



Confronto tra metodi diversi di fotoossidazione catalizzata da TiO_2 per l'abbattimento di inquinanti

Dott. Giovanni Visco, Dott. Francesco Bellanti, Mauro Castrucci, Dott. Fabio Borzetti e Prof. Luigi Campanella

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma



Introduzione

L'aumento dello sfruttamento delle risorse idriche a livello mondiale, pone il problema dell'approvvigionamento di nuove fonti di acqua pura sia per usi civili che per usi industriali. Data la presenza di sostanze inquinanti diffuse ormai a livello globale, diviene sempre più difficile trovare sorgenti incontaminate che possano essere sfruttate.

Un metodo irrinunciabile per porre un freno al consumo eccessivo di acqua è quello di depurare efficacemente gli scarichi e riutilizzare le acque per altre applicazioni (ad esempio in campo agricolo, per la produzione industriale, per il raffreddamento delle centrali, ecc.).

Prima di poterle riutilizzare però, queste acque vanno decontaminate in maniera da renderle non pericolose e non aggressive. Infatti la presenza di molte sostanze di natura antropica (ad esempio pesticidi, erbicidi, tensioattivi, rifiuti industriali ecc.) possono essere molto dannose sia per l'ambiente, sia per la salute dell'uomo sia per l'industria. Inoltre, una nuova forma di inquinamento, presente ormai da qualche anno nelle acque di fiumi e laghi in paesi sviluppati [1,2] e in via di sviluppo, è costituita dai prodotti farmaceutici e assimilabili (come cosmetici, prodotti di *personal care*, ecc.). La loro presenza è dovuta alla parziale metabolizzazione di tali composti da parte dell'organismo umano o animale (nel caso degli allevamenti che fanno abuso di antibiotici ed ormoni per far crescere gli animali) e dalla noncuranza o dolo delle persone che li gettano negli scarichi.

A tale proposito sono stati condotti diversi studi in merito [3], soprattutto riguardo l'efficienza degli attuali impianti di depurazione (spesso inefficaci verso questo tipo di inquinamento), e sulla tossicità di tali composti poiché sono molecole attive dal punto di vista biologico.

Parte sperimentale

Obiettivo del presente lavoro è quello di confrontare alcuni semplici metodi di degradazione degli inquinanti presenti nelle acque, per la rigenerazione di queste, e proporre uno che bilanci i costi e l'efficienza, sfruttando le proprietà fotocatalitiche del TiO_2 .

I tre metodi adottati prevedono l'utilizzo di fonti di luce differenti, ma operano con il medesimo catalizzatore, il TiO_2 P25 della Degussa, ed un pool di molecole rappresentative di diverse classi di inquinanti.

Nel primo metodo si è cercato di sfruttare il sole come fonte di energia e di luce, per le nostre reazioni di fotolisi e fotocatalisi (chiamate anche fotoossidazioni). Abbiamo posizionato sul terrazzo del Dipartimento di Chimica, diversi becher in vetro Pyrex (trasparente alle radiazioni nel visibile e nel vicino ultravioletto), contenenti le soluzioni da studiare. In alcuni di essi abbiamo lasciato la soluzione di partenza per la reazione diretta con la luce solare (fotolisi), in altri abbiamo inserito la soluzione mescolata al TiO_2 P25 della Degussa in quantità di circa 0,5 g/L (reazione di fotocatalisi). I becher sono stati posti su un agitatore multiplastra per permettere la diffusione del catalizzatore e l'ossigenazione della

soluzione, e si è esposto il tutto alla luce solare per periodi di 24h e di 48h. Le soluzioni sono state successivamente prelevate, portate a volume e dopo la separazione del TiO_2 tramite centrifugazione, sono state analizzate per via spettrofotometrica.

Nel secondo metodo vengono sfruttate invece, una lampada UV a vapori di mercurio della Heraeus (NK 4/4 Low Pressure Mercury Lamp) in quarzo Suprasil (trasparente agli UV fino a lunghezze d'onda attorno a 180 nm) che possiede emissioni spettrali a 254 nm e a 185 nm, e una lampada dicroica della OSRAM, survoltata per simulare lo spettro solare. La radiazione a 185 nm è responsabile della produzione di ozono per cui all'interno della cella oltre alle radiazioni ultraviolette abbiamo anche un'atmosfera ossidante. Con questo sistema vengono effettuate delle prove di fotolisi e di fotocatalisi con il TiO_2 P25 a tempi di contatto diversi per studiare l'andamento della fotodegradazione. Anche in questo caso le soluzioni vengono centrifugate ed analizzate per via spettrofotometrica.

Nel terzo metodo viene utilizzato un apparecchio che genera microonde (un mineralizzatore della CEM opportunamente modificato per i nostri scopi) contemporaneamente alle lampade UV e visibile. La soluzione proveniente dalla cella esterna contenente la lampada UV, viene pompata verso la cella interna al mineralizzatore dove abbiamo l'effetto sinergico di luce e microonde [4,5] e da qui rimandata verso la prima cella. Anche in questo caso sono state fatte prove a tempi di esposizione diversi.

In tutti e tre i casi si è provveduto affinché le soluzioni in esame ricevessero adeguata areazione sia per allontanare la CO_2 prodotta dall'ossidazione della componente organica, sia per fornire nuovo O_2 , utilizzato nelle reazioni radicaliche di ossidazione.

Le molecole selezionate per il nostro studio sono tre e appartengono a classi di inquinanti diverse. Abbiamo scelto un colorante industriale, il **Reactive Blue 2** (Aldrich), che possiede una buona resistenza alla fotolisi e la colorazione ci ha permesso di seguire visivamente la fotodegradazione (Fig. 1a, 1b, 1c), la seconda molecola utilizzata è il **Diclofenac** (Sigma), un farmaco antinfiammatorio non-steroido (FANS), abbastanza diffuso nelle acque di fiumi e laghi nei paesi industrializzati [1,2] (Fig. 2a, 2b, 2c) ed infine un pesticida, l'**Aldicarb-Sulfon** (Riedel-de Haën Pestanal), antiparassitario appartenente alla classe dei carbammati molto usato in agricoltura, ma a causa della sua tossicità e recalcitranza [6] molto dannoso per l'ambiente (Fig. 3a, 3b, 3c). Abbiamo preparato le soluzioni con concentrazioni dell'ordine di 10^{-5}M per il farmaco e per il pesticida (concentrazioni trovate in alcuni casi nell'ambiente) ma per il colorante abbiamo usato invece concentrazioni di 40mg/L ($5 \times 10^{-5}\text{M}$ circa) per poter confrontare i risultati con quelli ottenuti da noi in precedenti lavori.

Al termine delle degradazioni, le soluzioni sono state centrifugate diverse volte per separare il TiO_2 , e con uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 16 sono stati rilevati i relativi spettri di assorbimento, opportunamente elaborati per essere inseriti in questo lavoro.

REACTIVE BLUE 2

Molecular Weight: 840.10
CAS Number: 12236-82-7
Colour Index Number: 61211
Beilstein Registry Number: 6561550 v

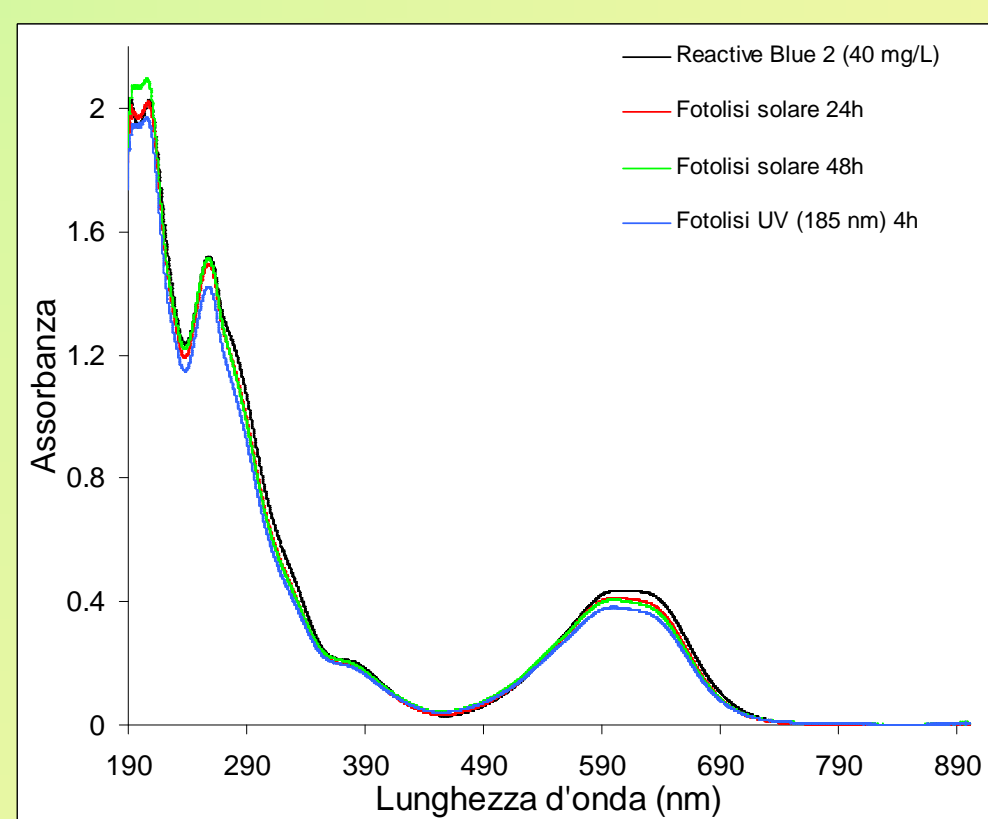
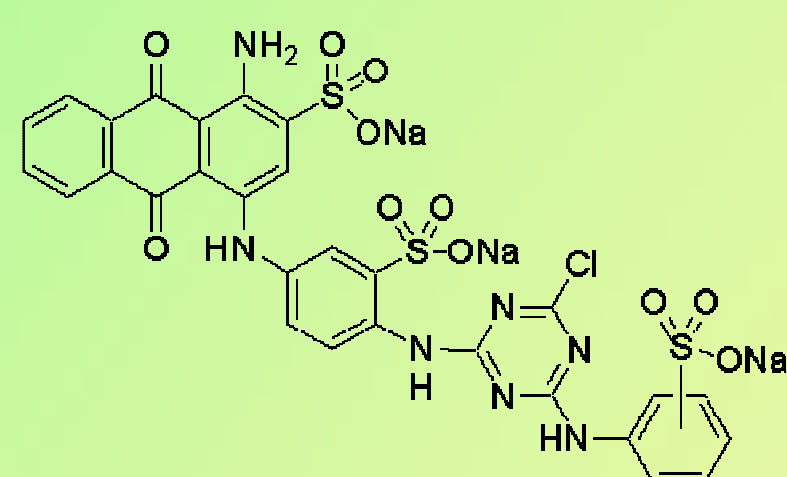


Fig.1a- Spettri della fotolisi del Reactive Blue 2

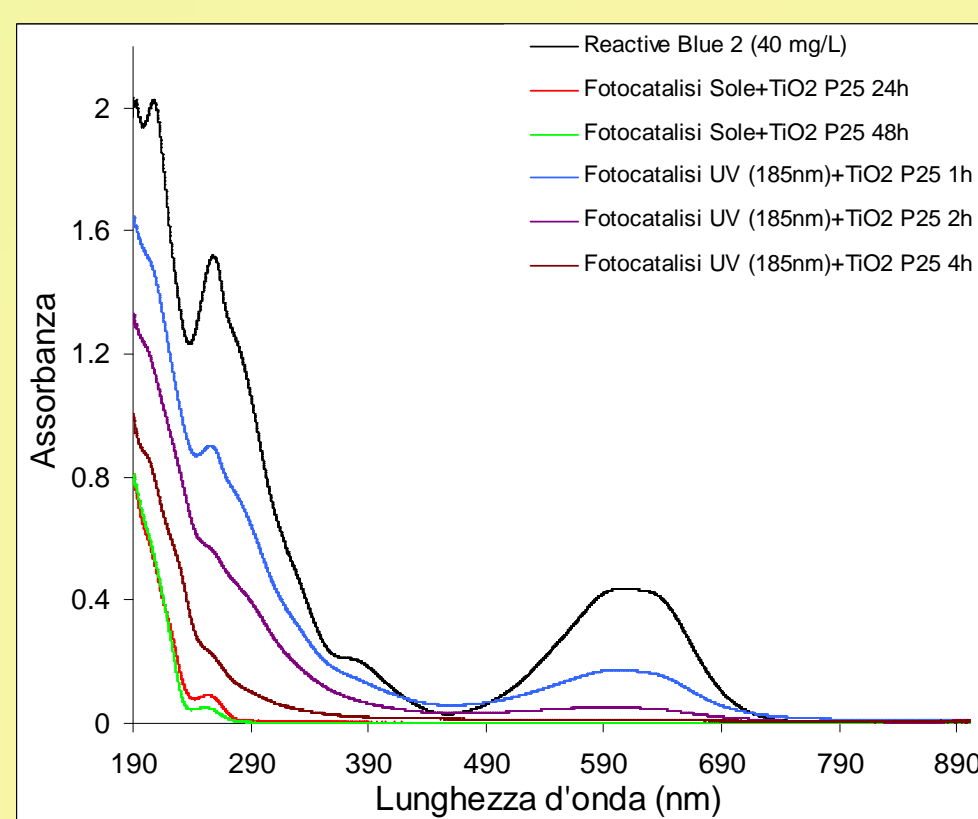


Fig.1b- Spettri della fotocatalisi del Reactive Blue 2 con TiO_2 P25

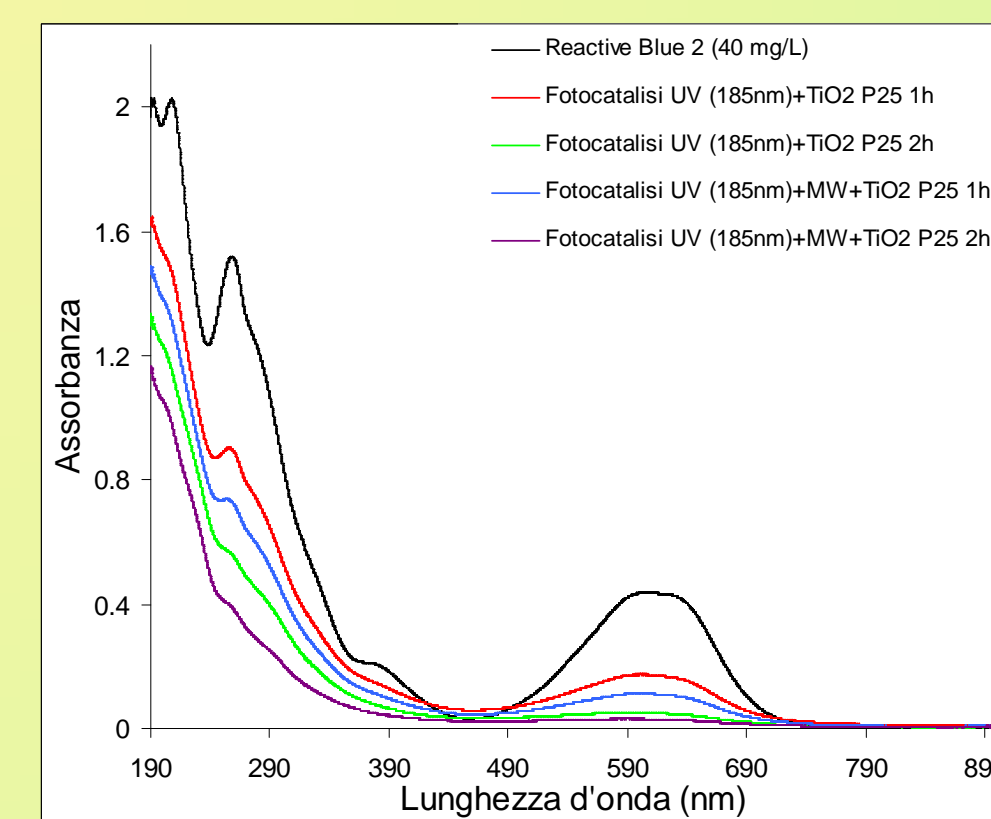


Fig.1c- Confronto tra spettri della fotocatalisi UV con e senza microonde del Reactive Blue 2

DICLOFENAC, SALE SODICO

Molecular Weight: 318.13
CAS Number: 15307-79-6

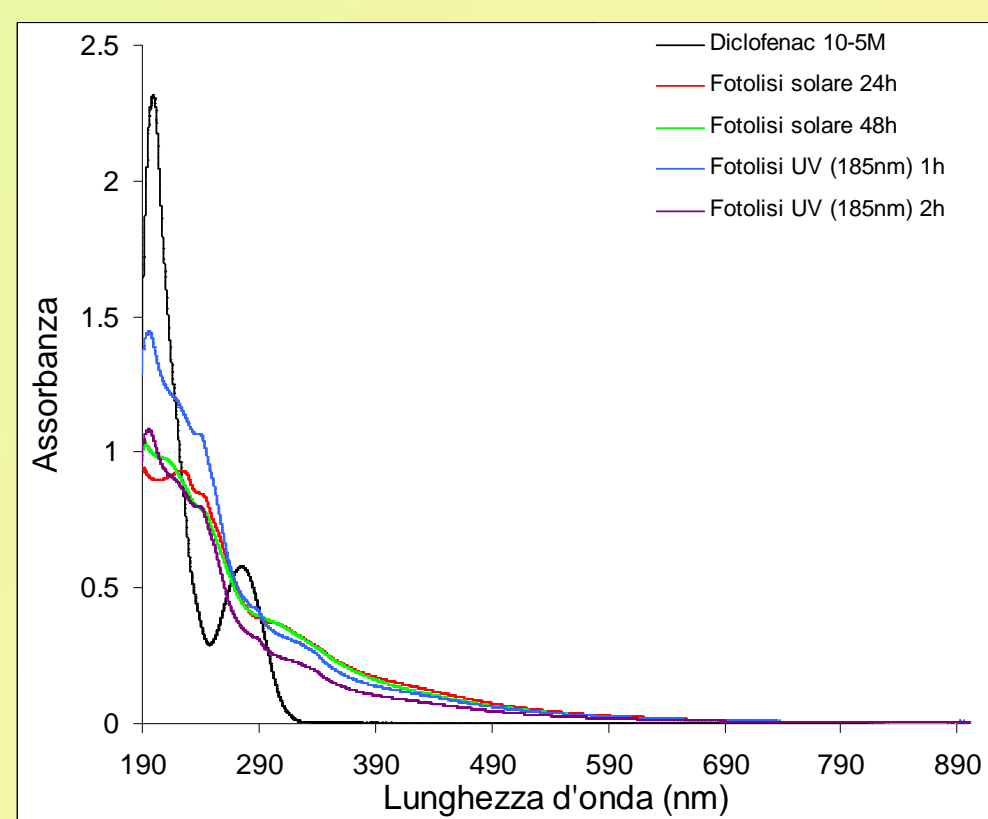
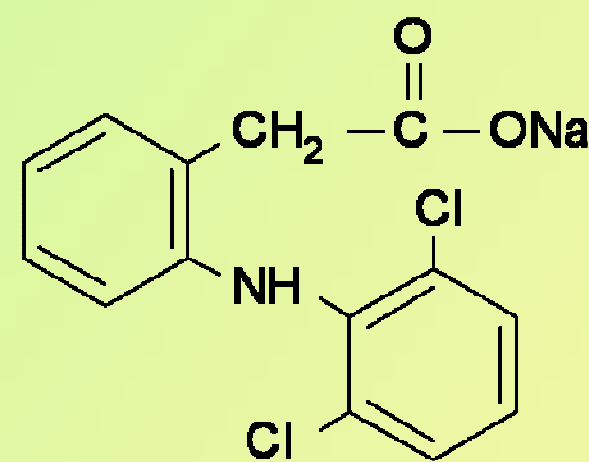


Fig.2a- Spettri della fotolisi del Diclofenac

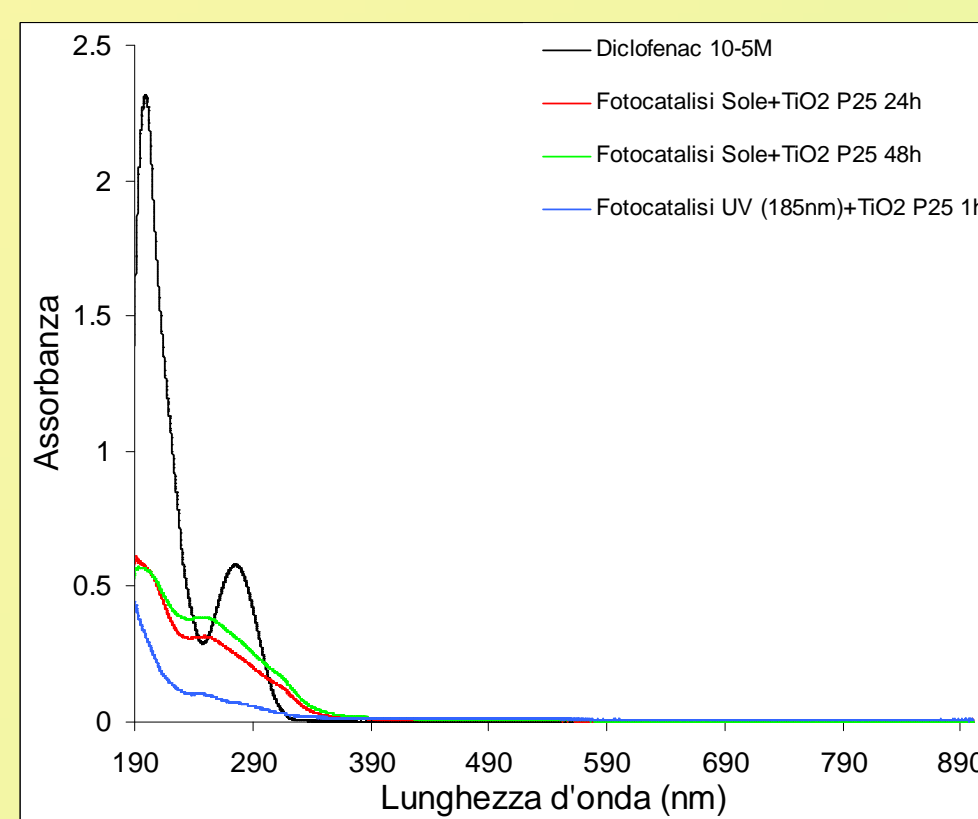


Fig.2b- Spettri della fotocatalisi del Diclofenac con TiO_2 P25

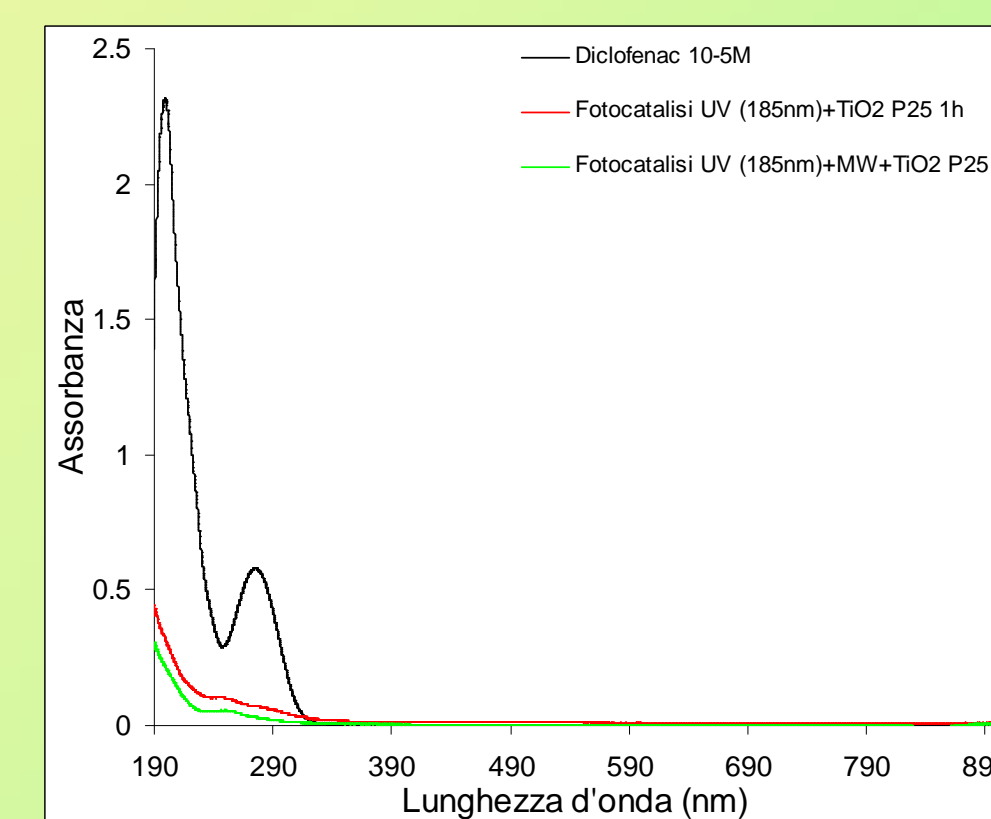


Fig.2c- Confronto tra spettri della fotocatalisi UV con e senza microonde del Diclofenac

ALDICARB SULFON

Molecular Weight: 222.26
CAS Number: 1646-88-4
Beilstein Registry Number: 2215242

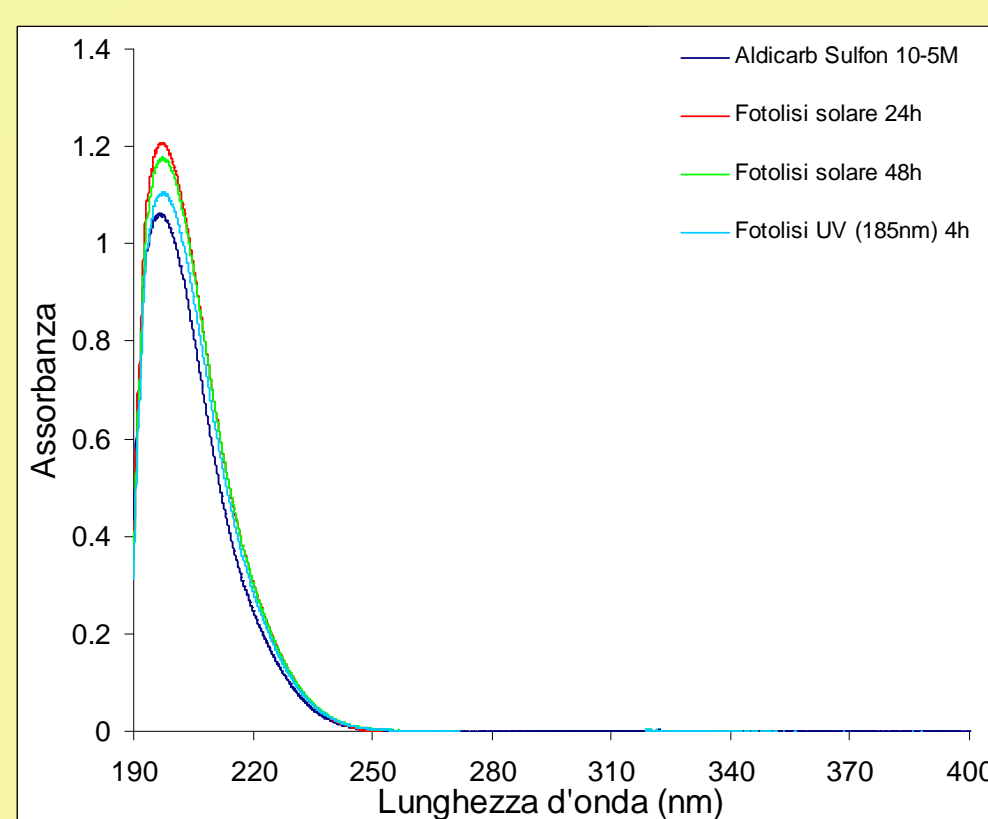
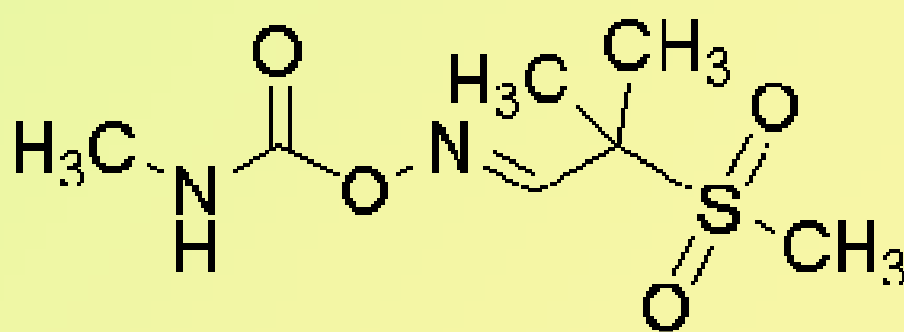


Fig.3a- Spettri della fotolisi dell'Aldicarb Sulfon

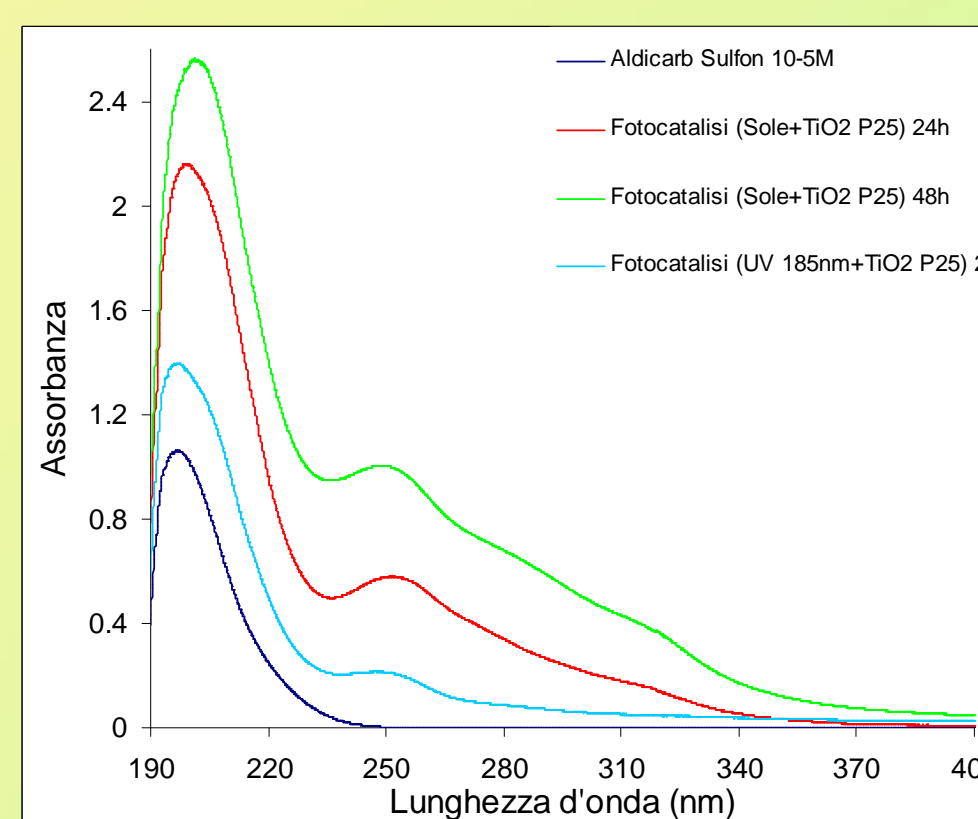


Fig.3b- Spettri della fotocatalisi dell'Aldicarb Sulfon con TiO_2 P25

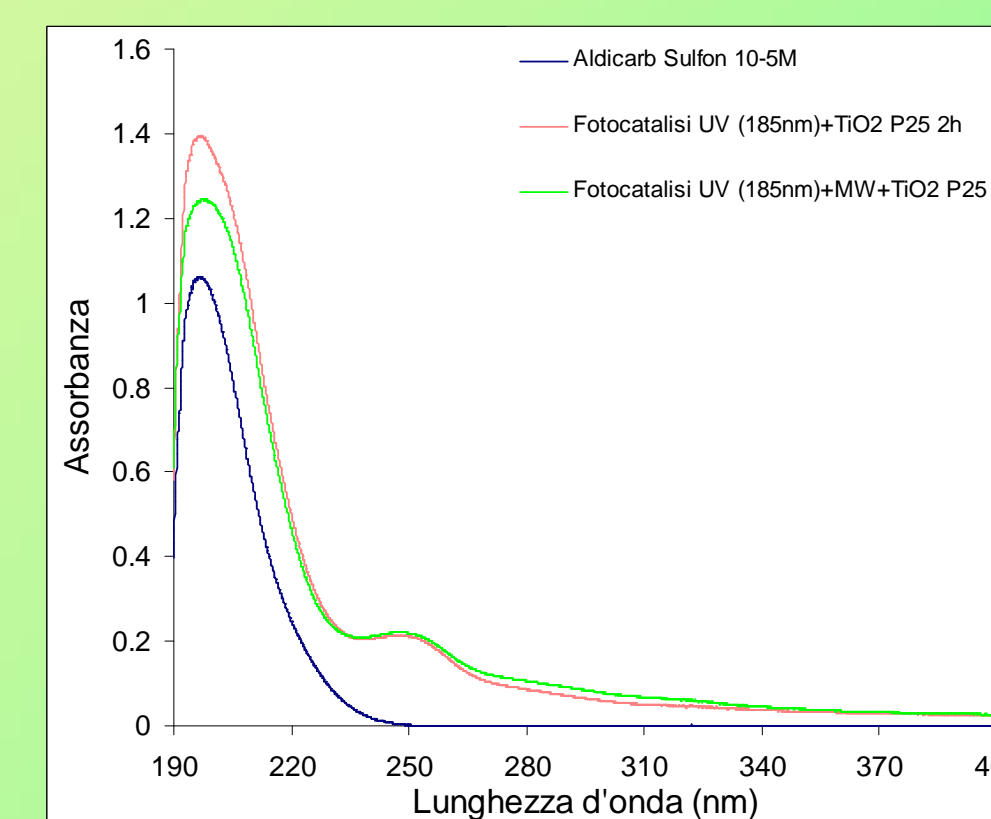


Fig.3c- Confronto tra spettri della fotocatalisi UV con e senza microonde dell'Aldicarb Sulfon

Risultati e conclusioni

Gli spettri presentati nel lavoro, mostrano come la fotolisi in se non sia sufficiente ad abbattere le molecole in soluzione, in modo particolare per il pesticida che presenta un'elevata recalcitranza, anche utilizzando la lampada a vapori di mercurio che produce ozono. L'utilizzo del TiO_2 P25 invece riesce a degradare il farmaco ed il colorante in breve tempo ed ossida il pesticida (ma non lo abbatte) facendo apparire negli spettri un secondo picco, probabilmente un prodotto di degradazione. Con l'ausilio delle microonde si riesce a migliorare la fotodegradazione (o fotoossidazione) di tutte e tre le molecole di qualche punto percentuale, tuttavia non si riesce ancora ad abbattere efficacemente il pesticida che richiederà condizioni più drastiche (H_2O_2 , NaClO , ecc.).

Dalle prove da noi effettuate risulta evidente che alcuni tipi di inquinanti come il farmaco ed il colorante presi in esame, hanno bisogno di un catalizzatore come il TiO_2 per essere abbattuti efficacemente in un processo fotodegradativo e che la semplice esposizione alle radiazioni solari non è sufficiente. Per il pesticida il discorso è più complesso perché la molecola è stata "disegnata" per resistere a tutte le condizioni atmosferiche e preservare la sua efficacia.

Tracciando un bilancio dei dispositivi messi a punto da noi per studiare la fotodegradazione, possiamo affermare che l'utilizzo di un sistema che sfrutta l'energia solare è molto economico e abbastanza efficiente (adatto magari per quei paesi in via di sviluppo nelle fasce tropicali ed equatoriali che ne hanno a disposizione in abbondanza). Tuttavia per migliorare l'efficacia delle degradazioni si deve ricorrere a materiali come lampade speciali, catalizzatori più efficienti, reagenti ossidanti e apparecchi speciali (come il generatore di microonde) che richiedono energia ed incidono sui costi di eventuali impianti. Da parte nostra comunque, si è lavorato con lampade a basso costo e basso consumo energetico e con il TiO_2 P25 della Degussa (economico) ottenendo risultati soddisfacenti.

Bibliografia

- Wiegel S.; Aulinger A.; Brockmeyer R.; Harms H.; Löffler J.; Reincke H.; Schmidt R.; Stachel B.; von Tümpling W.; Wanke A.; Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries; *Chemosphere* 57, **2004**, 107–126.
- Thomas K.V.; Hilton M.J.; The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries; *Marine Pollution Bulletin* 49, **2004**, 436–444.
- Andreozzi R.; Marotta R.; Nicklas P.; Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment; *Chemosphere* 50, **2003**, 1319–1330.
- Horikoshi S.; Hidaka H.; Serpone N.; Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique: VI. A simple modified domestic microwave oven integrating an electrodeless UV-Vis lamp to photodegrade environmental pollutants in aqueous media; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161, **2004**, 221–225.
- Horikoshi S.; Hidaka H.; Serpone N.; Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination technique: IV. Non-thermal effects in the microwave-assisted degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in UV-irradiated $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ dispersions; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159, **2003**, 289–300.
- Campanella, L.; Cresti, R.; Sammartino, M.P.; Visco, G.; *Proceeding of SPIE*, **1999**, 3534, 105-113.