante intatto mentre a destra (b) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con acqua ossigenata.

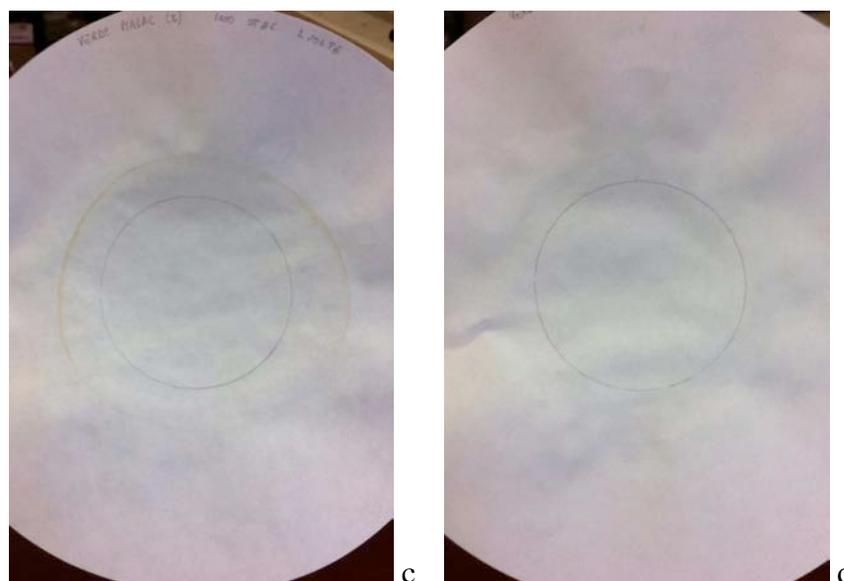


Fig. 7.28 A sinistra (c) è fotografata la carta da filtro con tre applicazioni del reattivo di Fenton mentre a destra (d) è fotografata la carta da filtro dopo due trattamenti con il metodo Photo – Fenton.

Nei grafici seguenti proponiamo le analisi all'infrarosso delle carte da filtro prima e dopo il trattamento ossidativo con reattivo di Fenton.

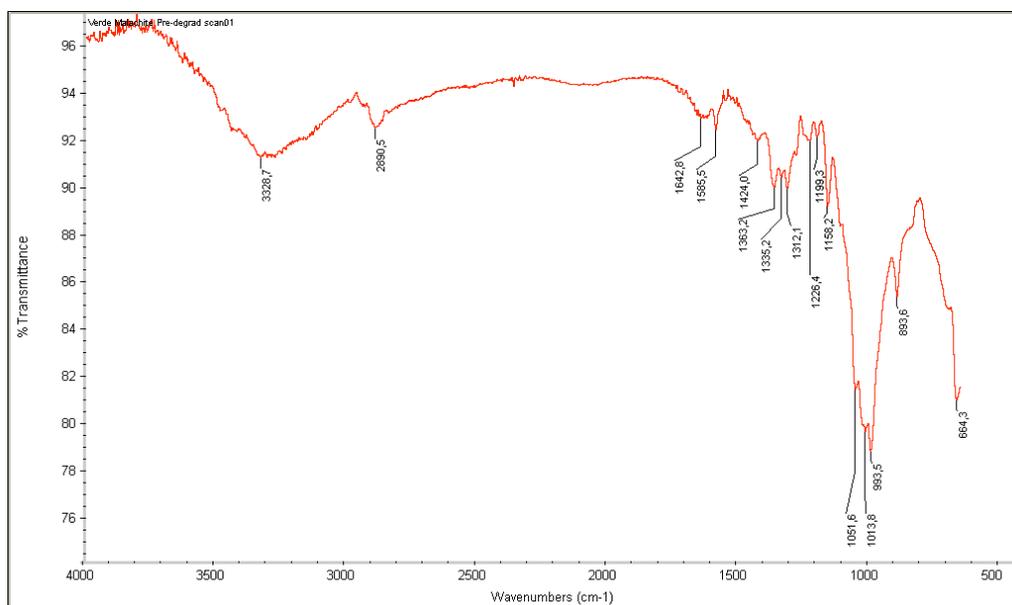


Fig. 7.29 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo la deposizione del Verde Malachite.

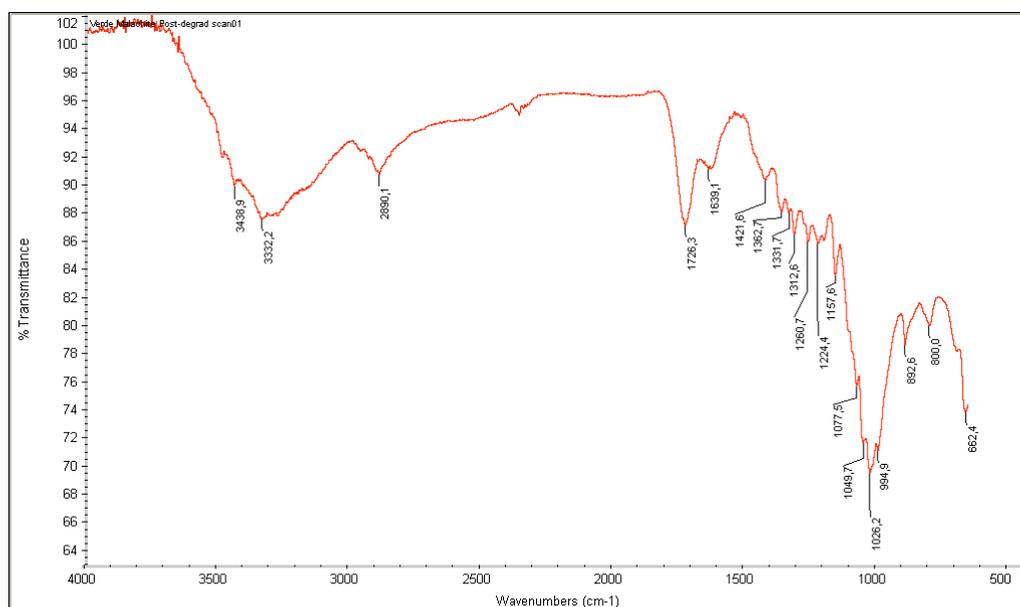


Fig. 7.30 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo il trattamento ossidativo con reattivo di Fenton.

Anche in questo caso nonostante siamo partiti da una molecola differente, i risultati all'FT – IR ATR ricalcano i comportamenti visti in precedenza per gli altri coloranti mostrando una buona applicabilità ad uno spettro di molecole organiche differenti.

7.3.5 Triclosan

Grazie all'uso della spettroscopia all'infrarosso abbiamo provato ad analizzare la decomposizione del Triclosan su una superficie. Questa sostanza non presenta una colorazione rilevabile dal colorimetro e la concentrazione raggiungibile in acqua, di conseguenza abbiamo immerso la carta da filtro in una soluzione sovra – satura di Triclosan in acqua ed aspettare che questo cristallizzi sulla superficie. In seguito alla cristallizzazione abbiamo applicato la nostra soluzione ossidante con i risultati di Figura 7.32.

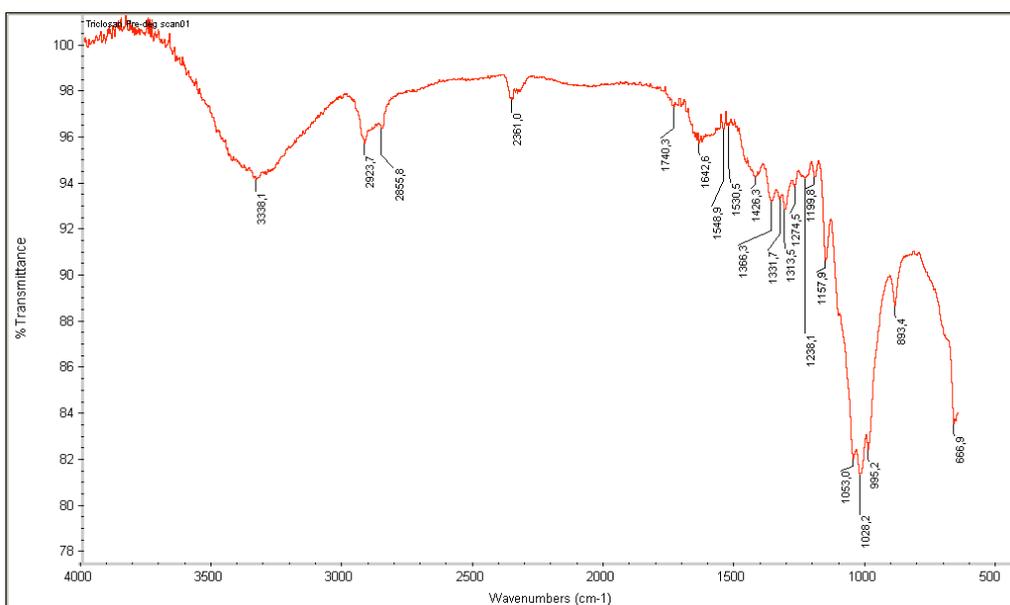


Fig. 7.31 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo la deposizione di Triclosan per cristallizzazione.

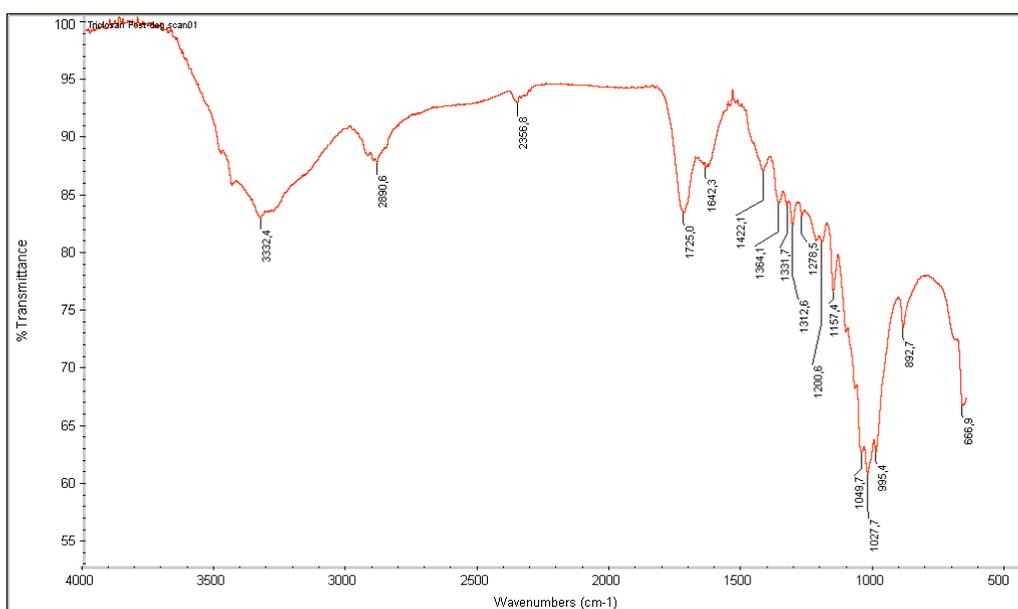


Fig. 7.32 Spettro di assorbimento nell'infrarosso della carta da filtro dopo il trattamento ossidativo con reattivo di Fenton.

Il Triclosan come i coloranti ricalca una degradazione che passa per formazione di gruppi carbossilici presenti negli acidi organici, la presenza di acidi aromatici è scarsa a giudicare dalla sola struttura e dal meccanismo di degradazione illustrato nel *Capitolo 1* ma è possibile la formazione di acidi non organici vista la presenza dell'atomo di Cloro.

7.4 CONSEGUENZE SULLA CARTA DA FILTRO

In questo paragrafo ci occuperemo di investigare l'evoluzione della carta da filtro nelle varie fasi degli esperimenti effettuati. Per documentare ciò, faremo uso di ingrandimenti ottenuti attraverso SEM per analizzare la struttura della matrice cellulosa dei filtri utilizzati. All'inizio del capitolo avevamo proposto, al fine della sua caratterizzazione, un ingrandimento della carta tal quale, ora grazie alla tecnica sopra citata indagheremo se e come, la carta cambia in seguito all'applicazione dei coloranti e del reattivo di Fenton. Le figure seguenti mostrano un ingrandimento a 1000x della deposizione dell'inquinante sulla carta da filtro riportando inoltre un'analisi elementare media degli elementi costituenti la superficie analizzata. Come sempre partiremo dalla Rodamina B.

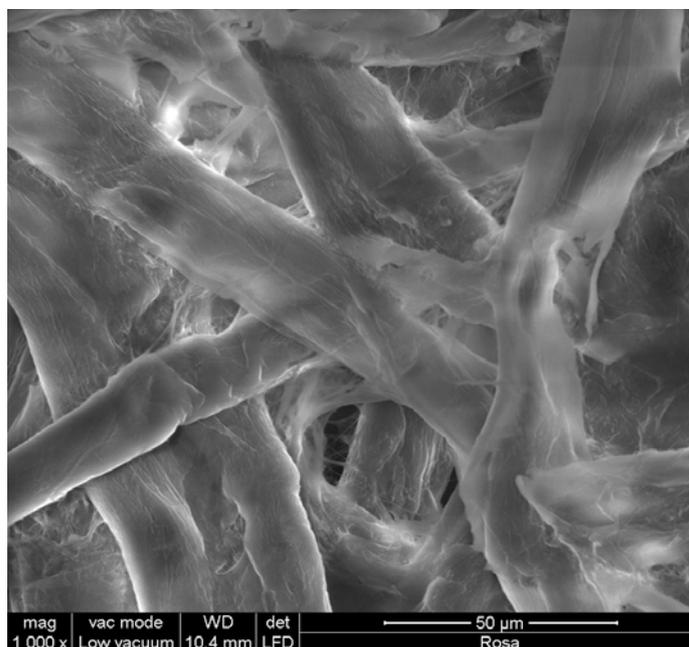


Fig. 33 Ingrandimento 1000x della carta da filtro dopo la deposizione della Rodamina B.

Come si può notare le fibre della carta da filtro sono impregnate del colorante che risulta essere una pasta che aderisce alla struttura cellulosa. Dall'analisi elementare media si

desume la presenza molto alta di Carbonio e Ossigeno mentre l'Azoto non viene visualizzato poiché il suo picco va a sovrapporsi a quello molto più abbondante dell'ossigeno.

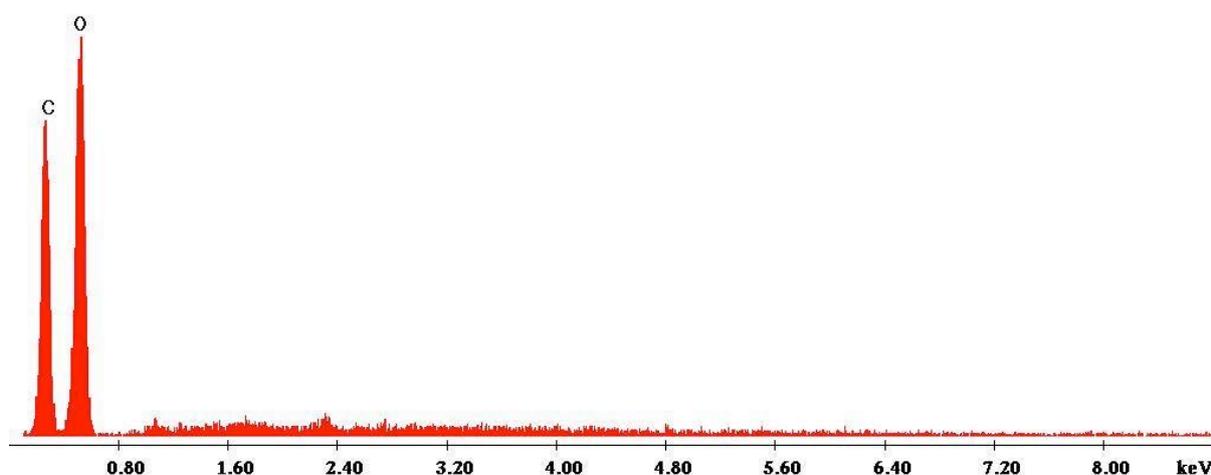


Fig. 7.34 Analisi media degli elementi costituenti la superficie dopo la deposizione della Rodamina B.

Senza dilungarci troppo, di seguito proponiamo gli ingrandimenti dei coloranti e del Triclosan con il grafico dell'analisi elementare media. In Figura 7.33 è presente l'ingrandimento della carta dopo la deposizione di Blu di Metilene mentre in Figura 7.34 l'analisi media degli elementi.

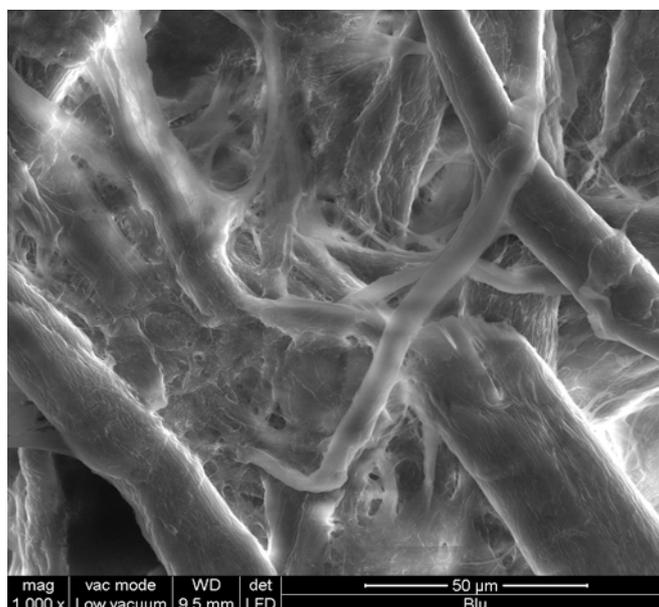


Fig. 7.35 Ingrandimento 1000x della carta da filtro dopo la deposizione del Blu di Metilene.

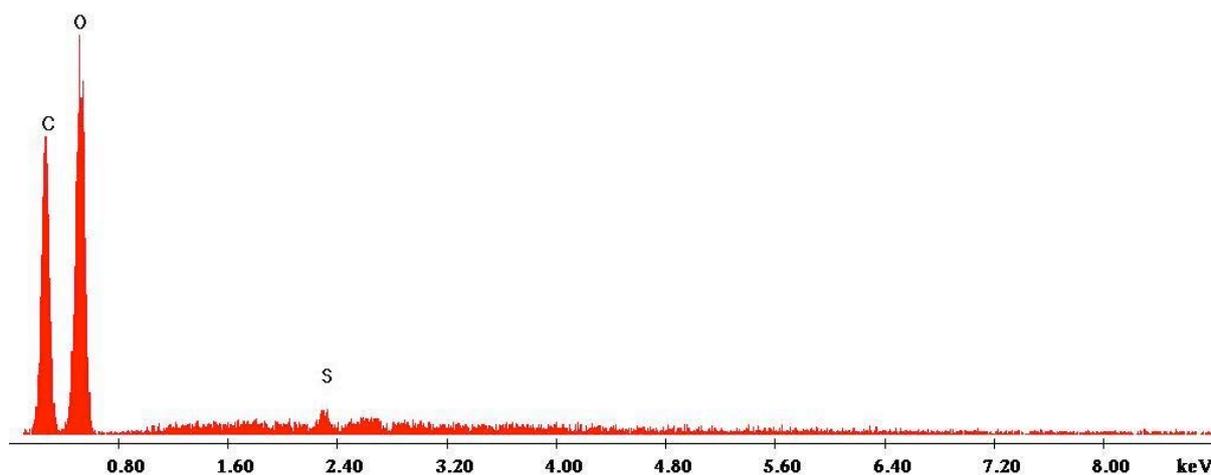


Fig. 7.36 Analisi media degli elementi costituenti la superficie dopo la deposizione del Blu di Metilene.

In questo caso si nota maggiormente la presenza di Zolfo, facente parte della molecola di colorante analizzata. In Figura 7.37 e Figura 7.38 proponiamo le analisi per il Rosa Bengala.

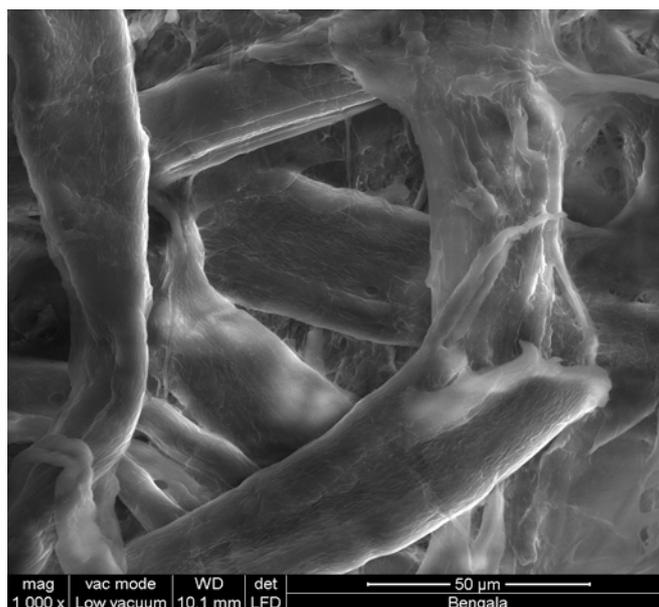


Fig. 7.37 Ingrandimento 1000x della carta da filtro dopo la deposizione del Rosa Bengala.

L'analisi degli elementi depositati sulla superficie mostra la presenza di atomi di Cloro e Iodio, alogeni facenti parte di questa molecola. Di seguito verranno riportati i grafici anche per quanto riguarda la molecola di Triclosan che presenta tre atomi di Cloro mentre il Verde Malachite non presentando eteroatomi non va a variare la composizione media della carta di partenza ma solamente aggiungendo atomi di Carbonio e Idrogeno.

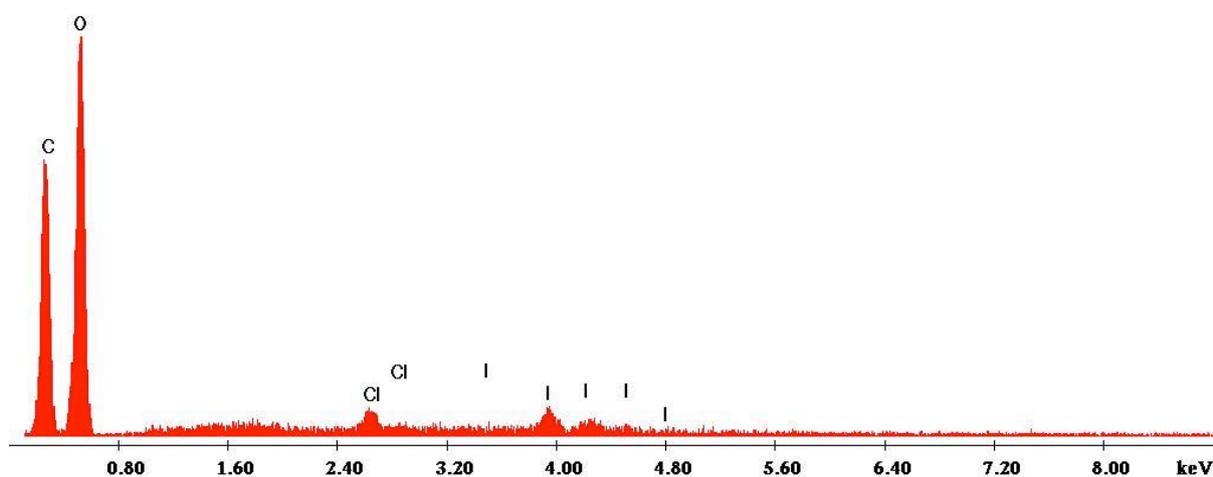


Fig. 7.38 Analisi media degli elementi costituenti la superficie dopo la deposizione del Rosa Bengala.

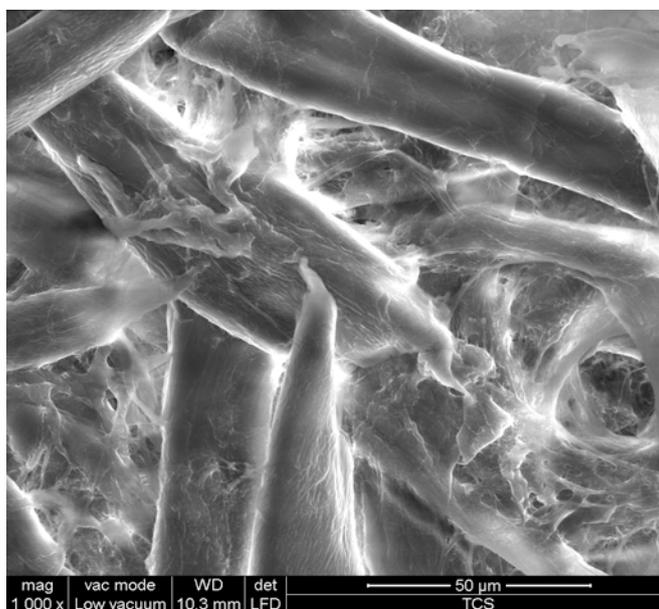


Fig. 7.39 Ingrandimento 1000x della carta da filtro dopo la deposizione del Triclosan.

A differenza dei coloranti, il Triclosan presenta una struttura fibrosa che si discosta dal materiale colloso che aderisce alla struttura fibrosa tipico dei coloranti. Nonostante il metodo per la deposizione del Triclosan sia diverso rispetto a quello dei coloranti (in questo caso il Triclosan è stato depositato per cristallizzazione di una soluzione sovra – satura), l'analisi degli elementi conferma la presenza di atomi di Cloro che caratterizzano questa molecola.

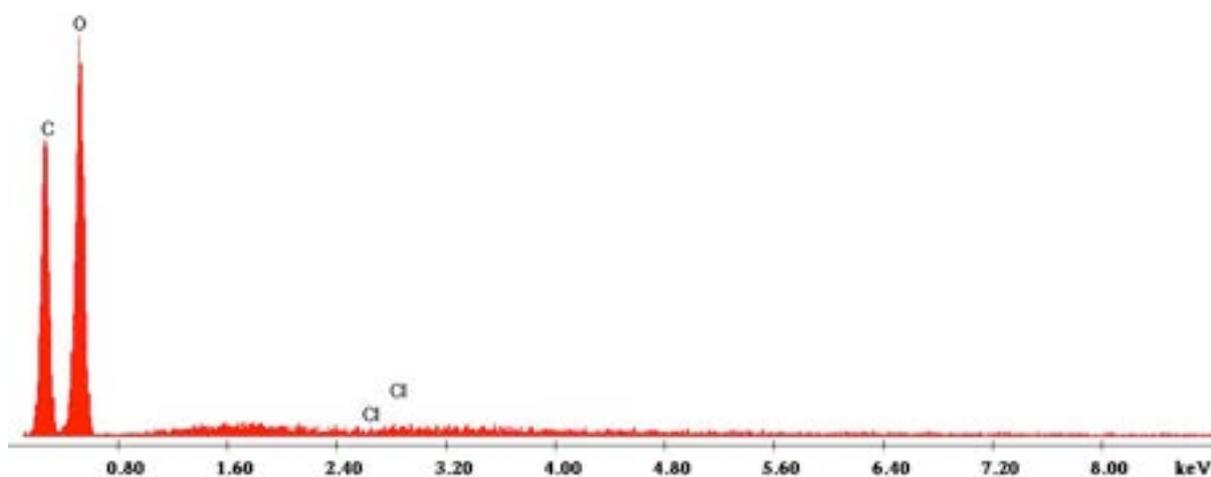


Fig. 40 Analisi media degli elementi costituenti la superficie dopo la deposizione del Triclosan.

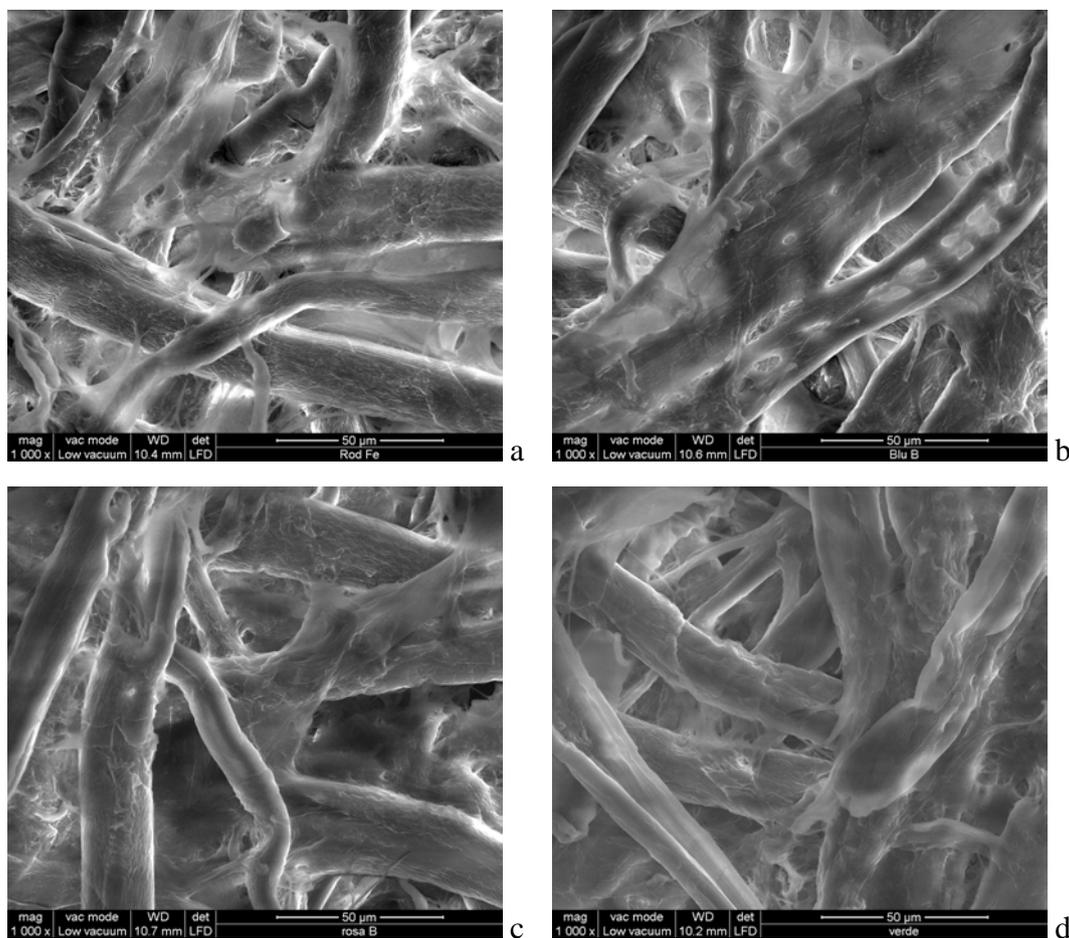


Fig. 7.41 Analisi al SEM a 1000x ingrandimenti della carta da filtro dopo il trattamento ossidativo con reattivo di Fenton della: Rodamina B (a), Blu di Metilene (b), Rosa Bengala (c), Verde Malachite (d).

Dopo aver analizzato gli elementi depositati sulla superficie anche a livello topografico proponiamo alcuni ingrandimenti delle stesse superfici dopo il trattamento ossidativo in modo

da evidenziare le ripercussioni di tale metodo su superfici organiche anch'esse ossidabili. Dalla Figura 7.41, che riporta le superfici dei quattro coloranti a reazione avvenuta, si può osservare come le fibre di cellulosa appaiano molto più pulite rispetto a quanto non apparissero prima del trattamento, ma l'insorgenza di fori, in particolar modo nella Figura 7.41b, presuppone una degradazione della cellulosa. Poiché la soluzione di Fenton prevede l'utilizzo di Solfato di Ferro, è possibile individuare la presenza di depositi di ossidi di Ferro od eventualmente cristalli di Solfato di Ferro non disciolti e rintracciabili attraverso quest'analisi. Provando il negativo della Figura 7.41a si osserva che la piccola escrescenza attaccata alla fibra è in realtà Solfato di Ferro non solubilizzato.

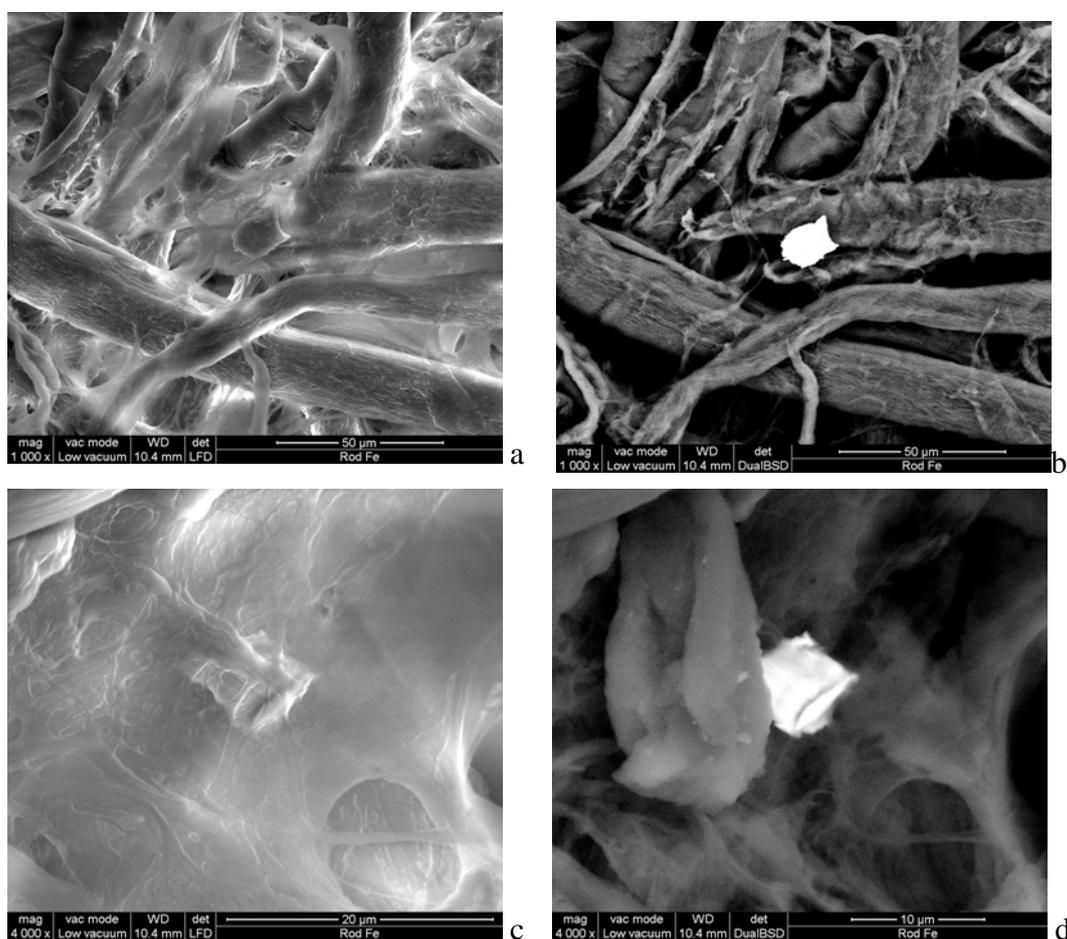


Fig. 7.42 Immagini della carta da filtro dopo il trattamento in positivo (a, c) e negativo (b, d) ad evidenziare la non solubilizzazione del Solfato di Ferro o la formazione di ossidi di Ferro.

Conclusioni

Con l'intento di indagare i processi di degradazione ossidativa tramite metodologia Fenton, abbiamo studiato il Triclosan, un inquinante diffuso in diversi comparti ambientali e che assomiglia molto, in termini di struttura e caratteristiche chimico/fisiche ad altre molecole quali pesticidi, erbicidi, insetticidi, battericidi, ecc. Dalle prove di degradazione in soluzione abbiamo confermato che la normale degradazione per fotolisi produce molecole potenzialmente più pericolose della molecola di partenza, queste molecole sono le Diossine e i Cloro – Fenoli. Tramite l'utilizzo del reattivo di Fenton abbiamo accertato che in soluzione è possibile ottenere una degradazione della molecola di partenza pari al 93,5% e del 99,98% se abbiniamo al reattivo di Fenton il contributo della radiazione ultravioletta (in quel che viene chiamata reazione Photo – Fenton). In questi casi la degradazione è stata completa, quindi priva dei sottoprodotti altamente tossici come Diossine o Cloro - Fenoli.

A causa della difficoltà nel rilevare la presenza di Triclosan depositato su superfici utilizzando tecniche convenzionali, ci siamo serviti di alcuni coloranti come modello (Rodamina B, Blu di Metilene, Verde Malachite, Rosa Bengala), da sottoporre al nostro metodo ossidativo, aventi strutture chimiche che per molti aspetti assomigliano alla molecola del Triclosan. Mediante l'impiego dei coloranti organici è stato possibile ottimizzare le condizioni sperimentali. Il rapporto molare tra colorante, H₂O₂ e Solfato di Ferro che ha permesso di ottenere i risultati di degradazione riportati in tabella C.1 è di 1:100:0,15.

Tab. C.1 Percentuale di degradazione dei coloranti Rodamina B, Blu di Metilene, Rosa Bengala e Verde Malachite in soluzione nel tempo. Rapporti molari 1:100:0,15 in soluzione.

Colorante	Percentuale di degradazione [%]	Percentuale di degradazione [%]
Rodamina B	92,64% in 30 min	97,48% 90 min
Blu di Metilene	85,21% in 2 min	94,93% 10 min
Rosa Bengala	44,68% in 30 min	53,33% 90 min
Verde Malachite	84,48% in 30 min	98,90% 90 min

La metodica utilizzata consiste nell'utilizzo di un aerografo, con il quale è stato depositato 1 ml di soluzione acquosa di colorante 10^{-3} molare su una carta da filtro; si è aspettando poi l'evaporazione naturale della frazione acquosa. Con lo stesso metodo è stato depositato 1 ml di reattivo di Fenton con i rapporti molari 1:1000:0,72, aumentando quindi sia la frazione il Perossido di Idrogeno sia quella di Solfato di Ferroso per compensare la ridotta mobilità dei reagenti e l'azione inibente, nei confronti dei radicali HO·, della cellulosa. All'azione ossidante del radicale ossidrilico è stata aggiunta la radiazione ultravioletta (aveva prodotto una degradazione quasi totale del Triclosan in soluzione), ottenendo le degradazioni di Tabella C.2.

Tab. C.2 Percentuale di degradazione dei coloranti Rodamina B, Blu di Metilene, Rosa Bengala e Verde Malachite depositati su superficie di cellulosa tramite metodologia Photo - Fenton. Rapporti molari 1:1000:0,72

Colorante	Percentuale di degradazione dopo 20 minuti [%]	Percentuale di degradazione Dopo 40 minuti [%]
Rodamina B	56,56%	91,65%
Blu di Metilene	86,26%	96,26%
Rosa Bengala	47,84%	70,44%
Verde Malachite	94,32%	98,17%

Le analisi sulle superfici sono state eseguite mediante un colorimetro e l'FT – IR ATR, il quale ha evidenziato prodotti di degradazione contenenti acidi organici, confermando quindi i meccanismi di degradazione ossidativa proposti in letteratura. Le analisi hanno inoltre mostrato come il reattivo di Fenton riesca ad intaccare in parte la matrice cellulosa su cui sono depositate le sostanze.

Le prospettive future sono indirizzate ad investigare la degradazione di inquinanti depositati su superfici differenti, come ad esempio i cementi, approfondendo i meccanismi di degradazione e i prodotti secondari che si sviluppano per ossidazione dei prodotti di partenza. Al fine di aumentare l'applicabilità del reattivo di Fenton ad uno spettro maggiore di situazioni reali è utile comprendere il comportamento e le conseguenze ad un aumento del pH verso valori prossimi alla neutralità, in quelle che vengono definite Fenton – Like reaction.

Riferimenti Bibliografici

- Adolfsson-Erici M., Pettersson M., Parkkonen J., Sturve J.. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere*. 2002;46:1485–1489.
- Afshar, S., Samari Jahromi, H., Jafari, N., Ahmadi, Z., & Hakamizadeh, M. (2011). Degradation of malachite green oxalate by UV and visible lights irradiation using nanophotocatalyst. *Scientia Iranica*, 18(3), 772–779. doi:10.1016/j.scient.2011.06.007
- Aviva G. (2004). The Ubiquitous Triclosan a Common antibacterial agent exposed
- Battiston S., (2010). Preparazione e caratterizzazione di compositi C/TiO₂ per lo sviluppo di materiali fotoattivi nanostrutturati.
- Brezová, V., A. Blazková, et al. (1997). *Phenol decomposition using Mn⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 109(2): 177-183.
- Burigo, E. (2013). Photocatalytic degradation of petroleum hydrocarbons: Lab scale test on contaminated soil sample. Padova.
- Carp, O., C. L. Huisman, et al. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Progress in Solid State Chemistry* 32(1-2): 33-177.
- Choi, W., A. Termin, et al. (2002). *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*. *The Journal of Physical Chemistry* 98(51): 13669-13679.
- Chris Aguilon, Jennifer Newman and Antonio Machado Department of Environmental and Occupational Health California State University, Northridge 6 ottobre 2010 simposio
- Commission, E. (2002). O PINION ON T RICLOSAN R ESISTANCE A DOPTED BY THE S CIENTIFIC S TEERING C OMMITTEE, 1–17.
- Commission, E., Barbusi, K., & Filipek, K. (2006). S CIENTIFIC C OMMITTEE ON C ONSUMER P RODUCTS SCCP Opinion on, 10(October), 207–212.
- Crobe, A., Bottoni, P., Fava, L., Orrù, M. A., & Funari, E. (2002). ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ Rischio di contaminazione delle acque sotterranee : schede monografiche di alcuni metaboliti di prodotti fitosanitari Rapporti ISTISAN.
- Czaplicka, M. (2001). Determination of Phenols and Chlorophenols in Bottom Sediments, 470–473.

- Das, M., & Bhattacharyya, K. G. (2014). Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Oxidation of Rhodamine B in aqueous medium in ambient conditions with raw and acid-activated MnO₂, NiO, ZnO as catalysts. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 391, 121–129. doi:10.1016/j.molcata.2014.04.019
- Decisione della commissione. (2002). Retrieved September 10, 2014, from <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:006:0038:0039:IT:PDF>
- Fang, J.-L., Stingley, R. L., Beland, F. a, Harrouk, W., Lumpkins, D. L., & Howard, P. (2010). Occurrence, efficacy, metabolism, and toxicity of Triclosan. *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 28(3), 147–71. doi:10.1080/10590501.2010.504978
- Gan, S., & Kiat, H. (2012). Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 213, 295–317. doi:10.1016/j.cej.2012.10.005
- Glaser, A. (2004). Triclosan - A Beyond Pesticides Factsheet, 24(3).
- Gao, F., Liu, Z., Qiao, M., Niu, X., Zhang, K., & Huang, X. (2012). Pathway and Molecular Mechanisms for Malachite Green Biodegradation in *Exiguobacterium* sp . MG2, 7(12). doi:10.1371/journal.pone.0051808
- He, F., & Lei, L. (2004). Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process. *Journal of Zhejiang University. Science*, 5(2), 198–205. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14674032>
- Herrmann, J. M., H. Tahiri, et al. (1997). *Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz*" *Applied Catalysis B: Environmental* 13(3-4): 219-228.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, 31, 145–157.
- Jia-Long et. Al "Occurrence, Efficacy, Metabolism, and Toxicity of Triclosan", 2010
- Jr, A. M., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., & Moraes, J. E. F. (2010). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants.
- Kampf, G., & Kramer, A. (2004). Epidemiologic background of hand hygiene and evaluation of the most important agents for scrubs and rubs. *Clinical Microbiology Reviews*, 17(4), 863–93, table of contents. doi:10.1128/CMR.17.4.863-893.2004
- Kim, Rubio, et. al. (2012). NIH Public Access, 156(3), 315–322.
- Lazar, M., Varghese, S., & Nair, S. (2012). Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. *Catalysts*, 2(4), 572–601. doi:10.3390/catal2040572
- Lê, L. M. M., Jolivot, P. A., Sadou Yaye, H., Rieutord, A., Bellanger, A., Pradeau, D., ... Caudron, E. (2013). Effectiveness of cleaning of workplace cytotoxic surface. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 86(3), 333–41. doi:10.1007/s00420-012-0769-1

- Masao Kaneko, Ichiro Okura, 2002. *Photocatalysis: Science and Technology*.
- McDonnell, G., Dehen, C., Perrin, a, Thomas, V., Igel-Egalon, a, Burke, P. a, ... Comoy, E. (2013). Cleaning, disinfection and sterilization of surface prion contamination. *The Journal of Hospital Infection*, 85(4), 268–73. doi:10.1016/j.jhin.2013.08.003
- Mezcua, M., Gómez, M. J., Ferrer, I., Aguera, A., Hernando, M. D., & Fernández-Alba, A. R. (2004). Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Analytica Chimica Acta*, 524(1-2), 241–247. doi:10.1016/j.aca.2004.05.050
- Moon, J., H. Takagi, et al. (2001). *Preparation and characterization of the Sb-doped TiO₂ photocatalysts*. *Journal of Materials Science* 36(4): 949-955.
- Omidbakhsh, N., Ahmadpour, F., & Kenny, N. (2014). How reliable are ATP bioluminescence meters in assessing decontamination of environmental surfaces in healthcare settings? *PloS One*, 9(6), e99951. doi:10.1371/journal.pone.0099951
- P.P. Hankare et. al. (2012). Photocatalytic degradation of Rose Bengal in visible light with Cr substituted, 3(4), 269–276.
- Schettgen C., 2000. Bioakkumulation von Triclosan bei verschiedenen pH-Werten des Wassers und der Pyrethroide Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin und Permethrin, Universität Oldenburg, Dissertation 2000.
- Sharma, S., Ameta, R., Malkani, R. K., & Ameta, S. (2013). Photocatalytic degradation of rose Bengal by semiconducting zinc sulphide used as a photocatalyst. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(6), 897–905. doi:10.2298/JSC120716141S
- Skoog, D & Leary, J. (2000). “Chimica Analitica Strumentale”
- Slate, D., Algeo, T. P., Nelson, K. M., Chipman, R. B., Donovan, D., Blanton, J. D., Rupprecht, C. E. (2009). Oral rabies vaccination in north america: opportunities, complexities, and challenges. *PLoS Neglected Tropical Diseases*, 3(12), e549. doi:10.1371/journal.pntd.0000549
- Stocking, A., Rodriguez, R., Browne, T., & Ph, D. (n.d.). 3.0 Advanced Oxidation Processes.
- Teodorescu, V. S., M. G. Blanchin, et al. (1999). *XTEM study of Al doped TiO₂ anatase epitaxial films deposited on MgO by pulsed laser deposition*. *Journal of Materials Science* 34(22): 5469-5476.
- The Ethics of Deception in Medicine « Science-Based Medicine. (2008). Retrieved September 10, 2014, from <http://www.sciencebasedmedicine.org/the-ethics-of-deception-in-medicine/>
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., & Moon, I. S. (2008). JOURNAL REVIEW A review on UV / TiO₂ photocatalytic oxidation process, 25(1), 64–72.
- Tolia, J. V, Chakraborty, M., & Murthy, Z. V. P. (2012). Photocatalytic degradation of malachite green dye using doped and un- doped ZnS nanoparticles, 14, 16–21.

- Yamashita H., M. Harada, et al. (2001). *Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method*. Journal of Synchrotron Radiation 8(2): 569-571.
- Yang, B., Zuo, J., Tang, X., Liu, F., Yu, X., Tang, X., ... Gan, L. (2014). Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(4), 1310–7. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.01.008
- Yanpeng G., Yuemeng J., Guiying L., Taicheng A.. 2013. *Mechanism, Kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of Triclosan in aquatic environments*.
- Wang, Y., H. Cheng, et al. (1999). *Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped TiO₂ nanoparticles*. Journal of Materials Science 34(15): 3721-3729.
- Wilson, K. A., & Beck, J. J. (2007). Complete Proton and Carbon Assignment of Triclosan via One- and Two- Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Analysis, 5(07), 1–5.

Siti web:

- | | |
|---|----------------------------|
| http://www.chemcas.org | (Ultima visita 15/09/2014) |
| http://www.chimica-online.it/ | (Ultima visita 04/08/2014) |
| http://www.dima.unige.it/ | (Ultima visita 23/07/2014) |
| http://it.wikipedia.org/ | (Ultima visita 30/08/2014) |
| www.konicaminolta.it/ | (Ultima visita 02/09/2014) |
| http://www.uniroma2.it/ | (Ultima visita 04/08/2014) |
| http://www.scbt.it/ | (Ultima visita 05/08/2014) |
| sdb.sdb.aist.go.jp/ | (Ultima visita 06/08/2014) |
| https://www.sigmaaldrich.com/ | (Ultima visita 30/08/2014) |