

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale**

**in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Riduzione fotocatalitica di composti  
organici e farmaceutici in acque reflue**



**Relatori**

Prof. Marco Piumetti

Prof. Nunzio Russo

**Candidato**

Stefano Leone

Luglio 2020



## Sommario

<b>1. Introduzione</b> .....	1
1.1 <i>Scopo della tesi</i> .....	2
1.2 <i>Processi di trattamento delle acque reflue</i> .....	2
1.3 <i>Processi conservativi</i> .....	3
1.4 <i>Processi di ossidazione avanzata (POA)</i> .....	4
1.4.1 <i>Fotocatalizzatori eterogenei</i> .....	4
1.4.2 <i>Reazioni di ozonizzazione</i> .....	6
1.4.3 <i>Reazioni di tipo Fenton</i> .....	6
<b>2. Contaminanti Emergenti</b> .....	9
2.1 <i>Problematiche, rischio e regolamentazione</i> .....	9
2.2 <i>Concentrazione di inquinanti nelle acque superficiali</i> .....	10
<b>3. Abbattimento con i processi Fenton</b> .....	23
3.1 <i>Processi di tipo Fenton</i> .....	23
3.2 <i>Processi Fenton eterogenei</i> .....	31
3.3 <i>Processi Foto-Fenton</i> .....	43
<b>4 Attività sperimentale</b> .....	55
4.1 <i>Preparazione dei materiali</i> .....	55
4.1.1 <i>Sintesi dei catalizzatori</i> .....	55
4.1.2 <i>Caratterizzazione dei campioni</i> .....	56
4.1.3 <i>Attività catalitica</i> .....	58
4.2 <i>Risultati e discussione</i> .....	60
4.2.1 <i>Proprietà fisico-chimiche</i> .....	60
4.2.2 <i>Test catalitici</i> .....	64
<b>5 Conclusioni</b> .....	71
<b>6 Riferimenti bibliografici</b> .....	75
<b>7 Ringraziamenti</b> .....	79



## 1. Introduzione

Lo sviluppo demografico ottenuto grazie agli sviluppi nei campi tecnologici, industriali e medici, ha portato un largo consumo quotidiano di prodotti per la cura personale e dei prodotti farmaceutici. Questi prodotti sono di uso molto comune per la cura della salute umana e degli animali, in particolare i più richiesti sono gli antibiotici utilizzati per il trattamento di infezioni batteriche e scelti anche per sostenere l'allevamento animale (Kim and Aga, 2007).

Diverse analisi delle acque reflue dimostrano come l'accrescimento della popolazione mondiale vada di pari passo con l'aumento della concentrazione di questi agenti inquinanti e dei loro metaboliti. Non solo antibiotici, ma anche la forte presenza di svariati farmaci nelle acque superficiali come antiinfiammatori,  $\beta$ -bloccanti o farmaci ad uso psichiatrico, dimostra come questo tipo di inquinamento rifletta l'aumento della crescita demografica (Burns *et al.*, 2018; Lesser *et al.*, 2018). Da qui nasce l'esigenza di rimuovere questa nuova classe di inquinanti in diverse località su tutto il pianeta, specialmente nelle zone più industrializzate. Anche se la loro concentrazione varia considerevolmente da aree e paesi dipendendo dai modelli di uso e consumo, la loro presenza è stata riscontrata in gran parte delle città più industrializzate. Dalla Cina al Sud Africa, in Repubblica Ceca e in sud e nord America e in Europa, ovunque l'attività umana presenti degli sviluppi notevoli (Ma *et al.*, 2017; Verhaert *et al.*, 2017).

Rispetto agli inquinanti organici, la concentrazione di questa nuova classe di inquinanti è molto più bassa. Si tratta di concentrazioni dell'ordine delle parti per miliardo, motivo per cui solo negli ultimi due decenni con nuove tecniche di misura più sensibili, è stato possibile analizzarli. Questa loro caratteristica ha portato a classificarli come contaminanti emergenti (*Emerging Contaminant EC*) o contaminanti organici emergenti (*Emerging Organic Pollutants EOP* o *Persistent Organic Pollutants POPs*). Infatti, non esistono regolamentazioni amministrative per la protezione ambientale da questo tipo di inquinanti perché non è stato ancora ben capita la loro pericolosità sull'ambiente. Nonostante le basse concentrazioni, questi risultano persistenti e potenzialmente tossici sui microorganismi a causa della loro complicata struttura molecolare creando problemi per l'ambiente e l'uomo. Ad esempio, possono agire sulle caratteristiche fisiche o cerebrali della fauna ittica con cui entrano in contatto le quali manifestazioni si ripercuotono sull'ambiente e sulla riduzione della biodiversità marina. Possono essere presenti anche nell'acqua che viene usata per irrigare campi di coltivazione portando il problema anche nei terreni e nelle falde acquifere. Alcuni ritrovamenti sono stati individuati nelle acque potabili e di conseguenza accresce il rischio di entrare in contatto con la popolazione umana (Luo *et al.*, 2014).

La maggior parte degli inquinanti farmaceutici sono introdotti nell'ambiente attraverso l'uso che ne fa l'uomo che non riuscendo a metabolizzarli in maniera completa, li espelle conducendoli nei processi di trattamento delle acque reflue che non sono ancora in grado di gestire la loro rimozione. Le altre fonti da cui gli inquinanti farmaceutici provengono sono gli ospedali, gli allevamenti intensivi di bestiame o gli scarichi industriali (De la Cruz *et al.*, 2013).

Questo lavoro prevede una raccolta di informazioni legate allo studio della degradazione di questi inquinanti e la rielaborazione dei dati a cui si aggiungono prove sperimentali effettuate in laboratorio. Verranno spiegati diversi metodi di degradazione, riportati diversi articoli in cui si spiega ciò che è stato studiato nel corso degli anni. Infine, si analizzano differenti sistemi che

verranno confrontati tra loro e insieme a prove di laboratorio per individuare se esistano e quali siano, i trattamenti e le condizioni operative migliori per la soluzione di questa problematica.

### *1.1 Scopo della tesi*

In questo lavoro di tesi si vuole procedere con un approfondimento del problema legato ai contaminanti emergenti che stanno riscuotendo sempre più interesse nell'ambito della salvaguardia dell'ambiente. Risulta pertanto necessario individuare le soluzioni migliori per la loro rimozione dalle acque superficiali annoverando nel complesso, l'efficacia del trattamento e la sua fattibilità nonché l'economia e l'energia impiegate dal sistema. Considerando le diverse tecniche associate alla risoluzione del problema, l'attenzione è da focalizzare su sistemi fotocatalitici legati alla luce solare. Questi sono in grado di ottimizzare sia le risorse a disposizione che i costi relativi al procedimento. L'obiettivo primario di questo lavoro è analizzare in maniera più specifica, i vantaggi che si otterrebbero con lo sviluppo di processi legati alle reazioni Fenton e foto-Fenton. Gli inquinanti sui quali si intende approfondire maggiormente l'interesse appartengono alla classe di quelli organici ed in particolare di quelli farmaceutici. Tra questi, l'attenzione volge verso quelle tipologie che sono di uso più comune e che quindi si presentano con maggior frequenza negli ambienti acquosi ovvero gli antibiotici e gli antinfiammatori. Si sono così analizzati e confrontati i metodi di sintesi dei catalizzatori, le loro condizioni di lavoro e i risultati conseguiti in una ricerca bibliografica dedicata.

A questi risultati si aggiungono anche alcune prove sperimentali seguendo le soluzioni proposte tra le informazioni estrapolate dalla letteratura e verificandole in laboratorio. In queste ultime attività si è posto l'accento sulle performance che conseguono le proprietà di adsorbimento di una particolare zeolite naturale microporosa, la clinoptilolite. Effettuando delle sintesi del catalizzatore con uno scambio ionico, si sono sostituiti gli ioni accumulati sulla superficie di questo supporto con ioni di  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Successivamente, sono state esaminate le caratteristiche del catalizzatore e le sue capacità di degradazione su di un particolare inquinante organico che simula in maniera molto affidabile, le caratteristiche degli inquinanti organici in una matrice acquosa. Questa molecola modello è l'Acid Orange 7 di cui si è valutato l'abbattimento per mezzo delle reazioni tipo Fenton in condizioni di temperatura e pressione atmosferica. In queste condizioni l'uso di un'agente riducente come l'acido ascorbico, è risultato molto prestante nel complesso. La presenza dell'acido ascorbico che di per sé è un vitamero della vitamina C presente in molti alimenti da frutto, permette di accelerare il ciclo catalitico del ferro riducendo lo ione  $Fe^{3+}$  nella specie  $Fe^{2+}$  ottenendo un beneficio notevole nello sviluppo della generazione delle specie radicaliche  $\cdot OH$  e nella degradazione dell'inquinante. Inoltre essendo un acido, porta la reazione a svilupparsi a pH relativamente bassi migliorando le prestazioni della reazione.

I risultati ottenuti infine sono stati confrontati con quelli analizzati nelle ricerche bibliografiche sull'argomento risultando molto promettenti e formulando così una proposta per la risoluzione dell'inquinamento da contaminanti emergenti.

### *1.2 Processi di trattamento delle acque reflue*

I trattamenti esistenti utilizzati per la purificazione delle acque di scarico non garantiscono attualmente la rimozione di questa nuova classe di inquinanti emergenti. Questi processi sono preceduti da pretrattamenti dedicati alla rimozione di corpi estranei all'acqua (rami, foglie, sabbia oli) con operazioni di grigliatura, dissabbiatura e disoleazione. Si susseguono trattamenti primari e secondari. Quelli primari sono caratterizzati da sistemi di correzione del pH e processi

di separazione fisica come coagulazione, flocculazione e sedimentazione primaria, i secondari invece prevedono trattamenti di rimozione o degradazione degli inquinanti presenti all'interno delle acque. L'obiettivo è quello di ottenere una qualità dell'acqua conforme alle indicazioni delle normative delle acque di scarico. Rientrano nei trattamenti secondari processi di ossidazione biologica e nitrificazione effettuati in vasche di fango attivo in cui batteri aerobici sono capaci di degradare gli inquinanti organici in composti più semplici e facilmente rimovibili attraverso la sedimentazione. Seguono infine processi di denitrificazione, defosfatazione e disinfezione (Bouissou-Schurtz *et al.*, 2014).

Con questi trattamenti la percentuale di rimozione che si riesce ad ottenere per gli inquinanti emergenti, varia dal 30% al 50% considerando diversi tipi di sostanze e le diverse concentrazioni che caratterizzano i diversi impianti di depurazione (Deblonde, Cossu-Leguille and Hartemann, 2011; Lapworth *et al.*, 2012). Queste tecnologie quindi non garantiscono la depurazione delle acque e risulta necessario trovare metodi innovativi capaci di trattare nello specifico questo tipo di sostanze.

L'applicazione di queste operazioni rientra nei trattamenti delle acque di tipo terziario o speciali. Questi a differenza dei primari e secondari, prevedono l'uso di specifiche operazioni come filtrazione o l'uso di carboni attivi che ne comporta un aumento della spesa necessaria ad ottenere un'acqua più pulita. Quindi, l'obiettivo è quello di studiare e ottenere tecnologie che rimuovono gran parte degli inquinanti ma che considerino un adeguato investimento monetario. Per raggiungere tale obiettivo una soluzione può essere quella di raggiungere almeno l'80% dell'eliminazione dei microinquinanti prima dei classici trattamenti a fanghi attivi per far in modo che si ottenga la totalità a fine processo (De la Cruz *et al.*, 2013).

Tra i processi Terziari si distinguono quelli conservativi che sfruttano operazioni di natura fisica per la rimozione degli inquinanti, e quelli non conservativi che prevedono l'uso di reagenti chimici e vengono definiti come processi di ossidazione avanzata (*Advanced Oxidation Process AOP*).

### 1.3 Processi conservativi

Tra i processi conservativi si evidenziano per le migliori prestazioni, quelli che adoperano l'uso di membrane o di adsorbenti.

L'adsorbimento è un processo caratterizzato da legami di natura chimica-fisica debole (Van der Waals) tra un adsorbente (materiale usato per l'operazione) e l'adsorbato (composto che si lega all'adsorbente). L'adsorbente più comune è il carbone attivo per le sue caratteristiche di alta superficie specifica e per i bassi costi del materiale. L'uso della polvere di carbone attivo è utile per quanto riguarda la rimozione di composti idrofobici e quindi per alcuni composti non bio-degradabili. La percentuale di rimozione degli inquinanti va dal 60% al 90% dipendendo dalle condizioni di lavoro e dal composto in analisi. Tuttavia, considerando che nelle acque superficiali vi sono svariate specie di composti di natura organica che competono con l'assorbimento dell'inquinante sul carbone attivo, queste percentuali risultano più basse nell'ambito applicativo creando anche problemi di fouling riducendo il potere di ritenzione dell'adsorbente. Un altro problema legato all'uso del carbone attivo è lo smaltimento dopo il processo. L'inquinante passa da una fase liquida in una solida concentrandosi nell'adsorbente, questo crea problemi per la sua rigenerazione (Pelekani and Snoeyink, 1999; Bolong *et al.*, 2009).

Le membrane utilizzate per questo tipo di rimozione si differenziano in processi di nanofiltrazione e osmosi inversa. L'osmosi inversa è un metodo basato su una membrana semipermeabile capace di rimuovere ioni o particelle da una matrice liquida mentre la

nanofiltrazione consiste nell'uso di una membrana con pori di dimensione sull'ordine dei nanometri. La nanofiltrazione prevede una filtrazione più grossolana dell'osmosi inversa che non consegue la rimozione di minerali e lavora con perdite di carico minori. L'efficienza di rimozione di una membrana dipende dall'inquinante in questione. Composti con un peso molecolare più elevato sono facilmente rimossi da un processo di osmosi inversa mentre molecole che presentano una carica ionica sono più facilmente rimovibili con una membrana per la nanofiltrazione. Per gli inquinanti emergenti, questo tipo di rimozione porta ad ottenere un'efficienza che varia dal 57% al 90% e in alcuni casi può raggiungere il 95%. Sebbene l'operazione di osmosi inversa risulti essere più performante della nanofiltrazione, questa può portare a problemi di fouling più consistenti. Inoltre, entrambe le membrane presentano problemi di riutilizzo. L'uso di membrane per la rimozione di questa nuova classe di inquinanti emergenti, risulta essere poco apprezzata perché la selettività mostrata per la rimozione di inquinanti non risulta essere efficace (Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018).

I processi conservativi si basano su principi di solo rimozione, spostano l'inquinante da una fase liquida ad una solida senza degradare l'inquinante. Questa caratteristica permette solo di spostare il problema in un altro sistema che poi dovrà essere adeguatamente rigenerato. Per questo motivo i processi di ossidazione avanzata che prevedono la trasformazione degli inquinanti in composti meno nocivi, vengono preferiti per questo tipo di contaminanti anche se comporta dei costi maggiori. L'utilizzo di queste tecnologie può essere utilizzata insieme ad altri processi di degradazione dell'inquinante per migliorare le prestazioni del processo di rimozione (Chong *et al.*, 2010).

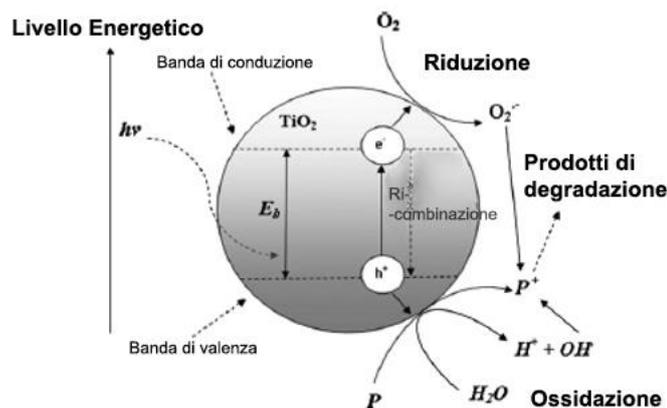
#### 1.4 Processi di ossidazione avanzata (POA)

I metodi non conservativi consistono in una reazione chimica che vede come protagonista un agente ossidante. Questo reagendo, produce in situ specie molto reattive, i radicali liberi che a contatto con l'agente inquinante lo degradano in composti meno nocivi e lo mineralizzano o quasi del tutto in sostanze inorganiche. La principale specie reattiva è il radicale idrossido ( $\cdot\text{OH}$ ). Se non per il costo superiore rispetto ai metodi conservativi, i processi di ossidazione avanzata presentano dei risultati molto più rassicuranti. Tra i reagenti che si inseriscono in questo tipo di reazione, i migliori agenti ossidanti sono l'acqua ossigenata ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e l'Ozono ( $\text{O}_3$ ) i quali tuttavia sono richiesti in larga quantità per ottenere risultati apprezzabili. Per ovviare questa problematica una soluzione adottata è quella che prevede una parziale degradazione dell'inquinante che successivamente verrà eliminato del tutto con una serie di post-trattamenti biologici. In questo modo si ottiene un netto risparmio sui costi dovuti a questo tipo di trattamento speciale che unito ai trattamenti primari e secondari delle acque reflue, porterebbero al raggiungimento della degradazione completa o ad un risultato molto prossimo (Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018). Tra i più efficaci processi di ossidazione avanzata per la rimozione degli inquinanti di natura organica e farmaceutica, spiccano i processi di fotocatalisi eterogenea, ozonizzazione e le reazioni Fenton o la combinazione tra i suddetti trattamenti o altri tipi di trattamento.

##### 1.4.1 Fotocatalizzatori eterogenei

I fotocatalizzatori sono dei semiconduttori capaci di catturare i fotoni provenienti da una sorgente luminosa e utilizzare la loro energia per permettere la generazione in situ di specie molto reattive o radicali liberi da una sostanza ossidante come l'acqua ossigenata accettrice o donatrice di elettroni. I fotoni catturati aiutano la mobilitazione degli elettroni da bande di valenza su bande di conduzione a più alta energia dove avviene la reazione con i reagenti. La

differenza di energia (in eV) tra la banda di conduzione e quella di valenza è chiamata Energy gap. Maggiore è questa differenza, maggiore è l'energia richiesta e di conseguenza più fotoni saranno necessari agli elettroni per permettere la loro mobilità. L'energia dei fotoni può provenire sia da fonti di luce naturale (come il sole) o da fonti simulate (come le lampade) per produrre vacanze, radicali idrossili ( $\cdot\text{OH}$ ) o ossidare direttamente il contaminante adsorbito sulla superficie del catalizzatore. Questi reagendo con l'inquinante, lo degradano in composti meno complessi e facilmente degradabili. Spesso gli elettroni possono trasferirsi anche su specie attive come l'ossigeno disciolto in acqua o sullo stesso inquinante che agisce ancora come un radicale libero come schematizzato nella **Figura 1.1**. L'efficienza della reazione e del processo foto attivo dipende da vari fattori. La concentrazione del fotocatalizzatore determina la disponibilità dei siti attivi su cui avviene la reazione, maggiore è la quantità migliore è la resa. Anche il pH influisce sulla reazione aiutando i processi di ossidazione ad avviarsi. Un contributo significativo è dovuto anche alla fonte luminosa utilizzata. La frequenza e l'intensità della radiazione permettono di valutare che tipo di energia è richiesta per l'attivazione del catalizzatore (Energy gap) e maggiore è la sua intensità, maggiore sarà la velocità di reazione (Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018).



**Figura 1.1** Figura tratta da (Randazzo, Caronia e Floriano, 2016) con modifiche. Reazioni che coinvolgono la titania mesoporosa

Il fotocatalizzatore più usato è la titania  $\text{TiO}_2$  mesoporosa (in forma anatasio) per le sue proprietà non tossiche, stabili e dispone di un'ampia disponibilità commerciale. La forma cristallina dell'anatasio ostacola la ricombinazione degli elettroni con le vacanze sul fotocatalizzatore aumentandone l'efficienza. Lavora con lunghezze d'onda che vanno dai 300 ai 390 nm quindi nel campo ultravioletto rimanendo stabile anche dopo diversi cicli fotocatalitici. Inoltre, possiede forti proprietà meccaniche e un'ottima resistenza chimica e termica che hanno portato alla sua applicazione in larga misura nel campo del trattamento delle acque. La titania è già utilizzata largamente per l'abbattimento di diversi agenti inquinanti come i prodotti per la cura personale e alcuni farmaci (ad esempio la amoxicillina) in cui sono stati ottenuti ottimi risultati dal punto di vista della riduzione della domanda di ossigeno e della frazione organica disciolta (DOC) (Chong *et al.*, 2010).

La titania mesoporosa a causa delle radiazioni ultraviolette, prevede notevoli costi sulla gestione economica delle lampade usate come fonte energetica, quindi la luce solare risulta essere la via da intraprendere per questo tipo di reazioni. Considerando che solo circa il 5% delle radiazioni solari possiede una componente ultravioletta, l'ottenimento di buoni risultati si raggiunge dopando i fotocatalizzatori con promotori che ne migliorano l'attività catalitica o adoperando particolari nanostrutture del catalizzatore stesso (Du *et al.*, 2017).

#### 1.4.2 Reazioni di ozonizzazione

Le reazioni di ozonizzazione sono reazioni redox in cui l'ozono che agisce come elemento ossidante, partecipa alla reazione per degradare l'inquinante e trasformarlo in composti meno nocivi fino ad una sua completa mineralizzazione. Questa tecnologia è già ampiamente utilizzata per la disinfezione e depurazione delle acque potabili e si dimostra superiore ai metodi convenzionali per l'alto grado di degradazione e per la non selettività. L'ozono può degradare i contaminanti in maniera diretta attaccando gruppi funzionali ricchi di elettroni come doppi legami, ammine o anelli aromatici, o indiretta con la produzione in situ degli agenti ossidanti come il radicale idrossido ( $\cdot\text{OH}$ ) (Esplugas *et al.*, 2007). Alcuni microinquinanti sono facilmente degradabili solo dall'ozono. Altri invece come aldeidi o acidi carbossilici, richiedono l'aiuto dei radicali per portarli allo stato di mineralizzazione che a causa della più alta reattività di questi ultimi, rendono questi processi meno selettivi. La generazione dei radicali ossidrilici può essere accentuata dalla presenza di altri agenti ossidanti come l'acqua ossigenata ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) aumentando la capacità di distruggere l'inquinante. Questa tecnologia è promettente da questo punto di vista. È stato esaminato che il processo di ozonizzazione riesce a rimuovere una gran varietà di microinquinanti da acque grigie da trattare biologicamente negli impianti di depurazione delle acque, fino ad ottenere un'efficienza del 95% (Luo *et al.*, 2014).

L'attivazione della reazione per la formazione dei radicali, è aiutata a pH elevati (>8) con la combinazione di agenti ossidanti, catalizzatori o grazie alla presenza della radiazione ultravioletta. Catalizzatori a base di ossidi di ferro sono già stati utilizzati in processi di ozonizzazione per la rimozione dell'ibuprofene. Il ferro possiede un aspetto interessante nei processi di ossidoriduzione nei quali assumono un ruolo importante nella formazione dei radicali liberi riuscendo ad ottenere una rimozione finale dei microinquinanti del 50% superiore al solo uso di ozono (Bai, Yang and Wang, 2016).

Nonostante ciò i costi da sostenere per l'utilizzo di questo metodo di degradazione risultano molto elevati ed è per questo che l'uso del processo di ozonizzazione viene spesso affiancato da trattamenti meno costosi ma che aiutano al raggiungimento dell'obiettivo come ad esempio processi di osmosi inversa.

La scarsa stabilità dell'ozono in ambiente acquoso e il suo costo spostano l'attenzione da queste reazioni ad altre ugualmente efficaci ma con costi ridotti (Nawrocki and Kasprzyk-Hordern, 2010).

#### 1.4.3 Reazioni di tipo Fenton

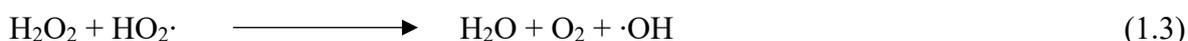
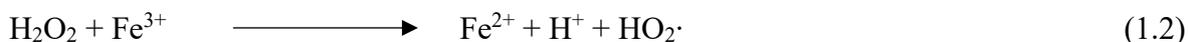
Le reazioni di tipo Fenton sono reazioni di ossidazione che prevedono la formazione in situ del radicale idrossido ( $\cdot\text{OH}$ ), per effetto della presenza di Fe e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , che possiede capacità molto reattive e quindi in grado di degradare o mineralizzare gli inquinanti con cui entra in contatto. L'ossidazione di un composto organico delle reazioni Fenton è rapida ed esotermica. Dalla reazione, si ottengono i prodotti di degradazione, anidride carbonica e acqua. Si tratta di reazioni semplici condotte in condizioni di temperatura e pressione atmosferica utilizzando apparecchiature non troppo sofisticate. Inoltre, i reagenti utilizzati per questa reazione sono non tossici e poco inquinanti. Queste peculiarità hanno portato a considerare questo tipo di reazioni una valida ed interessante alternativa per la sostenibilità della depurazione delle acque.

Nelle classiche reazioni Fenton, la generazione degli  $\cdot\text{OH}$  avviene ad opera della reazione del perossido di idrogeno con lo ione Ferro  $\text{Fe}^{2+}$  (Rostamizadeh *et al.*, 2019).

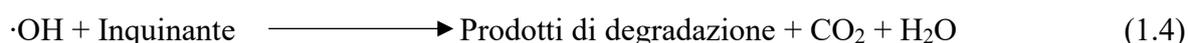
Consideriamo la seguente reazione (1.1):



La specie ossidata  $\text{Fe}^{3+}$  reagisce ancora con l'acqua ossigenata per formare altri radicali (equazioni (1.2) ed (1.3):



Quindi lo ione  $\text{Fe}^{3+}$  è nuovamente ridotto alla specie  $\text{Fe}^{2+}$  svolgendo un ciclo catalitico. I radicali idrossidi così formati reagiscono con gli inquinanti organici ossidandoli in composti meno nocivi (equazione 1.4):



A queste reazioni si aggiungono reazioni indesiderate che ostacolano la generazione dei radicali (equazioni (1.5) ed (1.6)):



Il controllo di queste reazioni risulta fondamentale per ottenere una massima efficienza di degradazione. Lavorando a pH bassi (tra 3 e 4) si limitano le reazioni indesiderate e si evita la precipitazione di ossidrossido di ferro che non partecipando alla reazione, ne riduce la resa. A fine reazione il pH viene ripristinato a valori neutri per permettere la rimozione e separazione del ferro sottoforma di fanghi dopo il trattamento.

Gli aspetti che influenzano la reazione considerando che si lavora in condizioni di temperatura e pressione atmosferica, risiedono nella concentrazione dei reagenti. Una maggior quantità di questi sposta l'equilibrio della reazione promuovendo la formazione dei radicali liberi e di specie reattive. Considerando i costi non trascurabili dei reagenti, è necessario trovare un valore di combinazione ottimale tra acqua ossigenata e ferro in modo da ottenere una velocità di reazione sostenuta limitando i costi dei reagenti stessi.

Le reazioni Fenton si sono sviluppate in diversi modi portando al miglioramento non solo la resa del processo, ma anche determinati aspetti su livelli energetici ed economici. Si distinguono quindi, le reazioni omogenee in fase liquida da quelle eterogenee in cui la reazione avviene sulla superficie del catalizzatore supportato con ioni o ossidi di ferro. Da qui si sono sviluppate diverse tecniche di reazione denominate Fenton-like che sfruttano non solo il  $\text{Fe}^{2+}$  come reagente ma anche lo ione  $\text{Fe}^{3+}$ . Diversi sono i metalli utilizzati come promotori della reazione. La scelta del ferro risulta essere tra le più efficaci considerando anche l'abbondanza in natura e la non tossicità che caratterizzano l'elemento. Tra le diverse tecniche si distinguono i processi photo-Fenton. Questi, prevedono una fonte di radiazione luminosa che permette di aumentare la generazione di specie radicaliche aiutando la decomposizione dell'acqua ossigenata per mezzo di ioni  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ . Esistono anche processi di elettro-Fenton, processi di cavitazione Fenton-like e processi Fenton basati sull'azione delle microonde tutti con lo scopo di aumentare in modi differenti, la produzione dei radicali  $\cdot\text{OH}$  e favorire il processo di degradazione (Wang *et al.*, 2016). In questi casi bisogna considerare anche altri aspetti della reazione come la quantità di catalizzatore, l'intensità e la frequenza della fonte luminosa e i parametri con cui operano le apparecchiature, tutti elementi che influenzano lo sviluppo delle reazioni e che comprendono un costo energetico e monetario.



## 2. Contaminanti Emergenti

### 2.1 Problematiche, rischio e regolamentazione

In questi ultimi anni, il rilascio nell'ambiente di prodotti farmaceutici e della cura personale insieme ad altri contaminanti emergenti organici, ha portato un grande interesse nello studio degli effetti che generano sulla salute umana, animale e vegetale. In particolare, la presenza di alcuni composti farmaceutici è stata osservata perché essi influenzano in maniera significativa le attività biologiche. Tra questi si contano farmaci antibiotici, antiinfiammatori, analgesici, regolatori lipidici, psicofarmaci e altre medicine terapeutiche che possono interferire con il sistema endocrino agendo così sul funzionamento dell'organismo umano o animale. Burns *et al.*, 2018 ha riportato esempi di documentati effetti che farmaci antidepressivi in concentrazioni rilevanti hanno portato cambiamenti nel modo di comportarsi nei pesci, inibizione dello sviluppo, effetti derivanti dall'esposizione a farmaci antidiabetici o l'aumento del numero di specie femminili tra pesci selvatici. La produzione di farmaci aumenta di pari passo con la crescita demografica generando un'enorme quantità di questi composti negli ambienti acquatici e terrestri attraverso le acque di scarico che poi necessitano di essere trattate in maniera adeguata. Le tecniche odierne per ripulire le acque di scarico non sono ancora efficienti per la rimozione dei contaminanti emergenti e di conseguenza molti persistono nell'ambiente depositandosi e accumulandosi nelle acque sotterranee e superficiali sfociando in laghi, fiumi, falde acquifere presenti negli insediamenti urbani e rurali (Lesser *et al.*, 2018).

La varietà che presentano questo tipo di contaminanti è molto ampia. Tutti possiedono una capacità di persistenza e stabilità a lungo termine elevata e si differenziano per la loro solubilità in acqua. I composti organici idrofobici come idrocarburi policiclici aromatici, bifenili policlorurati o pesticidi denominati come inquinanti persistenti organici (IPO) presentano una bassa solubilità portando a concentrazioni preoccupanti sui sedimenti delle acque superficiali. Altri come sulfamidici invece possiedono una grande solubilità in acqua e vengono trasportati durante il percorso. Da qui si possono trasferire negli organismi di ordine maggiore, dai pesci fino agli umani, quindi risulta importante valutare quale sia il loro rischio ecologico e biologico (Kilunga *et al.*, 2017). Tutt'oggi non esistono regolamentazioni appropriate per questo genere di inquinanti. Sebbene si sia studiato e capito quali siano gli effetti che causano sulla salute umana, il loro rischio effettivo non è stato ben quantificato perché non si conoscono ancora i valori soglia tollerabili delle concentrazioni degli stessi (Ma *et al.*, 2017). Il problema nasce considerando che il rischio associato a questo tipo di contaminanti è influenzato già da concentrazioni che variano dal nanogrammo al microgrammo quindi in quantità molto esigue tanto da essere denominati con la voce di microinquinanti. Lo dimostra anche la presenza dei loro metaboliti formatosi per l'azione e la variazione di fattori ambientali abiotici come temperatura, composizione del suolo, salinità, pH, intensità e lunghezza d'onda della luce solare che portano ad una più immediata assimilazione di questi composti dalle specie viventi con cui entrano in contatto. Di fatto rappresentano un problema riconosciuto anche da recenti studi europei in materia di farmacovigilanza (Bouissou-Schurtz *et al.*, 2014).

Le fonti da cui provengono gli inquinanti sono principalmente gli ambienti ospedalieri, fabbriche di allevamento di bestiame e gli ambienti urbani. Da qui si riversano nei fiumi dagli impianti di trattamento delle acque che non trattando questa specie di inquinanti vengono portati in diversi ambienti propagando la loro diffusione. Infatti, le maggiori città sviluppate o in via di sviluppo sono le zone più significative. Diversi studi e ricerche sono stati affrontati per controllare il livello dei contaminanti emergenti e per capire la loro evoluzione dal punto di

vista lagrangiano ed euleriano nel corso dei fiumi, in differenti regioni del mondo basandosi su campionamenti stagionali o annuali. Nonostante ciò la molteplicità di fattori che possono influire su una dettagliata informazione di uno studio del genere porta ad altrettanti risultati diversi. Lo scopo di questo tipo di studio risiede quindi nel valutare e migliorare le condizioni che portano a questo rischio ambientale per assicurare una migliore compatibilità con l'ambiente stesso. Grazie ad una nuova tecnica di cromatografia liquida ad alte prestazioni accoppiata con la spettrometria di massa, è possibile ottenere risultati confrontabili con i limiti di misura e paragonabili a quelli di campioni pre-concentrati o puliti arrivando a misurare concentrazioni dei contaminanti nell'ordine del nanogrammo su litro. Usando volumi maggiori 100 µL per aumentare la probabilità di misura è possibile diminuire il tempo di preparazione del campione aumentandone il numero di esaminati per volta (Anis and Haydar, 2019).

## 2.2 Concentrazione di inquinanti nelle acque superficiali

Diverse analisi sono state condotte in diversi paesi nel mondo monitorando le concentrazioni degli inquinanti che si accumulano sulle rive e all'interno di svariati fiumi. Le informazioni raccolte sulle zone esaminate variano dalla Cina al Sud Africa fino ad arrivare in Europa, Messico e Congo nelle acque superficiali o nei loro sedimenti per ottenere una valutazione globale del rischio ambientale.

In un'indagine eseguita dall'ente francese denominato agenzia francese per l'alimentazione, l'ambiente e il lavoro salute e sicurezza, sono state rilevate la presenza di trentatré diversi tipi di residui farmaceutici nelle risorse idriche nel periodo dell'ottobre 2009 fino a giugno 2010 considerando un ammontare di 238 siti selezionati. Qui si sono valutati parametri di persistenza, bioaccumulo e tossicità presentati da Bouissou-Schurtz *et al.* (2014). Come si può notare dalla **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** tra i farmaci selezionati solo dodici sono stati considerati perché in concentrazione maggiore rispetto al limite di quantificazione. Sebbene questi numeri varino sulla base di differenti fattori ambientali e soprattutto col mutare delle stagioni perché legate al consumo negli ambienti urbani, possono aiutarci a definire un limite delle stesse concentrazioni. Sempre nello stesso articolo si evidenzia come i contaminanti più problematici siano quelli con il rischio stimato più alto a causa della loro maggior persistenza riscontrabile con la frequenza di quantificazione (Paracetamolo, Ibuprofene, Diclofenac, Oxazepam e Carbamazepina). Questi porterebbero anche in basse concentrazioni a effetti cronici di esposizione e quindi a deleteri effetti per gli organismi acquatici. Nell'articolo si menzionano per ciascun inquinante quali sono gli effetti che si ripercuotono sull'ambiente e sulla fauna circostante andando a ledere in maniera significativa espressioni genetiche e parametri enzimatici degli stessi nonostante le basse concentrazioni degli inquinanti. Infatti, la persistenza di questi contaminanti influisce più che altro su aspetti di esposizione cronica. Gli aspetti conclusivi riguardano una maggior attenzione nell'uso dei farmaci, una miglior tecnica analitica per valutare non solo le problematiche che interessano un singolo contaminante ma l'azione congiunta di diversi metaboliti presenti all'interno delle acque superficiali e soprattutto l'obiettivo che può portare al miglioramento più sostenuto di questo tipo di inquinamento ambientale, risiede nella degradazione e rimozione di queste specie inquinanti nei trattamenti delle acque reflue.

Nella Repubblica democratica del Congo Kilunga *et al.* (2017) hanno effettuato nel 2016 delle ricerche sulla concentrazione di inquinanti in tre fiumi del paese molto importanti per il fabbisogno della capitale Kinshasa. Raccogliendo i sedimenti da ciascun fiume si sono effettuate analisi per determinare la presenza e la concentrazione di specifici inquinanti. La scelta di esaminare i sedimenti di questo fiume si focalizza su quei contaminanti che posseggono una alta persistenza e una bassa solubilità nell'ambiente acquoso constatando una

forte presenza di questi in ciascun sito preso in considerazione. Dopo le analisi effettuate su campioni asciutti è emerso che la concentrazione di bifenili policlorurati varia tra i 3,46 e i 52,94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , per gli idrocarburi policiclici aromatici tra i 22,56 e 1011,94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

**Tabella 2.1** Tabella tratta da (Bouissou-Schurtz et al., 2014) con modifiche. Analisi dei farmaci in diverse regioni della Francia

	Farmaci	Frequenza di campionamento (%)	Limite di quantificazione (ng/L)	Massima concentrazione ambientale (ng/L)
1	Oxazepam	27,1	5	161
2	Paracetamolo	23,6	25	443
3	Carbamazepina	29,8	5	48
4	Losartan	10	5	11
5	Gadolinio	2,8	5	19
6	Ketoprofene	3,9	10	258
7	Acido salicilico	2,1	25	57
8	Trimetazidina	0,8	25	31
9	Ibuprofene	2,5	10	19
10	Idroclorotiazide	8,1	25	48
11	Diclofenac	2,6	10	16
12	Praxilene	1,8	1	2

Per i pesticidi organoclorurati varia tra i 12,5 e i 221,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  e infine la concentrazione degli eteri difenili bromurati varia tra 1,5 e 27,9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . La concentrazione dei contaminanti cresce lungo il flusso della corrente in tutti i fiumi. Questo implica uno stretto rapporto con la persistenza di questi composti e l'influenza della presenza umana sulla loro concentrazione. Non venendo smaltiti o degradati gli inquinanti si accumulano in maggior quantità che accresce attraversando le zone abitate dove si verifica, a causa dell'abbondante uso da parte dell'uomo, un incremento della loro concentrazione. Inoltre, si registra una varia quantità anche degli stessi tipi il che porta a dedurre che la contaminazione non sia solo di origine urbana ma avvenga anche per mezzo di scarichi industriali, ospedalieri o agricoli. Gli effetti che questo tipo di inquinamento riversa sull'ambiente sono molteplici, i pesticidi ad esempio influiscono sul sistema nervoso con effetti neurotossici e potrebbero causare effetti altamente tossici nell'uomo. I maggiori contributi della presenza di questi inquinanti sono dati da effluenti industriali, effluenti urbani, prodotti di combustione da automobili, inceneritori, petrolio o attività pirogeniche. Per ovviare a questa situazione critica la soluzione risiede secondo (Kilunga *et al.*, 2017) nel ricercare strategie efficaci per la gestione degli impianti per il trattamento delle acque.

Negli ultimi anni diverse ricerche hanno portato alla luce un'alta concentrazione di antibiotici nelle acque di diversi fiumi in Cina. Ma *et al.* (2017) hanno approfondito queste ricerche concentrandosi su diversi tipi di composti farmaceutici e loro metaboliti tra cui farmaci antiinfiammatori, regolatori lipidici, psicofarmaci,  $\beta$ -bloccanti e antibiotici nelle zone di Pechino. Di questi hanno analizzato trentatré diversi composti considerando la loro variazione spazio-temporale, il consumo, l'efficienza di rimozione da sistemi di trattamento delle acque e rischi ambientali che ne derivano. Il periodo di campionamento delle acque degli affluenti del fiume Beiyun e del corso principale intercorre tra luglio e novembre 2015. L'utilizzo della cromatografia liquida ad ultra alta prestazione ha permesso di constatare che le concentrazioni più elevate presenti nei mesi invernali, arrivano sulle centinaia di nanogrammi constatando che la presenza dei composti farmaceutici dipende fortemente dal consumo umano. Di questi il 37,8% sono antibiotici il che fa presumere che il problema di inquinamento di questi

contaminanti emergenti sia legato ad una varia gamma di composti farmaceutici. Nonostante la solubilità di alcuni antibiotici non sia elevata, questi sono abbastanza solubili da essere trasportati nell'ambiente acquatico. A questi si aggiungono durante la stagione delle piogge, inquinanti di natura organica derivanti dal deflusso di liquidi provenienti dalla digestione dei fanghi o da fanghi di bestiame. Si crea quindi un insieme di composti nocivi per l'ambiente acquatico che i processi di trattamento delle acque convenzionali non sono in grado di gestire e che finiscono nel depositarsi sui sedimenti dei corsi d'acqua. È interessante osservare che anche la classe dei farmaci antinfiammatori è presente in grandi quantità tra i quali il Paracetamolo spicca su tutti registrando una concentrazione che arriva fino a 3577 ng/L. Questi dati portano a presupporre secondo Ma *et al.* (2017) che l'avanzamento demografico unito allo sviluppo della città di Pechino, conducono ad uno scompenso tra il fabbisogno di trattamento e le strutture con insufficiente capacità di trattamento. Molti dei contaminanti emergenti studiati in questo articolo, presentano un alto rischio potenziale verso l'ambiente constatando un pericolo più ampio nei mesi freddi. Inoltre, bisogna considerare che gli organismi acquatici entrano in contatto con una serie di miscele di composti differenti che possono aumentare in maniera sinergica la loro tossicità anche se un singolo composto presenta una bassa tossicità acuta. Alla luce di questa ricerca emerge l'importanza e la necessità di sviluppare tecnologie adeguate al trattamento dei contaminanti emergenti nei paesi più sviluppati.

Sempre in Cina sono stati effettuati diversi studi sulla contaminazione delle acque del fiume Yangtze denominato come il Fiume Azzurro. Questo corso d'acqua risulta molto importante per il paese in quanto uno dei fiumi più grandi al mondo che attraversa diversi siti urbani ed è utilizzato come risorsa per servizi agricoli e industriali per servire una popolazione di circa 20 milioni. Chen *et al.* (2018) hanno misurato la concentrazione di inquinanti organici persistenti da campionamenti depositati sul letto del fiume. Un fattore molto importante che ha contribuito nelle analisi effettuate in questo fiume nel 2012, è la velocità di fondo del fiume. Questa influisce direttamente sulla presenza di inquinanti sui sedimenti in base alle caratteristiche di ciascun inquinante. Il periodo di campionamento è stato effettuato in modo da riscontrare gli effetti sulla concentrazione degli inquinanti in periodi di tre diverse stagioni: la stagione di magra (estate e autunno) in cui la velocità di fondo presenta dei valori minimi, la stagione normale (primavera) e la stagione di piena (inverno) in cui la velocità del fiume raggiunge valori massimi. Sono stati osservati in particolare tre diversi tipi di inquinanti, idrocarburi policiclici aromatici, bifenili policlorurati e pesticidi organoclorurati nelle diverse stagioni sui sedimenti. Gli idrocarburi policiclici aromatici sono più presenti nelle stagioni di piena registrando una concentrazione media nei sedimenti di 435,89 ng/g rivelando un contributo maggiore di quelli a basso peso molecolare. La velocità di fondo rappresenta un fattore determinante per questo tipo di inquinanti perché determina una distribuzione spaziale più alta. Questi inquinanti possiedono un'alta idrofobicità che si riflette in un alto contenuto nei sedimenti di natura organica, inoltre dato che la maggior parte presenta pesi molecolari non troppo elevati, risulta più facile il loro adsorbimento nelle particelle di piccole dimensioni che vengono poi trasportate lungo il percorso. I pesticidi organoclorurati sono più presenti nella stagione di magra con un valore medio di 46,28 ng/g. I composti trovati con più frequenza sono gli esaclorocicloesani e i diclorodifeniltricloroetani (DDT). Questi possiedono capacità di solubilità in acqua molto basse sedimentando facilmente sul fondo del fiume quindi risultano essere influenzati più da questo fattore che dalla velocità di fondo. La concentrazione dei composti bifenili policlorurati invece è inversamente proporzionale alla velocità di fondo. L'alta velocità permette una nuova sospensione delle particelle dal fondo nella fase acquosa e quindi l'inquinante possedendo una idrofobicità debole, viene trascinato dalla corrente del fiume ottenendo un basso valore di concentrazione nei sedimenti. La maggior presenza di questo tipo di inquinante si osserva nella stagione di piena del fiume registrando un valore medio di 53,33 ng/g. Dai risultati ottenuti nell'articolo si evince che nella sezione a nord del fiume i bifenili policlorurati si accumulano

specialmente nella stagione normale e in quella magra, mentre gli idrocarburi policiclici aromatici nella stagione di piena.

Sul percorso dello stesso fiume Yangtze Peng *et al.* (2018) hanno indagato sulla presenza, la concentrazione e la diffusione di contaminanti emergenti organici nelle acque superficiali di tre zone specifiche del fiume includendo diversi affluenti dello Yangtze, affluenti del lago Tai e il fiume Qinhuai tutti a stretto contatto col fabbisogno umano. Gli inquinanti esaminati sono di varia natura, si passa dai farmaci antiinfiammatori, antibiotici, analgesici a pesticidi fino a trovare prodotti di natura industriale per un totale di 484 tipi di inquinanti differenti. I campionamenti sono stati eseguiti nel periodo tra Aprile e Maggio 2016. Degli inquinanti raccolti è stata stimata la persistenza e la potenzialità della loro bioaccumulazione ed è stato stimato anche il rischio ecologico che la presenza di questi contaminanti porta nell'ambiente. Il rischio è calcolato con un quoziente di pericolo pari al rapporto tra la concentrazione del contaminante misurato e l'effetto di concentrazione, un parametro stimato da un'agenzia statunitense della protezione ambientale ed assegnato per diversi contaminanti in un database che indica quanto incide l'inquinante intorno all'ambiente in cui si trova in base alla sua concentrazione. La concentrazione media di ciascun contaminante varia tra 1 ng/L fino a 10 µg/L mentre la concentrazione cumulativa media varia tra i 4 ai 51,6 µg/L. Tra questi i due inquinanti con concentrazione maggiore sono il 1-H-benzotriazolo che può causare effetti cancerogeni per l'uomo e il metilcloroisotiazolinone con una concentrazione maggiore di 1 µg/L mentre per i restanti si registrano concentrazioni che in media passano da 100 a 10 ng/L. Gli inquinanti più frequenti, come si può evincere dalla **Tabella 2.2**, appartengono alla classe di prodotti industriali, per la cura personale o pesticidi. Dalle analisi riportate nell'articolo è emerso che i contaminanti da prodotti industriali si trovano con più frequenza nelle acque superficiali e con maggiori concentrazioni arrivando in totale ad una concentrazione mediana di 100 ng/L riportati sempre nella stessa **Tabella 2.2**. I danni che questi possono causare all'ambiente non sono del tutto noti e richiedono studi approfonditi. I pesticidi sono i più frequenti dopo i prodotti industriali nelle acque dello Yangtze. La massima concentrazione registrata è di 1726 ng/L di atrazina e 1886 ng/L di imidacloprid. Questi insieme a tutti gli altri pesticidi analizzati nelle acque del Yangtze suggeriscono che la loro contaminazione possa portare a effetti nocivi per le specie acquatiche che vivono in questo ambiente con cause gravissime per la loro salute. I prodotti per la cura personale sono meno frequenti ma altrettanto pericolosi. L'amantadina è stato il prodotto per la cura personale più persistente misurando una concentrazione media di 351 ng/L. La presenza di questo farmaco è giustificata dall'uso che si adopera nelle industrie di bestiame nelle quali è stato in larga misura utilizzato per proteggere gli allevamenti di pollame dall'influenza aviaria che ha colpito la Cina.

Peng *et al.* (2018) hanno anche esaminato la distribuzione dei contaminanti organici emergenti per determinate quali possano essere i punti in cui si abbia una maggior contaminazione da questi inquinanti e per determinare quali siano le cause che portano a spiegare questi preoccupanti risultati ottenuti. Ne è emerso che la causa principale risiede nell'affollamento di industrie sulle rive nelle tre zone di indagine che producono un'ammontare di sostanze chimiche pari a 1170 milioni di tonnellate all'anno la cui maggior parte non sono smaltite in maniera adeguata. A queste poi vanno aggiunti i contributi ottenuti con il passaggio dei corsi d'acqua dalle città in cui gli scarichi cittadini forniscono un aumento delle sostanze nocive nell'ambiente acquoso che poi viene trascinato lungo tutto il corso. Nell'articolo sono stati esaminati gli effetti dovuti alla presenza di tetrametil acetilooctaidronaftalene conosciuto come ISO E Super, un'inquinante usato come fragranza in saponi e prodotti per la cura personale, di 4-metilbenzilidrene usato nei prodotti per la cura personale e di clotrimazolo un farmaco contro le infezioni cutanee. Questi sono risultati essere tossici e bioaccumulativi negli organismi acquatici e nell'ambiente e in alcuni casi anche nell'uomo confermando la loro

pericolosità. Considerando il rischio che ciascun contaminante può assumere è stato quantificato il pericolo sulla base del quoziente di pericolo. Ne è risultato che la maggior parte del contaminante possiede un quoziente di rischio compreso tra i  $10^{-8}$  e i  $10^{-4}$  indicando un rischio medio per l'ambiente, una parte più piccola risulta avere un valore meno influente in media compreso tra i valori di  $10^{-16}$  e  $10^{-12}$ . Il rischio più problematico invece si è trovato su sette composti con un quoziente di rischio maggiore di uno e che vengono classificati quindi come pericolosi e ad alto rischio e rientrano per la maggior parte nella classe dei pesticidi e nei prodotti per la cura personale. L'articolo conclude indicando una maggior attenzione da parte delle industrie per evitare la presenza degli agenti inquinanti nelle acque dello Yangtze.

Una ricerca condotta da Lesser *et al.* (2018) in cui sono stati analizzati più di 200 microinquinanti, ha dimostrato che nella zona della valle del Mezquital in Messico esiste una problematica legata all'inquinamento del sistema idrico per l'uso agricolo. Date le avverse condizioni climatiche che non permettono grandi disponibilità di acqua, la valle dispone di un sistema complesso di irrigazione basato sulle acque di scarico e canali che permettono la sostenibilità agricola del luogo. I campionamenti sono stati effettuati durante il periodo di fine Febbraio 2013 in acque sotterranee, acque di sorgente e in canali di irrigazione per studiare il percorso e la provenienza dei contaminanti presenti. Sono stati individuati 14 diversi composti organici (cinque volatili e nove semi-volatili) presenti nei canali ma in particolare la maggior parte dei composti sono stati esaminati nella parte sud che dispone di minor controllo e regolazione delle acque. La presenza di questi composti organici dipende da diversi fattori dovuti alle caratteristiche di ciascun inquinante come la volatilità, la capacità idrofilica o dalla temperatura di degradazione. Tra questi sono presenti in maggior quantità tra i composti volatili il toluene e lo xilene e derivati dall'uso di detersivi e solventi o contaminanti provenienti da benzine o carburanti, in concentrazioni che variano da 2,31 a 8,19  $\mu\text{g/L}$  per il toluene e da 0,39 a 1,48  $\mu\text{g/L}$  per lo xilene. Sono stati individuati tra i composti organici anche quelli semivolatili organici della famiglia di esteri ftalati usati in differenti tipi di industria sottoforma di additivi e plasticizzanti. Questi risultano essere i più frequenti contaminanti organici persistenti e con le concentrazioni maggiori registrando valori che arrivano fino a 190  $\mu\text{g/L}$  nel caso del M.P.– cresolo a causa della loro più bassa volatilità. Nelle acque di sorgente e sotterranee è stata rilevata solo la presenza di due semivolatili composti organici della famiglia degli esteri ftalati registrando una concentrazione non maggiore di 20  $\mu\text{g/L}$ .

Nella valle del Mezquital sempre sull'articolo di Lesser *et al.* (2018) è stato evidenziato come una parte dei contaminanti hanno origine da farmaci e ormoni misurando una varietà di 70 composti diversi. In tutti i canali di scarico sono stati ritrovati fino a 17 tipi di farmaci nonostante fossero in concentrazioni minori rispetto ai contaminanti organici volatili. Anche in questo caso la maggior frequenza e concentrazione sono state registrate nelle zone più a sud della zona essendo più vicine agli sgorghi delle acque di scarico. Il motivo di tale varietà è dovuto al largo uso di prodotti farmaceutici della società moderna specialmente nelle zone più densamente popolate come ad esempio la Città del Messico. Considerando i dati ottenuti, si è posta l'attenzione sulla presenza dei 10 farmaci che sono più frequenti e abbondanti e che rappresentano più del 90% della concentrazione totale di farmaci in tutte le zone esaminate. Tra questi spicca la metformina presenti in tutti i canali con una concentrazione che arriva fino a 107  $\mu\text{g/L}$  e con un valore minimo di 1,31  $\mu\text{g/L}$  indicando un'alta persistenza e ha effetti ecotossicologici anche se può essere degradata facilmente. Altri farmaci rilevati con elevata concentrazione nei canali sono paracetamolo, ibuprofene, naprossene, teofillina e lincomicina che appartengono a classi farmaceutiche differenti indicando una ampia varietà di uso degli stessi. Riguardo a ibuprofene e naprossene entrambi appartenenti alla classe dei farmaci antiinfiammatori, le concentrazioni arrivano rispettivamente a valori di 5190 ng/L per ibuprofene e più alta per il naprossene 18600 ng/L ma a causa della loro debole interazione con

l'acqua, vengono assorbiti da sostanze organiche presenti nel terreno risultando assenti o con concentrazioni più esigue (12 ng/L) nelle acque sotterranee. Stesso comportamento risulta simile per la lincomicina che arriva in concentrazioni che variano da 17,6 ng/L a 3710 ng/L.

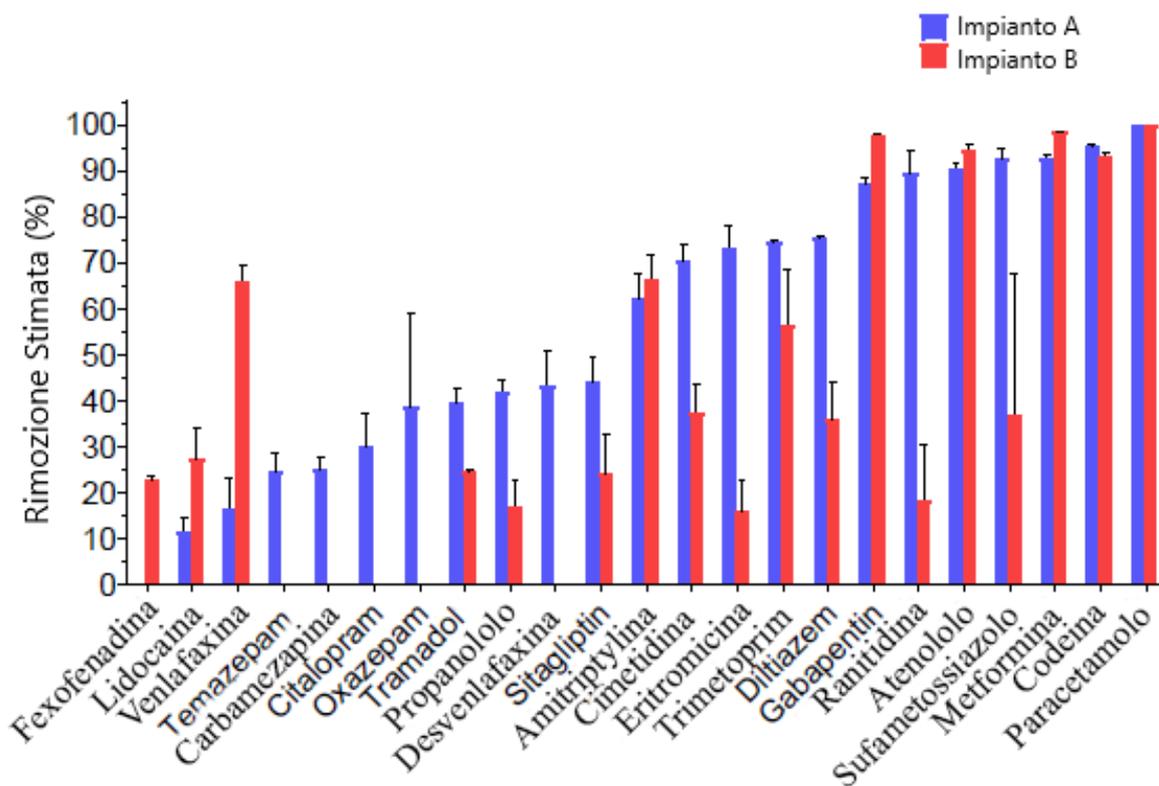
**Tabella 2.2** Tabella tratta da (Peng *et al.*, 2018) con modifiche. Concentrazione in ng/L tra i più frequenti contaminanti emergenti nelle acque del fiume Yangtze

<b>Inquinante</b>	<b>Uso primario</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Mediana</b>	<b>Media</b>
1-H-Benzotriazolo	Prodotto industriale	74	1830	1024	2475
Trietilcitrato	Prodotto industriale	135	1835	909	829
TDCPF	Prodotto industriale	164	2360	807	858
Lauramidopropyl betaine	Prodotto industriale	218	3353	693	1064
Trietil fosfato	Prodotto industriale	166	6788	501	1194
Tri(2-cloroetil)fosfato	Prodotto industriale	77	2683	485	604
Acido 2-benzotiazolesulfonico	Prodotto industriale	57	1271	422	433
Amantadina	Farmaceutico	73	834	351	368
Carbendazim	Pesticida	109	1786	334	575
Ossido di trifetilfosfina	Prodotto industriale	36	1326	302	356
5-metil-1H-benzotriazolo	Prodotto industriale	34	1465	179	333
Tri-isobutilfosfato	Prodotto industriale	0,93	1021	172	216
Isoproturon	Pesticida	2,88	847	148	187
N-butilbenzenesulfonammide	Prodotto industriale	18	888	144	198
2-isopropil-6-metil-primidin-4-olo	Prodotto industriale	57	181	96	94
2-idroxiatrazina	Pesticida	22	2680	96	277
Acido metoprololo	Farmaceutico	7,96	324	74	73
N-acetil-4-amminoantipirina	Farmaceutico	25	213	63	77
Atrazina	Pesticida	21	1726	63	191
Terbutrina	Pesticida	5,95	1688	61	162
Esa(metossimetil)metalammia	Prodotto industriale	0,55	6878	60	513
DEET	Cura personale	9,92	575	60	93
DCOIT	Pesticida	14	226	56	66
Octocrylene	Cura personale	3,09	259	49	68
Difenilettere	Prodotto industriale	3,09	259	49	68
Lauril dietanolammide	Cura personale	6,29	646	48	96
Imidacloroprid urea	Pesticida	1,31	5238	42	248
Imidacloroprid	Pesticida	11	1887	41	118
4-(dimetilammino)piridina	Prodotto industriale	10	2638	37	179
Tebuconazolo	Pesticida	3,61	133	33	38
Metolacoloro	Pesticida	9,44	317	33	54
Propiconazolo	Pesticida	1,80	810	32	80
N-etil-o-toluenesulfonammide	Prodotto industriale	4,54	152	31	38
Naprossene	Farmaceutico	4,08	126	29	32
Dodecildimetilammonio	Prodotto industriale	7,46	98	25	30
Acetamipride	Pesticida	2,21	58	19	21
Diazepam	Farmaceutico	2,60	105	18	29
Diuron	Pesticida	1,71	107	15	26
Sulfametossazolo	Farmaceutico	2,93	26	11	12
Dimetoazolo	Pesticida	2,14	58	11	16
Azoxystrobin	Pesticida	2,51	45	10	14
Thiamethoxam	Pesticida	2,97	91	9,46	16
Carbamazepina	Farmaceutico	1,38	146	8,03	19
Metalaxil	Pesticida	1,05	31	8,01	10
Fenazone	Farmaceutico	2,12	66	5,37	13

La teofillina è un composto con potere idrofilico e si trova in concentrazioni elevate fino a 15700 ng/L e risulta poco presente in acque sotterranee. Il paracetamolo invece risulta assente in acque sotterranee ma risulta essere uno dei farmaci con le concentrazioni maggiori in quelle superficiali registrando valori di 67200 ng/L. Nonostante la persistenza di molti composti organici e farmaceutici e difficile da degradare, il suolo sembra agire come un filtro rimuovendo una gran parte dei contaminanti presenti nelle acque evitando la loro contaminazione nelle falde acquifere della valle del Mezquital. La degradazione però che avviene su alcuni contaminanti porta a prodotti di degradazione che possono bypassare questo sistema di filtraggio e finiscono per contaminare comunque ad una seria problematica. Risulta quindi necessario un sistema di trattamento di queste acque al fine di diminuire la loro presenza nelle falde acquifere sebbene sia già in corso la costruzione di un importante e enorme impianto di trattamento delle acque per la Città del Messico.

Tornando in Europa e precisamente in Gran Bretagna vicino la città di York, Burns *et al.* (2018) hanno analizzato la presenza di 33 diversi composti farmaceutici presenti nelle acque del fiume Ouse e di un suo affluente, il fiume Foss e di tre diversi impianti per il trattamento delle acque due a monte della città di York (A sull'affluente Foss e B sul fiume Ouse) e uno successivo (C sul fiume Ouse dopo l'affluenza del Foss). I campionamenti sono stati effettuati mensilmente nel 2016 in differenti punti dei due fiumi e inoltre è stata stimata l'efficienza di rimozione di due impianti per il trattamento delle acque che servono la città di York (A e B) effettuando campionamenti delle acque in entrata e in uscita. Il contaminante farmaceutico con più elevata concentrazione è il paracetamolo che raggiunge concentrazioni di 282319 ng/L, 185878 ng/L e 116810 ng/L rispettivamente nelle acque in ingresso agli impianti A, B e C. In uscita dagli impianti la metformina (antidiabetico) risulta essere l'inquinante che più resiste ai diversi trattamenti registrando concentrazioni che arrivano a 8541 ng/L seguito dalla fexofenadina (un antistaminico). Dai dati ottenuti come risulta nella **Figura 2.1** si può osservare come l'efficienza di rimozione media si aggiri attorno ai valori di 75% dell'impianto A e del 38% di quello B. Inoltre il paracetamolo risulta essere il farmaco rimosso più facilmente rispetto alla media. Sommariamente quindi l'impianto A che possiede un sistema di rimozione basato su filtri a gocciolamento sembra essere più efficiente dell'impianto B basato invece su un sistema convenzionale di fanghi attivi. La differenza è anche dovuta alla differente grandezza dei due corsi d'acqua. Nonostante gli impianti per il trattamento delle acque siano una delle fonti che permettono ai contaminanti farmaceutici di entrare nell'ambiente, da queste analisi emerge riescono comunque a dare un contributo per la riduzione di questo tipo di inquinanti. Tra i 33 composti analizzati, i cinque più presenti sono risultati avere la stessa tendenza di concentrazione in entrambi i fiumi. Si tratta di metformina, gabapentin, paracetamolo, fexofenadina e tramadolo risultando i più frequentemente utilizzati. Nell'affluente Foss dopo l'impianto di trattamento, le concentrazioni sommate dei composti farmaceutici si aggira attorno ai 2000 ng/L maggiori di quelle registrate sul fiume Ouse dove sono sotto i 1000 ng/L fenomeno dovuto alla maggior grandezza del fiume e quindi una capacità di diluizione maggiore. Dato il periodo annuale di campionamento sui due corsi d'acqua, le concentrazioni dei singoli farmaci variano di mese in mese risultando più concentrate nei periodi estivi ma in quelli invernali la quantità risulta più alta per determinati farmaci come paracetamolo o metformina. Le cause si riscontrano in diversi motivi legati soprattutto alla variazione del clima da una stagione all'altra e alla variazione del flusso di acqua. Questo fenomeno ha un effetto maggiore sull'affluente Foss come si può osservare dalla **Figura 2.2** **Figura 2.1** che indica la variazione stagionale di ciascun farmaco osservato nei due corsi d'acqua presi in considerazione. Infatti la metformina risulta possedere la maggior concentrazione annuale con valori massimi che variano da 237 a 1117 ng/L seguita da gabapetina che varia da 230 a 843 ng/L e dal paracetamolo da 77,6 a 209 ng/L. Le ricerche che questo articolo ha effettuato hanno dimostrato come i valori di concentrazione ipotizzati dal rilascio di tali sostanze siano stati

sottostimati nel corso degli anni e quindi urgono ulteriori approfondimenti riguardo la degradazione dei tale e lo studio più accurato di questa problematica.



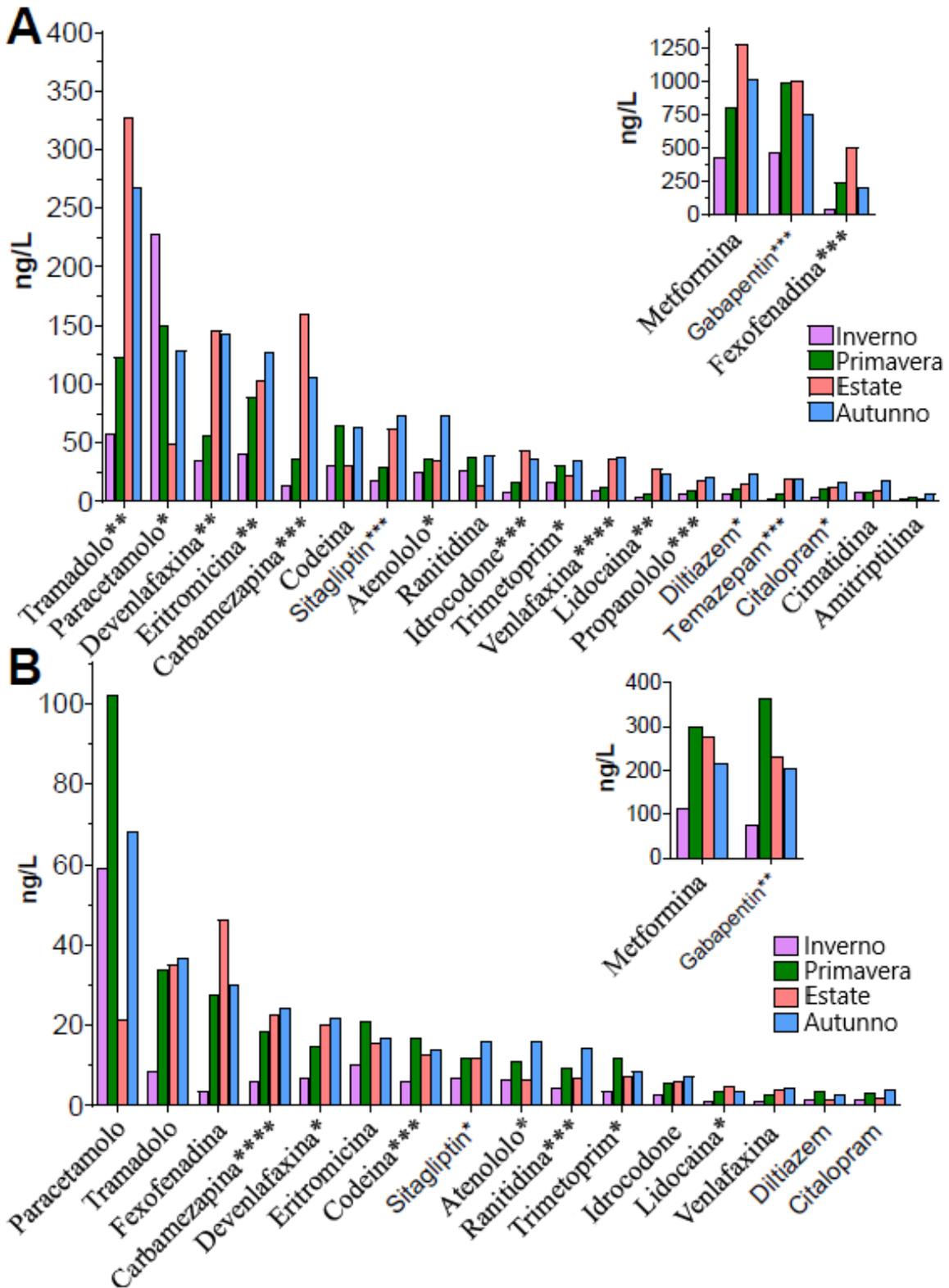
**Figura 2.1** Figura tratta da (Burns *et al.*, 2018) con modifiche. Efficienza di rimozione stimata per gli impianti A e B vicino la città di York, Gran Bretagna

Un'analisi sulla presenza di contaminanti farmaceutici è stata condotta da Matongo *et al.* (2015) nelle acque superficiali e nei sedimenti del fiume Msunduzi affluente del fiume Mngeni nella regione del KwaZulu-Natal in Sud Africa. Il fiume è una risorsa di acqua per usi agricoli o industriali per la città di Pietermaritzburg che insieme all'insufficiente rimozione dei convenzionali sistemi di trattamento delle acque di scarico municipali dell'impianto Darvill, contribuiscono all'inquinamento di queste acque. I campionamenti per le analisi effettuate in questo articolo sono stati prelevati sia nel fiume che all'uscita dell'impianto Darvill. Nelle acque da trattare dell'impianto e nei sedimenti è stata rilevata la presenza di farmaci antipiretici come Ibuprofene e paracetamolo risultando in concentrazioni più basse nei sedimenti con concentrazione di 12 ng/g di paracetamolo rispetto alle acque superficiali con valori minori di 10 µg/L. Nelle acque di scarico si è registrata una buona rimozione del farmaco mentre nei sedimenti nonostante le basse concentrazioni c'è stata solo una piccola riduzione (10 ng/g in concentrazione). Per quanto riguarda l'ibuprofene le sue concentrazioni sono decisamente più alte fino a 117 µg/L e 48,24 ng/g in acqua e nei sedimenti indicando le acque di scarico trattate come possibile fonte di contaminazione. Anche antibiotici come il Sulfametossazolo e il trimetoprim sono stati trovati nelle acque entranti nell'impianto e nei suoi sedimenti con concentrazioni rispettive di 34,50 e 0,14 µg/L in acqua e 55,60 e 19,97 ng/g nei sedimenti ma il trattamento ne è riuscito a rimuovere con un'efficienza del 90%. Nelle acque superficiali del fiume Msunduzi la quasi totalità di agenti farmaceutici o loro residui è stata rilevata con particolare rilevanza dell'ibuprofene raggiungendo una concentrazione di 85 µg/L. Il paracetamolo è stato trovato in concentrazioni medie pari a 1,74 µg/L mentre gli antibiotici in generale registrano quantità relativamente basse intorno ai 10 µg/L. Nei sedimenti del fiume i

farmaci con più elevata concentrazione che sono stati registrati sono il trimetoprim e il metronidazolo con concentrazioni elevate di 87,55 e 125,35 ng/g rispettivamente indicando un alto tasso di residenza di questi farmaci nelle acque. Dall'articolo inoltre si riscontra come l'influenza del fiume Msunduzi dia un contributo negativo all'ambiente trascinando al suo interno una gran parte di contaminanti farmaceutici che possono portare a effetti deleteri per l'ambiente e le specie animali che stanziano sul fiume e riversarsi anche sull'uomo.

Analizzando i diversi farmaci distinguendoli per classe, luoghi e concentrazioni si è ottenuta una tabella riassuntiva in cui è possibile distinguere in maniera diretta, la differenza che intercorre tra gli inquinanti in diversi corsi d'acqua. Come è possibile notare dalla **Tabella 2.3**, la concentrazione dei farmaci varia fortemente dai differenti luoghi. Questa differenza è dovuta a molteplici fattori quali il clima, la grandezza e la lunghezza del corso d'acqua, la capacità di trattamento locale delle acque e ovviamente dall'affluenza dell'uomo in quanto numero di popolazione che è servita dal corso d'acqua e infine dalla vicinanza di impianti industriali. Ad esempio esaminando il paracetamolo salta subito all'occhio l'enorme differenza tra i paesi in cui è stata esaminata la sua presenza. Con concentrazioni medie dell'ordine dei  $10^5$  ng/L del Messico si passa a concentrazioni medie di  $10^2$  nel Regno Unito. Questa enorme differenza riflette gli aspetti di trattamento delle acque scarsamente effettuato in Messico come evidenziato da Lesser *et al.* (2018) e più sostenuto nel Regno Unito (Burns *et al.*, 2018) nonostante il bacino di utenza delle riserve idriche non vari molto tra i due paesi. Inoltre sempre all'interno del Regno Unito nello studio effettuato si registrano differenti concentrazioni di due fiumi per il paracetamolo il Foss e l'Ouse. Questa differenza nonostante l'influenza dello stesso ambiente su entrambi i fiumi, è dovuta ad una diversa grandezza dei fiumi stessi che porta un effetto di diluizione nel fiume Ouse. Il paracetamolo è uno dei farmaci più ampiamente utilizzati visto che la sua presenza è riscontrata in diversi corsi d'acqua di differenti paesi. Lo stesso discorso è valido anche per i farmaci antiinfiammatori come ibuprofene e naprossene. Interessante è anche valutare i farmaci della classe degli antibiotici e di come variano da paese in paese determinando una più accurata rimozione di questi dalle acque dei paesi più sviluppati. Passiamo dal Sud Africa (Matongo *et al.*, 2015) in la concentrazione del Sulfametossazolo è di 3450 ng/L dopo il trattamento dell'impianto Darvill ad una concentrazione in Cina del fiume Yangtze (Peng *et al.*, 2018) dello stesso farmaco pari a 26 ng/L. Nonostante l'alta percentuale di rimozione del Darvil pari al 90%, il Sulfametossazolo risulta comunque molto più elevato considerando che il fiume Yangtze è uno dei fiumi più grandi al mondo. Questo confronto mette in evidenza non solo il maggior uso di questo farmaco in Sud Africa ma anche della problematica di gestione di questo tipo di inquinanti non può essere sostenuta solo da impianti di trattamento convenzionali ma necessita di un approfondimento. L'obiettivo diventa quello di trasformare le sostanze nocive all'ambiente in composti che hanno un impatto molto minore sull'ambiente. Non solo per i farmaci ma anche per determinati tipi di contaminanti organici persistenti che si accumulano nelle acque e nei sedimenti dei fiumi. Nella tabella 2.4 vengono confrontati diversi inquinanti di natura organica che creano un impatto ambientale considerevole. Questi, secondo Chen *et al.* (2018) in base alla loro natura possono trovarsi nelle acque superficiali o nei loro sedimenti in relazione con la loro proprietà idrofila, con il peso molecolare e con la velocità del letto del fiume. Tendenzialmente i composti con più alto peso specifico e che presentano una idrofobicità maggiore si accumulano nei sedimenti e risultano essere i più persistenti perché non trascinati dalla corrente del corso d'acqua. Infatti, come si può evincere dalla

**Tabella 2.4** questi possiedono in media concentrazioni maggiori nei sedimenti per questo loro accumulo e risulta necessario adoperare sistemi di smaltimento di questo tipo di inquinante per trasformarli in composti più sicuri.



**Figura 2.2** figura tratta da (Burns *et al.*, 2018) con modifiche. Variazione stagionale della concentrazione media di inquinanti farmaceutici dell'affluente Foss(A) e del fiume Ouse(B),  $p < 0,05$  (\*),  $p < 0,01$  (\*\*),  $p < 0,0005$  (\*\*\*),  $p < 0,0001$  (\*\*\*\*)

**Tabella 2.3** Confronto tra le concentrazioni medie di differenti classi di farmaci in diversi corsi d'acqua.

Inquinante	Classe	Concentrazione media (ng/L)	Luogo
Paracetamolo	Farmaco analgesico	443	Francia, vari fiumi
		67200	Messico, fiumi della Mezquital
		20000	RU, entrata impianti di trattamento
		150	RU, fiume Foss
		70	RU, fiume Ouse
		1740	Sud Africa, fiume Msundzi
		3500	Cina, fiume Beiyun
Ibuprofene	Farmaco antinfiammatorio	19	Francia, vari fiumi
		5190	Messico, fiumi della Mezquital
		85000	Sud Africa, fiume Msundzi
Naprossene	Farmaco antinfiammatorio	32	Cina, fiume Yangtze
		18600	Messico, fiumi della Mezquital
Carbamazepina	Psicofarmaco	20	Cina, fiume Yangtze
		100	RU, fiume Foss
		20	RU, fiume Ouse
Metformina	Farmaco antidiabetico	54000	Messico, fiumi della Mezquital
		8540	RU, uscita impianti di trattamento
		800	RU, fiume Foss
		250	RU, fiume Ouse
Lincomicina	Farmaco antibiotico	1800	Messico, fiumi della Mezquital
Sulfametossazolo	Farmaco antibiotico	3450	Sud Africa, impianto Darvill
		26	Cina, fiume Yangtze
Trimetoprim	Farmaco antibiotico	140	Sud Africa, fiume Msundzi
		40	RU, fiume Foss
		10	RU, fiume Ouse

**Tabella 2.4** Confronto tra le concentrazioni medie di differenti classi di inquinanti organici in diversi corsi d'acqua o nei loro sedimenti.

<b>Classe di inquinanti</b>	<b>Concentrazione Media superficiale (ng/L)</b>	<b>Concentrazione media nei sedimenti (ng/g)</b>	<b>Luogo</b>
Composti eterociclici	1800	/	Cina, fiume Yangtze
Prodotti ad uso industriale	800	/	Cina, fiume Yangtze
Xilene	5000	/	Messico, fiume del Mezquital
Toluene	1000	/	Messico, fiume del Mezquital
Prodotti per la cura personale	85	/	Cina, fiume Yangtze
Bifenili policlorurati	/	28	Congo, fiumi nei pressi di Kinshasa
	/	53	Cina, fiume Yangtze
Idrocarburi policiclici aromatici	/	540	Congo, fiumi nei pressi di Kinshasa
	/	436	Cina, fiume Yangtze
Pesticidi	/	117	Congo, fiumi nei pressi di Kinshasa
	240	46	Cina, fiume Yangtze

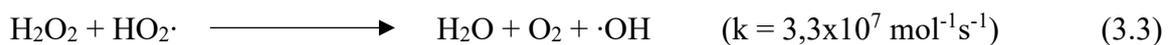
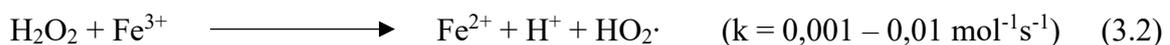
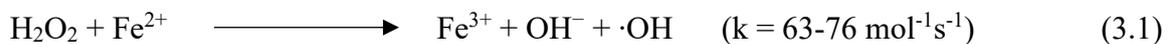


### 3. Abbattimento con i processi Fenton

#### 3.1 Processi di tipo Fenton

Come già spiegato nell'introduzione, una delle soluzioni più adeguate alla rimozione degli inquinanti di natura organica e farmaceutica dalle acque reflue consiste nell'utilizzo di processi di ossidazione avanzata. Tra questi il processo Fenton è quello che garantisce alte prestazioni con costi di trattamento relativamente bassi, l'utilizzo di reagenti sostenibili e di semplici apparecchiature (Adityosulindro, Julcour and Barthe, 2018). Il processo Fenton si basa su una reazione di degradazione dell'inquinante per mezzo dell'azione di radicali ossidrilici originati dalla reazione tra l'acqua ossigenata ( $H_2O_2$ ) e lo ione Ferroso ( $Fe^{2+}$ ). La reazione è condotta in fase omogenea e in ambiente acido ed è una ossidazione catalitica esotermica che fornisce calore ed è capace di degradare una vasta gamma di composti organici in prodotti come acqua e anidride carbonica non nocivi all'ambiente (Amor *et al.*, 2015).

Il meccanismo di reazione è il seguente (equazioni (3.1), (3.2), (3.3)):

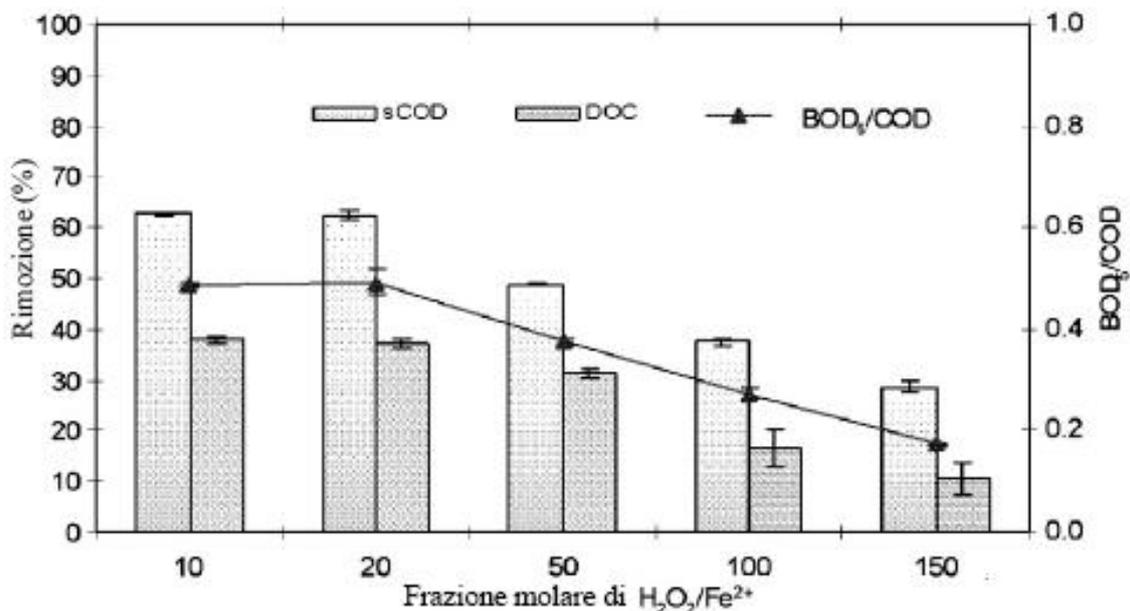


La specie ossidata  $Fe^{3+}$  si riduce nella specie  $Fe^{2+}$  compiendo un ciclo catalitico del ferro che torna nuovamente disponibile. Il più grande svantaggio di questo tipo di reazioni consiste nella formazione di un grande volume di fango di idrossido di ferro con l'aumento del valore del pH (Behrouzeh *et al.*, 2020). Già ampiamente utilizzata come pretrattamento per la rimozione di inquinanti organici da diversi reflui industriali, ne è emersa un'ottima efficacia anche in campo farmaceutico (Cheng *et al.*, 2018).

Per la degradazione di inquinanti di origine farmaceutica e organica sono stati effettuati diversi studi per constatare l'efficacia delle reazioni Fenton. Si sono esaminati sia i parametri di reazione come il pH e la concentrazione dei reagenti, sia i tempi e l'efficienza di abbattimento del contaminante. Inoltre un parametro importante per confrontare le diverse esperienze risiede nel rapporto molare tra la disponibilità di acqua ossigenata [ $H_2O_2$ ] e dello ione ferro [ $Fe^{2+}$ ], i quali costi determinano la maggior parte della spesa dell'intera operazione (Elmolla and Chaudhuri, 2012). Inoltre un altro parametro utile a confrontare la diversa efficienza di reazione consiste nel calcolare una velocità di degradazione della reazione rapportate alla conversione e alle moli di ferro presenti nel processo.

Elmolla and Chaudhuri, (2012) hanno studiato gli effetti della reazione Fenton su acque di scarico contaminate da antibiotici esaminando le condizioni di lavoro. Gli antibiotici esaminati sono l'amoxicillina e la cloxacillina. I reagenti utilizzati sono acqua ossigenata (30% w/w) e solfato di ferro idrato ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) come fonte di ferro. L'acqua contaminata proviene da un'industria locale che produce i due farmaci esaminati in cui le concentrazioni analizzate risultano pari a 138 mg/L per l'amoxicillina e di 84 mg/L per la cloxacillina. La reazione si è condotta in un reattore batch agitato contenente circa 2L di acqua di scarico in cui si è aggiunto il solfato di ferro e l'acqua ossigenata. Con un pH fisso al valore 3 corretto da una soluzione di  $H_2SO_4$ , la concentrazione di acqua ossigenata si è variata per diversi esperimenti corrispondendo a diversi valori di rapporti molari di  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . Si sono calcolate le percentuali di rimozione considerando rapporti di 10, 20, 50, 100 e 150 considerando una quantità fissa di acqua ossigenata pari a 44,92 mM e variando le quantità di ione ferro aggiunte da 0,299 a 4,492

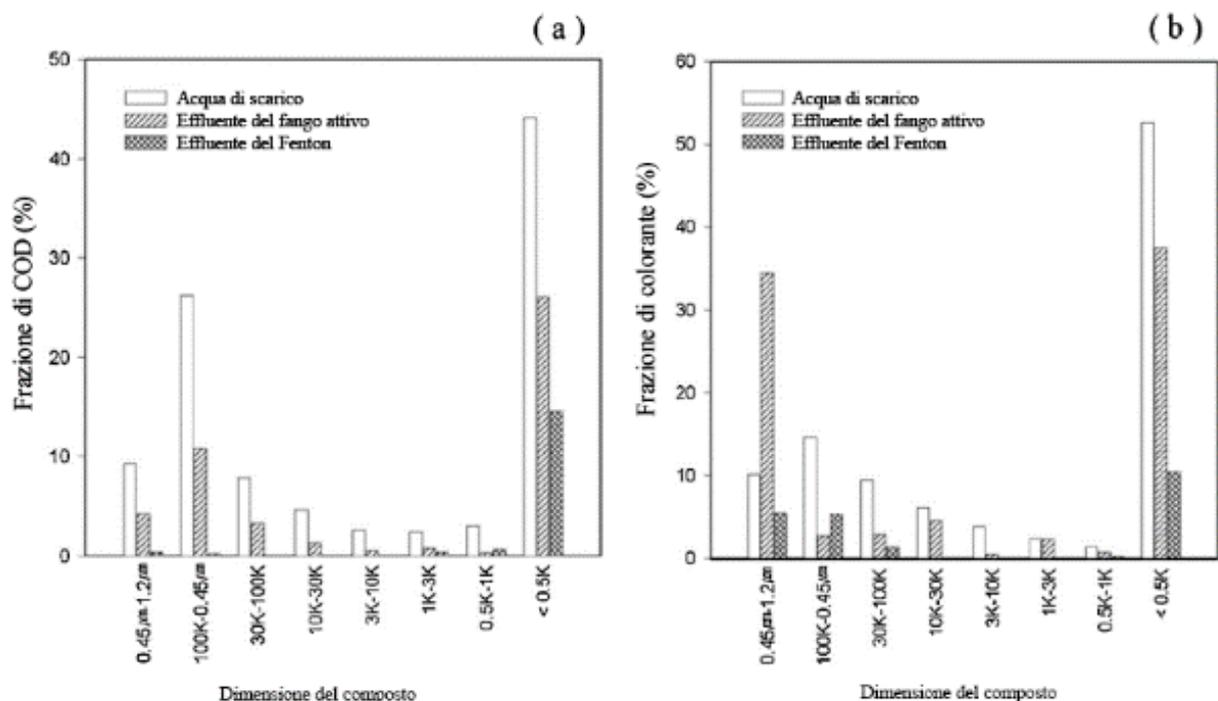
mM. Una prima analisi si è effettuata per determinare la percentuale di rimozione dei valori di domanda chimica di ossigeno (COD), di frazione organica dissolta (DOC) e del rapporto BOD<sub>5</sub>/COD. Questi indici forniscono informazioni sulla presenza di materiale organico presente all'interno delle acque di scarico definendo la quantità necessaria di ossigeno per la degradazione del contenuto, la quantità disciolta in acqua e la quantità di materia organica biodegradabile rispettivamente. Come si può evincere dalla **Figura 3.1** il rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> che offre le migliori prestazioni di abbassamento di questi parametri corrisponde al valore 20 per un arco di tempo di 30 minuti e concentrazioni iniziali di COD e DOC rispettivamente pari a 575 mg/L e 165 mg/L. Per rapporti più alti la rimozione risulta quindi meno efficace dovuto secondo (Elmolla and Chaudhuri, 2012), alla reazione diretta tra il radicale ·OH e lo ione Fe<sup>2+</sup> che ad alte concentrazioni funge da inibitore riducendo la disponibilità del radicale per la degradazione. Basandosi su queste conclusioni si è posto il valore di 20 come rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> per le analisi sugli antibiotici. Nelle stesse condizioni precedenti di pH 3 e rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 20, la completa degradazione di amoxicillina e cloxacillina in ambiente acquoso è avvenuta in un minuto. Questi risultati portano a dimostrare l'efficacia dei processi Fenton per quanto riguarda la degradazione di antibiotici in ambiente acquoso. Sulla base di questi dati si è calcolata la velocità di degradazione dell'inquinante sulla base della conversione e delle moli di ferro. Ne risulta che con l'amoxicillina la velocità di degradazione è pari a 0,379 mM/min. e per la cloxacillina è 0,193 mM/min che rapportate alle moli di ferro utilizzate diventano rispettivamente 0,088 e 0,043 mM/min/mmolFe.



**Figura 3.1** figura tratta da (Elmolla and Chaudhuri, 2012) con modifiche. Percentuale di rimozione di COD, DOC e BOD<sub>5</sub>/COD al variare del rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>.

Bae *et al.* (2015) hanno studiato gli effetti dei processi Fenton su acque di scarico provenienti da industrie di tipo tessile. Queste acque contengono un alto numero di composti organici persistenti che si riflettono in un inquinamento spinto sia delle acque sia dei sedimenti dei letti dei fiumi creando problemi a fauna e flora locale. Tra questi vi sono i coloranti, resine, composti clorurati e solventi che necessitano di una rimozione o una degradazione dalle acque superficiali. Lo studio quindi cerca di determinare l'effetto combinatorio di trattamenti

biologici e chimici nei quali rientrano i processi Fenton. Gli scarichi da esaminare provengono dal complesso industriale Banwol in Korea. Prima di effettuare la procedura di degradazione con i reagenti fenton, questi scarichi sono stati ripuliti da agenti esterni e hanno subito trattamenti di tipo biologico con l'ausilio di fanghi attivi per rimuovere i composti degradabili. Il processo si è conseguito in un reattore in cui la reazione Fenton in fase omogenea si è svolta in condizioni di pH pari a 3,5 e in un tempo pari a 30 min. I reagenti usati sono H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% in peso) in concentrazione pari a 4 mM e 4,2 mM di FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O come fonte dello ione ferro Fe<sup>2+</sup> definendo un rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> pari a 1. In questa configurazione si è ottenuta la miglior efficienza di rimozione dei coloranti. Il valore di COD in entrata al sistema Fenton era pari a 374 mg/L e in uscita 128 mg/L constatando una riduzione di questo valore di circa 66% che in aggiunta ai pretrattamenti e all'ausilio del processo di fango attivo arriva ad aumentare fino all'84%. Nella **Figura 3.2** è riportata la percentuale di frazione di COD e coloranti in entrata e dopo il trattamento a fanghi attivi e del processo Fenton. Da qui è possibile notare come il processo di trattamento dei fanghi attivi non distingua la degradazione di COD in base alla dimensione mentre per il processo Fenton abbia più influenza su composti con un peso molecolare superiore ai 0,5 kDa. Secondo Bae *et al.* (2015) questo comportamento è dovuto alla presenza dello ione Fe<sup>3+</sup> dalla reazione che agisce come agente coagulante e permette una rimozione più semplice dei composti più pesanti. Per i coloranti invece il processo Fenton è più incoraggiante esibendo un comportamento che risulta in un'efficienza di rimozione pari al 73% del solo contributo e di un totale pari al 77% con i pretrattamenti e i fanghi attivi. La maggior parte di molecole più leggere appartengono a classi di composti organici come coloranti e surfattanti. Sebbene questi risultati auspiciano incoraggianti approfondimenti c'è da considerare che nelle acque di scarico reali ci possono essere diversi composti che competono con i coloranti per l'agente ossidante ossidrilico. Calcolando la velocità di degradazione si ottiene un valore di 8,2 mg/(L\*min) di COD



**Figura 3.2** figura tratta da (Bae *et al.*, 2015) con modifiche. Distribuzione delle dimensioni di COD (a) e coloranti (b) per gli effluenti in uscita dall'impianto Banwol, dal trattamento di fanghi attivi e dal processo Fenton

Tra i vari inquinanti che si riversano negli ambienti acquatici, l'abbattimento di dimetilsolfossido (DMSO) e della N,N-dimetilacetammide (DMAC) sono stati studiati da Behrouzeh *et al.*(2020) nel processo Fenton. Queste due molecole sono presenti come solventi in differenti tipi di industrie farmaceutiche, dedicate all'elettronica e alla produzione di fibra acrilica e costituiscono un pericolo per gli uomini e altri organismi viventi che interagiscono con le acque contaminate. In questo articolo sono riportati gli effetti di diversi parametri operativi e di alte e basse concentrazioni dei due inquinanti prodotti e rilasciati. Negli esperimenti sono stati utilizzati perossido di idrogeno (30% in peso) e solfato di ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) come reagenti Fenton e idrossido di sodio e acido solforico come correttori di pH. Gli inquinanti sono stati esaminati in una soluzione di acqua deionizzata con concentrazioni che variano da 250 a 2000 mg/L per entrambi con un volume di lavoro pari a 1L. Nella fase sperimentale una determinata quota di solfato di ferro si è aggiunto e successivamente in proporzione con la concentrazione dell'inquinante si è aggiunto un volume calcolato di acqua ossigenata. Le condizioni operative prevedono un valore di pH pari a 3 e un tempo di reazione pari a 120 min con eccezioni di effetti del tempo di reazione o di valori di pH iniziali. Inizialmente si è partiti da una soluzione di 250 mg/L dell'inquinante e nella quale sono stati dosati 200 mg/L di  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 200 mg/L di  $\text{Fe}^{2+}$  a pH pari a 3. Si è evinto che il tempo di reazione ottimale è pari a 120 min considerando che l'efficacia della reazione diminuisce dopo questo periodo. Il motivo secondo Behrouzeh *et al.* (2020) risiede nella formazione di ioni carbonati che fungono da inibitori per i radicali  $\cdot\text{OH}$ . Considerando diversi valori di pH è stato riscontrato che un valore pari a 3 riesce a sostenere il più efficace trattamento di degradazione dell'inquinante che diminuisce con l'aumentare del pH. Questo fenomeno si spiega, accada per la capacità di solubilità del  $\text{Fe}^{2+}$  in ambiente acido in cui la concentrazione dello ione risulta massima per il valore di pH pari a 3. Per ambienti più acidi l'efficienza di rimozione diminuisce a causa della formazione di un complesso che non permette allo ione  $\text{Fe}^{2+}$  di reagire. In più la presenza di ioni  $\text{H}^+$  in elevata concentrazione inibisce l'effetto dei radicali e favorisce lo sviluppo di reazioni indesiderate. Un parametro molto importante risiede nella concentrazione dei reagenti. Per quanto riguarda lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  che svolge il ciclo catalitico, una sua maggior concentrazione sviluppa più disponibilità di radicali liberi per la degradazione. Nell'articolo si dimostra che l'aumento di un certo quantitativo dello ione porta a migliorare l'efficienza di rimozione passando da 35,7% al 54,8% con un aumento di concentrazione rispettivamente da 125 mg/L a 150 mg/L. Quando però si effettua un ulteriore aumento, l'efficienza si riduce perché vengono favorite le reazioni competitive e aumenta la produzione dei fanghi di ferro. Analogamente anche la concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  influisce sull'efficienza del processo. Un aumento di questo valore porta a risultati migliori perché si producono più radicali. Nell'articolo triplicando il valore di 200 mg/L di perossido di idrogeno si ottiene un aumento dell'efficienza di rimozione che passa da 35,7% a 52,6%. Anche in questo caso un eccesso della quantità di  $\text{H}_2\text{O}_2$  inibisce la reazione in quanto funge da inibitore per i radicali. La disponibilità di radicali si riflette anche sulla concentrazione dell'inquinante. Nell'articolo si dimostra che maggiore è la concentrazione dell'inquinante minore è la loro degradazione se la quantità dei reagenti Fenton rimane costante. Considerando tutti questi aspetti si sono infine evidenziati gli aspetti ottimali del processo indicati nella **Tabella 3.1** per il dimetilsolfossido e nella

**Tabella 3.2** per il N,N-dimetilacetammide. Analizzando i risultati si mette in evidenza come la concentrazione di ferro influisca sulla produzione di ossidril radicalici tanto da risultare in conversioni migliori all'aumentare della sua concentrazione per entrambi gli inquinanti anche nel caso in cui il rapporto tra  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  sia uguale. Questo comportamento lo si nota anche calcolando le velocità di degradazione dei prodotti. Per quanto riguarda il dimetilsolfossido, le velocità di degradazione sono 0,024 mM/min per una concentrazione iniziale di 250 mg/L.

**Tabella 3.1** Concentrazioni ottimali dei reagenti Fenton per varie concentrazioni di DMSO a pH = 3 e tempo di reazione pari a 120 min.

Concentrazione iniziale di DMSO (mg/L)	Concentrazione ottimale di Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Concentrazione ottimale di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Rimozione di DMSO (%)	Rapporto molare H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>
250	500	600	89,9	2
500	1500	2000	89,7	2
1000	3000	4000	94,5	2
2000	4000	8000	97,6	3,5

**Tabella 3.2** Concentrazioni ottimali dei reagenti Fenton per varie concentrazioni di DMAC a pH = 3 e tempo di reazione pari a 120 min.

Concentrazione iniziale di DMAC (mg/L)	Concentrazione ottimale di Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Concentrazione ottimale di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Rimozione di DMAC (%)	Rapporto molare H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>
250	125	200	81,9	2,5
500	500	1500	92,9	5
1000	1000	4000	94,8	2
2000	5000	2000	95,8	1

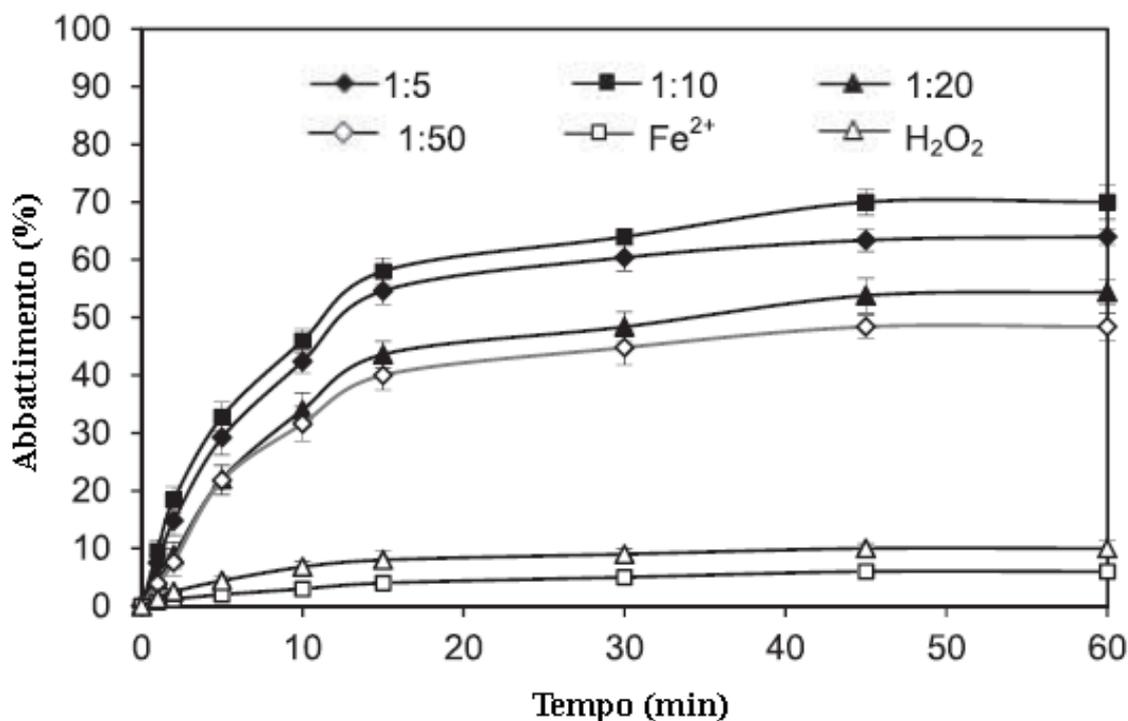
La velocità va aumentando del doppio in proporzione diretta con la concentrazione iniziale così come mostrato nella **Tabella 3.3**. Qui sono elencate anche le velocità di degradazione rispetto alle moli di Ferro del sistema. Si nota subito che a valori più bassi a cui corrispondono quantità di ferro maggiori, le velocità di degradazione risultano essere più alte.

**Tabella 3.3** Confronto della velocità di degradazione e della velocità di degradazione rispetto alle moli di ferro

Concentrazione Iniziale (mg/L)	Tipo di inquinante	Velocità di degradazione (mM/min)	Velocità di degradazione sul ferro (mM/(min*mmolFe))
250	DMSO	0,024	0,003
500	DMSO	0,048	0,002
1000	DMSO	0,101	0,002
2000	DMSO	0,208	0,003
250	DMAC	0,020	0,009
500	DMAC	0,044	0,005
1000	DMAC	0,091	0,005
2000	DMAC	0,183	0,002

Tra i composti di origini farmaceutica, la ciprofloxacina risulta uno degli antibiotici più utilizzati che persistono in ambienti acquosi. Questo farmaco appartiene alla classe dei fluorochinoloni e si presenta come battericida. Nell'acque di scarico può diventare potenzialmente pericoloso per i suoi effetti ecotossicologici e per l'aumento della resistenza antimicrobica. Gupta and Garg, (2018) hanno focalizzato il loro studio sulla degradazione di acque di scarico sintetiche attraverso il processo di tipo Fenton. In questo articolo hanno esaminato gli effetti di diversi parametri durante la reazione come il pH, il rapporto molare

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , il tempo e la concentrazione di substrato. Altre analisi sono state effettuate anche riguardo la velocità di reazione. I reagenti utilizzati per la reazione sono acqua ossigenata (30% in peso) e solfato di ferro eptaidrato come disponibilità di ferro. L'antibiotico ciprofloxacina è stato preparato sciogliendo in 1L di acqua distillata diverse quantità di inquinante con concentrazioni che variano da 50 a 200 mg/L. La reazione è stata condotta in condizioni batch aggiungendo simultaneamente quantità diverse dei due reagenti basandosi sulla stechiometria della reazione variando il rapporto molare tra i due reagenti dal valore di 5 fino a 50. Infine l'acido solforico è stato usato come regolatore di pH portandolo ad un valore che varia da 2 a 4 durante la reazione. Utilizzando una concentrazione di ciprofloxacina pari a 100 mg/L, una concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  pari a 14,2 mM, con un pH di reazione pari a 3 e variando la concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  da 0,284 a 2,84 mM si sono studiati gli effetti del rapporto molare dei due reagenti. Ne è emerso che in un periodo di 60 min la massima efficienza di rimozione dell'inquinante raggiunge il 70% con un rapporto  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  pari a 10. La reazione di degradazione agisce in maniera veloce durante i primi 15 min e rallenta nei restanti portando ad un cambiamento di colore della soluzione da marrone a giallo. Questo colore può essere attribuito secondo Gupta and Garg (2018) alla presenza di metaboliti persistenti dopo la reazione. I Risultati sono esposti nella **Figura 3.3** dove si nota come un aumento della quantità di ferro porti ad un abbassamento dell'efficacia di reazione. Questo accade perché lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  secondo Gupta and Garg (2018), in grandi quantità funge da inibitore dei radicali  $\cdot\text{OH}$ .



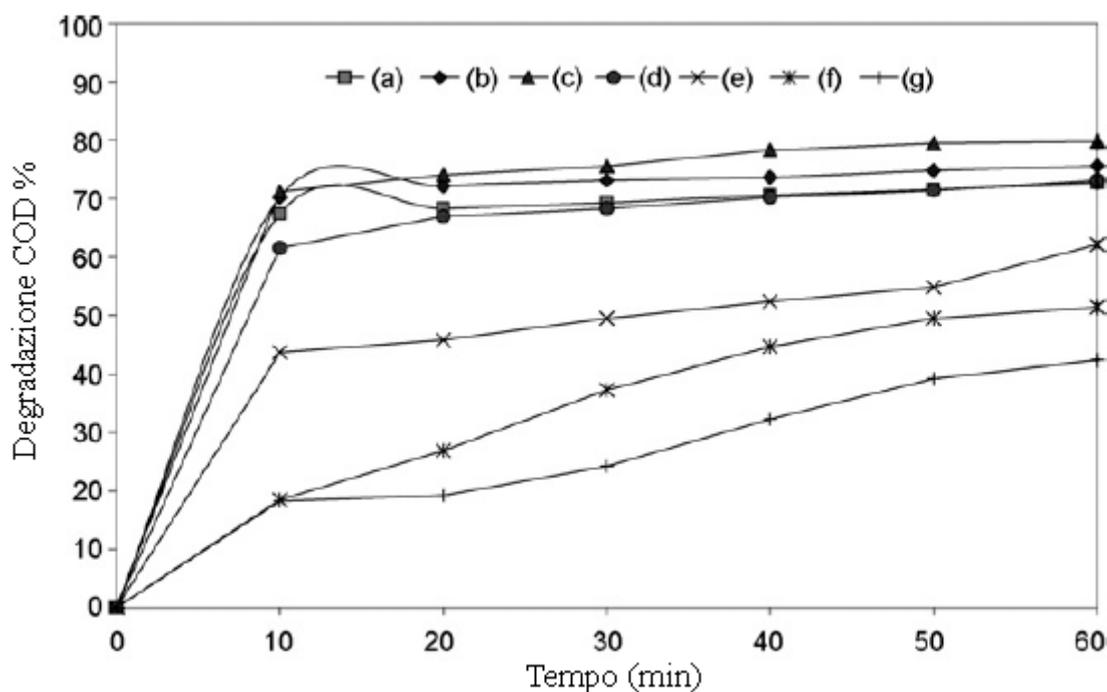
**Figura 3.3** figura tratta da (GUPTA AND GARG, 2018) con modifiche. Effetto del rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  sull'abbattimento di 100 mg/L ciprofloxacina,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 14,2$  mM,  $\text{pH} = 3$

Assumendo un valore di rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ottimale pari a 10 e una concentrazione di ciprofloxacina di 100 mg/L, nell'articolo si è valutata l'influenza del pH iniziale sulla reazione. Ne risulta che valori di pH diversi da 3 rallentano la reazione. Inoltre a causa della presenza della formazione di specie inorganiche acide, il pH tende a diminuire durante il processo. Per valori di pH maggiori secondo Gupta and Garg (2018), il ferro tende a precipitare e l'acqua ossigenata si scinde in acqua e ossigeno più velocemente. Questo comporta una

diminuzione della disponibilità di reagenti per la formazione dei radicali e di conseguenza una riduzione dell'efficienza di processo. Infatti ne risulta che per valori di pH pari a 4, l'abbattimento dell'inquinante scende a valori del 60%. Anche per pH inferiori di 3 l'efficienza diminuisce. A causa della formazione di complessi chimici che fungono da inibitori di radicali. Anche in questo caso l'abbattimento dell'inquinante scende a valori di 55% per un pH iniziale pari a 2. Nell'articolo sono riportati anche gli effetti della variazione della concentrazione iniziale di ciprofloxacina. Mantenendo il rapporto stechiometrico con l'acqua ossigenata, si è indagato su concentrazioni di 50, 100 e 200 mg/L dell'antibiotico. Il pH e il valore di rapporto molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$  sono rispettivamente 3 e 10. Da questa analisi risulta che un aumento della concentrazione del substrato porta ad un leggero aumento dell'abbattimento dell'inquinante da 67,6 al 72,4%. Nell'articolo quindi si conclude affermando che gli effetti più rimarcati per la gestione della reazione sono il pH e il rapporto molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . Sulla base di questi risultati Gupta and Garg (2018) affermano che nelle condizioni migliori, la maggior parte dell'inquinante è stato mineralizzato portando ad una considerevole riduzione della tossicità. Infine si è calcolata la velocità di degradazione della reazione che nelle condizioni ottimali risulta pari a 0,007 mM/min e rispetto alle moli di ferro di 0,013 mM/(min\*mmolFe).

La ricerca sulla degradazione degli antibiotici nelle acque reflue ha portato Elmolla and Chaudhuri, (2009) ad esaminare gli effetti sul miglioramento della biodegradabilità e mineralizzazione di tre antibiotici quali amoxicillina, ampicillina e cloxacillina. Nell'articolo si esaminano nel particolare il pH di reazione, la frazione molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , il tempo di reazione e la concentrazione iniziale dei farmaci in una soluzione acquosa di 500 ml di acqua per inquinante. I reagenti utilizzati sono acqua ossigenata (30% in peso) e il solfato di ferro eptaidrato come disponibilità dello ione ferroso. Per determinare le condizioni ottimali si è iniziato osservando il rapporto tra il perossido di idrogeno variandone la concentrazione da 15 a 54 mM e la domanda chimica di ossigeno (COD) con concentrazione iniziale di 520 mg/L. Le concentrazioni iniziali di amoxicillina, ampicillina e cloxacillina sono rispettivamente 104, 105 e 103 mg/L. Gli altri parametri fissi sono il pH pari a 3 e il rapporto molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$  di 50 in un tempo di reazione pari a 60 min. Ne è risultato che la miglior percentuale di degradazione del COD è di 62,1% per un rapporto  $H_2O_2/COD$  pari a 3. Per valori più alti Elmolla and Chaudhuri, (2009) sostengono che il perossido di idrogeno agisca come inibitore dei radicali  $\cdot OH$  rallentando la reazione o per l'auto decomposizione in acqua e ossigeno. Nell'articolo si valuta anche il rapporto  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , parametro molto importante in quanto i reagenti costituiscono la maggior incidenza dei costi del processo. Mantenendo costante la concentrazione di acqua ossigenata a 46,87 mM si è variata quella dello ione  $Fe^{2+}$  da 0,32 a 24,3 mM che corrispondono alla variazione del rapporto molare tra 2 e 150. La configurazione migliore si è rivelata essere nel rapporto molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$  in cui la degradazione di COD ha raggiunto valori di 79,8% in 60 min. Per gli inquinanti invece si registra una completa degradazione in soltanto 2 min. Nella **Figura 3.4** figura tratta da (ELMOLLA AND CHAUDHURI, 2009) con modifiche. Effetto del rapporto molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$  sulla degradazione di COD degli antibiotici. (a) 2.0, (b) 5.0, (c) 10, (d) 20, (e) 50, (f) 100, (g) 150. si osserva una riduzione dell'efficienza della reazione per rapporti diversi da 10. Nell'articolo è spiegato come valori maggiori di 10 rallentano la reazione per la comparsa di intermedi di reazione che si formano meno velocemente. Per valori minori invece, il ferro è semplicemente in quantità minore. Nelle analisi il valore del pH è stato variato nell'intervallo tra 2 e 4 mantenendo le condizioni migliori precedentemente elencate costanti. Si è notato che per valore di 3 si ha un ottimo nell'efficienza. Considerando la degradazione di COD infatti raggiunge valori in percentuale di 81,5% in 60 minuti passando a valori di 75,6% e 49% per pH rispettivamente uguali a 4 e 2. Secondo gli autori questo evidenzia l'importanza di questo parametro per la reazione. A pH 3 lo ione ferro  $Fe^{2+}$  risulta più solubile ed evita di formare complessi attivati tra protoni e acqua che ne rallentano la reazione. La variazione della concentrazione iniziale di antibiotici fluisce poco

sulla reazione. Nell'articolo è mostrato come per valori più bassi di concentrazione di inquinante corrispondono valori leggermente migliori di degradazione di COD mentre si ottiene comunque una degradazione completa degli antibiotici. In conclusione si mette in evidenza come il processo Fenton per gli antibiotici amoxicillina, cloxacillina e ampicillina in concentrazioni rispettivamente 104, 103 e 105 mg/L sia efficace come pretrattamento delle acque per la rimozione di questi inquinanti. I parametri ottimali risultano un pH di 3, e un rapporto molare tra COD/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> pari a 1/3/0,3. Si è calcolato poi la velocità di degradazione degli antibiotici per la sola amoxicillina risultandone un valore di 0,142 mM/min e di 0,061 mM/(min\*mmolFe) rispetto alle moli di ferro nella reazione.



**Figura 3.4** figura tratta da (ELMOLLA AND CHAUDHURI, 2009) con modifiche. Effetto del rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> sulla degradazione di COD degli antibiotici. (a) 2.0, (b) 5.0, (c) 10, (d) 20, (e) 50, (f) 100, (g) 150.

Riassumendo quanto detto finora è possibile avere un confronto tra i vari esperimenti considerando diversi aspetti delle reazioni Fenton. Il confronto poi è possibile stimando le velocità di reazione di ciascun esperimento considerando anche le moli di ferro utilizzate per la reazione. Tutto questo è possibile analizzarlo osservando la **Tabella 3.4**. Analizzando i dati si nota subito come per tutte le prove il valore di pH ottimale rimanga lo stesso confermando il comportamento migliore in un ambiente acido con il valore di pH pari a 3. In queste condizioni gli ioni Fe<sup>2+</sup> sedimentano con meno facilità rimanendo quindi in sospensione e fornendo una disponibilità di reagente più alta. Per valori più bassi di pH invece viene meno la concentrazione dell'acqua ossigenata che diventa meno stabile. Infatti questa si scinde in ossigeno e acqua più velocemente e forma complessi attivati che rallentano la reazione stessa. Sebbene la ciprofloxacina sia l'unico inquinante con risultati meno performanti raggiunge comunque l'abbattimento maggiore del 70%. Questo conferma comunque che la reazione Fenton sia in grado almeno in parte, di procedere alla sua degradazione. Gli altri farmaci invece riscontrano un impatto più che positivo raggiungendo o quasi valori di completa degradazione. Il tempo di reazione invece riflette due aspetti. Il primo consiste nella resistenza creata dal farmaco, quelli più resistenti come la ciprofloxacina impiegano un tempo maggiore per l'abbattimento. Il secondo aspetto invece è da considerare in relazione alla quantità del farmaco analizzato.

Concentrazioni minori come nel caso delle due amoxicillina e della cloxacillina, richiedono tempi brevi per il completamento della reazione sebbene la concentrazione massica di ciascun contaminante sia dello stesso ordine di grandezza. Quindi le molecole con una massa molecolare più elevata sembrano risentire maggiormente dell'effetto dei radicali. Un confronto più diretto è dato dalla velocità di degradazione che indica le moli convertite durante l'unità di tempo. Tranne che per la ciprofloxacina tutte le velocità sono paragonabili tra loro. Considerando che la reazione di degradazione sia più spinta nei primi minuti di reazione, si può affermare che la reazione Fenton non sia selettiva ma riesca ad adempiere al risultato sperato per un'ampia gamma di contaminanti. Ovviamente per le reazioni con un tempo di osservazione minore questa caratteristica è più pronunciata ma nel complesso risulta essere più che efficace per la maggior parte degli inquinanti esaminati. Considerando questo aspetto in relazione alle moli dello ione ferro  $Fe^{2+}$  presenti nel processo si osservano valori decisamente diversi. Questo aspetto in realtà si collega in maniera evidente al rapporto molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . Il rapporto varia da 1 a 20 e indica la quantità di acqua ossigenata ottimale nel contesto dell'esperimento, rispetto a quella dello ione ferroso. Per valori più alti infatti, risulta più alta anche la velocità di degradazione rispetto al  $Fe^{2+}$  in quantità minori nei processi che prevedono quel rapporto molare più elevato. A parità di velocità di degradazione, quella rispetto alle moli di ferro indica uno sviluppo di reazione più rapido rispetto al catalizzatore che quindi risulta più efficiente per valori di questa velocità più elevati. Prendendo in esame i due studi effettuati sull'amoxicillina si può presupporre che il rapporto molare  $H_2O_2/Fe^{2+}$  più elevato porti a risultati più efficaci del sistema. C'è anche da considerare però che valori più alti portano anche a spese più alte, aspetto che potrebbe risultare non sostenibile per la gestione della depurazione delle acque reflue.

**Tabella 3.4** Confronto tra i diversi processi Fenton per la degradazione di farmaci in ambiente acquoso.

Inquinante	Moli di $H_2O_2/Fe^{2+}$	pH	Abbattimento (%)	Tempo (min)	Vel. di degr. (mM/min)	Vel. di degr. su moli di ferro (mM/(min*mmolFe))
Amoxicillina (0,38 mM)	20	3	100	1	0,379	0,088
Cloxacillina (0,19 mM)	20	3	100	1	0,193	0,043
Dimetilsolfossido (25,6 mM)	3,5	3	97,6	120	0,208	0,003
N,N-dimetilacetamina (22,96 mM)	1	3	95,8	120	0,183	0,002
Ciprofloxacina (0,60 mM)	5	3	72,4	60	0,007	0,003
Amoxicillina (0,28 mM)	10	3	100	2	0,142	0,061

### 3.2 Processi Fenton eterogenei

A differenza dei processi Fenton classici che prevedono l'uso in fase omogenea di perossido di idrogeno  $H_2O_2$  e dello ione ferroso  $Fe^{2+}$  disciolto in soluzione, esistono dei processi definiti come Fenton-like (Zheng *et al.*, 2016) in cui la reazione in questione è attuata in fase eterogenea. Il ferro infatti, non è disperso in soluzione ma è contenuto in catalizzatori solidi sottoforma di particelle. In questo modo, la reazione avviene esattamente sull'interfaccia liquido-solido tra la superficie del catalizzatore e la soluzione in cui sono sospesi contaminante e acqua ossigenata.

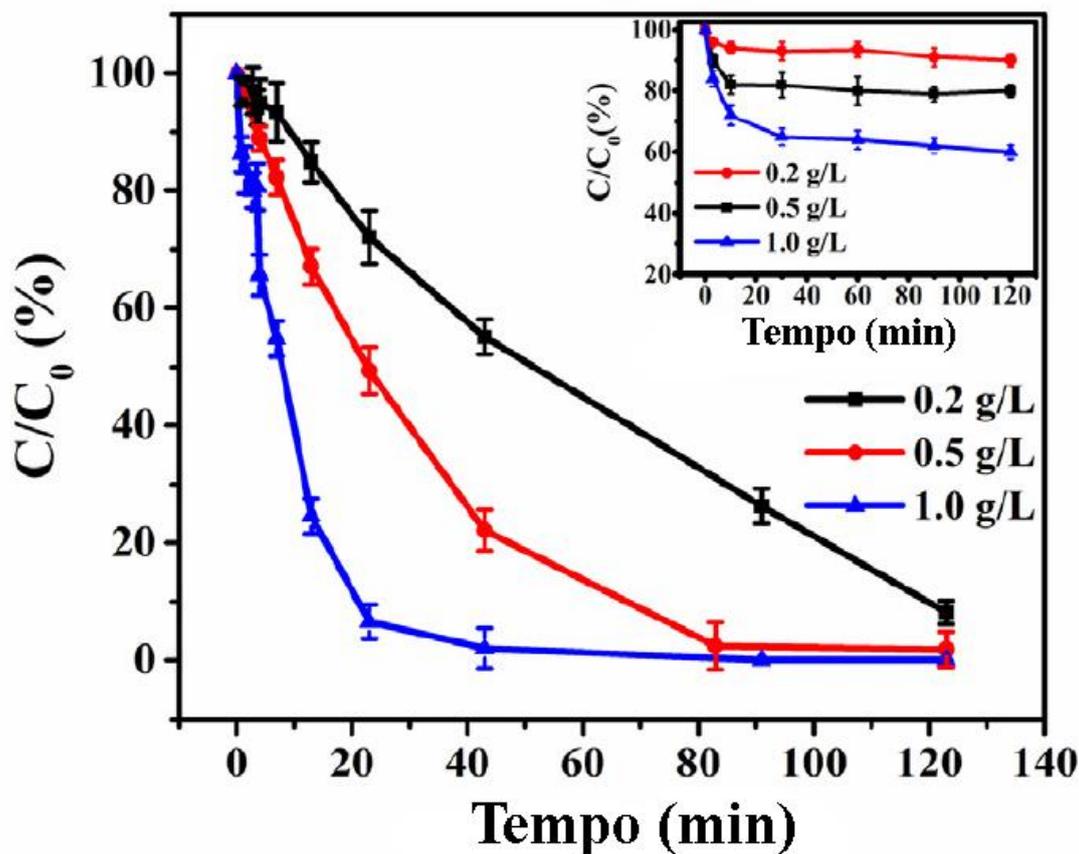
Questo approccio apporta due aspetti migliorativi rispetto alla reazione classica in fase omogenea. La peculiarità di questa reazione prevede una degradazione dell'inquinante anche a pH più vicini alla neutralità perché il ferro non è in soluzione e non necessita di un ambiente acido per essere disciolto. Questo vantaggio assicura quindi, anche un'altra soluzione al problema legato alla reazione omogenea. Infatti i fanghi ferrosi che si creano a fine reazione necessitano di una fase di separazione. Inoltre la rimozione del catalizzatore di natura solida è più facile da ottenere in una fase liquida (Wan and Wang, 2017). Il fango di ferro che si crea a fine reazione risulta enormemente ridotto, si ottiene una perdita di ferro di gran lunga minore e si evita la rimozione del fango stesso. Nonostante questo c'è da considerare che i catalizzatori non sempre sono semplici da realizzare. Questi comportano un dispendio di denaro e di tempo, aspetti importanti tali da non poter essere trascurati. Le reazioni Fenton eterogenee prevedono anche l'utilizzo di diversi altri minerali, oltre al ferro, per lo sviluppo della reazione. Ad esempio anche il rame può produrre un processo catalitico per la produzione di radicali  $\cdot\text{OH}$  (Zheng *et al.*, 2016) o anche lo ione ferrico  $\text{Fe}^{3+}$  ottenendo così la degradazione degli inquinanti con i quali entrano in contatto.

Per quanto concerne la degradazione di inquinanti organici e di origine farmaceutica, diversi studi sono stati riportati con l'uso di molteplici tipi di catalizzatori. Nel seguito si valutano i processi di sintesi riportati per ciascun catalizzatore per enfatizzare le proprietà che ne scaturiscono con lo sviluppo della reazione. Saranno valutate anche le caratterizzazioni per sostenere la validità di ogni tipo di supporto utilizzato. Infine sono valutati diversi parametri di reazione che influiscono sul processo di degradazione e si calcola la velocità di degradazione dell'inquinante in esame. In particolare viene evidenziata la velocità di degradazione espressa come le moli convertite di inquinante sull'unità di tempo per poter avere un confronto più immediato sull'efficacia di ciascun elemento studiato. Sulla base di questo, la velocità di degradazione viene confrontata con la quantità di ferro e quindi di catalizzatore utilizzata che ne esprime al meglio l'efficacia.

Wan and Wang, (2017) hanno studiato le proprietà catalitiche in reazione Fenton-like della magnetite e del tetrossido di manganese indicato come  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ , su di un supporto di ossido di grafene ridotto (OGR). L'inquinante esaminato fa parte di una classe di farmaci che risulta essere un composto attivo come inquinante, la sulfametazina. La preparazione del catalizzatore è stata effettuata attraverso un processo definito su due fasi. Nella prima fase si sono sintetizzate nanoparticelle di tetrossido di manganese con il processo di poliolo. Successivamente attraverso impregnazione si è sintetizzato il catalizzatore  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ -OGR sottoforma di nanoparticelle e sono state ridotte con il metodo dell'idratazione di idrazina. Si sono determinati così rapporti in peso di  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$  pari a 1/10. Gli esperimenti invece si sono svolti in batch in 40 mL di soluzione contenente sulfametazina in cui si sono aggiunti quantità esatte di acqua ossigenata e catalizzatore. L'analisi TEM effettuata nell'articolo ha portato alla luce una buona distribuzione di ferro e manganese sulla superficie del catalizzatore. Inoltre si osservano anche buone interazioni tra i tre ossidi che aumentano l'efficacia dell'attività del catalizzatore mettendo in mostra le capacità del trasporto di elettroni che riescono a sostenere insieme. Le analisi EDX effettuate sul campione mostrano una concertazione in peso di ferro sulla superficie pari al 24,51% del totale e mostrano che le molecole predominanti sono Fe, Mn, C e O. Dalla analisi BET emerge che l'area specifica è di  $176,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , il volume dei pori è di  $0,173 \text{ cm}^3/\text{g}$  con una dimensione di 4,59 nm. Questa analisi mostra con la distribuzione dei pori che si tratta di un materiale mesoporoso. Le analisi XPS effettuate prima e dopo la reazione non mostrano significanti differenze prima e dopo la reazione, indicando una buona stabilità del catalizzatore. Anche l'analisi FTIR è stata utilizzata per determinare le proprietà del catalizzatore prima e dopo la reazione. Oltre ad esibire una conferma della stabilità del catalizzatore in quanto i cambiamenti non sono significativi, da

questa analisi si è verificato che il grafene è stato correttamente ridotto data l'assenza di legami C=O. Per quanto concerne l'attività catalitica è stata effettuata una prima prova per la degradazione del farmaco. Le condizioni riportate corrispondono ad una degradazione della sulfametazina pari al 98% in 80 min con pH pari a 3, dosaggio di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 8,4 mM (30% in peso), una concentrazione pari a 0,5 g/L di catalizzatore e con concentrazione dell'inquinante di 0,007 mM (20 mg/L). Partendo da queste condizioni si sono valutati gli effetti del pH, della concentrazione di inquinante, di catalizzatore e del dosaggio di acqua ossigenata. Nell'articolo si dimostra come l'ambiente acido favorisca lo sviluppo della reazione. Con un valore di pH pari a 3 il catalizzatore mostra le sua performance migliori. Due sono gli aspetti critici. Il primo riguarda aspetti della reazione in quanto per pH>3 il Fe(III) tende a precipitare più facilmente rallentando la velocità mentre a valori minori il ferro e l'acqua formano complessi attivati che risultano meno reattivi. Il secondo aspetto sul quale il pH influisce è l'adsorbimento sul catalizzatore dell'inquinante. Per valori di pH non compresi tra 2,28 e 7,42, il catalizzatore esibisce repulsioni elettriche che ostacolano l'adsorbimento e quindi l'efficienza di reazione cala. Anche la concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influisce sul rendimento del processo esibendo un doppio ruolo. Se non la concentrazione di acqua ossigenata non è sufficiente non si formano abbastanza radicali per la degradazione della sulfametazina, mentre un eccesso ne comporta un'azione di inibitore dei radicali in quanto funge anche da inibitore di ·OH. Sebbene queste differenze sono presenti non portano comunque ad una grande differenza sulle prestazioni del processo indicando che la concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agisce poco sulla velocità del processo. Per queste condizioni nell'articolo risulta che la concentrazione ottimale per la massima efficienza di rimozione corrisponde a 6mM. La concentrazione di sulfametazina influisce anche sulla cinetica di reazione. Nell'articolo (Wan and Wang, 2017), sono state effettuate diverse prove variando la concentrazione del farmaco da 25 a 10 mg/L. Sebbene specificato che queste concentrazioni siano superiori rispetto a quelle che si trovano negli ambienti acquosi, ne risulta che con concentrazioni minori le prestazioni del catalizzatore aumentano. Questo succede secondo Wan and Wang, (2017) perché il farmaco ostacola l'adsorbimento di perossido di idrogeno sulla superficie del catalizzatore e ne riduce la cinetica. Infine un parametro molto importante risulta essere la quantità di catalizzatore. Maggiore è la sua concentrazione, maggiore è sia la superficie di contatto che i siti attivi disponibili per la reazione. Infatti, come si può osservare dalla **Figura 3.5** aumentando la concentrazione del catalizzatore da 0,2 a 1 g/L in soli 40 min si hanno rispettivamente un'efficienza di rimozione pari a 43% e 98% indicando quindi che la reazione è influenzata in maniera efficace dal catalizzatore. Nelle condizioni ottimali con pH pari a 3, una concentrazione di 0,5 g/L, una concentrazione di acqua ossigenata di 8,4 mM si ottiene un rapporto H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe pari a 3 e una conversione del 98% in 40 min. Da questi dati si è calcolata una velocità di degradazione pari a 0,002 mM/min e una velocità di degradazione rispetto alle moli di ferro di 0,002 mM/(min\*mmolFe).

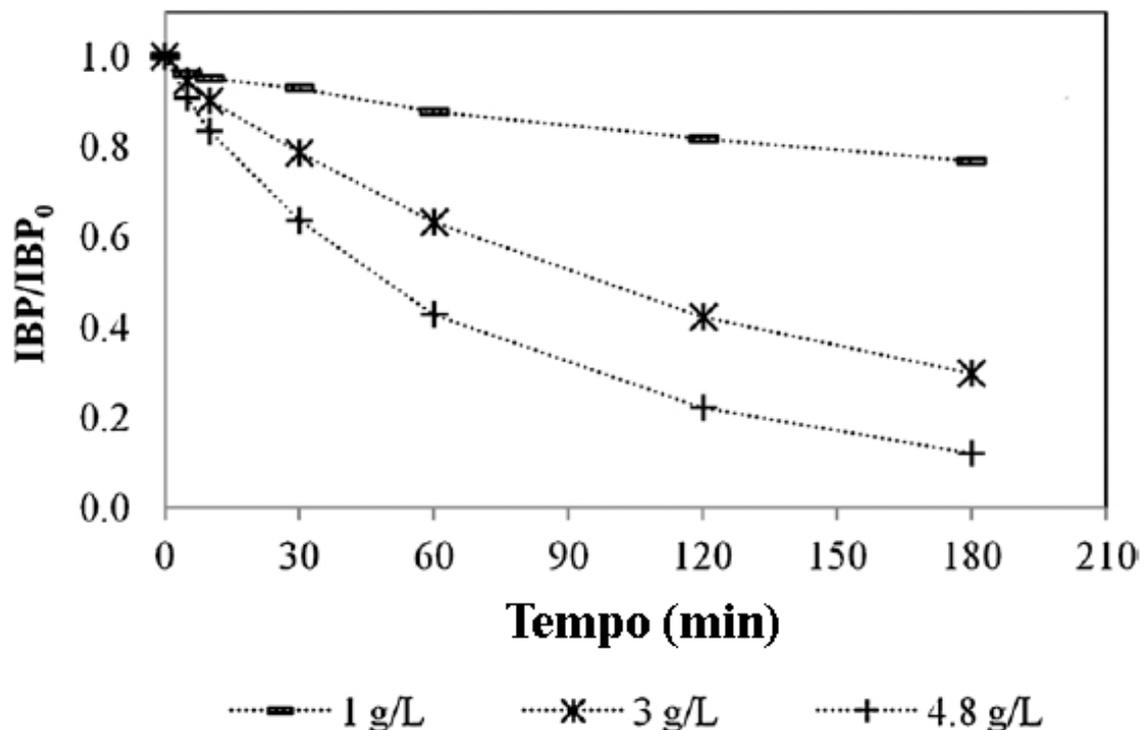
Uno studio interessante è stato affrontato da Adityosulindro, Julcour and Barthe, (2018) che hanno focalizzato l'attenzione della reazione Fenton-like utilizzando come catalizzatore una zeolite contenente ferro (ZSM5) per la degradazione di ibuprofene (IBP). Questo inquinante appartiene alla classe dei farmaci antinfiammatori di largo impiego nell'uso quotidiano. Il catalizzatore è stato ottenuto acquistando la zeolite contenente già una certa quantità di ferro pari al 3,4% in peso del totale. Gli esperimenti sono stati condotti in condizioni batch in un reattore con volume di 1L in cui è stata aggiunta una certa quantità di catalizzatore per permettere l'adsorbimento dell'inquinante sulla superficie dello stesso.



**Figura 3.5** figura tratta da (WAN AND WANG, 2017) con modifiche. Effetti dell'incremento della concentrazione iniziale di catalizzatore nel processo. Il grafico inserito indica gli effetti di adsorbimento sul catalizzatore.

Il valore di pH iniziale pari a 4,3 è diminuito nel corso della reazione a valori intorno al 3,3 a causa della superficie acida esibita dalla zeolite. L'inizio della reazione è stato fatto coincidere con l'aggiunta di una soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> secondo il rapporto stechiometrico della reazione totale. Il tempo totale del test è stato di 180 minuti. Il primo test è stato effettuato considerando i seguenti parametri di reazione e successivamente variando uno di questi è stato possibile valutare l'impatto sul processo di degradazione del farmaco. La concentrazione di ibuprofene è stata fissata a 20 mg/L, la concentrazione di catalizzatore a 4,8 mg/L, la concentrazione di perossido di idrogeno a 6,4 mM e il valore di pH iniziale pari a 4,3. Sono stati esaminati i valori di concentrazione finale e confrontati con quelli di una reazione in fase omogenea. Si riscontrano poche differenze nell'efficienza di rimozione tra l'uso del catalizzatore o l'intervento degli ioni ferrici disciolti in soluzione. Questo indica una buona attività del catalizzatore che raggiunge una rimozione del 88% anche se la velocità di degradazione risulta minore. In compenso si registrano differenti concentrazioni di ferro disciolto a fine reazione a favore del catalizzatore che produce una dispersione di soli 0,047 mg/L di ferro rispetto a valori maggiori di 10 mg/L nella reazione omogenea. Successivamente è stata esaminata la differenza nel processo variando diversi parametri come la concentrazione del catalizzatore, quella dell'acqua ossigenata e l'effetto del pH. L'incremento di uno dei reagenti di reazione come il perossido di idrogeno che permette la formazione dei radicali, favorisce lo sviluppo e la velocità della reazione. In questo caso si registra però un ottimo del valore di concentrazione. Superata questa quantità l'acqua ossigenata presente in eccesso funge da inibitore degli stessi radicali

diminuendo il contatto con l'inquinante e riducendone di conseguenza la degradazione. Nello studio effettuato questo valore è risultato maggiore di quanto aspettato perché la zeolite tende a scindere il composto  $H_2O_2$  in acqua e ossigeno. Il valore risulta essere pari a 7 volte il valore stechiometrico della reazione con una concentrazione di 22,4 mM di  $H_2O_2$ . Nonostante questo beneficio si è riscontrato un leggero aumento del ferro nella soluzione finale registrando una concentrazione di 0,1 mg/L che può essere il risultato secondo (Adityosulindro, Julcour and Barthe, 2018) di complessazioni sulla superficie del ferro. Si è anche analizzato lo sviluppo della reazione cambiando il pH iniziale della soluzione in un range da 4 a 8 per imitare le condizioni di un sistema di trattamento acque. I valori migliori che riflettono un'efficienza del processo più prestante si ottengono a valori più acidi. La zeolite a causa dei siti attivi acidi diminuisce ulteriormente il valore del pH e favorendo la reazione con una cinetica più spinta. Sebbene a pH più alti non si ottiene più la precipitazione del ferro, la reazione diminuisce la sua velocità. Questo comportamento è spiegato nell'articolo essere dovuto al fenomeno di adsorbimento sulla superficie del catalizzatore che a questi valori crea un effetto elettrostatico di repulsione diminuendo così la capacità di adsorbimento. Infatti questo effetto si manifesta principalmente al valore di pH pari a 7 mentre presenta un incremento portando il valore di pH a 8. Infine si è esaminata la quantità di catalizzatore utilizzata per il processo. Come mostrato nella **Figura 3**, una maggiore quantità di catalizzatore indica una maggior disponibilità di ferro e di siti attivi per la reazione compresa una superficie di contatto più ampia. Infatti con una quantità pari a 4,8 g/L si ottengono maggiori e migliori prestazioni che con concentrazioni minori. Il problema si riscontra solo nei costi effettivi che possono indurre a diminuire la quantità da utilizzare.



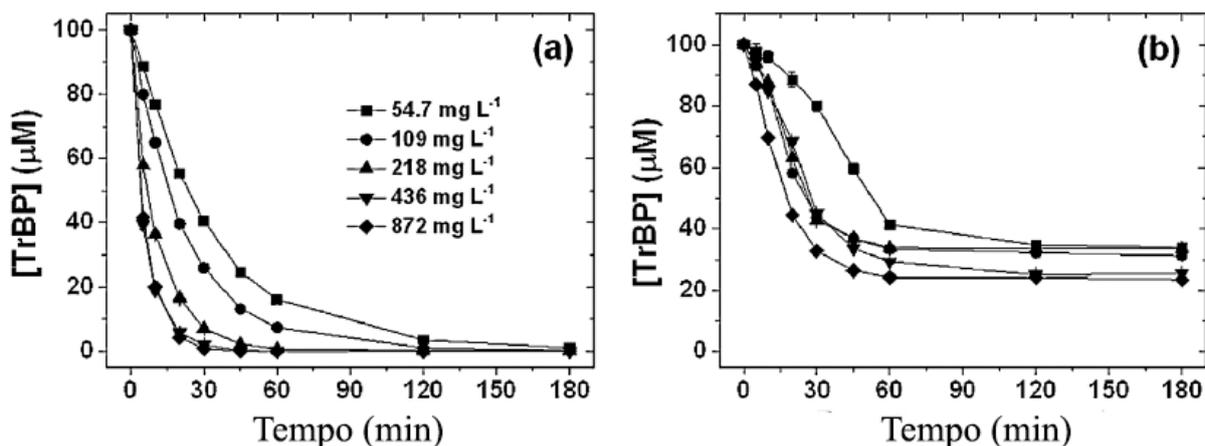
**Figura 3.6** figura tratta da (ADITYOSULINDRO, JULCOUR AND BARTHE, 2018) con modifiche. Effetto dell'aumento della concentrazione di catalizzatore sul processo Fenton-like.

In conclusione si sono riscontrati i differenti effetti dell'utilizzo di acqua distillata e acqua proveniente dall'uscita di un trattamento delle acque di scarico come base in cui effettuare gli esperimenti. Le condizioni per entrambe le prove sono state la concentrazione iniziale di

ibuprofene pari a 5 mg/L più simile a valori che si trovano nelle acque inquinate. Gli altri parametri di reazione sono stati settati a una concentrazione di catalizzatore pari a 4,8 g/L, la concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 6,4 mM indicando così un rapporto H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe pari a 2 e in condizioni acide con pH di 3,3. Ne risulta che nelle acque di trattamento l'efficienza è dimezzata perché altre sostanze entrano in competizione con gli inquinanti e quindi delimitano un rallentamento del processo stesso. Considerando quindi questi aspetti si è calcolata la velocità di degradazione del sistema con valori prossimi a 0,0004 mM/min e rispetto alle moli di ferro 0,0001 mM/min.

Uno studio effettuato da Fukuchi *et al.* (2014) è stato condotto sulla degradazione di un contaminante organico derivato del fenolo, il 2,4,6-tribromofenolo (TrBP). Questo è un fungicida e viene anche usato in diverse applicazioni come ritardante di fiamma. In ambiente acquoso risulta solubile e può portare a effetti cronici nocivi per l'ambiente in quanto può interferire con col sistema ormonale per il trasporto di proteine. Data la sua persistenza nell'ambiente a causa della presenza di atomi alogenati come fluoro e cloro, nell'articolo si fa riferimento alla degradazione del contaminante con radicali ·OH via processo Fenton-Like. Il catalizzatore è una zeolite di tipo ZSM-5 in cui ioni di ferro Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> sono stati inseriti tramite scambio ionico all'interno della matrice. In questo articolo è interessante osservare come con l'aiuto di agenti riducenti si accelera il processo di riduzione da Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> in modo tale da permettere un'azione più efficace dell'attività catalitica del ferro. Questi agenti riducenti fungono anche da inibitori di dei radicali quindi è stato valutato l'effetto del dosaggio in diverse sperimentazioni insieme allo studio dei parametri che influenzano la reazione. La quantità di ferro sul catalizzatore corrisponde a 1,54 % del peso totale. La reazione è stata condotta in condizioni batch in un volume pari a 100 mL in cui è stato inserito il catalizzatore in quantità variabili da 2,7 a 54,2 mg. Poi è stato aggiunto l'agente riducente in concentrazioni che variano da 0,25 a 10 mM a pH 3,5,7 o 9 insieme ad una soluzione dell'inquinante che risulta infine in concentrazione pari a 0,1 mM. L'inizio della reazione è stato considerato con l'aggiunta di una soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con differenti concentrazioni in base all'esperimento. Queste concentrazioni variano da 0,25 a 100 mM. Il periodo di reazione esaminato corrisponde a 180 min. Il catalizzatore è stato analizzato con diverse tecniche analitiche e confrontate con la zeolite di partenza. La presenza di ferro induce la superficie del catalizzatore a formare dei legami più forti con il ferro che tendono a diminuire la superficie specifica da 33,3 a 26,2 m<sup>2</sup>/g. Questi valori bassi rispetto ad una pura zeolite in cui gli ordini di grandezza arrivano sull'ordine delle centinaia di m<sup>2</sup>/g, indicano delle impurità all'interno dei campioni esaminati che ne riducono il valore. Con l'analisi XRD è stato possibile osservare che la zeolite presa in considerazione è composta da due tipi di zeoliti, la clinoptilolite e la mordenite. Considerando il valore di pH pari a 3 sono stati effettuati diversi test per capire quale tra acido ascorbico, acido ossalico, p-idrochinone, acido umico, acido gallico e idrossilammina. Con concentrazione di 10mM di ciascun agente riducente, 0,1 mM di inquinante, 20 mM di perossido di idrogeno e catalizzatore pari a 109 mg/L a pH 3, i migliori agenti riducenti sono risultati essere l'acido ascorbico e la idrossilammina con degradazioni rispettivamente pari a 70 e 90% in 180 min. Nell'articolo si esaminano gli effetti dovuti alla variazione di concentrazione dell'agente riducente (considerando solo acido ascorbico o idrossilammina) e dell'acqua ossigenata. Nell'articolo è stato osservato che l'aumento della quantità di agente riducente favorisce lo sviluppo della reazione. Passando da concentrazioni da 0 a 10 mM si ottiene in 180 min una degradazione massima di TrBP maggiori del 90% per l'idrossilammina e massima del 70% con l'acido ascorbico. Per quanto riguarda la H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> considerando concentrazioni di acido ascorbico e idrossilammina pari rispettivamente a 7 e 5 mM, si è riscontrato che un suo aumento migliora l'efficacia della reazione. Già a valori di concentrazione pari a 2,5 mM di perossido di idrogeno con l'idrossilammina si raggiunge una degradazione del 95% di TrBP. Con l'acido ascorbico invece la degradazione raggiunge un massimo del 65% anche con concentrazioni elevate di

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 100 mM. Secondo Fukuchi *et al.* (2014) l'incremento della quantità di acqua ossigenata porta all'ossidazione dei prodotti secondari che riducono l'azione dei radicali sull'inquinanti. Le condizioni ottimali individuate quindi risultano essere per una concentrazione di 100 mM di TrBP pari a 109 mg/L e considerando i due agenti riducenti, di 5 mM di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per 5 mM di idrossilammina e di 20 mM di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per 7 mM di acido ascorbico. Nell'articolo è stato esaminato anche l'effetto della concentrazione della concentrazione del catalizzatore sulla reazione per i due agenti riducenti. In un periodo di esame che considera 180 min si sono effettuate delle prove con crescente concentrazione da 54,7 a 872 mg/L del catalizzatore. Come è possibile notare dalla **Figura 3.7** figura tratta da (Fukuchi *et al.*, 2014) con modifiche. Degradazione di 0,1 mM di TrBP con diverse concentrazioni di catalizzatore a pH 3. (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mM e idrossilammina 5 mM, (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mM e acido ascorbico 7 mM la degradazione del TrBP avviene in maniera più celere in entrambi i casi con l'aumentare del quantitativo di ferro e quindi di catalizzatore a disposizione del sistema. Per l'idrossilammina la cui degradazione raggiunge valori al 100% un aumento del catalizzatore permette una più rapida conversione dell'inquinante. Con una concentrazione pari a 436 mg/L si ottiene già un abbattimento completo in 30 min di reazione. L'acido ascorbico invece risulta meno efficiente. Nonostante si aumenti la concentrazione del catalizzatore a 872 mg/L l'abbattimento non è completo ma arriva solo più velocemente al valore massimo.

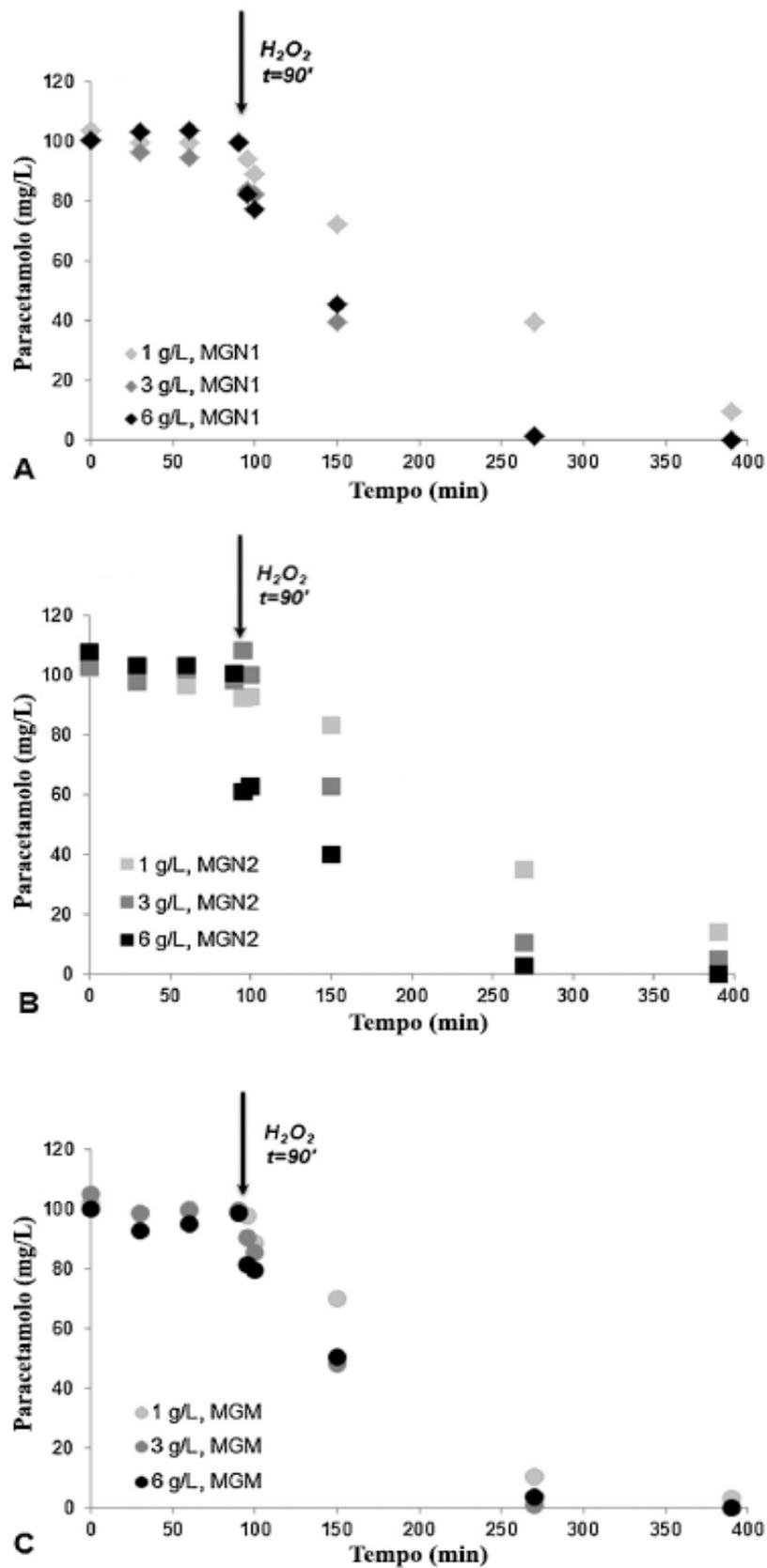


**Figura 3.7** figura tratta da (Fukuchi *et al.*, 2014) con modifiche. Degradazione di 0,1 mM di TrBP con diverse concentrazioni di catalizzatore a pH 3. (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mM e idrossilammina 5 mM, (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mM e acido ascorbico 7 mM.

Anche il pH influisce sul rendimento. Il suo comportamento però si differenzia tra i due agenti riducenti. Per quanto concerne l'idrossilammina, un valore di pH iniziale maggiore di 5 influisce in maniera significativa sulla reazione abbassando di molto la velocità di degradazione. A pH neutro la degradazione sebbene più lenta raggiunge valori di degradazione vicini al 100%. Per valori più alti invece la reazione viene inibita. L'acido ascorbico invece non risente dell'azione del pH in quanto le differenze sull'efficienza del trattamento non sono significative cambiando il pH da 3 a 9. Secondo Fukuchi *et al.* (2014) il pH agisce sull'azione di riduzione dell'agente riducente diminuendone l'efficacia per valori maggiori di 5. Durante la reazione però il pH non rimane costante ma cambia rendendo la soluzione più acida. Questo implica che a pH più alti la velocità di reazione è lenta fino a quando il valore di pH non scende a valori per cui la riduzione dell'idrossilammina è più veloce. Per l'acido ascorbico invece questo rallentamento non avviene e la reazione può essere condotta anche a pH neutri. Il motivo per cui la degradazione per l'acido ascorbico non sia efficace come nel caso dell'idrossilammina, è insito nella capacità inibitrice di radicali più alta. Per confermare l'efficacia della riduzione degli agenti riducenti, si è effettuata un'analisi di tipo XPS prima e

dopo la reazione del catalizzatore con l'acido ascorbico. Ne è emerso che il ferro (III) era la sola specie presente prima della reazione. Successivamente le analisi hanno riscontrato una ripartizione del ferro del 18% per il ferro (II) e del restante per il Fe(III) confermando l'azione riducente. Da questi risultati ne emerge che gli agenti riducenti aumentano la capacità di degradazione del processo riuscendo a velocizzare il processo di riduzione da Fe(III) a Fe(II) e di conseguenza la produzione di radicali  $\cdot\text{OH}$ . L'idrossilammina risulta avere un potere riducente più alto rispetto agli altri agenti analizzati. Con le condizioni di 436 mg/L di catalizzatore, 5 mM di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 mM di idrossilammina e a pH 3 si ottiene una completa conversione di una soluzione contenente TrBP in 0,1 mM in un periodo di 30 min. Il rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  è di 8 e la velocità di degradazione risulta pari a 0,0033 mM/min e 0,2772 mM/(min\*mmolFe).

Velichkova *et al.* (2013) hanno indagato sugli effetti della degradazione del paracetamolo un farmaco ad azione antipiretica e analgesica, con tre diversi tipi di catalizzatori sfruttando i benefici della reazione Fenton. Questi catalizzatori considerati sono una polvere di magnetite nanostrutturata (MGN1), una polvere di magnetite submicro strutturata (MGN2) e una ultima polvere di maghemite (MGM), una specie di magnetite con carenza di Fe(II). L'esperimento è stato condotto in condizioni batch considerando una soluzione di 500mL con una concentrazione di paracetamolo di 100 mg/L. Il pH iniziale è stato fissato ad un valore pari a 2,6. Successivamente è stato aggiunto il catalizzatore in modo tale da permettere un preliminare adsorbimento dell'inquinante sulla superficie. Infine è stata aggiunta  $\text{H}_2\text{O}_2$  tempo di inizio della reazione. L'influenza della variazione di parametri quali quantità di catalizzatore e del dosaggio di acqua ossigenata ha permesso di studiare le condizioni migliori per il trattamento. I catalizzatori sono stati sottoposti a caratterizzazioni per studiare le loro proprietà. L'analisi XRD non ha riscontrato differenze nella struttura cristallina dei due ossidi catalizzatori indicandoli come appartenenti alla stessa famiglia di composti. Inoltre è stato possibile osservare una più piccola dimensione dei cristalliti di MGN1 rispetto a MGN2. Questa osservazione è stata confermata dall'analisi BET in cui è stata riscontrata la natura nanoparticellare di MGN1 e MGM rispetto alle dimensioni submicro dei grani di MGN2. L'analisi SEM oltre a confermare queste misure ha mostrato una omogeneità della polvere di MGN2 e nell'agglomeramento di particelle porose nei due restanti catalizzatori. Per ogni quantità di catalizzatore utilizzata è stato effettuato un processo di adsorbimento di 90 min. è stato osservato che il paracetamolo tende a non essere adsorbito sulla superficie del catalizzatore. Per valutare gli effetti della quantità di catalizzatore, si è fissata una quantità di 153 mM di  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tre prove per ciascun catalizzatore sono state effettuate per questa analisi con concentrazione di catalizzatore pari a 1, 3 e 6 g/L. In tutti i casi con la presenza del catalizzatore con concentrazione pari a 6 g/L si ottiene completa degradazione in un tempo di 5 ore. L'incremento della quantità di catalizzatore determina secondo Velichkova *et al.* (2013), una maggior disponibilità di siti attivi e una reazione più efficace. Si è osservato però che anche diminuendo alla concentrazione di 3 g/L ogni catalizzatore, le prestazioni della reazione non variano di molto. Sempre secondo gli autori, il motivo risiede in un effetto inibitore di radicali ossidrilici sulla superficie del catalizzatore stesso. Come si può osservare nella **Figura 3.**, i catalizzatori MGN1 e MGM esibiscono comportamenti simili mostrando una degradazione intorno al 60% in un tempo di 60 min per concentrazione di 3 g/L ciascuno. Il catalizzatore MGN2 invece risulta essere meno attivo. Nelle stesse condizioni raggiunge valori intorno al 50%. Nell'articolo si evince che questo comportamento sia una conseguenza della dimensione delle nanoparticelle che caratterizzano MGN1 e MGM. Nonostante l'effetto di solvatazione si dimostrano più prestanti del catalizzatore MGN2 che possiede cristalliti più grandi. Nell'articolo si considera fondamentale per lo sviluppo della reazione il rapporto tra le quantità di acqua ossigenata e catalizzatore. Considerandolo come parametro chiave. È stato evidenziato come il processo sia più performante con concentrazioni basse di entrambi i reagenti.

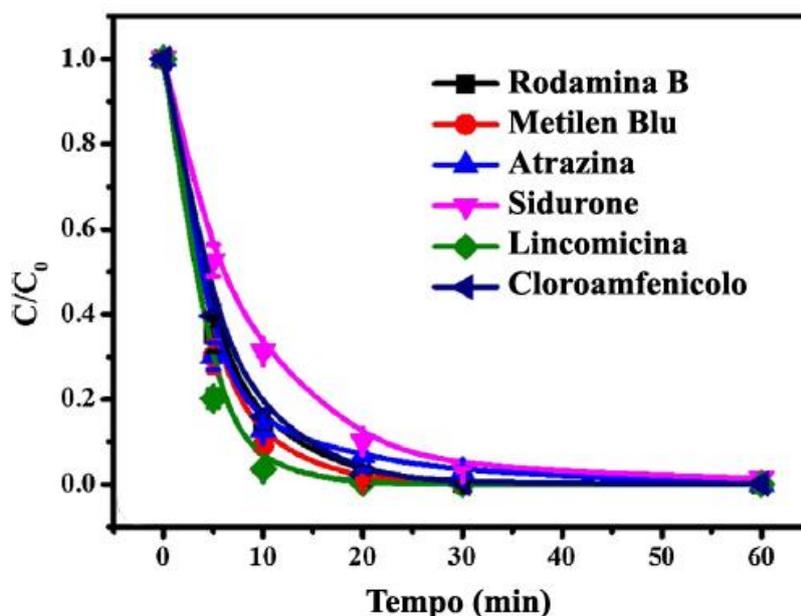


**Figura 3.8** figura tratta da (Velichkova *et al.*, 2013) con modifiche. Effetto della degradazione di Paracetamolo per differenti concentrazioni di catalizzatore. (A) MGN1, (B) MGN2 e (C) MGM.

L'aumento della concentrazione del perossido di idrogeno inibisce l'effetto dei radicali diminuendo la velocità di reazione specialmente con basse concentrazioni di ferro. Questo implica un massimo nella concentrazione dei due reagenti e un valore ottimo del rapporto tra i due. Nell'articolo il valore del rapporto molare  $H_2O_2/Fe$  che permette di ottenere la completa degradazione del paracetamolo in 60 min è di circa 2 per entrambi i catalizzatori utilizzati. Le condizioni ottimali che quindi permettono una degradazione completa di 100 mg/L di paracetamolo in un periodo pari a 60 min sono pH 2,6, una concentrazione di  $H_2O_2$  pari a 28 mM e una quantità di catalizzatore pari a 1g/L per tutti i catalizzatori che corrisponde ad un rapporto molare  $H_2O_2/Fe$  pari a 2. Si sono calcolate infine le velocità di degradazione del paracetamolo considerando queste condizioni per il catalizzatore MGN1. La velocità corrisponde a valori di 0,011 mM/min e di 0,0018 mM/(min\*mmolFe) rispetto alle moli di ferro.

Il problema delle reazioni eterogenee dei processi Fenton legato alla difficoltà di riduzione del Fe(III) a Fe(II), ha portato Hou *et al.* (2016) ad indagare sugli effetti della combinazione di acido ascorbico e un catalizzatore a base ferro per la degradazione di alacloro. Questo erbicida è stato scelto come modello contaminante che rispecchia la persistenza di diversi contaminanti organici che inquinano le acque superficiali. Il catalizzatore (Fe@ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizzato in questo studio è strutturato come nanofili di ferro racchiusi da uno strato di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizzati attraverso metodi idrotermali e solvotermali. L'esperimento è stato condotto in condizioni batch in fiaschette di 100 mL in cui è stata versata una soluzione acquosa di 50mL contenente 20 mg/L di alacloro. Sono state poi inserite soluzioni di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e acido ascorbico seguite dall'inserimento del catalizzatore che ne ha definito l'inizio della reazione. Diverse combinazioni sono state testate per determinare l'efficacia del sistema acido ascorbico, catalizzatore e acqua ossigenata denominata come AA/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le condizioni di partenza della reazione hanno previsto 5 mg/L di Fe@ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 mM di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1 mM di AA con pH pari a 3,8 e per una durata di 60 min. Variando la concentrazione di acido ascorbico da 0,5 a 1,5 mM nell'articolo è stato evidenziato che la degradazione dell'inquinante nel sistema aumentava con la concentrazione. Dato che la velocità di degradazione per una concentrazione di acido ascorbico pari a 1,5 mM è risultata non di molto superiore, è stata scelta come condizione migliore una concentrazione di AA pari a 1 mM nello studio. Successivamente è stata effettuata un'analisi sull'influenza del pH aumentandone il valore da 3,8 a 6,7 ottenendo una variazione della degradazione dal 100% al 25% entro 4 ore. La presenza di acido ascorbico diminuisce il valore di pH della soluzione contenente l'inquinante da un valore di circa 6,5 fino a 3,8. È stato notato che durante la reazione questo valore aumenta a 4,2 il che indica il consumo dell'acido ascorbico durante la reazione. Per valutare l'effetto acido aggiunto dall'acido ascorbico si è sostituito con una soluzione di acido solforico portando il valore del pH della soluzione sempre a 3,8 scoprendo che la degradazione avviene molto più rallentata. Questo implica che l'acido ascorbico agisce più che altro come agente riducente velocizzando la riduzione di Fe(III) in Fe(II). Secondo Hou *et al.* (2016) l'acido ascorbico forma dei complessi con il Fe(III) sia in soluzione che sulla superficie del catalizzatore che permette un trasferimento di elettroni molto più veloce. Questa peculiarità aiuta il ciclo catalitico del ferro da Fe(III) a Fe(II) aumentando di gran lunga l'efficienza della reazione Fenton. Per avvalorare queste ipotesi sono stati condotti anche due esperimenti considerando i sistemi AA/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con la stessa concentrazione di ferro iniziale. È stato osservato che la presenza dell'acido ascorbico permette una degradazione dell'alacloro che passa da 5% al 30% in 60 min rispettivamente senza e con l'agente riducente. Questa analisi conferma sia l'azione riducente dell'acido ascorbico e sia la migliorata apportata dal catalizzatore che invece raggiunge il 100%. La superficie disponibile del Fe(II) sul catalizzatore risulta quindi fondamentale per il miglioramento del sistema. A ragion di questo è stata valutata la degradazione di alacloro considerando tutte le possibili combinazioni tra AA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe@ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> risultandone in 8 prove. Ne è emerso che solo la

combinazione AA/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ha portato alla completa degradazione di 20 mg/L di alacloro in 50 min. L'efficacia di questa particolare combinazione è stata testata anche su altri inquinanti includendo coloranti, erbicidi e antibiotici. Come si può notare dalla **Figura 3**, che mostra il rapporto della concentrazione rispetto alla concentrazione iniziale del contaminante nel tempo, il sistema riesce a degradare tutti gli inquinanti esaminati in 60 min. Considerando le condizioni ottimali del sistema di 0,1g/L di catalizzatore, di 1mM di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e di 1mM di AA si è ottenuto un rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe pari a 2. La velocità di degradazione di 20 mg/L di alacloro in condizioni ottimali è di 0,0015 mM/min in 50 min e di 0,0473 mM/(min\*mmolFe) rispetto alle moli di ferro.



**Figura 3.9** figura tratta da (Hou *et al.*, 2016) con modifiche. Profilo della degradazione di diversi inquinanti organici persistenti nel tempo con combinazione AA/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Concentrazioni iniziali pari a 0,074 mM inquinante, 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 mM AA, 0,1 g/L Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con pH iniziale 3,8.

Dalle ricerche effettuate nel campo della degradazione di inquinanti farmaceutici e organici nelle acque superficiali, si sono estrapolati dati relativi all'abbattimento e al tempo impiegato per la degradazione nelle migliori condizioni operative. Questo studio è rappresentato nella **Tabella 3.1**. L'utilizzo di catalizzatori permette di lavorare in ambiente in cui il pH può essere a valori più vicini alla neutralità (Fukuchi *et al.*, 2014, Adityosulindro, Julcour and Barthe, 2018). Nonostante la possibilità di questo vantaggio dettato dall'uso di catalizzatori rispetto alle reazioni omogenee, le condizioni migliori si hanno con valori acidi di pH. Questo fenomeno diversamente dalle cause dettate per la precipitazione del ferro nelle reazioni omogenee, è dovuto principalmente a effetti di repulsione elettrostatica. I catalizzatori più comunemente utilizzati sono le zeoliti o lavorati da ossidi di ferro. Nella reazione sono presenti specie ioniche che influenzano la carica della soluzione. In condizioni acide gli ioni H<sup>+</sup> presenti in soluzione ostacolano l'accumulo di cariche negative sulla superficie del catalizzatore rendendo più facile la diffusione superficiale delle molecole sul catalizzatore (Fukuchi *et al.*, 2014). Un'eccezione è rappresentata dall'uso di acido ascorbico in soluzione. Questo agente riducente oltre a diminuire il pH della soluzione permette una più veloce riduzione della specie Fe(III) alla specie Fe(II) in soluzione e sul catalizzatore (Hou *et al.*, 2016). Questo permette di lavorare con concentrazioni dei reagenti Fenton minori e aumentare l'efficacia della reazione. Sebbene in tutti gli articoli analizzati si ottiene una completa o quasi degradazione dell'inquinante in tempi inferiori ai 60 min, l'uso di un agente riducente permette un aumento delle prestazioni notevoli (Fukuchi *et al.*, 2014). Questo aspetto è confermato dal confronto tra le velocità di degradazione

mostrate sempre nella stessa **Tabella 3.1**. Sebbene si siano analizzati inquinanti diversi con resistenze diverse la velocità di degradazione rimane pressoché simile per ogni inquinante se rapportata con la concentrazione iniziale dello stesso. Comparando invece la stessa velocità rispetto alle moli di ferro utilizzate dal sistema si nota subito che i processi che adoperano un agente riducente, hanno bisogno di una quantità minore di ferro per ottenere risultati molto apprezzabili. L'utilizzo di catalizzatori e quindi delle reazioni Fenton-like rispetto alle reazioni omogenee portano significative differenze. Prima di tutto queste dipendono da un altro fattore aggiuntivo che è la superficie di contatto solido-liquido. Maggiore è questo valore più veloce avviene la reazione per la disponibilità più ampia di siti attivi (Wan and Wang, 2017). Sebbene questo possa risultare uno svantaggio confrontando le velocità di degradazione delle reazioni omogenee che risultano superiori, la presenza del catalizzatore rende più efficace l'azione delle specie radicaliche  $\cdot\text{OH}$ . Infatti a differenza delle reazioni omogenee anche i composti più resistenti alla degradazione riescono ad essere degradati con la stessa efficacia. Si può affermare che le reazioni Fenton-like siano meno selettive per gli inquinanti anche più resistenti. Questo accade grazie proprio all'adsorbimento dell'inquinante che nonostante rallenti la velocità della reazione a causa della resistenza del mass transfer, offre questo vantaggio (Velichkova *et al.*, 2013). Riassumendo, lavorare con i catalizzatori risulta quindi più vantaggioso che dei sistemi omogenei per la possibilità di lavorare in ambienti meno acidi, evitare la presenza di fanghi ferrosi a fine processo, lavorare con quantità di reagenti minori, ottenere meno selettività per la degradazione dell'inquinante.

**Tabella 3.1** Dati raccolti sulla degradazione di tipo Fenton-like con diversi catalizzatori per inquinanti persistenti di origine organica e farmaceutica.

Inquinante	Catalizzatore	Moli di $\text{H}_2\text{O}_2$ /Fe	pH	Conversione (%)	Tempo (min)	Vel. di degr. (mM/min)	Vel. di degr. su moli di Fe (mM/(min*molFe))
Sulfametazina (0,07 mM)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ su OGR	3	3	98	40	0,0018	0,002
Ibuprofene (0,02 mM)	Fe-ZSM5	2	3,3	100	60	0,0004	0,0001
2,4,6-tribromofenol (0,1 mM)	Fe-ZSM5 con idrossilammina	8	3	100	30	0,0033	0,2772
Paracetamolo (0,66 mM)	Polvere di magnetite nanostrutturata	2	2,6	100	60	0,011	0,0018
Alacloro (0,074 mM)	Nanofili di $\text{Fe}_3\text{O}_4$ con acido ascorbico	2	3,8	100	50	0,0015	0,0473

### 3.3 Processi Foto-Fenton

I processi foto-Fenton sono particolari processi Fenton in cui il meccanismo di tipo Fenton viene indotto dalla presenza di una radiazione incidente. Grazie all'aiuto di questi fotoni, il fotocatalizzatore riesce a imbrigliare questa energia e ad utilizzarla per il processo di degradazione. Infatti quando un semiconduttore assorbe dei fotoni, sulla superficie gli elettroni eccitati riescono a muoversi come se si trovassero su di una superficie metallica. Questo movimento di elettroni genera delle vacanze nel reticolo superficiale che portano ad uno scompenso di carica. A contatto con specie accettori o donatori di elettroni, nei processi foto-Fenton si ottiene la riduzione del Fe(III) nella specie Fe(II) con contemporanea formazione di idrossili radicali  $\cdot\text{OH}$  (Polo *et al.*, 2016). In questo modo l'effetto della radiazione ha un duplice vantaggio in quanto permette un più rapido ciclo catalitico del ferro e promuove la formazione delle specie radicaliche che contribuiscono alla degradazione dell'inquinante. A differenza dei processi Fenton eterogenei, quelli foto attivi permettono quindi una velocità di degradazione più sostenuta (Perini *et al.*, 2018). Questa peculiarità si presenta perché con i processi Fenton eterogenei, che lavorano a pH naturale, la reazione di riduzione del ferro avviene molto più lentamente che non in ambiente acido. Di conseguenza la produzione dei radicali è ridotta e rallenta la reazione. Nonostante quindi la fattibilità di lavorare in ambiente neutro sia reale, non risulta conveniente. I processi foto-Fenton possono rimediare a questo rallentamento per la loro azione riducente lavorando a pH neutri. In più l'uso di catalizzatori che promuovono il trasferimento elettronico permette soluzioni che presentano aspetti interessanti (Du *et al.*, 2017). Il più grande problema di questa applicazione risiede nella capacità che possiedono la maggior parte di fotocatalizzatori di essere attivi solo con le radiazioni ultraviolette. Questa accezione implica l'uso di lampade specifiche che comportano dei costi non trascurabili per l'efficacia della reazione. Tra i processi foto-Fenton rientrano anche quelli in cui si fa uso di ferro disciolto in soluzione come catalizzatore e quindi in fase omogenea (Rodrigues-Silva *et al.*, 2013). Il ruolo dei fotoni in questo caso rientra sempre nel ruolo di aiutare la riduzione dalla specie Fe(III) alla Fe(II) con la produzione in situ di radicali. In più l'azione dei fotoni permette la decomposizione di acqua ossigenata nelle specie radicaliche  $\cdot\text{OH}$  aumentandone la produzione (De la Cruz *et al.*, 2013). Nonostante l'inconveniente dell'uso delle lampade, i risultati ottenuti sembrano essere promettenti e permettere un'efficace soluzione contro la presenza di inquinanti in ambiente acquoso. Alcuni studi si sono focalizzati sull'utilizzo di catalizzatori capaci di assorbire anche le radiazioni con lunghezza d'onda più elevate e sfruttare così la luce solare per ridurre l'impatto economico (Gao *et al.*, 2020).

Per quanto concerne il nostro studio focalizzato su inquinanti persistenti di origine organica e farmaceutica, sono stati studiati diversi tipi di catalizzatori che permettano di lavorare in condizioni di pH vicine alla neutralità e con costi contenuti. Nel seguito sono riportati diversi articoli che offrono varie soluzioni per il problema in questione. Saranno esaminati anche le caratterizzazioni riportate degli stessi catalizzatori, qualora utilizzati, in modo da ottenere un quadro più completo sull'efficacia e le modalità con cui operano. Infine saranno calcolati anche il rapporto  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^2$  e la velocità di degradazione del processo per ottenere un parametro di valutazione globale. Questo valore poi verrà anche confrontato con la quantità di ferro utilizzata e correlato con l'intensità di radiazione e la lunghezza d'onda della fonte di luce utilizzata. Questi parametri sono utili per ottenere un confronto rapido su sistemi che lavorano in condizioni diverse e con materiali differenti per valutare l'esistenza di condizioni ottimali per la maggior parte di inquinanti.

De la Cruz *et al.* (2013) hanno studiato il comportamento di 22 microinquinanti presenti in un effluente di impianto di trattamento delle acque sotto l'azione della reazione foto-Fenton in condizioni di pH neutro. Tra questi inquinanti vi sono sostanze farmaceutiche, pesticidi, detersivi o prodotti per la cura personale. Tra questi si è posto l'accento su inquinanti come la

carbamazepina, diclofenac, Sulfametossazolo, benzotriazolo e mecropop definiti come quelli con una persistenza maggiore. Il processo fotocatalitico è stato portato avanti utilizzando il cloruro di ferro e acqua ossigenata come reagenti insieme all'uso di cinque lampade di mercurio ad alte prestazioni ciascuna con una potenza di 150 W con lunghezza d'onda di 254 nm, come fonte luminosa. Gli esperimenti sono stati condotti in condizioni di lavoro continuo analizzando un effluente di un impianto per il trattamento delle acque in Losanna, Svizzera senza ulteriori trattamenti. Il reattore con 37 L di volume interno, è stato equipaggiato con un radiometro-UV per misurare un flusso incidente di 70 W/m<sup>2</sup>. L'inizio della reazione è stato fatto coincidere con l'immissione nel reattore delle acque da trattare, di una soluzione di acqua ossigenata e di una soluzione contenente FeCl<sub>3</sub>. Diverse combinazioni dei tre flussi hanno potuto permettere uno studio dell'influenza dei reagenti per la reazione. La concentrazione di acqua ossigenata è stata osservata per valori di 20, 30, 40 e 50 mg/L, per il cloruro 0,2 mg/L o 4 mg/L in base ad una portata di acqua di scarico di una portata con variazioni da 2 a 14 m<sup>3</sup>/h. Gli esperimenti sono stati condotti considerando che all'interno dell'acqua di analisi, ci fosse una concentrazione di ferro totale pari a 1,6 mg/L e il valore di pH è rimasto su valori neutri da 6 a 7. Dapprima è stata analizzata l'influenza dell'apporto di altro ferro aggiunto al sistema. L'aggiunta di altra quantità di ferro nel reattore ha limitato il processo di degradazione degli inquinanti. Considerando una portata di inquinante pari a 2 m<sup>3</sup>/h e 30 mg/L, l'aumento della concentrazione di Fe<sup>3+</sup> di 0, 2 e 4 mg/L ha portato ad una degradazione media di tutti gli inquinanti pari rispettivamente a 83, 83 e 84%. Aumentando invece la portata a 4 m<sup>3</sup>/h con gli stessi parametri sono state ottenute degradazioni medie di 74, 62 e 61%. L'aggiunta di altra quantità di ferro non influisce sulla reazione anzi, la ostacola. Secondo De la Cruz *et al.* (2013), questo fenomeno è legato alla trasmittanza della luce attraverso il reattore. La luce gioca infatti un ruolo fondamentale nella reazione tanto da poter essere considerata come un reagente. Inoltre la luce stessa oltre ad accelerare la riduzione da Fe(III) a Fe(II) con la formazione dei radicali, è responsabile anche della fotolisi di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> che viene trasformata in radicali idrossidi aumentandone la concentrazione e quindi il potere ossidante. Successivamente è stata esaminata l'influenza della portata di acqua da trattare. Con una portata pari a 2 m<sup>3</sup>/h corrispondente ad un tempo di residenza pari a 67s e con l'aggiunta di 20 mg/L di acqua ossigenata è stato attenuato un grado di rimozione medio maggiore all'80% mentre per i 5 inquinanti la quota sale tra il 92 e il 96%. L'aumento della portata ad un valore doppio diminuisce il tempo di residenza a 33s. Questo implica meno tempo a disposizione della reazione e quindi all'ottenimento di percentuali di degradazione più basse. Con l'aumento anche di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 50 mg/L e una portata di 14 m<sup>3</sup>/h, è stato ottenuto una riduzione della concentrazione media dei contaminanti pari all'88% e tra il 94 e il 95% dei contaminanti selezionati. Questi parametri sono stati selezionati come le condizioni ottimali che hanno portato a ottime efficienze di rimozione in tempi non maggiori di 10 s. Per gli inquinanti selezionati si sono ottenute efficienze di rimozione pari a 99% per carbamazepina, 100% per diclofenac, 98% per Sulfametossazolo, 95% per il Benzotriazolo e 93% per il mecropop. In queste condizioni il rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe è pari a 18. Nella **Tabella 3.2** sono riportate le diverse velocità di degradazione degli inquinanti selezionati. Come si può notare i valori variano in base alla quantità iniziale di inquinante. Il benzotriazolo che presenta una concentrazione di gran lunga superiore agli altri presenta velocità più elevate. Considerando quindi questo aspetto si evince che il composto tra quelli selezionati più resistente alla degradazione è il mecropop sebbene si riesca ad abbatterlo per il 93%.

Nell'applicazione di particolari fotocatalizzatori per la riduzione della concentrazione di antibiotici nelle acque reflue, Du *et al.* (2017) hanno affrontato uno studio analizzando i risultati di un catalizzatore sfruttando il processo foto-Fenton. L'inquinante esaminato nell'articolo è la tetraciclina cloridrata (TC), uno degli antibiotici più usati e difficilmente metabolizzabili. Il fotocatalizzatore utilizzato è strutturato da un guscio esterno di biossido di titanio in forma di anatasio, con all'interno nanoparticelle di magnetite mobili (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>). Il catalizzatore è

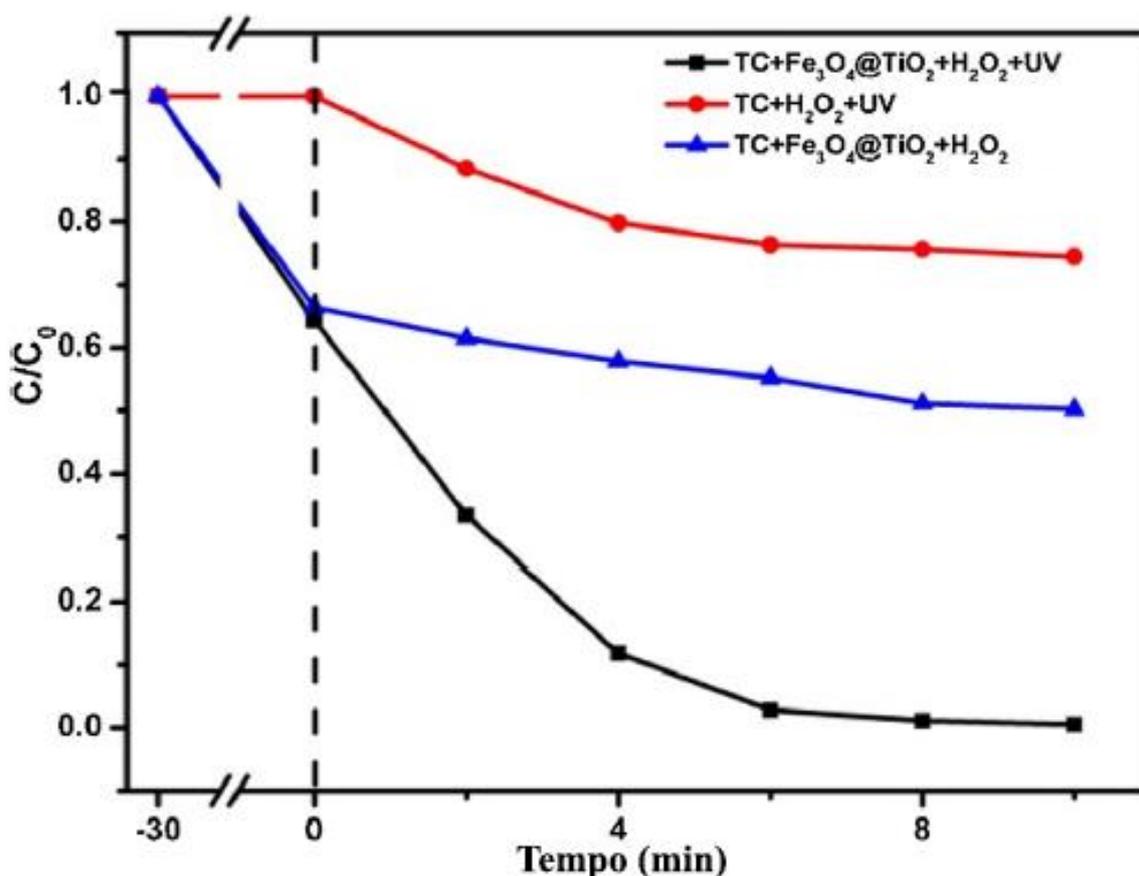
stato sintetizzato con differenti processi catalitici. Attraverso il metodo di una reazione solvotermale, si sono ottenute inizialmente le particelle di magnetite, poi si sono rivestite con uno strato di ossido di silicio con un metodo di sintesi sol-gel. Infine il rivestimento di ossido di titanio è stato aggiunto con l'idrolisi e la condensazione di un butilossido e l'ossido di silicio è stato rimosso per creare il vuoto da un attacco ad ultrasuoni in un ambiente alcalino debole. I test catalitici sono stati effettuati in 40 mL di una soluzione acquosa contenente la tetraciclina. Inizialmente si sono usati 10 mg/L di catalizzatore aggiunti nella soluzione con 40 mg/L di inquinante e miscelati per 30 min fino all'equilibrio di adsorbimento. L'inizio della reazione è stato fatto coincidere con l'aggiunta di una certa quantità di acqua ossigenata e l'irradiazione di una lampada allo xeno con potenza pari a 300 W da cui risulta una intensità di radiazione pari a 345 mW/cm<sup>2</sup>.

**Tabella 3.2** Confronto sulle velocità di degradazione di diversi contaminanti in condizioni di pH 6,5 e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe di 18

Inquinante (ng/L)	Velocità di degradazione (mM/min)	Velocità di degradazione rispetto alle moli di ferro (mM/(min*mmolFe))	Velocità di degradazione rispetto all'intensità radiazione (mM*cm <sup>2</sup> /(min*W))
Carbamazepina (476)	0,012	0,011	2,26
Diclofenac (1035)	0,021	0,020	3,96
Sulfametossazolo (487)	0,011	0,011	2,13
Benzotriazolo (7301)	0,349	0,330	65,91
Mecroprop (618)	0,016	0,015	3,03

L'uso di un microscopio elettronico a trasmissione (TEM) ha portato a constatare che le particelle sono formate da un diametro di circa 100nm di magnetite, di uno spessore di 10 nm di biossido di titanio e di uno spazio creato dalle frange reticolari pari a 0,49 nm. L'uso dell'analisi XRD ha rivelato una struttura cubica tipica della magnetite per le particelle interne e non ha rilevato nessuna presenza dei picchi dell'ossido di silicio confermando una sintesi ben riuscita. Dall'analisi BET è emerso un valore di superficie specifica pari a 101 m<sup>2</sup>/g. Il test catalitico è iniziato osservando l'effetto della concentrazione del catalizzatore. Ne risulta che aumentando la concentrazione da 10 mg/L a 25 mg/L si ottiene un miglioramento della reazione da una degradazione dell'80% in 10 min a una completa degradazione in soli 6 min. Un ulteriore aumento del catalizzatore non influisce ulteriori miglioramenti. Fissata la concentrazione di 25 mg/L di catalizzatore, è stata studiata l'influenza della concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Con una concentrazione di 0,094 mM si è ottenuta solo una rimozione del 50% di tetraciclina. Così come per il catalizzatore l'aumento della concentrazione di acqua ossigenata aumenta l'efficienza fino ad un valore di massimo che corrisponde a 0,377 M in cui la degradazione è completa in 6 minuti. Anche l'effetto del pH è stato studiato aumentandone il valore da 3 a 7. Con un valore di pH neutro, l'efficienza di rimozione diminuisce solo del 10% constatando una efficacia del metodo anche a valori di pH naturali. Un aumento dello stesso al valore di 9 invece, diminuisce ulteriormente la degradazione con una differenza del 20% dal pH 3. Nell'articolo è stato misurata la concentrazione di ferro disperso nella soluzione corrispondente ad un valore pari a 0,95 mg/L. Per constatare l'effetto di questo ferro disciolto, si è utilizzato al posto del

catalizzatore una quantità di solfato di ferro come reagente in modo tale da avere una concentrazione di ferro uguale a quello disperso del catalizzatore. I risultati mostrano una degradazione del 75% in 10 min di attività che dimostra una piccola influenza da questo effetto. Interessante è osservare la differenza nella degradazione in diverse condizioni sperimentando le differenze tra l'uso di sola radiazione e acqua ossigenata, l'uso di solo catalizzatore e acqua ossigenata e la combinazione dei tre. La **Figura 3.** mostra i risultati in condizioni ottimali di ciascuna combinazione. Come si può notare dall'immagine il processo più efficace è la coesistenza dell'azione ossidante creata dalla reazione Fenton unita alla radiazione UV. La produzione dei radicali  $\cdot\text{OH}$  in questa configurazione è fortemente enfatizzata da un processo sinergico che si sviluppa sulla superficie del catalizzatore dove si può notare un aiuto importante grazie all'adsorbimento della tetraciclina. Con queste condizioni si sono calcolati il rapporto  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  risultando pari a 20 e con velocità di degradazione di 0,014 mM/min, di 0,091 mM/(min\*mmolFe) rispetto alle moli di ferro e di 0,0402 mM\*cm<sup>2</sup>/(min\*W).

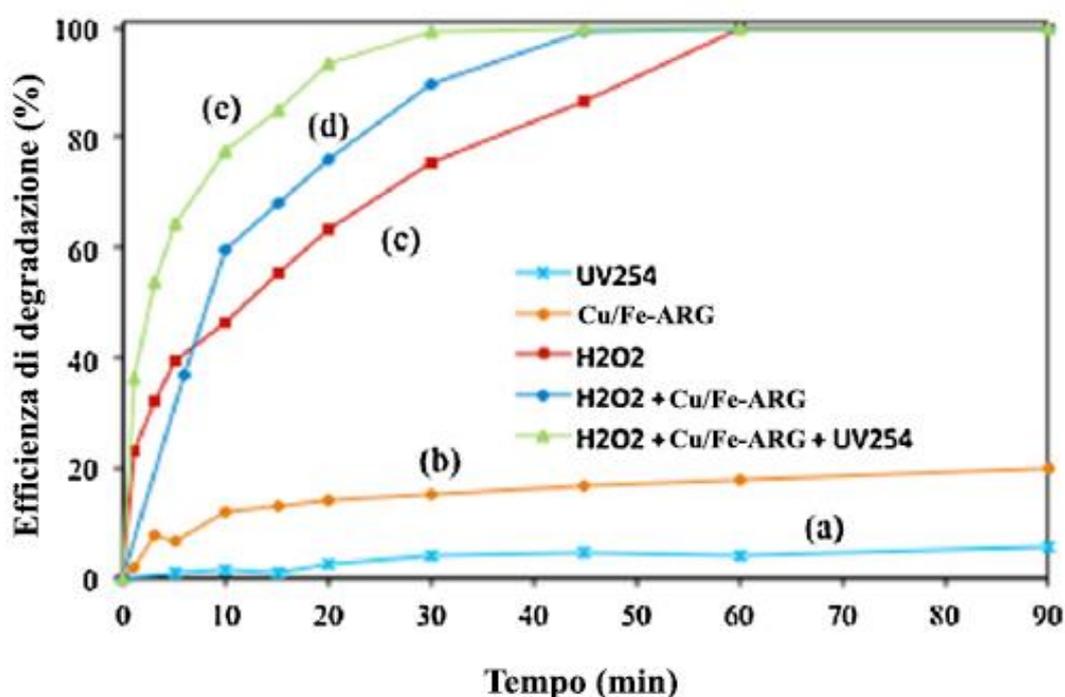


**Figura 3.10** figura tratta da (Du *et al.*, 2017) con modifiche. Differenza della efficacia di degradazione di 40 mg/L di tetraciclina tra diverse combinazioni dopo adsorbimento di 30 min.  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,377 \text{ M}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2 = 25 \text{ mg/L}$  a  $\text{pH} = 3$  e con intensità di radiazione pari a  $345 \text{ mW/cm}^2$ .

La presenza di fenoli o composti fenolici all'interno delle acque superficiali, ha portato Hadjltaief *et al.* (2015) ad indagare sugli effetti della degradazione di questi composti in ambiente acquoso. L'uso di un catalizzatore di argilla in cui si è riuscito a modellare con una forma di colonnine a cui sono state aggiunte molecole di ferro e rame. L'utilizzo del rame come reagente Fenton permette di lavorare con efficienze migliori a pH più alti. Il ferro secondo Hadjltaief *et al.* (2015), è il miglior reagente solo se utilizzato a pH bassi ma per pH alti e quindi in ambienti meno acidi il rame determina efficienze migliori. L'uso quindi di molecole di rame e ferro serve per coniugare le peculiarità dei due elementi. Il catalizzatore è stato in due fasi. Prima di tutto si è utilizzato una argilla naturale proveniente da depositi tunisini come base di

partenza e successivamente è stata purificata con un processo di scambio ionico di sodio. Successivamente si è sintetizzato l'argilla con colonnine di ferro. Queste sono state ottenute con un processo di precipitazione di una soluzione ferrosa e poi unite in una soluzione contenente l'argilla purificata che infine è stata filtrata e calcinata per ottenere un'argilla con ferro in forma di colonnine. L'ultimo passaggio è stato effettuato con l'aggiunta del rame in cui processo di scambio ionico ha permesso la sintesi del catalizzatore finale. I test catalitici sono stati condotti in un volume di 250 mL sotto le radiazioni di 2 lampade UV disposte in maniera parallela con variazione della lunghezza d'onda da 254 a 365 nm. L'intensità della radiazione è risultata essere oscillante tra i 0,93 e i 1,35 mW/cm<sup>2</sup>. La soluzione di fenoli possiede un pH iniziale pari a 5. Nella soluzione di acquosa in cui era presente una certa quantità di inquinante è stata aggiunta una certa quantità di catalizzatore. Poi un volume fisso in cui erano presenti 1 g/L di acqua ossigenata è stato versato per dare inizio alla prova. Diversi test sono stati effettuati per capire l'influenza dei parametri operazionali sulla reazione. Per valutare il comportamento del catalizzatore e le sue peculiarità, si sono effettuate caratterizzazioni non del solo catalizzatore (Cu/Fe-ARG) ma anche dell'argilla grezza (ARG) e dell'argilla con il ferro (Fe-ARG). Dal passaggio da argilla grezza a quella con il ferro si è registrato un aumento della superficie specifica da 64 a 149 m<sup>2</sup>/g grazie alle colonnine di ferro sulla superficie. Con l'aggiunta del rame però alcuni pori sono stati bloccati riducendone il valore. L'analisi BET ha anche visualizzato la struttura non porosa dell'argilla. Un'analisi XRD ha rivelato la presenza di diverse strutture di minerali tipici dell'argilla e un aumento dello spazio della struttura intercristallina con l'aggiunta del ferro. La presenza del rame invece non è stata rilevata indicando una buona dispersione dell'elemento in superficie. La presenza di ferro e rame è stata confermata con l'analisi XRF aumentando per il ferro con l'aggiunta e la formazione delle colonnine e per il rame nella seconda sintesi. Altre caratterizzazioni come FT-IR e la SEM hanno dimostrato la presenza di ferro e rame e una struttura argillosa interna. I primi test catalitici sono stati effettuati fissando le concentrazioni di catalizzatore 0,8 g/L e di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 0,44 mM. In queste condizioni sono stati effettuati test per confrontare diverse combinazioni di catalizzatore, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiazioni UV rappresentate nella **Figura 3.** La sola presenza della radiazione UV non è sufficiente a innescare una degradazione dell'inquinante. La configurazione con solo la presenza di catalizzatore mostra una bassa percentuale di degradazione intorno al 22% nei 90 min di osservazione. Questo valore in realtà indica solo l'adsorbimento del fenolo sulla superficie con capacità di 30 mg perché non si innesca nessuna reazione. L'utilizzo di sola acqua ossigenata invece consente una conversione vera e propria sia con l'aiuto del catalizzatore in cui presenta prestazioni intorno a 80% che senza con valori di 65,7% in soli 20 min. L'acqua ossigenata è un potente ossidante quindi anche solo la sua presenza scatena reazioni di ossidazione dell'inquinante che vengono catalizzate con lo sviluppo delle reazioni Fenton sulla superficie del catalizzatore. Questo porta all'evidenza una buona attività catalitica anche senza la presenza della radiazione. Quando anche la radiazione contribuisce, l'efficienza raggiunge valori del 100% solo in 20 min dimostrando l'efficacia della combinazione di tutti e tre gli elementi. Con questa premessa sono stati effettuati ulteriori test per capire l'influenza dei parametri operativi sul processo. Interessante è osservare come per valori di pH iniziali pari a 3,5 e 7 il risultato finale sulla degradazione del fenolo risulta praticamente invariata. Se non nei primi minuti in cui nell'articolo è riportato una velocità superiore di degradazione per ambienti più acidi, a 30 min questa differenza viene colmata dimostrando che a pH neutri pari a 7 la reazione è ugualmente efficace. L'acqua ossigenata è il reagente che permette la formazione di radicali idrossidi ·OH responsabili della degradazione del fenolo. Nell'articolo sono riportati test che mettono in luce l'efficienza di degradazione del reagente trovando una condizione ottimale. Nelle condizioni precedenti a pH 5, la miglior efficacia della reazione che porta alla completa degradazione dell'inquinante si ottiene con concentrazioni di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> che variano da 0,29 a 0,46 mM. Aumentandone la concentrazione, il

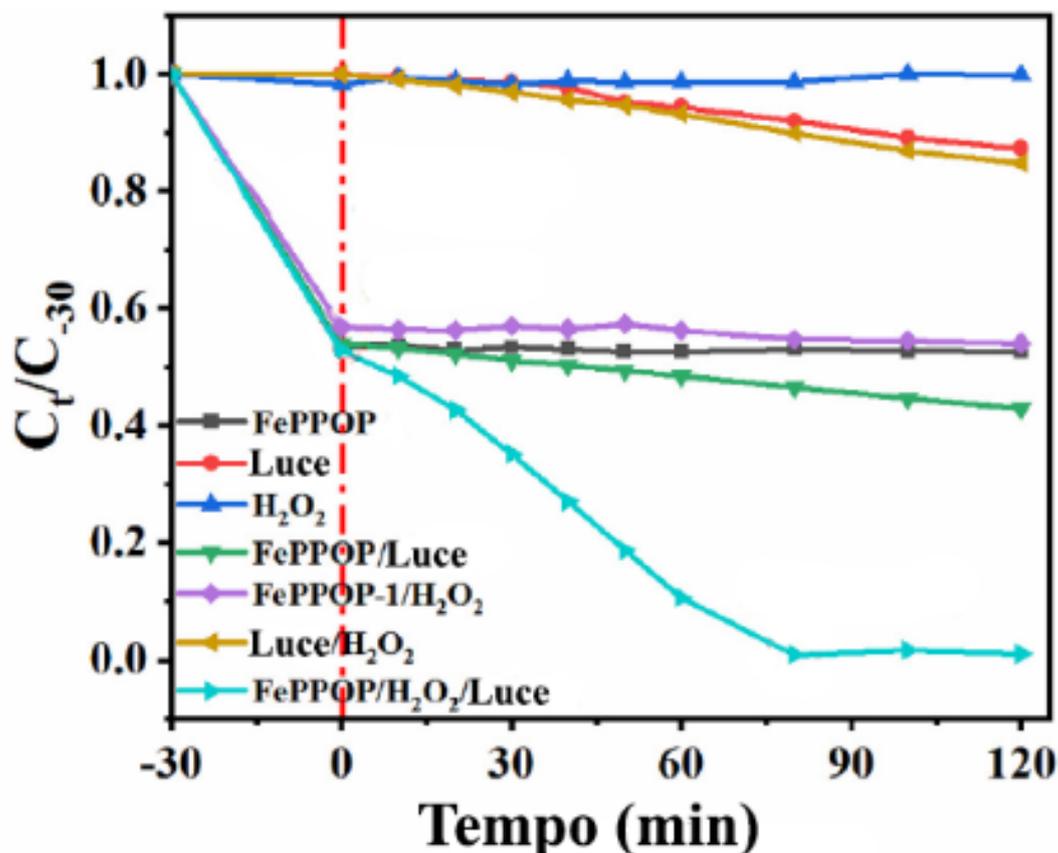
perossido di idrogeno agisce come inibitore dei radicali e ne rallenta l'azione. Anche l'azione della concentrazione di catalizzatore è stata studiata variandone la concentrazione da 0,1 a 1,5 g/L. Un massimo è stato raggiunto con concentrazione tra 0,6 e 0,8 g/L. Un aumento di tale concentrazione ostacola la diffusione della radiazione con una conseguente riduzione di degradazione. Un'ultima prova è stata effettuata per verificare la dipendenza dalla radiazione. Due fonti luminose con lunghezze d'onda di 254 nm UV-C e di 354 nm UV-A. Nonostante anche con l'UV-A si ottenga il 100% di degradazione ma in tempi più lunghi (60 min.), la miglior fonte di fotoni rimane la radiazione con lunghezza d'onda nel campo dell'UV-A. Le condizioni ottimali per la degradazione di 150 mg/L di fenolo in 30 min. risultano in 0,6 g/L di catalizzatore per una concentrazione di 0,44 mM sotto l'azione di raggi UV-C con lunghezza d'onda pari a 254 nm e a pH 7. Questi dati rielaborati mostrano un rapporto  $H_2O_2/Fe$  pari a 2, una velocità di degradazione di 0,053 mM/min che rispetto alle moli di ferro si ottiene la velocità di 0,933 mM/(min\*mmolFe) e rispetto alla radiazione incidente diventa 39,35 mM\*cm<sup>2</sup>/(min\*W).



**Figura 3.11** figura tratta da (Hadjltaief *et al.*, 2015) con modifiche. Differenza della degradazione di 150 mg/L di fenolo con diverse configurazioni di processo. 0,8 mg/L catalizzatore, 0,44 mM  $H_2O_2$ , lunghezza d'onda 254 nm a pH 5.

L'uso di fotocatalizzatori che sfruttano una più ampia lunghezza d'onda porta ad ottenere vantaggi nello studio dei processi foto-Fenton con i quali è possibile utilizzare la luce visibile come fonte energetica diminuendo i costi del processo. Gao *et al.* (2020) hanno riportato nel loro articolo studi riguardanti la degradazione di una molecola organica sonda, il blu di metilene sotto l'effetto di un polimero organico poroso su base di ferro-porfirina (Fe-PPOP). La sintesi di questo fotocatalizzatore si è diretta in due parti. Dapprima è stata effettuata la sintesi di 1,3,5-tris(4-etilfenil)benzene (TEFB) tramite impregnazione umida e successivamente si è ottenuto il catalizzatore ultimo attraverso la reazione di accoppiamento di Sonogashira tra il TEFB e una tetrabromo porfirina di ferro. I test catalitici sono stati effettuati attraverso un processo foto-Fenton con l'uso di una lampada allo xeno con una lunghezza d'onda paragonabile a quella della luce visibile tra i 450 e gli 800 nm. L'incidenza di radiazione raggiunta corrisponde a 25

mW/m<sup>2</sup>. Prima dell'inizio della reazione in un volume di 50mL contenente differenti concentrazioni di inquinante, sono stati inseriti 4 mg di catalizzatore ed è stata effettuata un'agitazione di 30 min per il raggiungimento dell'equilibrio di adsorbimento. L'inizio della reazione è stato fatto coincidere con l'inserimento di una quantità di acqua ossigenata e l'accensione della lampada. Attraverso un'analisi a spettri infrarossi con trasformata di Fourier, è stata valutata la performance della sintesi risultando in una buona riuscita dettata dalla presenza di alchini nella struttura che indicano il legame tra il TEFB e la porfirina. Analisi TEM e SEM hanno mostrato la struttura cristallina del catalizzatore rivelando una morfologia sferica in cui c'è un certo accumulo definito dall'esistenza di una struttura porosa. Inoltre nessun picco o forma particolari sono stati osservati nell'analisi XRD definendo il carattere amorfo della porfirina. L'analisi BET ha mostrato una struttura microporosa e mesoporosa che porta ad ottenere una superficie specifica elevata di 594,8 m<sup>2</sup>/g. Per valutare l'attività catalitica del FePPOP, sono stati effettuati una serie di test variando differenti condizioni e configurazioni tra catalizzatore, radiazione e acqua ossigenata. Come si può osservare dalla **Figura 3.**, la sola presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non basta ad ossidare il blu di metilene. L'aggiunta a questa della radiazione luminosa e di FePPOP permette l'avanzare della degradazione. In realtà come si può notare per la sola presenza di luce, il contributo dell'acqua ossigenata è minimo con la combinazione dei due e la degradazione è dovuta solo ad un effetto di foto attivo. Per quanto riguarda la configurazione con acqua ossigenata e catalizzatore, il contributo maggiore è dato più che altro dall'adsorbimento del metilene sulla superficie del catalizzatore. La presenza della radiazione unita al catalizzatore permette di unire le caratteristiche di fotodegradazione a quelle di adsorbimento rispettivamente ma ottenendo una conversione non superiore al 60% in 120 min. Con la combinazione del sistema a tre componenti, si ottiene invece il massimo risultato che porta ad ottenere una degradazione completa dopo 80 min. Nell'articolo poi sono state indagate le influenze sul processo della concentrazione di inquinante e di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e l'effetto del pH sul processo. Partendo da esaminare la concentrazione di blu di metilene sono stati effettuati test con diverse concentrazioni di 50, 70, 90 e 100 mg/L. Dai risultati ottenuti si evince che la reazione è descritta da una cinetica di ordine zero che non è influenzata dalla concentrazione del substrato. Tuttavia l'aumento di questa concentrazione diminuisce l'efficienza della reazione che è legata ad altri aspetti come la diminuzione della diffusione della luce e l'occlusione dei siti attivi. L'effetto studiato dalla concentrazione di acqua ossigenata è stato basato su una variazione da 5 a 500 mM. All'aumentare della concentrazione da 5 a 100 mM di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la degradazione è aumentata da 70 a 99% in 90 min di test. Questo accade per la maggior disponibilità di acqua ossigenata che porta alla formazione di più idrossili radicali. Un ulteriore aumento di questo valore porta ad un effetto inibitore dei radicali diminuendo così l'efficacia della reazione e portando ad un consumo maggiore di reagenti. Il valore del pH influisce sulle reazioni Fenton come già osservato in precedenza, aumentandone l'efficacia per valori acidi. Nell'articolo però è stato rilevato che un cambiamento del pH non porta ad alcuna differenza effettiva nell'approccio alla degradazione, questo permette quindi di lavorare a pH neutri per ridurre i costi. Alla luce di quanto riportato, le condizioni migliori che portano ad ottenere una completa degradazione di 70 mg/L di blu di metilene in 60 min sono 100 mM di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 80 mg/L di FePPOP con un'intensità di radiazione pari a 25 mW/cm<sup>2</sup> e a pH 7. In queste condizioni si ottiene un rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe pari a 20 con velocità di degradazione pari a 0,004 mM/min, rispetto a ferro 7,173 mM/(min\*mmol) e di 0,146 mM\*cm<sup>2</sup>/(min\*W) rispetto all'intensità radiante. Nell'articolo è anche riportato che in queste condizioni e con l'ausilio della luce solare piuttosto che della lampada, si sono ottenuti risultati migliori. Secondo (Gao *et al.*, 2020) il motivo di tale miglioramento è dovuto alla potenza della luce del sole e alla sua lunghezza d'onda. Infatti la luce solare contiene non solo lo spettro visibile ma anche quello ultravioletto e infrarosso e hanno registrato un'intensità radiante maggiore pari a 40 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.12** figura tratta da (Gao *et al.*, 2020) con modifiche. Confronto della degradazione di 70 mg/L di blu di metilene per diverse configurazioni. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 70 mg/L, FePPOP = 80 mg/L, radiazione = 25 mW/cm<sup>2</sup> a pH 7.

Tra gli inquinanti persistenti, il diatrizoato di sodio (DTZ) è stato studiato da Polo *et al.* (2016) come prodotto recalcitrante da trattare attraverso l'uso della radiazione solare in una reazione foto-Fenton. Il diatrizoato è utilizzato come liquido di contrasto nelle analisi a raggi X e risulta essere polare, stabile e inerte tanto da non essere metabolizzato dall'organismo umano e viene espulso nelle acque di scarico riversandosi nell'ambiente. Nell'articolo l'obiettivo è quello di osservare la degradazione di questo inquinante e di evidenziare quali siano gli aspetti più importanti che portano alla sua demolizione. La peculiarità di questo studio risiede nell'uso di un sistema di simulazione delle radiazioni solari in modo tale da verificare gli effetti del farmaco esposto all'azione del sole. Il macchinario è composto da una lampada allo xeno con un'intensità di radiazione variabile tra i 250 e i 1100 W/m<sup>2</sup> in cui vengono generate radiazioni con lunghezza d'onda che varia da 290 a 800nm paragonabili a quella solare. I test sono stati condotti con intensità variabile tra 300 e 600 W/m<sup>2</sup> comprendendo radiazioni nel campo del visibile e ultravioletto. In una soluzione di 100 mL contenente una concentrazione di 25 mg/L di diatrizoato di sodio insieme a varie concentrazioni di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ferro utilizzati come reagenti Fenton. Per confrontare l'efficacia delle radiazioni con i reagenti Fenton, è stata condotta un'analisi sull'influenza della degradazione di diatrizoato con la sola radiazione a tre diversi valori di intensità radiante pari a 300, 450 e 610 W/m<sup>2</sup> in 90 min. Sebbene a intensità maggiori corrispondono tempi minori per il raggiungimento di un grado di degradazione completo come mostrato nell'articolo, è stato scelto un valore successivo di 300 W/m<sup>2</sup> come valore base. Questa scelta è stata effettuata considerando motivazioni economiche sulla base di una variazione delle

tempistiche da 610 a 300 W/m<sup>2</sup> di solo il 23%. A questo valore corrisponde una degradazione completa del diatrizoato in un tempo maggiore di 300 min. quindi un'efficacia che con la sola azione delle radiazioni risulta insufficiente allo scopo. Con l'introduzione di un agente ossidante come l'acqua ossigenata, la radiazione è capace di effettuare un'azione fotolitica capace di scomporre il reagente in radicali idrossili ·OH. Questi sono i responsabili dell'abbattimento di un inquinante con cui entrano in contatto. Infatti, con l'aumento della concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da 0 a 200 mg/L si ottiene in 90 min. l'abbattimento di DTZ pari a 87,03%. Nell'articolo è dichiarato che un aumento di questa concentrazione porta ad un abbattimento più rapido dell'inquinante. L'introduzione del secondo reagente Fenton come il cloruro di ferro, porta in soluzione la presenza di ioni ferrici Fe<sup>2+</sup> che reagiscono con l'acqua ossigenata secondo la reazione Fenton come catalizzatori per la formazione di radicali. Il ciclo catalitico del ferro infatti rapidizza la formazione di ·OH e di conseguenza la reazione avviene in tempi più brevi Polo *et al.* (2016). Consecutivamente nell'articolo sono riportati studi effettuati sulla copresenza di questi tre elementi nella reazione e valutate le proprietà che esercitano al variare della concentrazione. Mantenendo una concentrazione fissa di DTZ pari a 25 mg/L, sono stati condotti test variando la concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da 10 a 25 mg/L con una concentrazione iniziale di Fe<sup>2+</sup> pari a 5 mg/L. Senza radiazione, per maggiori valori si ottengono migliori prestazioni, ne risulta infatti che con 50 mg/L si arriva ad una degradazione di 55,92% in 90 min. Con a radiazione invece, le prestazioni aumentano garantendo una rimozione del 100% solo con una concentrazione di 25 mg/L di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Per quanto riguarda la concentrazione di catalizzatore, sono stati fatti gli stessi test considerando una concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fissa a 25 mg/L. L'aumento della quantità di catalizzatore permette un'accelerazione della reazione che porta ad incrementi dal 37,90 % a 54,62% con 10 mg/L in 90 min. senza la presenza della radiazione. Con la radiazione invece si ottiene la completa degradazione solo con una concentrazione di 1 mg/L diventando la reazione 6 volte più veloce. Usando invece in una reazione Fenton-like il solfato di ferro come fonte di ioni Fe<sup>3+</sup> si nota un incremento ancora più notevole nelle condizioni di radiazione. La degradazione di 25 mg/L di DTZ raggiunge il 100% con concentrazione di 5 mg/L di Fe<sup>3+</sup> e di 25 mg/L di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comprendendo la radiazione solare, con velocità maggiorate del 50% rispetto all'uso di cloruro di ferro. Questo comportamento spiega Polo *et al.* (2016), è dovuto alla formazione di complessi tra il Fe<sup>3+</sup> e radicali idroperossidi che contribuiscono alla formazione di altri radicali idrossili ·OH che ne accelerano il procedimento. In queste condizioni si ottiene la completa degradazione di 25 mg/L di DTZ in soli 15 min. Considerando queste come condizioni migliori per la degradazione, sono stati calcolati il rapporto molare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe pari a 8, una velocità di degradazione pari a 0,003 mM/min rispetto alle moli di ferro 0,303 mM/(min\*mmolFe) e rispetto alla incidenza di radiazione 0,905 mM\*cm<sup>2</sup>/(min\*W).

Le informazioni di quanto riportato finora sulle reazioni foto-Fenton, sono state analizzate per concentrarsi su una possibile condizione ottimale che possa garantire una adeguata degradazione dei contaminanti organici e farmaceutici. Nella **Tabella 3.3** sono riportate le prestazioni di ciascun sistema foto-Fenton catalitico utilizzato per la degradazione degli inquinanti farmaceutici e organici. Tutti i sistemi sono stati capaci di portare a completa degradazione l'inquinante in esame nonostante le differenti condizioni e l'utilizzo di diversi sistemi catalitici. Questo aspetto evidenzia come l'uso combinato delle radiazioni luminose che siano ultraviolette o nel visibile, unite all'azione della reazione Fenton sia capace di ottimizzare la produzione di radicali ·OH e di conseguenza ottenere una degradazione spinta di una buona parte di contaminanti. Come si può osservare dalla tabella, l'uso di questi tre elementi permette di lavorare anche in ambienti con pH neutri. Sebbene questo aspetto è verificato, le migliori prestazioni si ottengono comunque in ambienti acidi con pH intorno al valore di 3 (De la Cruz *et al.*, 2013). Questo risulta vero solo nei casi studiati riguardanti inquinanti come la tetraciclina cloridrata o il diatrizoato di sodio. Negli altri casi invece l'aumento del pH per valori meno

acidi vicino alla neutralità non ha comportato significative differenze. Probabilmente questo fenomeno è legato in particolar modo alla struttura del catalizzatore utilizzato. L'argilla e la porfirina su polimero organico poroso, dispongono di una elevata superficie specifica nell'ordine delle diverse centinaia di  $m^2/g$  che mette a disposizione un numero più elevato di siti attivi disponibili. Questo aspetto è riscontrabile anche nella velocità di degradazione dell'inquinante esaminato rispetto alle moli di ferro in gioco. Per i due catalizzatori sopracitati si denotano le più elevate velocità proprio perché la concentrazione di ferro a disposizione può essere ridotta notevolmente senza inficiare sulle prestazioni. Sebbene il processo sembra essere adeguato alla maggior parte dei contaminanti, la quantità di acqua ossigenata nel sistema differisce in base alla resistenza alla degradazione. Gli inquinanti più resistenti richiedono una quantità maggiore di radicali idrossili  $\cdot OH$  prodotti principalmente dalla disponibilità di  $H_2O_2$ . Le reazioni Fenton usate come trattamento terziario quindi necessitano di una grande quantità di questo reagente a causa delle molteplici sostanze che possono interagire con i radicali stessi. Da questa quantità dipende anche il tempo necessario all'ottenimento di un risultato finale che soddisfi i requisiti ambientali, tempo che sembra essere adeguato alla sperimentazione di questo trattamento. Il tempo più lungo infatti per la degradazione è stato richiesto solo dal blu dimetilene dettato anche dall'uso di una radiazione con una lunghezza d'onda prettamente nel visibile. Le radiazioni infatti agiscono anch'esse sul tempo necessario alla degradazione e di conseguenza sull'efficienza di rimozione. Pensando di poter sfruttare però la luce solare al posto di lampade UV ecco che nonostante il pH acido relativo all'abbattimento del Diatrizoato di sodio si ottengano risposte positive da questo tipo di trattamento. Osservando invece la degradazione rispetto all'intensità di radiazione si può notare come per la maggior parte dei test non sia stato necessario una grande potenza della lampada per il compimento della reazione. Solo nel caso della tetraciclina sono stati utilizzati valori di intensità di radiazione più alti rispetto alle altre prove, ottenendo dei tempi brevi per la degradazione. Per finire si può fare un confronto sui diversi tipi di catalizzatori utilizzati. I migliori risultano essere quel**Tabella 3.3** Confronto delle prestazioni dei diversi sistemi foto-Fenton per l'abbattimento degli inquinanti organici e farmaceutici in acque superficiali. li con una superficie molto più alta come detto in precedenza. Questi sono anche quelli che non richiedono un elevato costo per la loro disponibilità e preparazione. Sommarientemente però, è importante notare come ogni catalizzatore sia capace di condurre un processo di abbattimento efficiente.

**Tabella 3.3** Confronto delle prestazioni dei diversi sistemi foto-Fenton per l'abbattimento degli inquinanti organici e farmaceutici in acque superficiali.

Inquinante	Catalizzatore	Moli di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe	pH	Tempo (min)	Vel. di degr. (mM/min)	Vel. di degr. su moli di Fe(mM/(min*mmolFe))	Vel. di degr. su intensità radiante (mM*cm <sup>2</sup> /(min*W))
Diclofenac (0,003 mM)	FeCl <sub>3</sub>	18	6,5	0,167	0,021	0,020	3,956 (254 nm)
Tetraciclina (0,83 mM)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub>	20	3	6	0,014	0,091	0,041 (200-1000 nm)
Fenoli (1,59 mM)	Cu/Fe-ARG	2	7	30	0,053	0,933	39,35 (254 nm)
Blu di metilene (0,219 mM)	Fe-PPOP	20	7	60	0,004	7,172	0,146 (450-800 nm)
Diatrizoato (0,041 mM)	FeSO <sub>4</sub>	8	2,8	15	0,003	0,303	0,905 (290-800 nm)

Alla luce delle ricerche effettuate, è possibile confrontare le diverse condizioni lavorative per ciascuno dei test svolti in ogni articolo sulla base dei dati raccolti. Questo confronto lo si effettua prendendo in considerazione gli esperimenti su reazioni Fenton omogenee, eterogenee e fotoattivate. I processi che prevedono l'uso della reazione classica, sviluppano velocità di degradazione più alte rispetto a quelle che utilizzano catalizzatori. Questa peculiarità è insita nella fase acquosa in cui si ottiene un maggior contatto tra i reagenti utilizzati e gli inquinanti da degradare. Infatti i risultati più promettenti sono stati ottenuti con concentrazioni elevate di entrambi i reagenti Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> che negli articoli considerati raggiungono concentrazioni massime rispettivamente di 72 mM e 234 mM. Con queste concentrazioni si ottengono velocità di degradazione più alte rispetto agli altri tipi di processo ma a discapito di una selettività minore dei contaminanti. Si registrano anche rapporti molari H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> tra i 10 e 20 superiori in media a quelli dei processi eterogenei. Un'altra prova è data dal confronto tra le velocità di degradazione sulle moli di ferro utilizzate nel sistema. Nella reazione omogenea tale velocità presenta dei valori non soddisfacenti che ne determinano il largo impiego di ferro nel sistema catalitico. I sistemi eterogenei nascono dalla necessità di lavorare in condizioni di pH più alti vicini alla neutralità ed evitare l'accumulo di fanghi ferrosi a fine reazione. L'impiego di catalizzatori riesce ad evitare che il ferro sia disciolto in fase acquosa e a portare la reazione sulla superficie solida in presenza dei siti attivi. Ciò comporta la possibilità di lavorare in condizioni di neutralità evitando la correzione dell'acidità del sistema. Nonostante questo vantaggio però le prestazioni migliori si ottengono a pH bassi per neutralizzare l'effetto di una repulsione elettrostatica che viene a formarsi sulla superficie del catalizzatore e che crea resistenza alla diffusione del contaminante nei pori del catalizzatore. I catalizzatori garantiscono anche altri vantaggi. L'azione di adsorbimento dell'inquinante unita a quella ossidante del radicale, permette una selettività meno spinta degli inquinanti rendendo possibile una più ampia applicazione. La velocità di degradazione a causa della diffusione delle molecole nei pori risulta fortemente diminuita allungando i tempi per una completa degradazione. Un ulteriore aspetto positivo derivante dall'azione del catalizzatore, è dato dall'utilizzo di una minore concentrazione di reagenti. Negli articoli ricercati si riportano concentrazioni massime di Fe e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rispettivamente di 14 e 28 mM in cui il rapporto molare massimo registrato è minore di 10. Questo dato si riscontra anche nella velocità di degradazione delle moli di

inquinante rispetto alle moli di ferro. Nel caso eterogeneo risultano a volte, più alte di quelle non relative al ferro stesso indicando una piccola quantità di ferro utilizzata nel sistema. Nelle ricerche effettuate, non si evidenzia alcuna distinzione sulla natura dello ione ferro che partecipa alla reazione reputando ugualmente importanti le reazioni che coinvolgono entrambi. Nei processi Fenton basati sull'azione fotocatalitica della radiazione, la velocità di degradazione media dell'inquinante cresce rispetto alle reazioni Fenton eterogenee. I fotoni assorbiti dal catalizzatore vengono usati per accelerare la reazione di riduzione del ferro da  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e ciò determina un aumento della quantità di radicali liberi nel sistema. Inoltre l'acqua ossigenata viene anch'essa scomposta dall'azione dei fotoni in altri radicali e la velocità di degradazione aumenta ulteriormente. Grazie a questa azione combinata, risulta possibile lavorare in condizioni ottimali anche in ambienti con pH 7 che non riporta effetti sulla reazione. Così come i sistemi eterogenei, le concentrazioni di reagenti sono più basse della reazione in fase omogenea in cui i valori massimi di Fe e  $\text{H}_2\text{O}_2$  riscontrati sono rispettivamente 4 e 25 mM. La radiazione contribuisce all'efficacia del sistema. La lunghezza d'onda delle radiazioni varia dal campo del visibile a quello UV dove in quest'ultimo, le prestazioni risultano migliori. Ciò non esclude la possibilità di lavorare con le radiazioni solari per ridurre i costi dovuti alle lampade irradianti. La luce solare possiede una tale potenza radiante, sebbene variabile, da poter essere sostituita alle lampade utilizzate negli articoli citati. I valori di questa potenza negli articoli si aggirano attorno a valori di  $10 \text{ mW/cm}^2$  con l'eccezione di un articolo in cui è riportato il valore di  $345 \text{ mW/cm}^2$ . L'aumento della potenza permette una degradazione dell'inquinante più rapida che in questo caso avviene in soli 6 min.

## 4 Attività sperimentale

La fase sperimentale di questo studio mira a ottenere dati che possono portare alla completezza di ciò che è stato discusso negli esperimenti studiati degli articoli riportati. In questo lavoro ci si è focalizzati nella sperimentazione del processo Fenton eterogeneo sintetizzando due catalizzatori a base di Clinoptilolite. Questa è una particolare zeolite naturale molto comune che presenta nella sua struttura formata da ossidi di silicio e alluminio, micropori minori di 2 nm. L'azione di adsorbimento della clinoptilolite coadiuvata dalla presenza di ioni Fe(II) e Fe(III), aggiunti sulla superficie tramite scambio ionico, permette una soluzione interessante per la cattura e l'ossidazione dell'inquinante. L'inquinante viene prima adsorbito nelle gabbie della clinoptilolite che fungono da setaccio molecolare e poi con l'azione catalitica del ferro disperso in superficie, avviene la reazione Fenton per la degradazione dell'inquinante in questione. Inoltre, per lo sviluppo della reazione è stato inserito un quantitativo di acido ascorbico (AA). Questa molecola presente in natura come vitamero della vitamina C, agisce come agente riducente del sistema e diminuisce il pH della reazione. Infatti, la sua azione riesce ad accelerare la reazione di riduzione del Fe(III) a Fe(II) e aiuta la dispersione del ferro nell'ambiente acquoso. In questo modo si producono più specie radicaliche  $\cdot\text{OH}$  nel tempo che permettono un aumento delle prestazioni di degradazione dell'inquinante (Fukuchi *et al.*, 2014). Il contaminante scelto è l'Acid Orange7 (AO7) che è una molecola organica colorante che simula in maniera fedele il comportamento di svariati contaminanti organici, quindi ritenuto ideale per valutare le capacità del sistema in esame (Zheng *et al.*, 2016). Nel processo di degradazione avvenuto in condizioni dark e in un becker agitato da 250 mL, si è valutato nel corso di 150 min. il proseguo della reazione Fenton. Di seguito sono riportate le analisi ottenute sia per le caratterizzazioni dei due catalizzatori che per i test effettuati che hanno riscontrato un ottimo impatto sul processo.

### 4.1 Preparazione dei materiali

#### 4.1.1 Sintesi dei catalizzatori

I campioni sono stati sintetizzati attraverso il metodo di scambio ionico.

La clinoptilolite è stata fornita dall'azienda Zeolado (Grecia). Nella procedura di sintesi per entrambi i catalizzatori 3g di clinoptilolite sono stati aggiunti in un becker contenente 250 mL di acqua ultra pura milli-q onde evitare la presenza di impurezze che possono compromettere la sintesi. Per la preparazione del campione contenente 3% in peso di ioni Fe(II) (da qui in poi denominato Fe(II)Clin) 0,319 g di cloruro di ferro ( $\text{FeCl}_2$ ) ottenuto da Sigma-Aldrich (Germania), sono stati aggiunti alla soluzione contenente la clinoptilolite e miscelati per 2 ore a 50°C. Questo procedimento permette lo scambio ionico tra i cationi sulla superficie della clinoptilolite e il ferro disciolto in soluzione. Successivamente la miscela è stata centrifugata a 5000 rpm per 10 min. in modo da separare la fase liquida da quella solida. A causa della possibilità di acidificazione della soluzione dovuta allo scambio cationico in gli ioni scambiato possono portare il pH a valori acidi, si sono effettuati lavaggi con acqua deionizzata per portare l'ambiente neutro. L'ambiente acido può portare a complicazioni nella stabilità del catalizzatore nella fase di calcinazione. La polvere umida ottenuta è stata posta in una stufa per l'essiccazione a 60°C per l'intera notte per la separazione di acqua e l'ottenimento di una polvere secca. Infine si è proceduto alla calcinazione del prodotto ottenuto dopo essiccazione per 4 ore a 550°C con

una rampa di temperatura di 2 °C/min. La calcinazione è un processo necessario per la sintesi di un catalizzatore. Le alte temperature sviluppate all'interno del forno permettono l'agglomeramento delle particelle più piccole grazie al calore fornito. Questo porta a far assumere al catalizzatore una stabilità termica e meccanica più alta durante la fase dei test. Per la sintesi del campione contenente 3% in peso di Fe(III) (denominato come Fe(III)Clin) 0,325 g di nitrato di ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) sono stati aggiunti alla soluzione contenente la clinoptilolite. Il procedimento per la sintesi di questo catalizzatore è identico a quella effettuata per il campione precedente.

#### 4.1.2 Caratterizzazione dei campioni

Le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori sono state valutate effettuando una serie di diverse analisi di caratterizzazione dei due catalizzatori in esame.

Attraverso l'analisi di fisisorbimento di azoto  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  (Micromeritics Tristar II 3020, v1.03, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA, 2009), è stato possibile misurare l'area specifica di superficie ( $S_{\text{BET}}$ ) e il volume totale dei pori ( $V_{\text{P}}$ ). In questa analisi i campioni vengono preventivamente sottoposti ad un'azione di degassamento con azoto gassoso a  $200^\circ\text{C}$  per 4 ore. Questo pretrattamento è necessario per eliminare eventuali molecole adsorbite sulla superficie del catalizzatore come ad esempio la presenza di umidità, che comporterebbero ad errori di misura delle analisi. La procedura di analisi consiste nell'inviare una certa quantità di azoto sulla superficie del catalizzatore alla sua temperatura di ebollizione. L'azoto si lega sulla superficie del catalizzatore entrando eventualmente grazie alle sue dimensioni ridotte, nei pori dello stesso. Il legame che si crea tra la molecola e la superficie è un legame debole di tipo Van der Waals e risulta essere aspecifico. La temperatura infatti gioca un ruolo fondamentale perché permette un adsorbimento più efficace dell'azoto. La quantità del gas che viene a legarsi dipende principalmente dalla sua pressione relativa. Dopo una prima fase di adsorbimento, ve ne è una di desorbimento in cui la pressione diminuisce e le molecole rompono i legami e abbandonano la superficie. Da qui è possibile ottenere delle curve denominate come isoterme di adsorbimento da cui è possibile ricavare le informazioni di cui abbiamo bisogno. In queste curve si mostra l'andamento della quantità adsorbita di azoto rispetto alla pressione relativa dello stesso. Dato il processo di adsorbimento e desorbimento si viene a creare un ciclo che può fornire delle informazioni aggiuntive. Se il percorso di desorbimento è differente da quello di adsorbimento si crea un fenomeno di isteresi, tipico dei materiali meso o microporosi in cui si ha una condensazione capillare del gas nei pori stessi che rendono più difficoltosa la separazione. Il metodo di calcolo utilizzato per l'estrapolazione dei dati di questa analisi è il modello BET (Brunauer-Emmett-Teller) che si basa sulla formulazione di diverse ipotesi. Queste ipotesi prevedono la formazione di più strati sulla superficie del catalizzatore, l'equilibrio termodinamico senza interazione tra i diversi strati, il calore di adsorbimento pari al calore di liquefazione del gas e la non interazione tra le diverse molecole adsorbite e quelle non adsorbite. Con l'analisi BET è possibile determinare la superficie specifica del campione in esame. Per ottenere il volume totale dei pori il modello utilizzato è il metodo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) che tiene conto del fenomeno di condensazione del capillare.

L'analisi di diffrattometria a raggi X è un particolare tipo di analisi che rivela informazioni riguardo la struttura cristallina del materiale in esame. La tecnica prevede che un fascio di raggi X venga diffratto dal reticolo di un materiale solido cristallino e che risultino in fase con quelle incidenti. Questo fenomeno accade se la differenza di cammino tra i raggi deviati corrisponde ad un multiplo della lunghezza d'onda della radiazione e che quindi si riflette nell'esposizione della legge di Bragg. Il fenomeno di diffrazione dipende sostanzialmente non solo dalla lunghezza d'onda della radiazione e dalla distanza dei piani cristallini del materiale ma anche

dall'angolo di incidenza con cui i raggi colpiscono il reticolo molecolare. Nello studio di questa analisi è stato utilizzato un diffrattometro (X'Pert Philips PW3040 con radiazioni Cu K $\alpha$ , 2 $\theta$  range = 5°–50°; step = 0.05° 2 $\theta$ ; time per step = 0.2 s) e un database (PDF-2 1999, International Centre of Diffraction Data, PA, USA) per il confronto dei dati ottenuti in modo da ricavare le informazioni corrispondenti ai diversi angoli incidenti. Lo strumento prevede uno scanner che viene investito dalla radiazione diffratta e ne registra i valori. Sia lo scanner che il campione ruotano per permettere l'analisi dell'intero campione che viene investito in maniera completa dalla radiazione. In questo modo è possibile correlare l'intensità dei raggi X emessi con l'angolo 2 $\theta$  che si forma tra la radiazione incidente e la posizione del detector. Sulla base di questi dati vengono forniti degli schemi in cui si è registrata l'intensità del picco in base all'angolo 2 $\theta$ . L'ampiezza e l'intensità dei picchi correlata con quelli del database ci rivela informazioni riguardante la struttura cristallina del materiale in esame.

Tra le caratterizzazioni effettuate sui campioni vi è anche l'analisi di spettroscopia di fotoelettroni a raggi X. Questo tipo di tecnica spettroscopica elettronica è utilizzata per l'analisi della composizione superficiale del campione da esaminare e permette di individuare quali elementi sono presenti, il loro stato di ossidazione e il legame chimico che essi formano. L'analisi si svolge inviando una radiazione a raggi X ad alta energia sul composto da esaminare. I fotoni inviati interagiscono con gli elettroni più esposti sulla superficie che vengono eccitati e passano ad un livello energetico più ampio fino a produrre delle vacanze sul guscio elettronico. Questi elettroni posseggono una determinata energia cinetica che è pari alla differenza tra l'energia del fotone incidente, la binding Energy e un parametro chiamato  $\Phi$ . La Binding energy rappresenta l'energia necessaria all'elettrone per abbandonare l'atomo mentre l'altro parametro indica l'energia necessaria per abbandonare la superficie. Lo spettrometro a raggi X (PHI 5000 Versa Probe, che radiazione monocromatica Al K $\alpha$  (1486,6 eV)) funziona nel modo seguente: una sorgente di raggi X viene filtrata attraverso un monocromatore per ottenere una radiazione monocromatica, dopodiché una volta che questo fascio ha investito il campione, i fotoni emessi vengono inviate ad un analizzatore in cui gli elettroni vengono scansionati e infine giungono al detector che ne elabora uno spettro in cui vi è l'intensità in funzione della binding energy posseduta dall'elettrone. Questa energia risulta essere differente per ogni atomo e grazie al valore scansionato è possibile risalire al tipo di elemento e in che quantità si trova in base al segnale ricevuto. A causa dei legami che questo atomo possiede, possono verificarsi fenomeni definiti come chemical shift che rappresentano una piccola variazione della binding energy di quello stesso elemento.

L'ultima analisi effettuate per determinare le caratteristiche dei catalizzatori è la microscopia elettronica a scansione (FESEM). Con questa tecnica è possibile osservare informazione di carattere morfologico della superficie di un materiale ed eventuale misurazione della composizione chimica della superficie del materiale con l'utilizzo di un'analisi di spettroscopia dispersiva a emissioni (EDS). Lo strumento in esame (Zeiss MERLIN Gemini-II column, dotato di rilevatore AZTec Oxford Instruments) permette la generazione di un fascio di elettroni attraverso un campo elettrico al catodo di tungsteno. Con un sistema di lenti elettromagnetiche è possibile regolare e focalizzare questo flusso elettronico sulla superficie del campione e inoltre, un sistema di avvolgimenti magnetici permette di far variare la direzione del fascio stesso. In questo modo diventa possibile scansionare ogni punto della superficie del materiale analizzato. Infine un detector e un amplificatore permettono di registrare un segnale proveniente dal campione stesso colpito dal fascio di elettroni con il quale è possibile ottenere un'immagine a schermo della superficie. Infine quando avviene il contatto tra il fascio di elettroni e il campione, si verifica una emissione di raggi X e di elettroni definiti come backscattering. Questi ultimi sono i responsabili della ricostruzione dell'immagine e possono essere usati per definire il numero atomico degli elementi presenti sul materiale. L'emissione di raggi X invece può

essere sfruttata per ottenere informazioni riguardo la composizione chimica superficiale del campione con l'analisi EDS. Per permettere l'analisi è necessario che il campione possieda una alta capacità conduttiva altrimenti occorre rivestirlo di uno spessore di pochi nm con il platino. Questo trattamento previene l'accumulo di cariche sulla superficie che crea disturbo al segnale analizzato dai detector provocando così una distorsione delle immagini.

#### 4.1.3 Attività catalitica

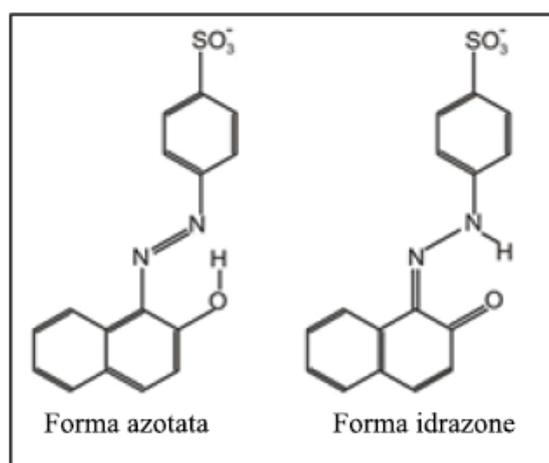
Entrambi i catalizzatori sono stati sottoposti alle caratterizzazioni sopra citate. Per quanto concerne l'attività catalitica, questa è stata condotta valutando in un becker da 250 mL la variazione della molecola Acid Orange7 (AO7), rappresentativa dei contaminanti organici. L'acid Orange, è un colorante che presenta una struttura organica aromatica eterociclica composta da molecole di azoto e presenta delle caratteristiche acide. Questo composto è adoperato come colorante nelle aziende di produzioni tessili che si riversa nelle acque di scarico industriali e risulta essere persistente nell'ambiente. Questo composto possiede anche caratteristiche che possono causare effetti tossici, è un potenziale cancerogeno e resiste alla biodegradazione e ai trattamenti per le acque reflue (Zheng *et al.*, 2016). Queste sue peculiarità lo rendono un valido composto per affrontare lo studio della sua degradazione attraverso l'utilizzo delle reazioni Fenton eterogenee.

L'approccio di studio del fenomeno di degradazione si è condotto in condizione dark senza l'ausilio di radiazioni luminose per individuare la sola efficacia della combinazione tra catalizzatore, acqua ossigenata e acido ascorbico. In un becker di 250 mL è stata versata una soluzione di 100 mL contenente 35 mg/L di AO7 (Sigma-Aldrich, Germania) e portata in agitazione a 150 rpm a temperatura ambiente. Nello studio degli effetti che contribuiscono allo sviluppo della reazione si è iniziato partendo da una configurazione molare tra Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AA pari a 1/1/1 per entrambi i catalizzatori. Successivamente differenti configurazioni sono state adottate per studiare gli effetti dell'aumento della concentrazione di acqua ossigenata e acido ascorbico nel sistema. La quantità di catalizzatore utilizzate per tutte le prove effettuate corrisponde a 1 g/L corrispondendo a una concentrazione in moli di 0,52 mM di Fe(II) per il catalizzatore Fe(II)Clin e di 0,55 mM di Fe(III) per il catalizzatore Fe(III)Clin corrispondenti a valori in percentuali di peso rispettivamente di 2,88% e 3,05%.

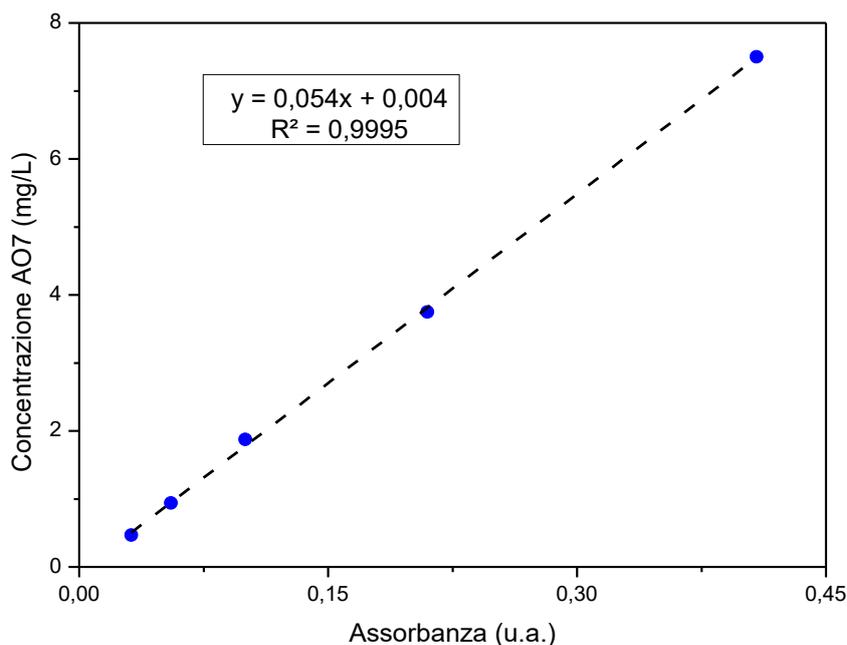
L'inizio della reazione è stato fatto coincidere con l'introduzione delle giuste quantità di acqua ossigenata e acido ascorbico secondo i rapporti dettati dalla configurazione in questione. Il becker è stato coperto da radiazioni luminose per evitare qualsiasi effetto dovuto all'interazione della degradazione. Ogni 15 min. sono stati effettuati dei prelievi di 0,5 mL di soluzione e diluiti con acqua deionizzata per portarli in un fattore di diluizione 4 in modo tale da poter essere letti in uno spettrofotometro nelle radiazioni UV-Vis nello spettro da 300 a 800 nm di lunghezza d'onda. Lo strumento utilizzato è un Cary 5000 UV-Vis-NIR che utilizza una cella di quarzo con una lunghezza di percorso di 1mm. Come è possibile osservare dalla **Figura 4.1**, l'AO7 si presenta in due strutture molecolari. La sua concentrazione è stata calcolata seguendo l'intensità registrata sulla lunghezza d'onda di 485 nm corrispondente alla forma di idrazone che risulta essere più comoda da individuare. Lo spettrofotometro funziona inviando dei raggi laser che attraversano la soluzione campione e ne registrano l'assorbanza per diverse lunghezze d'onda della luce irradiata. La misura dello strumento può avvenire solo se si effettua un passaggio di registrazione di una soluzione acquosa che definisce la base del confronto per il campione da esaminare. Questo strumento necessita di un fattore di diluizione della soluzione esaminata perché i fasci di laser che la attraversano, possono mostrare dati affidabili solo per valori di assorbanza compresi tra 1 e 0. Dopo il prelievo, si è effettuata una centrifuga di 2 min a 5000 rpm (ALC centrifuga PK110) per separare l'eventuale polvere presente in soluzione dal

liquido. Questo processo risulta necessario perché il catalizzatore disperso in soluzione disturba il segnale registrato indicando valori minori rispetto a quelli reali.

La correlazione che lega il valore di assorbanza con la concentrazione dell'AO7, è stata calcolata effettuando delle analisi di taratura della soluzione a concentrazioni note. Partendo da una soluzione concentrata di AO7 pari a 7,5 mg/L si è registrato il valore di assorbanza della soluzione. Misurando ulteriori valori aumentando la diluizione per un fattore di 2, si sono ottenute misure per un totale di 5 coppie di dati. Questi sono stati utilizzati per la costruzione di una retta di taratura per ogni valore di intensità registrata in funzione della concentrazione nota come è possibile visualizzare in **Figura 4.2**. Dalla retta ottenuta si è trovata la correlazione inversa per il calcolo della concentrazione partendo dalla assorbanza. Con i dati relativi alla concentrazione e registrando il tempo del campionamento, è stata possibile calcolare la conversione della AO7 in funzione del tempo per ogni configurazione. Anche il pH della reazione è stato misurato attraverso un pH-metro constatando valori che oscillavano tra 3 e 4 in tutte le operazioni.



**Figura 4.1** figura tratta da (Dosa *et al.*, 2019) con modifiche. Schema rappresentativo delle forme di struttura di AO7

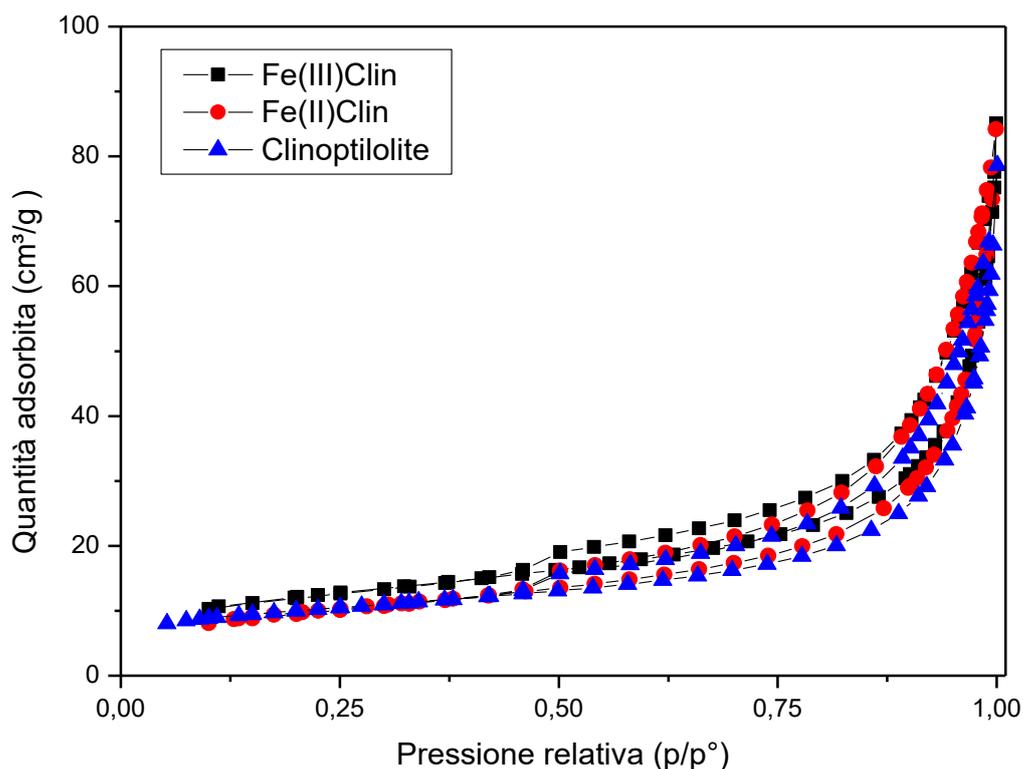


**Figura 4.2** Retta di taratura di AO7

## 4.2 Risultati e discussione

### 4.2.1 Proprietà fisico-chimiche

I risultati dell'analisi di porosimetria ad azoto sono stati riportati graficamente in **Figura 4.3**. Il confronto è stato effettuato tra i due catalizzatori e la clinoptilolite di partenza. Esaminando la forma delle isoterme è possibile ricondurle al tipo III della classificazione IUPAC. Questo tipo di isoterme sono tipiche di materiali non porosi o microporosi in cui le interazioni avvenute con il gas adsorbito sono deboli. Il fenomeno di isteresi è presente il che indica il fenomeno di condensazione capillare. La forma di questa isteresi è tipica di materiali che presentano pori generati dall'aggregazione di particelle a forma di flakes. Questa aggregazione indica un materiale molto compatto che non presenta pori dovuti alla porosità interna del materiale ma ne acquisiscono per la casualità dovuta all'aggregarsi di queste piccole lastre. Infatti la misura del volume dei pori e della loro distribuzione effettuata con questo strumento risulta poco affidabile in quanto non viene misurato il valore effettivo dei pori interni ma di quelli formati per l'aggregazione. In questo modo infatti la misura porta a valori della grandezza dei pori più grande di quella reale. L'inserimento degli ioni ferro nel sistema non porta significativi cambiamenti nell'analisi riscontrando comportamenti simili sia per i due campioni che per la clinoptilolite.



**Figura 4.3** Confronto tra le isoterme di adsorbimento dei catalizzatori

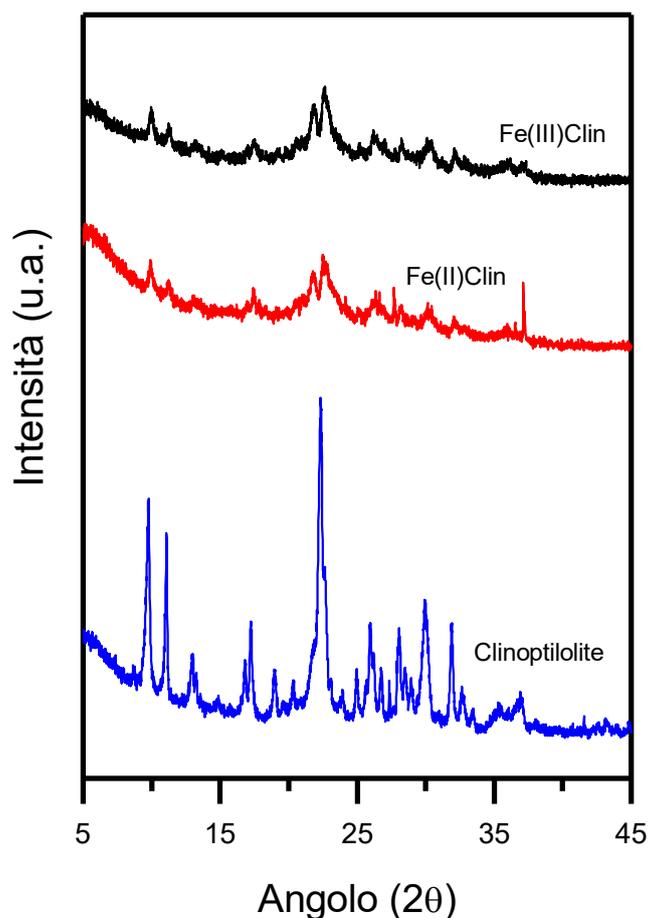
In **Tabella 4.1** Area superficiale specifica per la Fe(III)Clin, la Fe(II)Clin e la clinoptilolite sono riportati i risultati ottenuti sulla misura della superficie specifica per i campioni esaminati e la clinoptilolite per confronto. Come si può osservare, la presenza del ferro inserito tramite scambio ionico non porta alterazioni della superficie di contatto a disposizione del materiale in entrambi i casi. La superficie specifica risulta essere molto bassa

per un catalizzatore, questo è nuovamente dovuto alla struttura cristallina della clinoptilolite che non presenta dei pori abbastanza larghi da permettere alle molecole di azoto di adsorbirsi.

**Tabella 4.1** Area superficiale specifica per la Fe(III)Clin, la Fe(II)Clin e la clinoptilolite.

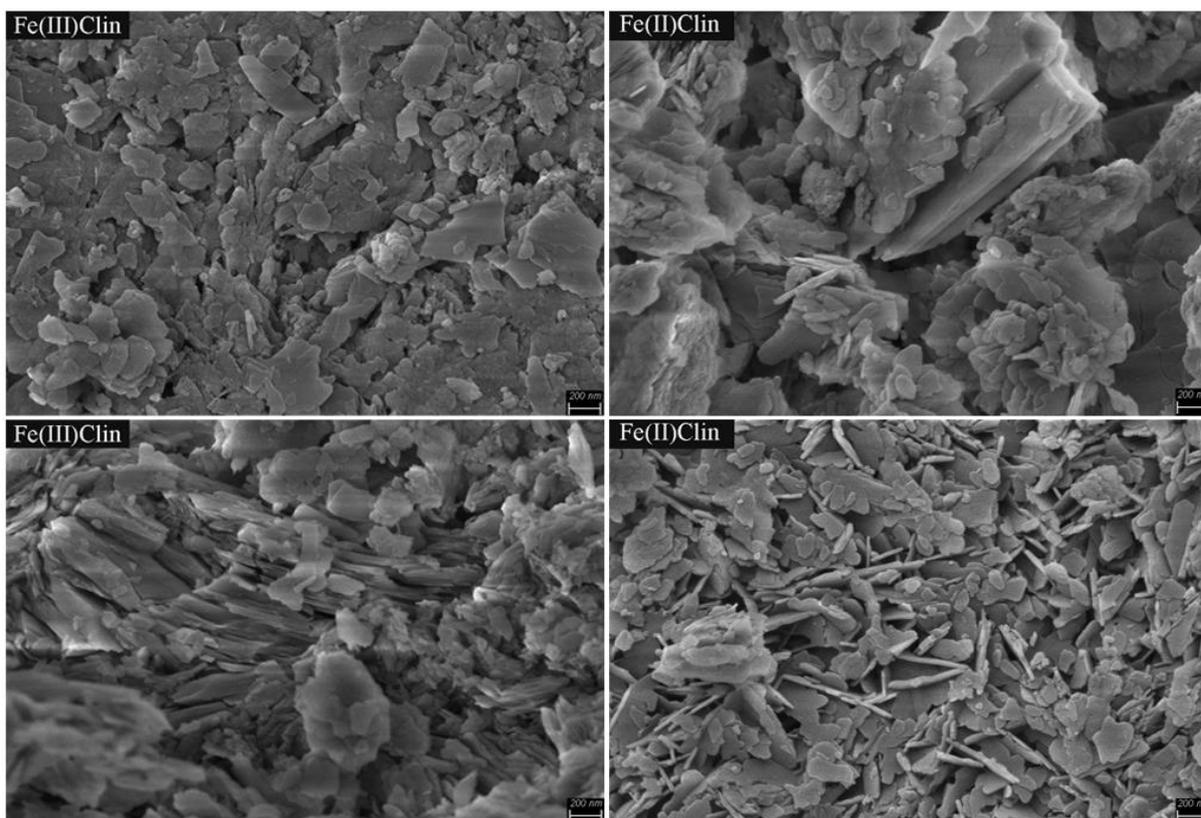
<b>Campioni</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>
Clinoptilolite	34
Fe(III)Clin	35
Fe(II)Clin	33

Per quanto riguarda l'analisi XRD, in **Figura 4.4** Confronto tra gli spettri XRD di Clinoptilolite, Fe(II)Clin e Fe(III)Clin. sono riportati gli spettri ottenuti. Partendo dalla clinoptilolite, si evince la sua natura cristallina grazie alla presenza di numerosi picchi. Tra questi si riconoscono i più intensi a valori di  $2\theta = 9,72^\circ$ ,  $11,06^\circ$  e  $22,32^\circ$  che sono caratteristici della clinoptilolite (codice di riferimento: 00-039-1383) con il picco a  $22,32^\circ$  che possiede la maggior intensità. Confrontando lo spettro della clinoptilolite con quello dei campioni è possibile osservare che l'introduzione del ferro porta non pochi cambiamenti sebbene in piccole quantità. I picchi osservati con maggiore intensità sono gli stessi della clinoptilolite ma cambiano in intensità e forma. Questo fenomeno può essere attribuito allo scambio ionico in cui cationi di diverse dimensioni sostituiti con il ferro, hanno portato ad una modifica della struttura cristallina della clinoptilolite. Questo cambiamento risulta essere effettivo anche nella misura delle dimensioni dei cristalliti, calcolati con la relazione di Scherrer. Si passa da valori medi di dimensioni di cristalliti pari a 27 nm nella clinoptilolite, a valori medi di 7 nm per entrambi i campioni esaminati. Questo indica una riduzione delle dimensioni avvenute a causa del minor ingombro creato dall'inserimento del ferro rispetto ad altri cationi di potassio, magnesio o calcio.



**Figura 4.4** Confronto tra gli spettri XRD di Clinoptilolite, Fe(II)Clin e Fe(III)Clin.

In **Figura 4.5** sono riportate le immagini ottenute dal microscopio elettronico a scansione FESEM. Come detto in precedenza, la clinoptilolite presenta una struttura aggregata di lamelle impacchettate denominate flakes. Queste particelle sono piatte e posizionate in una maniera non ordinata. L'utilizzo di queste immagini permette anche di confermare quanto già esposto nell'analisi a porosimetria ad azoto. La grande densità che questa struttura presenta l'assenza di porosità interne che risalgono all'ordine di pochi nanogrammi e che permette l'adsorbimento delle molecole sulla superficie. Di rilevante importanza quindi è la disposizione che queste lamelle propongono nella loro struttura. Infatti, maggiore è la disorganicità, migliori saranno le interazioni tra i siti attivi di ferro e le molecole inquinanti che vanno ad adsorbirsi in superficie. Tra i due tipi di catalizzatori il Fe(III)Clin sembra possedere una struttura meno lamellare. Questo effetto può essere determinato dal processo di sintesi. L'uso di nitrati per lo scambio ionico che si ottiene con la zeolite, permette una agglomerazione più spinta delle particelle di ferro. In quantità così basse non è possibile osservare direttamente l'effetto di questo agglomeramento ma lo si può dedurre dalle differenze di struttura tra i due campioni analizzati. La Fe(II)Clin invece è stata sintetizzata tramite scambio ionico usando un cloruro. Il cloruro a differenza del nitrato, non influenza la struttura in maniera significativa e ne risulta in un quantitativo di ferro più disperso in superficie che rende le lamelle più visibili al microscopio.



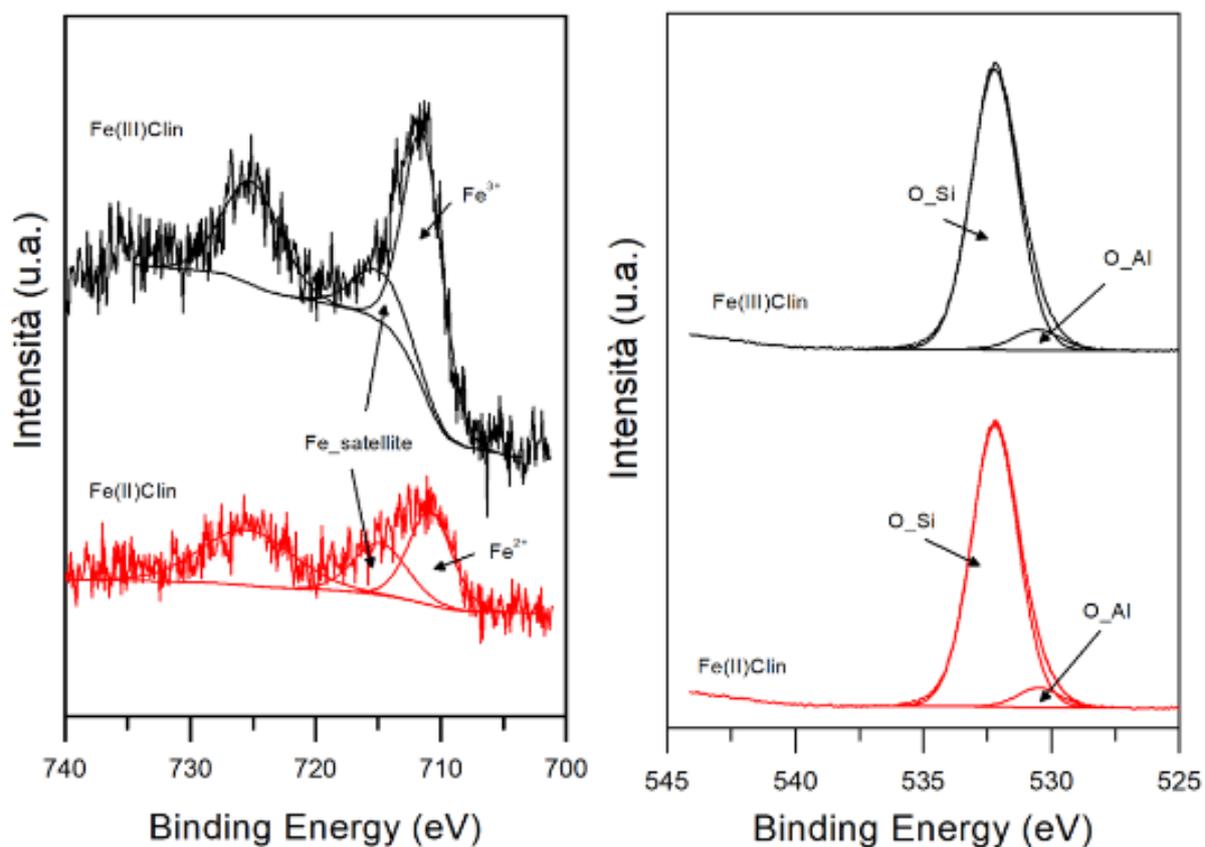
**Figura 4.5** Immagini FESEM dei campioni analizzati Fe(III)Clin e Fe(II)Clin

In concomitanza con questa analisi, si è valutata anche la concentrazione degli elementi sulla superficie di questi catalizzatori con l'utilizzo dell'EDS su tre punti distinti. Come si può notare dalla **Tabella 4.2**, la composizione del materiale consiste in ossigeno, alluminio e silicio che ne definiscono lo scheletro molecolare della zeolite. Il ferro per entrambi i campioni, si aggira intorno a valori del 3% in peso sul totale del catalizzatore. L'unica differenza intercorre nella presenza di una leggera differenza degli altri cationi presenti sulla superficie dei catalizzatori. **Tabella 4.2** Analisi EDS sulle concentrazioni medie (aree), effettuate sui due campioni Fe(III)Clin e Fe(II)Clin.

**Tabella 4.2** Analisi EDS sulle concentrazioni medie (aree), effettuate sui due campioni Fe(III)Clin e Fe(II)Clin.

Elemento	Fe(III)Clin in peso (%)	Fe(II)Clin in peso (%)
O	55,01	54,90
Mg	0,70	1,16
Al	6,15	6,10
Si	31,20	30,76
K	1,75	2,45
Ca	2,13	1,75
Fe	3,05	2,88
Total:	100,00	100,00

Nell'analisi XPS effettuato sui campioni, è stato possibile osservare i picchi relativi al ferro e all'ossigeno, i due elementi predominanti in questo studio. Come è possibile osservare dalla **Figura 4.6**, per quanto riguarda il ferro su entrambi i campioni sono evidenziati due picchi. Uno a più bassa energia riferito all'orbitale più interno, l'altro a più alta energia si riferisce alla superficie del catalizzatore. Per entrambi è stato potuto osservare che lo ione effettivamente inserito corrisponde allo ione  $\text{Fe}^{3+}$  per il Fe(III)Clin e lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  per il Fe(II)Clin dimostrando che lo scambio ionico è avvenuto con successo. È importante mostrare come a differenza del catalizzatore Fe(III)Clin la predominanza dello ione ferro è minore rispetto a il ferro satellitare. Questa particolarità è dovuta all'utilizzo di cloruro di ferro come risorsa di ferro nello scambio ionico che a differenza del nitrato, non tende a formare agglomerati di ferro sulla superficie come è stato possibile osservare dalle immagini al microscopio. L'ossigeno invece coerentemente con quanto ottenute nelle analisi EDS, presenta un grande picco di intensità su entrambi i campioni esaminati. Questo è dovuto sostanzialmente alla sua presenza nello scheletro molecolare che fa da struttura alla clinoptilolite. In particolare è possibile vedere come la maggior parte dell'ossigeno sia legato ad atomi di silicio e meno a quelli di alluminio. La causa risiede semplicemente nell'abbondanza del primo elemento nella struttura rispetto al secondo che ne denomina la struttura tipica di una zeolite.



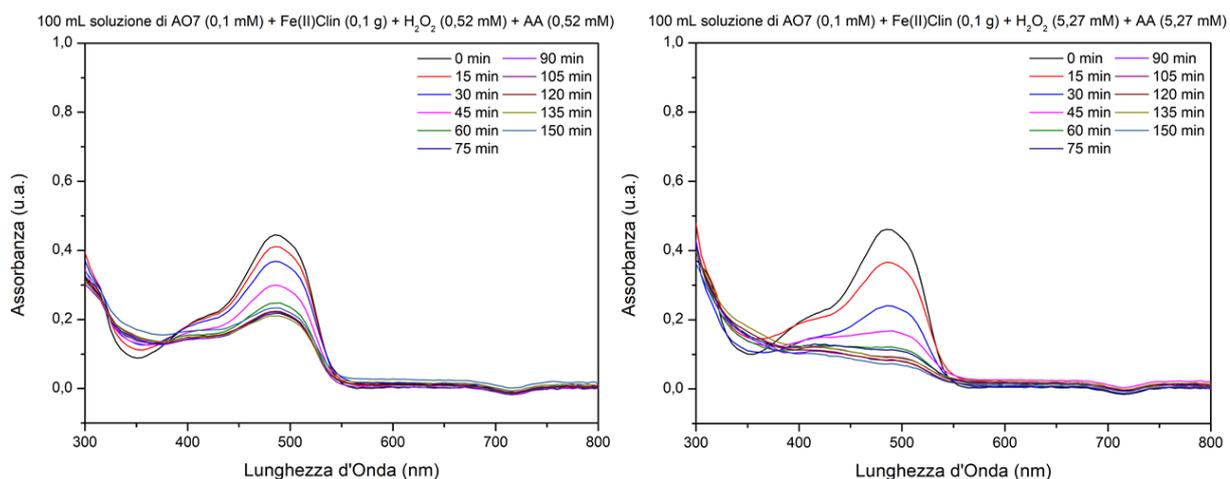
**Figura 4.6** Spettro dell'analisi XPS sui campioni Fe(III)Clin e Fe(II)Clin

#### 4.2.2 Test catalitici

Nell'individuare le capacità di degradazione del sistema catalizzatore, acqua ossigenata e acido ascorbico, sono stati effettuati diversi test in diverse configurazioni di rapporto molare per ciascun catalizzatore. Partendo dalla configurazione 1/1/1, si è effettuato un test sulla degradazione di una soluzione di 100mL contenente una concentrazione di AO7 di 0,1 mM in 150 min. Queste condizioni sono fisse per ogni test considerato. L'acid Orange, si presenta

nella sua forma di idrazone in fase solida. Disciolto in acqua, va incontro ad una forma di isomeria che lo porta in forma azotata con un trasferimento intramolecolare di un protone. Questa forma corrisponde sullo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 485 nm, punto che verrà preso in considerazione per valutare la degradazione della molecola (Dosa *et al.*, 2019). Per ogni test la concentrazione di catalizzatore considerata è fissa a 1 g/L per cui la concentrazione di ferro cambia a seconda del catalizzatore usato. Prendendo come esempio la configurazione di partenza 1/1/1 le concentrazioni di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e AA utilizzate corrispondono entrambe a 0,52 mM con il Fe(II)Clin e a 0,55 mM con il Fe(III)Clin. In totale le configurazioni esaminate per capire le migliori condizioni operative del sistema ammontano a 18, compresi anche i test in cui non si fa uso di uno dei tre elementi o con l'utilizzo della clinoptilolite pura.

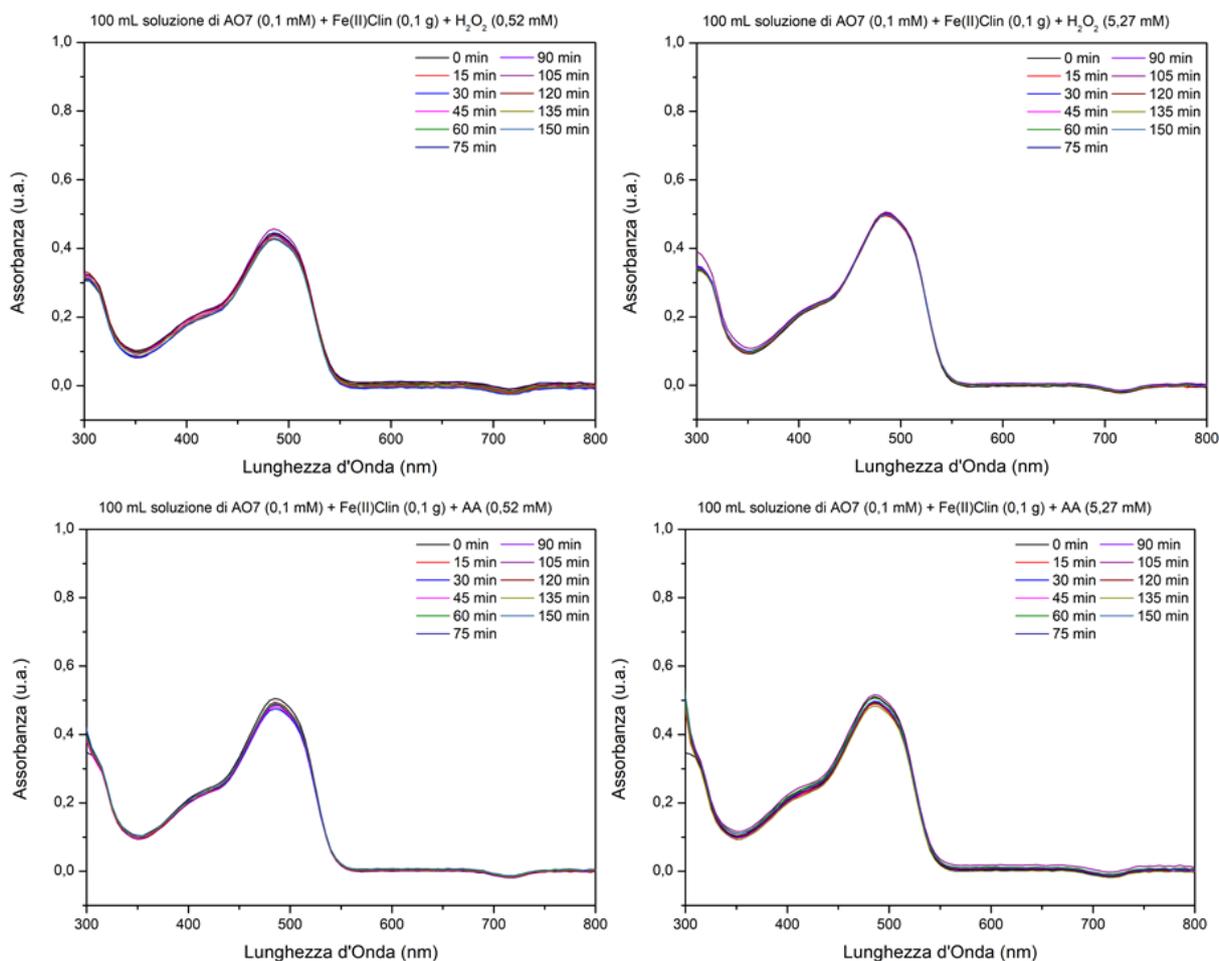
Partendo con l'analisi del catalizzatore Fe(II)Clin si sono svolti test con le configurazioni 1/1/1 e 1/10/10 rappresentate dagli spettri mostrati in **Figura 4.7**. È possibile osservare come con il progredire del tempo la reazione di ossidazione avviene secondo le equazioni da 1.1 a 1.4. Questa configurazione stechiometrica, porta ad ottenere una non completa ossidazione dell'AO7 e ne comporta un valore massimo dovuto all'esaurimento di radicali ·OH disponibili per la reazione. L'acqua ossigenata è responsabile della quantità dei radicali disponibili per la degradazione. In queste condizioni viene esaurita prima di poter compiere la degradazione completa dell'inquinante esaminato, questo spiega il raggiungimento di un valore massimo di conversione solo a 90 min. Dopo questo tempo la velocità di reazione cala bruscamente determinando così una dipendenza della cinetica dalla concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Infatti aumentando questo valore nel test effettuato con la configurazione 1/10/10, si osserva un netto miglioramento delle potenzialità di questo processo. La curva sullo spettro si abbassa in tempi minori fino a diventare quasi piatta con la scomparsa del picco relativo ai 485 nm. Nel proseguo della reazione non diminuisce soltanto l'intensità del picco ma anche la forma della curva stessa. Questa informazione ci è utile per poter definire che la degradazione di AO7 non tende solo a diminuire la presenza della forma di idrazone ma porta a completa mineralizzazione il prodotto. Questa analisi si riflette anche nel cambiamento di colorazione della soluzione che passa da un colore rosso vivo ad un giallino spento, segno della scomparsa del colorante.



**Figura 4.7** Spettri UV-Vis per differenti le configurazioni 1/1/1 (sinistra) e 1/10/10 di Fe(II)Clin (destra)

Per sperimentare l'efficacia della combinazione tra catalizzatore, acqua ossigenata e acido ascorbico, si sono effettuati dei test con il catalizzatore Fe(II)Clin con uno solo degli altri reagenti. In **Figura 4.8** sono riportate le configurazioni 1/1/0 (assenza di AA), 1/10/0, 1/0/1

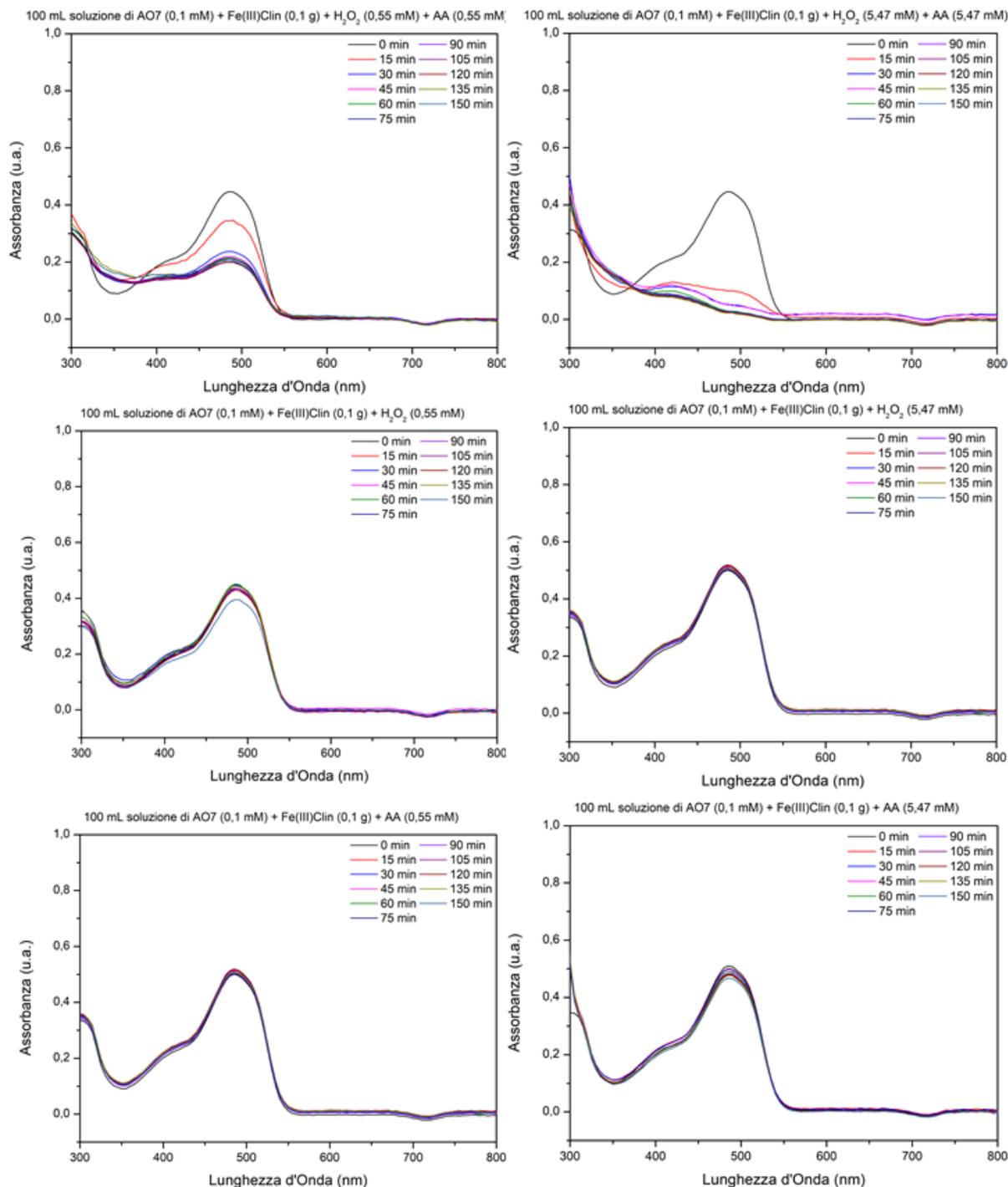
(assenza di  $H_2O_2$ ) e 1/0/10. Si può notare sin da subito come la non coesistenza di tutti gli elementi non porti a nessun risultato per la degradazione di AO7. Per quanto concerne l'assenza di acqua ossigenata è stato verificato che la reazione Fenton non può avvenire perché non si producono radicali all'interno del sistema. Il solo acido ascorbico non è sufficiente a dar via a fenomeni di ossidazione del composto e per questo il colorante rimane intatto in entrambi i casi. Per quanto riguarda l'assenza dell'acido ascorbico, si nota che anche in questi due casi non si ottiene un beneficio di reazione. Probabilmente la reazione Fenton avviene ma molto lentamente ma in assenza di acido ascorbico che accelera il processo di riduzione dello ione ferro da  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , la produzione di radicali è limitata a tal punto da non interferire con la presenza del contaminante. In questo modo è evidente come l'azione dell'acido ascorbico sia essenziale in questo sistema e che la sola presenza di catalizzatore e acqua ossigenata non riesca a dare un giusto contributo. La causa di questa mancanza può rientrare anche nella bassa superficie specifica del catalizzatore. L'AO7 quindi si adsorbe in minime dosi sulla superficie del catalizzatore tanto che non si verifica in maniera apprezzabile alcuna rimozione dell'inquinante stesso ad opera dell'adsorbimento. Inoltre dato che il ferro non è disperso in soluzione, per ottenere una buona velocità di degradazione è necessario aumentare la concentrazione di  $H_2O_2$  a valori decisamente più alti.



**Figura 4.8** Spettri UV-Vis per differenti le configurazioni 1/1/0, 1/10/0, 1/0/1 e 1/0/10 di Fe(II)Clin.

Analizziamo ora le differenze che intercorrono con le stesse condizioni sopra provate ma usando il catalizzatore Fe(III)Clin. Come si può riscontrare in **Figura 4.9** anche con questo catalizzatore, le considerazioni sopra effettuate rimangono ancora valide. L'uso del  $Fe^{3+}$  nel sistema permette una più rapida degradazione già solo per la configurazione 1/1/1. Questa

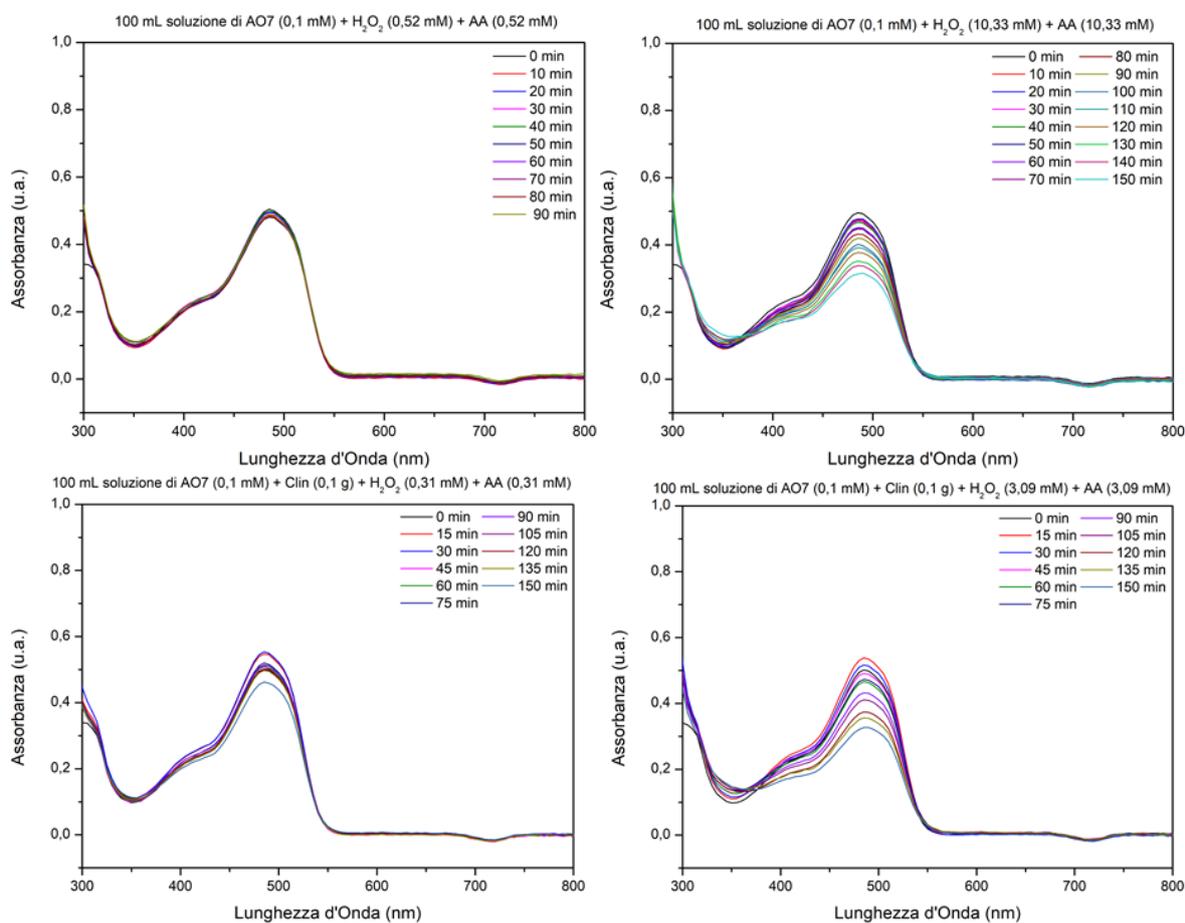
peculiarità può essere attribuita a vari fattori. Il  $\text{Fe}^{3+}$  a differenza della sua parte ridotta  $\text{Fe}^{2+}$ , risulta formare dei complessi molecolari con l'acqua ossigenata che sono responsabili di un aumento della quantità di radicali (Fukuchi *et al.*, 2014). In questo modo si ottiene per uno stesso dato tempo una maggior disponibilità di radicali  $\cdot\text{OH}$  che promuovono la degradazione. Altri fattori però possono intercorrere per spiegare l'aumento della cinetica con questo catalizzatore. Dalle immagini ottenute con l'analisi XPS è possibile notare come il  $\text{Fe}^{3+}$  nel catalizzatore costituisca una parte più consistente nel catalizzatore Fe(III)Clin rispetto a quello satellitare. A differenza quindi del catalizzatore con lo ione  $\text{Fe}^{2+}$ , il ferro attivo risulta essere in maggiori quantità permettendo così una più veloce azione catalitica e quindi una più spinta velocità della rimozione dell'inquinante. Un altro aspetto importante risiede anche nella morfologia del catalizzatore. Sebbene le superfici specifiche dei due catalizzatori differiscono di poco, la superficie del Fe(III)Clin presenta degli agglomerati in cui il ferro può esibire un'attività catalitica migliore. Infine considerando le altre configurazioni ove non compaiono tutti e tre gli elementi considerati in questo studio per la degradazione di AO7, si può affermare il notevole incremento dell'efficacia del processo con l'uso della reazione Fenton unita all'acido ascorbico. La reazione infatti risulta assente senza l'azione dell'acqua ossigenata e invece è molto lenta senza l'azione di riduzione creata dall'acido ascorbico. L'acido ascorbico inoltre permette di lavorare in ambienti più acidi. L'acidità e il pH della soluzione influiscono sulla velocità di reazione aumentandone il valore a pH più bassi per le reazioni Fenton omogenee ed eterogenee.



**Figura 4.9** Spettri UV-Vis per differenti le configurazioni 1/1/1, 1/1/10, 1/1/0, 1/10/0, 1/0/1 e 1/0/10 di Fe(III)Clin.

Nella conclusione dei test si è soffermato sull'indagare gli effetti che può portare l'assenza del catalizzatore o il contributo che il processo di scambio ionico porta nell'efficacia del processo. In **Figura 4.10** si visualizza da subito come l'acqua ossigenata possiede un potere ossidante eccellente. La sua azione però risulta effettiva solo con grandi quantità di questo reagente che porta ad un aumento notevole dei costi del sistema. L'assenza del ferro ne rallenta però di gran lunga l'efficacia di degradazione in quanto cambia il meccanismo di reazione che non si basa più sulla produzione di radicali attraverso il processo Fenton. La degradazione

dell'AO7 avviene per diretto contatto con l' $\text{H}_2\text{O}_2$  che permette l'ossidazione del composto accennando ad un cambiamento del valore del picco a 485 nm mentre la forma dello spettro tende ad essere sempre la stessa. L'utilizzo invece della sola clinoptilolite senza l'azione dello scambio ionico porta a piccole efficienze del sistema di degradazione. Le quantità di acqua ossigenata e acido ascorbico si sono dosate in base al contenuto di ferro della clinoptilolite che si aggira attorno all'1,5 % in peso sul totale. La differenza risiede proprio in questo aspetto. Minor disponibilità di ferro e di acqua ossigenata per la degradazione della stessa concentrazione di AO7 portano ad un rallentamento della reazione che avviene dimostrando che la validità del processo ma con velocità minori. Considerando il rapporto molare tra il ferro della clinoptilolite, l'acqua ossigenata e l'acido ascorbico pari a 1/1/1 si può notare come l'uso del catalizzatore risulti fondamentale. L'azione di sintesi dello scambio ionico quindi aumenta la concentrazione di ferro nel sistema e ne aumenta l'efficacia dimostrando che una maggior quantità agisce in maniera diretta sull'accelerazione del processo catalitico e di conseguenza sulla formazione dei radicali  $\cdot\text{OH}$ .

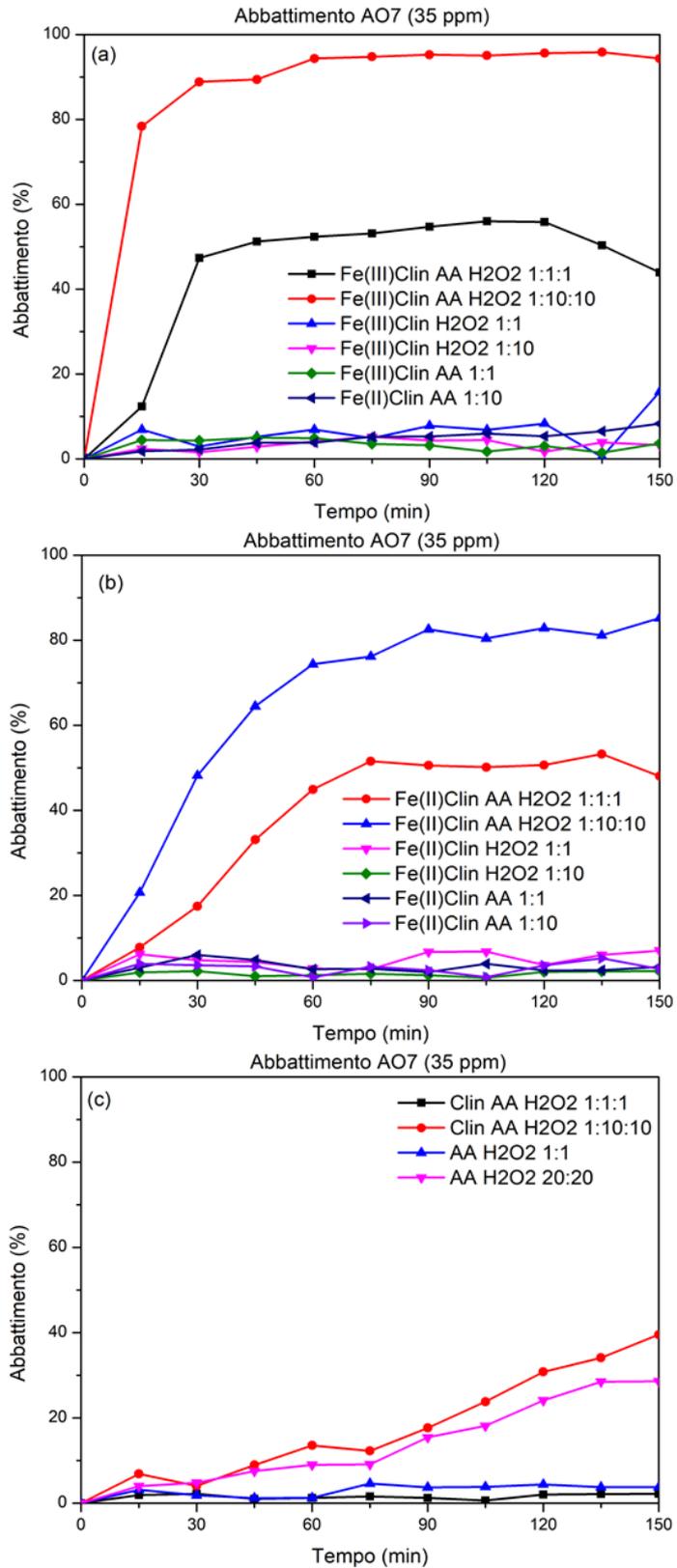


**Figura 4.10** Spettri UV-Vis per differenti configurazioni senza catalizzatore (soprostanti) e con l'utilizzo di clinoptilolite (sottostanti).

La degradazione dell'Acid Orange è stata calcolata come descritto nell'equazione 4.1 dove  $C_0$  rappresenta la concentrazione iniziale e  $C_t$  corrisponde alla concentrazione in un determinato tempo di reazione. Con questo calcolo è possibile descrivere una curva in funzione del tempo che mostra l'andamento della reazione e la sua efficacia.

$$\text{Abbattimento} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4.1)$$

Considerando tutte le configurazioni con le quali è stato possibile ottenere il valore di assorbanza dall'utilizzo dello spettrofotometro, si è calcolata la concentrazione nel tempo dell'AO7 con l'avanzare della reazione. Nella **Figura 4.11** sono rappresentate tutte le conversioni differenziate per l'uso dei catalizzatori. Qui è possibile notare in maniera più diretta le differenze che intercorrono dalle varie combinazioni. Risulta evidente che l'utilizzo di un sistema che prevedo l'uso contemporaneo di catalizzatore, acqua ossigenata e acido ascorbico, porti a risultati più interessanti delle altre prove. Concentrandosi su questi si può notare come nei primi minuti di reazione la velocità di degradazione sia più alta che nel resto della reazione. Nei test in cui si è utilizzato il Fe(III)Clin, questo aspetto è più evidente. La pendenza della curva infatti è più spinta nei primi 15 e 30 min. rispettivamente per le configurazioni 1/10/10 e 1/1/1. Nei test in cui si utilizza il Fe(II)Clin la pendenza è più lieve fino al raggiungimento di un valore di equilibrio a 90 min. per entrambe le configurazioni a di 1/10/10 e 1/1/1. Sebbene si raggiungano valori di conversione più alti all'aumentare della concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e AA per entrambi i catalizzatori, la pendenza della configurazione 1/1/1 del Fe(III)Clin è più alta della configurazione 1/10/10 del Fe(II)Clin. Questa velocità quindi non è influenzata solo dalla concentrazione dei reagenti ma anche dalla produzione di radicali che si riescono a formare nell'unità di tempo. Il meccanismo di reazione differisce tra i due catalizzatori per i motivi elencati precedentemente che vengono ora confermati con questo tipo di calcolo. La produzione di radicali ·OH è più veloce nel catalizzatore in cui vi sono gli ioni Fe<sup>3+</sup> che dimostrano una migliore reattività nella risoluzione di questo problema. La prestazione migliore viene raggiunta con la configurazione 1/10/10 del catalizzatore Fe(III)Clin grazie al quale si riesce ad ottenere un abbattimento del 95% in 90 min di reazione. Da questo tempo in poi si registra un plateau della reazione che può essere dovuta a due cause. La prima consiste nell'esaurimento della disponibilità di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per la produzione dei radicali che quindi non permettono più il proseguo della reazione. La seconda invece può essere dovuta al completamento della degradazione che è avvenuta ma che a causa di impurezze all'interno della soluzione, registra valori al di sotto del 100%. Quest'ultima ipotesi sembra essere la più accreditabile visto che la colorazione della soluzione a fine reazione è passata da un rosso vivo a un giallino che indica la completa degradazione del colorante. Negli altri casi in cui non si fa uso del catalizzatore la reazione Fenton non prende luogo e si registrano dei significativi abbattimenti solo in due altre configurazioni. Si tratta della configurazione in cui viene usata la clinoptilolite pura in relazioni molarie di ferro, acqua ossigenata e acido ascorbico pari a 1/10/10. In queste condizioni si registra una conversione del 39,55% in 150 min. In questo caso risulta fondamentale la concentrazione del ferro all'interno del catalizzatore. Il ferro agisce con un ciclo catalitico ossidandosi e riducendosi per reagire con l'acqua ossigenata e produrre i radicali. Con una concentrazione inferiore in cui lo scambio ionico per l'innesto di altre molecole di ferro non è avvenuto, la reazione procede più lentamente con risultati meno performanti. L'altro caso in cui si registra l'attività di abbattimento riguarda la configurazione con sola acqua ossigenata e acido ascorbico. L'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agisce direttamente con il contaminante ossidandolo a molecole più semplici. Questo tipo di interazione è possibile ed efficace solo in grandi quantità del reagente che ne consegue un grande spreco in termini di risorse e denaro. Da questi studi sperimentali si può dedurre che gli aspetti fondamentali per la degradazione dell'AO7 attraverso la reazione Fenton in forma eterogena dipendono da molti fattori. La disponibilità di ferro ha un ruolo fondamentale un suo aumento ne consegue un abbattimento più rapido specialmente con lo ione Fe<sup>3+</sup>. L'acqua ossigenata è necessaria perché fonte di produzione di radicali ·OH che si occupano della degradazione. Infine l'azione dell'acido ascorbico è necessaria in quanto si è dimostrato che in sua assenza la reazione subisce un rallentamento notevole.



**Figura 4.11** Conversione delle configurazioni esaminate. (a) Fe(III)Clin, (b) Fe(II)Clin e (c) senza catalizzatore

## 5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state analizzate diverse problematiche legate alla presenza di una nuova classe di inquinanti definiti come contaminanti emergenti. Tali contaminanti presentano una persistenza in ambiente acquoso elevata e possono portare a seri rischi per l'ambiente e l'uomo agendo sulle funzioni dell'organismo vivente. Essi sono rappresentati dai farmaci che vengono introdotti nei sistemi di scarico dagli ambienti urbani, industriali e ospedalieri e da differenti classi di composti organici con alta resistenza come i pesticidi o i prodotti per la cura personale. L'obiettivo di questo lavoro è trovare una soluzione alla rimozione dei contaminanti emergenti sfruttando un particolare processo di ossidazione avanzata basato sulla reazione Fenton. Questa reazione di ossidazione utilizza l'acqua ossigenata come reagente per la produzione di radicali liberi idrossili  $\cdot\text{OH}$  che interagiscono con l'inquinante e lo portano alla mineralizzazione. Il processo è reso possibile grazie al ciclo catalitico offerto dallo ione ferro  $\text{Fe}^{2+}$  che promuove cicli di ossido-riduzione in presenza di acqua ossigenata. Per indagare su questo processo si è effettuato un lavoro di ricerca bibliografica sulle prestazioni migliori che caratterizzano la rimozione di inquinanti da ambienti acquosi con la reazione Fenton. Gli articoli presi in considerazione si differenziano secondo le condizioni e le modalità con cui la reazione è stata condotta. Si sono presentate quindi, diverse ricerche in ambito Fenton classico, Fenton eterogeneo e foto-Fenton che sfruttano catalizzatori o radiazioni per ottimizzare le performance del processo. A questi dati analizzati, si è aggiunta una parte sperimentale che comprende una serie di test catalitici volti a studiare il fenomeno di degradazione di un colorante persistente, l'Acid Orange 7. Dai dati ricavati dagli esperimenti e dalle analisi effettuate sui catalizzatori è stato possibile confrontarne l'esito con ciò che è stato trovato in letteratura a riguardo.

Le reazioni Fenton in fase omogenea permettono la degradazione di una gran parte di inquinanti e con velocità di conseguimento molto alte. Queste prestazioni però riflettono alcuni aspetti negativi. Si usano quantità di acqua ossigenata e ferro molto alte, si lavora in ambiente acido con pH 3 per evitare la precipitazione di fanghi di ferro e necessitano di un sistema di separazione a fine ciclo. Queste problematiche comportano dei costi non indifferenti per sistemi di smaltimento delle acque che necessitano di essere ridotti. Per garantire prestazioni elevate e un investimento di capitale minore, si ricorre a reazioni in fase eterogenea con l'uso di appositi catalizzatori, o di reazioni fotoattivate aidate da radiazioni UV o dalla luce solare. Le reazioni in fase eterogenea permettono di lavorare con pH meno acidi e di ridurre notevolmente l'uso dei reagenti necessari. Inoltre, permettono anche una più ampia selettività degli inquinanti grazie all'azione combinata tra adsorbimento e ossidazione sulla superficie del catalizzatore. Ne risente però la velocità con cui il processo di abbattimento dell'inquinante avviene che porta a tempi più lunghi di reazione. I processi foto attivi invece sfruttano l'azione dei fotoni irradiati catturati da un foto-catalizzatore per accelerare il processo catalitico del ferro e interagire direttamente con l'acqua ossigenata. Queste due azioni permettono una produzione di radicali decisamente più larga che aiutano il processo di abbattimento e ne aumentano le prestazioni del processo. Per permettere un abbattimento dei costi dovuto all'irradiazione di lampade ultraviolette, sono stati studiati sistemi che utilizzano la luce solare come vettore di fotoni con risultati interessanti e promettenti. Da queste analisi di ricerca ne emerge che per ottenere delle prestazioni ottimali, il processo Fenton necessita di lavorare sotto opportune condizioni. Importante è la concentrazione di acqua ossigenata e del ferro in soluzione o sul catalizzatore. Dalle ricerche emerge che una maggior concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  permette di creare una più abbondante produzione di radicali  $\cdot\text{OH}$  che attaccano l'inquinante fino a portarlo a completa mineralizzazione con formazione di acqua e  $\text{CO}_2$ . L'acqua ossigenata però può fungere anche da inibitore di radicali. Le reazioni Fenton necessitano di lavorare con concentrazioni grandi del reagente ma dosando l'eccesso per ridurre i costi del sistema ed evitare le reazioni

indesiderate. Anche l'abbondanza di ferro è essenziale in questo tipo di reazione perché permette l'attività catalitica della reazione. Maggiore è la quantità di ferro, migliori sono le prestazioni del sistema ma una sua abbondanza eccessiva può essere di ostacolo sia per la riduzione della superficie di contatto nelle reazioni Fenton eterogenee, sia per la diffusione della radiazione nei sistemi foto-Fenton. Il rapporto molare  $H_2O_2/Fe$  per le condizioni migliori varia tra i 10 e i 20, a seconda dell'inquinante utilizzato e della sua quantità presente nel sistema. Per le reazioni eterogenee è importante anche l'uso di un catalizzatore che sia stabile, non inquinante e disponga di un'elevata superficie specifica per permettere più disponibilità di siti attivi. I sistemi di catalizzatori più utilizzati sono a base di zeoliti per le loro proprietà di adsorbimento, il loro basso impatto ambientale e i costi minori derivanti dalla loro abbondanza. Anche sistemi di ossidi di grafene ridotti o magnetite sono utilizzati per questo genere di processo. La presenza di un agente riducente nel sistema come idrossilammine o acido ascorbico, può portare a benefici in quanto accelera la reazione di riduzione del ferro conseguendone una maggior formazione di radicali. I processi foto-Fenton sono più efficaci se si utilizzano fotocatalizzatori capaci di utilizzare anche le radiazioni nel campo del visibile. Tra i catalizzatori migliori, vengono presi in considerazione quelli a base di biossido di titanio, argille o polimeri ad alta porosità.

Nell'attività sperimentale è stato possibile osservare il comportamento della degradazione del colorante AO7 sotto l'azione della reazione Fenton con l'utilizzo di un catalizzatore a base di clinoptilolite e di un agente riducente che è l'acido ascorbico. Attraverso una sintesi di scambio ionico sono stati sintetizzati due catalizzatori rispettivamente con ioni  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e analizzate le loro caratteristiche attraverso analisi di porosimetria ad azoto (BET), diffrattometria a raggi X (XRD), spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e microscopia elettronica a scansione (FESEM). Da queste analisi ne risulta che la presenza del ferro in concentrazioni del 3% in peso sul totale, non influisce sull'area superficiale del catalizzatore. La struttura cristallina però ne risulta modificata a causa dell'innesto di cationi meno ingombranti che creano variazioni della disposizione dei cristalli. La morfologia subisce anche delle modifiche in quanto si creano delle lamelle più piccole rispetto a quelle originali creando forme di compattezza differenti in base allo ione inserito. Lo ione  $Fe^{3+}$  crea agglomeramenti più uniti mentre il  $Fe^{2+}$  riesce a disperdersi più facilmente sulla superficie del catalizzatore creando frammenti di lamelle più spigolosi. L'attività catalitica ha messo in mostra che la presenza di tutti e tre gli elementi quali ferro, acqua ossigenata e acido ascorbico permette prestazioni molto più elevate rispetto alle altre configurazioni in cui uno di questi è assente. Inoltre lo ione  $Fe^{3+}$  possiede un'attività catalitica più spinta del suo corrispettivo ridotto in quanto crea dei complessi attivati con l' $H_2O_2$  che aumentano la produzione di radicali liberi. Infatti la velocità di degradazione è molto più elevata nei primi minuti di reazione. Dai test ne emerge che una quantità di acqua ossigenata e di acido ascorbico maggiore nel sistema a tre elementi, ne aumenta la capacità di degradazione dell'AO7. Anche la quantità di ferro è importante in quanto una sua concentrazione maggiore, come dimostrato dal confronto con i test dell'uso della clinoptilolite senza scambio ionico, porta ad un più rapido e più efficiente abbattimento dell'inquinante. Con la condizione migliore caratterizzata dall'uso di 1g/L del catalizzatore Fe(III)Clin, 5,47 mM di acqua ossigenata e acido ascorbico si riesce ad ottenere l'abbattimento del 95% in 90 min dell'Acid Orange7.

Con il confronto delle attività di ricerca correlate dall'attività sperimentale di questo lavoro, è possibile affermare che la reazione Fenton sia una più che valida soluzione alla rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque superficiali. A causa della diversità e della complessità che caratterizza questo tipo di inquinanti, non è possibile definire un processo unico che sia efficace per ogni inquinante in determinate condizioni. Data anche la vastità di composti presenti nelle acque da trattare, queste condizioni potrebbero variare da effluente in effluente o anche nell'impianto stesso. Di buona norma però è sicuramente utile considerare che una maggior

quantità di  $\text{H}_2\text{O}_2$  che comporta la produzione dei radicali responsabili della degradazione, sia l'approccio più giusto da considerare. In relazione alla concentrazione di acqua ossigenata è importante anche considerare la concentrazione del ferro. Dallo studio sperimentale emerge che il  $\text{Fe}^{3+}$  risulti migliore nella scelta del reagente o del catalizzatore da utilizzare come ciclo catalitico. Inoltre un rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  del valore almeno pari al 20 è consigliabile per ottenere un impatto decisivo. Inoltre, l'aiuto di un agente riducente o della radiazione ultravioletta o visibile nel processo foto-attivo, risulta essere incisivo per il miglioramento dell'efficacia del processo. Il valore del pH è altrettanto importante. Con l'ausilio di un catalizzatore è possibile lavorare anche a pH più vicini alla neutralità ma in ambienti acidi si ottengono prestazioni più elevate ad esclusione del processo foto-Fenton. In conclusione è possibile affermare che la fattibilità di un processo Fenton in forma eterogenea o foto-attivata, può portare a grandi miglioramenti come processo terziario per i sistemi di depurazione delle acque.

## 6 Riferimenti bibliografici

Adityosulindro, S., Julcour, C. and Barthe, L. (2018) 'Heterogeneous Fenton oxidation using Fe-ZSM5 catalyst for removal of ibuprofen in wastewater', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 6(5), pp. 5920–5928. doi: 10.1016/j.jece.2018.09.007.

Amor, C. *et al.* (2015) 'Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process', *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 50(2), pp. 161–168. doi: 10.1080/10934529.2015.975065.

Anis, M. and Haydar, S. (2019) 'Oxidative degradation of acetaminophen by continuous flow classical fenton process', *Desalination and Water Treatment*, 139(January 2018), pp. 166–173. doi: 10.5004/dwt.2019.23278.

Bae, W. *et al.* (2015) 'Characterization of refractory matters in dyeing wastewater during a full-scale Fenton process following pure-oxygen activated sludge treatment', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 287, pp. 421–428. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.052.

Bai, Z., Yang, Q. and Wang, J. (2016) 'Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using Ce<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>OOH: Catalyst preparation and performance', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 161, pp. 174–180. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.012.

Behrouzeh, M. *et al.* (2020) 'Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 8(1), p. 103597. doi: 10.1016/j.jece.2019.103597.

Bolong, N. *et al.* (2009) 'A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal', *Desalination*. Elsevier B.V., 239(1–3), pp. 229–246. doi: 10.1016/j.desal.2008.03.020.

Bouissou-Schurtz, C. *et al.* (2014) 'Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey', *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. Elsevier Inc., 69(3), pp. 296–303. doi: 10.1016/j.yrtph.2014.04.006.

Burns, E. E. *et al.* (2018) 'Temporal and spatial variation in pharmaceutical concentrations in an urban river system', *Water Research*. Elsevier Ltd, 137, pp. 72–85. doi: 10.1016/j.watres.2018.02.066.

Chen, L. *et al.* (2018) 'Construction of the hydrological condition-persistent organic pollutants relationship in the Yangtze River Estuary', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier, 360(August), pp. 544–551. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.045.

Cheng, Y. *et al.* (2018) 'Fenton treatment of bio-treated fermentation-based pharmaceutical wastewater: removal and conversion of organic pollutants as well as estimation of operational costs', *Environmental Science and Pollution Research*. Environmental Science and Pollution Research, 25(12), pp. 12083–12095. doi: 10.1007/s11356-018-1400-0.

Chong, M. N. *et al.* (2010) 'Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review', *Water Research*. Elsevier Ltd, 44(10), pp. 2997–3027. doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P. (2011) 'Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature', *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. Elsevier GmbH., 214(6), pp. 442–448. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002.

Dosa, M. *et al.* (2019) 'A novel Fe-containing clinoptilolite for wastewater remediation: Degradation of azo-dyes acid orange 7 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ascorbic acid', *Desalination and Water Treatment*, 159(June 2018), pp. 121–129. doi: 10.5004/dwt.2019.24424.

Du, D. *et al.* (2017) 'Yolk-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@void@TiO<sub>2</sub> as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 200, pp. 484–492. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.07.043.

Elmolla, E. and Chaudhuri, M. (2009) 'Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution', *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), pp. 666–672. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.013.

Elmolla, E. S. and Chaudhuri, M. (2012) 'The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment', *Desalination*. Elsevier B.V., 285, pp. 14–21. doi: 10.1016/j.desal.2011.09.022.

Esplugas, S. *et al.* (2007) 'Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents', *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), pp. 631–642. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.073.

Freyria, F. S., Geobaldo, F. and Bonelli, B. (2018) 'Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater', *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(2). doi: 10.3390/app8020170.

Fukuchi, S. *et al.* (2014) 'Effects of reducing agents on the degradation of 2,4,6-tribromophenol in a heterogeneous Fenton-like system with an iron-loaded natural zeolite', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 147, pp. 411–419. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.032.

Gao, W. *et al.* (2020) 'Visible-light-driven photo-Fenton degradation of organic pollutants by a novel porphyrin-based porous organic polymer at neutral pH', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 243, p. 125334. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125334.

Gupta, A. and Garg, A. (2018) 'Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 193, pp. 1181–1188. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.046.

Hadjltaief, H. B. *et al.* (2015) 'Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay', *Comptes Rendus Chimie*. Academie des sciences, 18(10), pp. 1161–1169. doi: 10.1016/j.crci.2015.08.004.

Hou, X. *et al.* (2016) 'Ascorbic acid/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A highly efficient combined Fenton reagent to remove organic contaminants', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 310, pp. 170–178. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.020.

Kilunga, P. I. *et al.* (2017) 'Accumulation of toxic metals and organic micro-pollutants in sediments from tropical urban rivers, Kinshasa, Democratic Republic of the Congo', *Chemosphere*, 179, pp. 37–48. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.081.

Kim, S. and Aga, D. S. (2007) 'Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants', *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews*, 10(8), pp. 559–573. doi: 10.1080/15287390600975137.

De la Cruz, N. *et al.* (2013) 'Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant', *Water Research*, 47(15), pp. 5836–5845. doi: 10.1016/j.watres.2013.07.005.

Lapworth, D. J. *et al.* (2012) 'Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence', *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 163, pp. 287–303. doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.

Lesser, L. E. *et al.* (2018) 'Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico', *Chemosphere*, 198, pp. 510–521. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.154.

Luo, Y. *et al.* (2014) 'A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 473–474, pp. 619–641. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

Ma, R. *et al.* (2017) 'Characterization of pharmaceutically active compounds in Beijing, China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and its environmental implication', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 323, pp. 147–155. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.030.

Matongo, S. *et al.* (2015) 'Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 134, pp. 133–140. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.093.

Nawrocki, J. and Kasprzyk-Hordern, B. (2010) 'The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 99(1–2), pp. 27–42. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.033.

Pelekani, C. and Snoeyink, V. L. (1999) 'Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size', *Water Research*, 33(5), pp. 1209–1219. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00329-7.

Peng, Y. *et al.* (2018) 'Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, distribution, ecological risk', *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 241, pp. 484–493. doi: 10.1016/j.envpol.2018.05.061.

Perini, J. A. L. *et al.* (2018) 'Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, 224(August 2017), pp. 761–771. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.021.

Polo, A. M. S. *et al.* (2016) 'Oxidation of diatrizoate in aqueous phase by advanced oxidation processes based on solar radiation', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Elsevier B.V., 319–320, pp. 87–95. doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.12.009.

Randazzo, S., Caronia, A. and Floriano, M. A. (no date) 'Diossido di titanio e alcune sue applicazioni. Spunti didattici', pp. 33–42. Available at: [https://iris.unipa.it/retrieve/handle/10447/223910/406393/Diossido di titanio e alcune sue applicazioni.pdf](https://iris.unipa.it/retrieve/handle/10447/223910/406393/Diossido%20di%20titanio%20e%20alcune%20sue%20applicazioni.pdf).

Rodrigues-Silva, C. *et al.* (2013) 'Degradation of flumequine by the Fenton and photo-Fenton processes: Evaluation of residual antimicrobial activity', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 445–446, pp. 337–346. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.079.

Rostamizadeh, M. *et al.* (2019) 'Efficient removal of Diclofenac from pharmaceutical wastewater using impregnated zeolite catalyst in heterogeneous Fenton process', *Physical Chemistry Research*, 7(1), pp. 37–52. doi: 10.22036/pcr.2018.144779.1524.

Velichkova, F. *et al.* (2013) 'Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 1(4), pp. 1214–1222. doi: 10.1016/j.jece.2013.09.011.

Verhaert, V. *et al.* (2017) 'Persistent organic pollutants in the Olifants River Basin, South Africa: Bioaccumulation and trophic transfer through a subtropical aquatic food web', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 586(2017), pp. 792–806. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.057.

Wan, Z. and Wang, J. (2017) 'Degradation of sulfamethazine using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 324, pp. 653–664. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.039.

Wang, N. *et al.* (2016) 'A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 4(1), pp. 762–787. doi: 10.1016/j.jece.2015.12.016.

Zheng, J. *et al.* (2016) 'Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 150, pp. 40–48. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.001.

## 7 Ringraziamenti

I miei ringraziamenti innanzitutto vanno al professore Marco Piumetti, che ha permesso lo svolgimento di questo lavoro mettendosi a disposizione anche in questi momenti difficili e pregni di lavoro nonostante l'emergenza sanitaria che ha causato enormi disagi. Ringrazio di gran cuore anche Melodj che mi ha sostenuto e mi ha insegnato a lavorare con precisione e dedizione al progetto durante le fasi di sperimentazione e ricerca nonché anche nella stesura. Ringrazio la mia famiglia che mi ha sempre garantito un futuro e l'affetto necessario a portare a termine la mia carriera universitaria, a loro devo davvero molto. Ringrazio infine tutti gli amici che mi hanno accompagnato in questa avventura e con i quali ho condiviso gioie, dolori e momenti spensierati senza i quali non sarei sopravvissuto. Un grazie generale a tutti per avermi concesso la possibilità di mettermi in gioco e mostrare le mie doti all'interno di questo percorso.