

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

Tecnologie sostenibili per la rimozione di inquinanti emergenti nelle acque reflue



Relatore
prof. M. Piumetti

Correlatore
dott.ssa M. Dosa

Candidato
Alessandra Gatto

Ottobre 2023

Indice

Introduzione	2
1. Stato dell'arte	4
1.1 <i>Sostenibilità e chimica verde</i>	4
1.2 <i>Inquinanti emergenti</i>	7
1.2.1 Blu di metilene	12
1.2.2 Paracetamolo	14
1.3 <i>Tecniche di rimozione dei contaminanti emergenti</i>	15
1.3.1 Adsorbimento	18
1.3.2 Processi Fenton e Foto-Fenton	19
2. Attività sperimentali	22
2.1 <i>Sintesi dei catalizzatori</i>	22
2.1.1 Sintesi di ossidi misti di magnetite-ceria (Fe_3O_4 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$).....	23
2.1.2 Sintesi di titania mesoporosa.....	23
2.1.3 Sintesi di titania mesoporosa dopata con ferro.....	24
2.2 <i>Tecniche di caratterizzazione</i>	25
2.2.1 Fisisorbimento di azoto a -196°C	25
2.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)	26
2.2.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).....	27
2.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)	28
2.2.5 Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX).....	28
2.3 <i>Test di Adsorbimento di Blu di Metilene</i>	29
3. Discussione dei risultati	32
3.1 <i>Fisisorbimento di azoto a -196°C</i>	32
3.1.1 Adsorbenti (Clino, AC).....	32
3.1.2 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$).....	33
3.1.3 Biossido di Titanio (TiO_2 , Fe-TiO_2).....	34
3.2 <i>Diffrazione dei raggi X (XRD)</i>	35
3.2.1 Adsorbenti (Clino, AC).....	35
3.2.2 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)	36
3.2.3 Biossido di Titanio (TiO_2 , Fe-TiO_2).....	37
3.3 <i>Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)</i>	38
3.3.1 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)	38
3.3.2 Biossido di Titanio (TiO_2 , Fe-TiO_2).....	40
3.4.1 Adsorbenti (Clino, AC).....	44
3.4.2 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)	44

3.4.3 Biossido di Titanio (TiO ₂ , Fe-TiO ₂).....	45
3.5 <i>Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX)</i>	46
3.6 <i>Test di Adsorbimento di Blu di metilene</i>	46
3.7 <i>Test catalitici e fotocatalitici di abbattimento del Paracetamolo</i>	50
3.7.1 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO ₂ , Fe ₃ O ₄ , CeO ₂ -Fe ₃ O ₄)	51
3.7.2 Biossido di Titanio (TiO ₂ , Fe-TiO ₂).....	52
4. Studio delle cinetiche di abbattimento	59
4.1 <i>Descrizione dei modelli di riferimento</i>	59
4.2 <i>Risultati blu di metilene</i>	60
4.2.1 Blu di metilene – clinoptilolite.....	60
4.2.2 Confronto con carbone attivo	62
4.3 <i>Risultati Paracetamolo – TiO₂</i>	63
Conclusioni	65
Lista dei simboli	66
Riferimenti Bibliografici	68
Ringraziamenti	76

Introduzione

L'acqua è la risorsa più preziosa per l'uomo, gli animali e le piante. Un trattamento inadeguato delle acque reflue urbane, agricole e industriali può causare problemi di salute come infezioni e malattie. Difatti, l'acqua potabile utilizzata da milioni di persone proviene proprio dal riutilizzo di queste fonti idriche.

Come conseguenza dell'intensa crescita della popolazione, l'acqua risulta sempre più contaminata da sostanze chimiche di diversa entità. Particolare attenzione è rivolta alla classe dei cosiddetti "Contaminanti Emergenti" (ECs da "Emerging Contaminants").

Ad esempio, fanno parte degli Ecs: prodotti per la cura della persona e farmaci (noti anche come PPCPs da "pharmaceuticals and personal care products"), integratori, cosmetici, composti endocrini (detti anche EDCs dall'inglese "endocrine disrupting compounds"), coloranti, pesticidi, etc.

I contaminanti emergenti destano preoccupazione in quanto, anche se presenti nelle acque reflue in piccole concentrazioni (dell'ordine di ng L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$ [1,2]), possono causare danni di diversa natura ed entità, come ad esempio: possibili malfunzionamenti del sistema endocrino per organismi sia umani che appartenenti alla fauna acquatica [3]; sviluppo di una classe speciale di microrganismi contenuti nelle acque resistenti agli antibiotici (detti ARB da "Antibiotic-Resistant Bacteria") nata dalla diffusione di geni di resistenza agli antibiotici (ARG da "Antibiotic Resistance Genes") [4]. In particolare, quest'ultimo fenomeno è conseguenza diretta dell'utilizzo incontrollato di antibiotici nelle pratiche mediche, veterinarie e agricole insieme con la loro incompleta rimozione negli impianti di trattamento delle acque reflue [4].

In aggiunta queste molecole hanno capacità chimico-fisiche tali da favorire la loro permanenza in acqua rendendo difficile se non impossibile la loro rimozione con i metodi convenzionali di trattamento acque. Difatti, sono spesso dotate di ottima solubilità e stabilità in acqua.

Considerati tutti gli effetti dannosi sia per la salute umana sia per l'ecosistema che comporta il rilascio di ECs in acqua, risulta di fondamentale importanza rimuovere questi inquinanti dalle acque con tecnologie che siano "environmental-friendly".

Il presente lavoro di tesi si è quindi focalizzato sulla rimozione di diversi tipi di inquinanti appartenenti a diverse classi, in particolare blu di metilene (colorante sintetico) e del paracetamolo (farmaco analgesico appartenente agli ECs) applicando le soluzioni più sostenibili e rispettose dell'ambiente - sia in termini di sintesi dei materiali che di processo di abbattimento dell'inquinante vero e proprio - in grado di garantirne il completo abbattimento.

Si è scelto proprio il blu di metilene in quanto è usato come molecola modello per la classe dei coloranti [5,6]. In aggiunta l'impiego di questo colorante è ampiamente diffuso nell'industria tessile, cosmetica, cartaria, delle vernici, alimentare e persino farmaceutica. Ciò fa di esso uno dei principali inquinanti rilevati nelle acque.

La scelta di studiare l'abbattimento del paracetamolo come esponente della classe dei farmaci, invece, è correlata all'ampio utilizzo che se ne fa in tutto il mondo. Esso è il medicinale con azione analgesica (che allevia il dolore) e antipiretica (che abbassa la temperatura corporea in caso di febbre) più comunemente utilizzato. Difatti, La sua presenza è stata rilevata nelle acque di scarico e potabili di paesi di tutto il mondo [7]

Questo lavoro di tesi, dunque, è stato così suddiviso:

- Capitolo 1: approfondito studio bibliografico del concetto di sostenibilità, degli

inquinanti emergenti, della legislazione che norma le loro concentrazioni nelle acque reflue (con particolare focus su blu di metilene e paracetamolo) e, infine, dei processi di abbattimento dei suddetti inquinanti.

- Capitolo 2: descrizione delle tecniche sperimentali e metodologie utilizzate per la caratterizzazione chimico-fisica dei materiali e per i test di abbattimento degli inquinanti: di adsorbimento per l'abbattimento di blu di metilene e (foto)catalitici per la degradazione del paracetamolo.
- Capitolo 3: presentazione dei risultati ottenuti.
- Capitolo 4: studio delle cinetiche di abbattimento per le coppie inquinante-materiale più promettenti.
- Capitolo 5: conclusioni e prospettive future.

Il lavoro mira, pertanto, a dare un contributo alla ricerca di metodi e materiali più sostenibili in grado di fronteggiare il grave problema costituito dalla presenza di ECs nelle acque reflue. Più in particolare, si focalizza sulla ricerca di materiali e tecniche efficaci e riproducibili anche su più ampia scala per l'abbattimento di blu di metilene e paracetamolo dalle acque.

1.Stato dell'arte

1.1 Sostenibilità e chimica verde

Per poter parlare di sostenibilità bisogna introdurre il concetto di sviluppo sostenibile ad essa strettamente correlato.

Esso è stato definito, nel rapporto del 1987 "Our Common Future", dalla Commissione mondiale per l'ambiente e lo sviluppo come: "the development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs"[[8]; ossia come quello sviluppo in grado di soddisfare i bisogni del presente senza compromettere la possibilità alle generazioni future di soddisfare i propri.

L'innovazione apportata da tale definizione, in contrapposizione agli approcci utilizzati fino a quel momento, sta nell'inquadrare la sostenibilità in una prospettiva "ecosistemica"[9], ossia nel credere che si possa parlare di sviluppo sostenibile se e soltanto se, nelle scelte di crescita e sviluppo dei Paesi, venga tenuto conto del benessere delle future generazioni.

Il concetto di sostenibilità si basa su tre pilastri essenziali: ambiente, economia e società. In generale, quindi, si è soliti scomporre il concetto di sostenibilità in un triplice contributo fornito per l'appunto da:

- *Sostenibilità ambientale*, ossia la capacità di mantenere qualità e riproducibilità delle risorse naturali;
- *Sostenibilità economica*, intesa come capacità di generare lavoro, e dunque reddito, per il mantenimento della popolazione;
- *Sostenibilità sociale*, cioè la capacità di garantire condizioni di benessere umano (sicurezza, istruzione e salute) senza alcuna distinzione per classi e/o genere.

I pilastri della sostenibilità (ambientale, sociale ed economica) sono comunemente rappresentati come tre cerchi, come mostrato in figura 1.1, la cui intersezione coincide con il concetto di sostenibilità complessiva. A seconda delle dimensioni che si considerano di ogni contributo, si delineano le condizioni di sviluppo *eque*, *vivibili* e *realizzabili* da rispettare per poter centrare appieno l'obiettivo di sostenibilità [9].

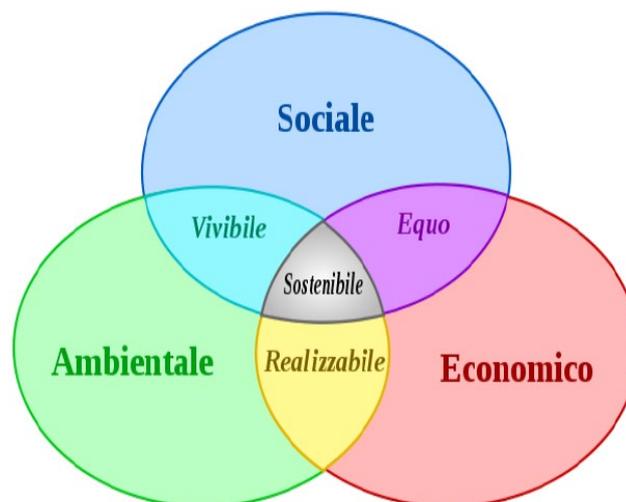


Figura 1.1 I tre pilastri della sostenibilità, immagine da [9] con modifiche

La maggior criticità che presenta questa suddivisione del concetto di sostenibilità in quelli dei suoi tre pilastri risiede nella non unicità di interpretazione degli stessi. Difatti, alcuni autori considerano i tre concetti come distinti tra di loro, altri invece li considerano come aspetti leggermente diversi del medesimo concetto. Come conseguenza di ciò, si registra una grande difficoltà a quantificare il livello di sostenibilità di un dato processo, nonostante esistano indicatori qualitativi ben definiti. Ultimamente, quindi, si ricorre sempre più spesso alla valutazione di un insieme di fattori stimabili mediante tecniche matematiche, come avviene ad esempio con il metodo “multi criteria decision making” (MCDM) [10].

Al concetto di sostenibilità viene spesso associato il concetto di “chimica verde” strettamente connesso all’ingegneria di processo e più nel dettaglio alla catalisi.

L’obiettivo primario della chimica verde è riuscire a progettare ex-novo processi chimici attenti al ridimensionamento e controllo dell’inquinamento, alla sicurezza, all’ottimizzazione energetica e alla minimizzazione della produzione di rifiuti.

Come precedentemente anticipato, da qui deriva lo stretto legame con il mondo della catalisi. Infatti, l’obiettivo che si pone alla base dello sviluppo di un processo catalitico è la ricerca di una metodologia che permetta di lavorare in condizioni meno critiche, con un minor consumo di energia (spesso le temperature d’esercizio richieste sono nettamente inferiori ai casi senza catalizzatore) e che risulti meno tossica possibile. Dunque, è estremamente facile notare come i due obiettivi siano interconnessi.

In aggiunta può essere detto che vi è un forte incentivo all’utilizzo di catalizzatori eterogenei e adsorbenti solidi, in quanto molto spesso questi ultimi possono essere facilmente recuperati, rigenerati (se necessario) e riutilizzati [11].

Chiaramente, oltre a rendere sostenibile il processo, è importante che anche la sintesi e la natura del catalizzatore o dell’adsorbente scelto sia il più sostenibile possibile. È questa la ragione per cui si stanno studiando sempre più frequentemente le prestazioni di materiali a minor impatto ambientale. Tra questi troviamo, ad esempio, gli ossidi misti di metalli di transizione e le zeoliti naturali.

In altre parole, si vuole riuscire a fornire una valida alternativa ai classici adsorbenti e catalizzatori. Questi ultimi contengono solitamente metalli nobili, il cui processo di estrazione e lavorazione risulta fortemente impattante da un punto di vista ambientale. È questo, ad esempio, il caso dell’estrazione del platino [12]. In aggiunta, di non meno conto, i materiali comunemente adoperati sono molto costosi e ciò va decisamente in contrasto con il principio di sostenibilità economica.

Anche il concetto di chimica verde si basa su dodici principi generali, quali [13]:

- 1) *Prevenzione della generazione di rifiuti*: è meglio prevenire la formazione di rifiuti, compresi i sottoprodotti di reazione, che doverli poi trattare una volta creati;
- 2) *Economia dell’atomo*: strumento utile a valutare l’efficacia di un processo chimico green che, compiendo un’analisi elementare, quantifica il rapporto tra gli atomi contenuti nel prodotto finale rispetto a quelli di partenza;
- 3) *Sintesi chimiche meno pericolose*: quando possibile, bisogna seguire dei metodi di sintesi che generino sottoprodotti aventi tossicità minima o nulla, oppure di cui si conoscano bene le procedure di smaltimento;
- 4) *Progettazione di sostanze chimiche più sicure*;
- 5) *Limitazione dell’uso di solventi e ausiliari*;
- 6) *Efficienza energetica* sia in fase di processo che di sintesi;

- 7) *Utilizzo di risorse rinnovabili;*
- 8) *Riduzione dei derivati;*
- 9) *Utilizzo della catalisi;*
- 10) *Degradazione dei reagenti:* il processo deve essere progettato in modo tale che tutti i reagenti si decompongano in prodotti di degradazione innocui e non rimangano dispersi nell'ambiente;
- 11) *Analisi in tempo reale per la prevenzione dell'inquinamento:* monitoraggio e il controllo in tempo reale al fine di prevenire la formazione di sostanze tossiche e/o pericolose;
- 12) *Prevenzione degli incidenti.*

Per includere le questioni specifiche che gli ingegneri chimici devono fronteggiare in fase di scale-up da un processo testato in laboratorio a uno su scala industriale, Anastas e Zimmerman [13] hanno stilato un elenco simile a quello proposto per la chimica verde, che racchiude i principi fondanti dell'ingegneria verde. Ossia [13]:

- 1) *Intrinseco piuttosto che circostanziale:* bisogna garantire che tutti i materiali e le fonti di energia utilizzati e prodotti siano il più possibile intrinsecamente non pericolosi.
- 2) *Prevenzione anziché trattamento dei rifiuti;*
- 3) *Ottimizzazione della separazione:* le operazioni di separazione e purificazione devono essere tali da ridurre al minimo il consumo di materiali ed energia.
- 4) *Massimizzazione dell'efficienza* in termini di energia, massa, spazio e tempo.
- 5) *Produzione "limitata" invece che "spinta";*
- 6) *Conservazione della complessità;*
- 7) *Durata piuttosto che immortalità:* l'obiettivo di progettazione deve essere una durata prestabilita del bene prodotto e non la sua immortalità;
- 8) *Riduzione al minimo degli eccessi;*
- 9) *Riduzione al minimo della diversità dei materiali* per favorire il loro disassemblaggio e la conservazione del valore;
- 10) *Integrazione dei flussi di materiali ed energia;*
- 11) *Progettazione in vista del "dopo" commerciale:* prodotti, processi e sistemi devono essere progettati per le prestazioni in un "dopo vita" commerciale.
- 12) *Rinnovabili piuttosto che esauribili* sia per quanto riguarda i materiali che le fonti energetiche.

Come abbiamo ben visto, parte dell'attenzione è posta proprio sui rifiuti. A tal proposito, può essere aggiunto che questo tipo di approccio permette di passare da un'economia "lineare" -che si basa sul concetto "prendi, produci, consuma e getta" - a una di tipo "circolare" in cui si cerca di riciclare i rifiuti, ridurre il consumo di materie prime e riutilizzare quanto più possibile il bene [14].

1.2 Inquinanti emergenti

A causa dell'intensa crescita della popolazione e dello sviluppo industriale dei nostri giorni, le acque risultano gravemente contaminate da agenti chimici di diversa natura. Ciò comporta conseguenze preoccupanti per l'uomo, gli animali e anche per le piante. La mancanza di risorse idriche potabili rende la rimozione degli inquinanti dalle acque reflue una delle sfide più importanti per la comunità scientifica.

La massiccia presenza di inquinanti nelle acque reflue deriva dall'utilizzo e produzione sempre più frequenti di prodotti come: farmaci, cosmetici, prodotti per la cura personale, coloranti, integratori, pesticidi [15,16]. Tali inquinanti sono anche noti come "inquinanti emergenti" (ECs), in quanto si è a disposizione di un'insufficiente quantità di informazioni riguardo al loro reale impatto ambientale e interferenza con i processi biologici. Infatti, è soltanto da qualche decennio che si sta approfondendo il loro studio, per riuscire a conoscere e limitare i danni causati dal loro rilascio in ambiente. È questa la ragione per cui non sono ancora stati definiti dei limiti di legge che normino la loro presenza nelle acque.

La presenza di contaminanti emergenti nelle acque lede alla salute di uomo, animali e piante. A titolo di esempio, si pensi al rilascio di:

- pesticidi che attaccano il sistema nervoso con effetti neurotossici;
- antibiotici che provocano mutazioni genetiche dei batteri esposti, rendendoli resistenti a queste molecole mediante la diffusione di geni di resistenza agli antibiotici (ARG) [4,17];
- coloranti che, riducendo la permeabilità dell'acqua alla luce, riducono il tasso di metabolismo e i livelli di ossigeno nell'acqua causando non pochi problemi agli organismi marini [18].

Ad aggravare ulteriormente la situazione, bisogna considerare che nella realtà si è esposti contemporaneamente a un insieme di contaminanti diversi che coesistono nello stesso habitat. Nello specifico, la tossicità di ciascun contaminante aumenterà nel caso di coesistenza con altri inquinanti. Lo studio di Cleuvers [19] ha dimostrato proprio come aumenti considerevolmente la tossicità di una miscela di antinfiammatori non steroidei, per un piccolo crostaceo planctonico noto come *Daphnia*, se posta a paragone con quella valutata singolarmente per ogni composto della miscela mantenendo gli stessi valori di concentrazione.

L'aspetto più preoccupante risiede nella pericolosità di queste sostanze anche se presenti in concentrazioni molto esigue, dell'ordine dei nm o pochi μm [1,2]. Le ridotte concentrazioni tipiche degli inquinanti emergenti, inoltre, richiedono l'utilizzo di tecnologie sofisticate e avanzate per poter essere rilevate, come ad esempio della cromatografia liquida ad ultra-alta prestazione (UHPLC da "Ultra High Performance Liquid Chromatography") [20].

In un'indagine eseguita dall'ente francese "the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety" (ANSES) è stata rilevata la presenza di trentatré diversi tipi di residui farmaceutici nelle risorse idriche di 238 siti selezionati nel periodo compreso tra ottobre 2009 e giugno 2010. Successivamente, in uno studio condotto da Bouissou-Schurtz et al. [18] sono stati valutati parametri di persistenza, tossicità e bioaccumulo soltanto di dodici dei trentatré farmaci rilevati, poiché erano gli unici presenti in concentrazione maggiore rispetto al limite di quantificazione (LOQ da "limit of quantification") come evidenziato in figura 1.2. Si precisa che il limite di quantificazione è differente dal limite di rivelabilità o detezione (LOD da "limit of detection"), nello specifico si ha sempre $\text{LOQ} > \text{LOD}$.

In aggiunta, le tecniche comunemente utilizzate negli impianti di depurazione delle acque di scarico non sono efficaci per la rimozione dei contaminanti emergenti [15,21,22]. Queste molecole, oltre ad essere estremamente solubili, rivelano una spiccata stabilità in acqua. A

conferma di ciò, nello studio di Bouissou-Schurtz et al. conferma di ciò, nello studio di Bouissou-Schurtz et al. [23] viene anche evidenziato come paracetamolo, Oxazepam e Carbamazepina siano i contaminanti a più elevato rischio a causa della loro maggior persistenza, e quindi stabilità, in acqua, come riportato dal parametro “frequency of quantified results” in tabella 1.1.

Tabella 1.1. Frequenza di rilevamento e quantificazione di diversi inquinanti nelle risorse idriche (ANSES, 2011). Immagine da [23] con modifiche

	Molecola	Frequenza dei risultati quantificati (%)	Limite di quantificazione (LOQ) (ng L ⁻¹)	Massima concentrazione ambientale (MEC) (ng L ⁻¹)
1	Caffeina	49,6	25	856
2	Oxazepam	27,1	5	161
3	Paracetamolo	23,6	25	443
4	Carbamazepina	29,8	5	48
5	Epossicarbamazepina	20,8	1	8
6	Losartan	10	5	11
7	Gadolinio	2,8	5	19
8	Idroclorotiazide	8,1	25	48
9	Ketoprofene	3,9	10	258
10	Acido salicilico	2,1	25	57
11	Trimetazidina	0,8	25	31
12	Ibuprofene	2,5	10	19
13	Idrossibuprofene	5	50	83
14	Diclofenac	2,6	10	16
15	Naftidrofuril	1,8	1	2
16	Amlodipina	0,4	50	Tracce
17	Atenololo	4,8	25	Tracce
18	Doxiciclina	0,5	50	Tracce
19	Ofloxacina	2	10	Tracce
20	Eritromicina	1,7	50	Tracce
21	Fluvoxamina	0,4	50	Tracce
22	Amoxicillina	0,9	50	Tracce
23	Ramipril	7,4	5	Tracce
24	Ramiprilato	0,7	10	Tracce
25	17-beta-estradiolo	0	50	<LOQ
26	Ciclofosfamide	0	5	<LOQ
27	Estrone	0	50	<LOQ
28	Furosemide	0	50	<LOQ
29	Ifosfamide	0	10	<LOQ
30	Levonorgestrel	0	10	<LOQ
31	Pravastatina	0	50	<LOQ
32	Progesterone	0	10	<LOQ
33	Ranitidina	0	25	<LOQ

Per quanto appena evidenziato, è facile immaginare come queste molecole persistano agevolmente nell'ambiente accumulandosi sia nelle acque sotterranee che superficiali per poi sfociare in fiumi, laghi e falde acquifere di insediamenti urbani e rurali [24].

La loro presenza è anche stata riscontrata nelle acque potabili, di conseguenza per la popolazione umana accresce il rischio di entrarvi in contatto [25]. Lo studio di Tröger et al. [15] ha analizzato la presenza e la differenza di concentrazione di 177 diversi ECs, tra cui prodotti farmaceutici e pesticidi, nelle acque reflue e potabili (dette anche "drinking water" provenienti da impianti di trattamento di acqua potabile presenti in Europa e Asia. È stata riscontrata una concentrazione totale di inquinanti che varia rispettivamente tra 15 e 7995 ng L⁻¹ per le acque reflue e tra 35 e 919 ng L⁻¹ per le acque potabili. Sebbene l'intervallo risulti decisamente più ristretto per le acque potabili, a destare non poca preoccupazione è l'individuazione di ben 115 inquinanti dei 177 investigati.

La concentrazione degli inquinanti emergenti varia a seconda dei luoghi e del periodo dell'anno in cui si effettuano i rilevamenti [26].

Ad esempio, si registra un aumento delle suddette concentrazioni nelle vicinanze di centri abitati, poli industriali e ospedalieri. A supporto di quanto appena affermato, Peng et al [27] tra i mesi di Aprile e Maggio 2016 hanno indagato sulla concentrazione e diffusione di 484 diversi contaminanti emergenti organici nelle acque superficiali di tre zone specifiche quali: il fiume Yangtze e alcuni suoi affluenti, e il fiume Qinhuai e gli affluenti del lago Tai. Studiandone la distribuzione in base ai rilevamenti fatti, è emersa una maggiore concentrazione nelle vicinanze dei poli industriali ivi presenti. Le concentrazioni di sostanze nocive aumentano, poi, ulteriormente nei pressi dei centri abitati: ai contaminanti rilasciati dalle industrie, arrivati fin lì con il passaggio dei corsi d'acqua, si sommano quelli provenienti dagli scarichi cittadini.

Per quanto riguarda invece la stagionalità, è stato dimostrato come nei periodi invernali aumenti considerevolmente la concentrazione di farmaci antibiotici e analgesici nelle acque reflue, in quelli primaverili quelle degli antistaminici e, invece, nei periodi estivi quella dei prodotti utilizzati come schermo solare[28].

In questo lavoro di tesi si è deciso ricercare una tecnica efficace per l'abbattimento di due contaminanti emergenti di diversa natura, quali: il blu di metilene (colorante organico sintetico) e il paracetamolo (farmaco).

I coloranti:

Tra le classi più impattanti dei contaminanti emergenti vi sono i coloranti organici sintetici, che si differenziano da quelli naturali per la non biodegradabilità. Si ottengono dal petrolio, dai derivati del catrame di carbone e da un insieme di componenti minerali estratti dal benzene e dai suoi derivati [22].

Attualmente l'utilizzo di coloranti sintetici è ampiamente diffuso in diversi settori industriali, tra cui quello alimentare, farmaceutico, cosmetico, dello stampaggio e ovviamente tessile.

Si stima che nel panorama mondiale vengano prodotte all'incirca 10.000 tonnellate all'anno di coloranti, di cui circa l'11% viene perso e rilasciato negli effluenti durante il processo di produzione [22]. Soltanto per l'industria tessile vengono consumate 800 mila tonnellate annue di acqua con conseguente rilascio di acqua contaminata da coloranti superiore il 15% [18,29].

La caratteristica principale di un buon colorante è la capacità di tingere la seta e i filamenti in modo permanente. È per questo motivo che li si produce in modo che siano estremamente impermeabili alla luce, all'acqua, ai detersivi, agli ossidanti, agli acidi e all'attività microbica [22,30]. La loro stabilità chimica, unita alla spiccata solubilità in acqua, complica notevolmente

il processo di purificazione delle acque e rende impossibile il loro recupero con i metodi convenzionali.

Questi composti sono responsabili di effetti disastrosi per gli organismi vegetali e per l'uomo. Infatti, i pigmenti sono cancerogeni e favoriscono il rilascio di metalli pesanti nelle acque (Ni, Cu, Cr, Pb, Cd, and Zn) [18,29]. Inoltre, i coloranti provocano la riduzione di permeabilità dell'acqua alla luce. Questo fenomeno danneggia l'intero ecosistema marino poiché diminuisce i livelli di ossigeno disciolto nell'acqua [18].

Molto spesso accade che acque contaminate da coloranti siano utilizzate come mezzo di irrigazione. Come conseguenza, si è riscontrata una marcata tossicità per le comunità microbiche del suolo e per la crescita e germinazione delle piante[31].

Questi composti compromettono in modo significativo il processo della fotosintesi, inibiscono la crescita delle piante e vengono bioaccumulati. In questo modo entrano a far parte della catena alimentare e causano un aumento della mutagenicità e dei livelli di cancerogenicità e tossicità [22].

I farmaci:

Gli inquinanti farmaceutici provengono principalmente da ambienti ospedalieri, industrie, agricoltura, allevamento di bestiame e centri urbani maggiormente sviluppati o in forte via di sviluppo.

Una delle principali fonti di immissione di prodotti farmaceutici nelle acque è rappresentata dall'escrezione del metabolismo umano. Infatti, l'organismo umano è in grado di metabolizzare soltanto parte della dose somministrata, generalmente il 55-80% del totale assunto viene espulso con l'urina e una esigua parte anche con le feci [32].

Tutti i farmaci vengono sintetizzati in modo da non essere facilmente degradabili e avere, quindi, una stabilità chimica tale da resistere all'ambiente acido dello stomaco.

Data la natura del prodotto, inoltre, i farmaci vengono studiati e prodotti affinché a basse concentrazioni generino effetti biologici più specifici possibile, causando al più effetti collaterali se assunti in dosi massicce. Dunque, anche se ad oggi non si è ancora in grado di comprovare la tossicità dei farmaci presenti in basse concentrazioni nell'ambiente per l'uomo, gli effetti sulla flora e sulla fauna sono stati ampiamente validati. Come, ad esempio, per il caso di femminilizzazione delle popolazioni di pesci selvatici nel fiume Dore in Francia nei pressi di un impianto farmaceutico [32]. I pesci provenienti dai siti di campionamento hanno mostrato anche gravi segni di alterazione endocrina, tra cui: l'induzione della vitellogenina, l'intersessualità e l'alterazione del rapporto tra i sessi [32].

In aggiunta, a seconda delle tipologie di farmaco rilasciato (antibiotico, analgesico, antinfiammatorio, antipiretico, ormonale etc.) a cui le specie animali vengono esposte, sono state registrate anomalie comportamentali delle stesse di diversa natura.

Infatti, come già accennato precedentemente, un esempio perfettamente calzante è il rilascio di antibiotici nell'ambiente che provoca mutazioni genetiche dei batteri esposti, rendendoli resistenti a queste molecole [4,17]. Un altro esempio è la sterilità delle rane dovuta alle tracce di pillole anticoncezionali orali disperse nelle acque [33]. O ancora la diminuzione di avvoltoi in territorio indiano, a seguito dell'esposizione indiretta al farmaco diclofenac, come dimostrato da diversi studi [34,35], che hanno evidenziato gravi disfunzioni renali in seguito al consumo di carcasse di bestiame trattate con questo farmaco.

La legislazione

Come già anticipato, al giorno d'oggi non esistono ancora dei limiti di legge che normino il rilascio dei contaminanti emergenti nelle acque reflue. Tuttavia, esistono già delle direttive europee che normano il loro studio e monitoraggio.

Con la direttiva 2000/60/CE nota anche come *Direttiva Quadro sulle Acque* (DQA) per la prima volta si istituirono le prime linee guida europee per la gestione e tutela delle risorse idriche. Alcuni degli obiettivi che tale strategia si prefissava erano [36]:

- L'agevolazione di un utilizzo idrico sostenibile basato sulla protezione delle risorse idriche disponibili a lungo termine;
- L'assicurazione di una fornitura sufficiente di acque sotterranee e superficiali di buona qualità adatte a un utilizzo idrico equo, equilibrato e sostenibile.
- Il miglioramento e la protezione dell'ambiente acquatico, promuovendo una graduale riduzione delle emissioni, degli scarichi e delle perdite degli inquinanti specifici e delle sostanze "prioritarie" e "prioritarie pericolose".
- La riduzione di inquinamento delle acque sotterranee.

Con la decisione n. 2455/2001/CE del 20 novembre 2001 è stato stilato un primo elenco di sostanze prioritarie in materia di acque che constava di trentatré sostanze. Solo successivamente con la Direttiva 2008/105/CE sono stati definiti gli standard di qualità ambientale (SQA) sia per le trentatré sostanze individuate dalla decisione n. 2455/2001/CE che per gli inquinanti già precedentemente noti e normati [37].

Soltanto successivamente, con la Direttiva 2013/39/UE, è stato promosso un metodo innovativo per il monitoraggio e la valutazione del rischio di sostanze potenzialmente pericolose per il regno marino. Questa tecnica prevede l'inserimento di informazioni di monitoraggio di alta qualità, riguardanti la concentrazione di precise sostanze potenzialmente pericolose per l'ambiente acquatico, in una lista di controllo, nota con il nome di "Watch List".

La Direttiva 2013/39/UE, attualmente vigente, è stata recepita in Italia con il decreto legislativo del 13 Ottobre n. 172.

Per far sì che le informazioni siano quanto più accurate possibile, soltanto un numero limitato di sostanze possono essere inserite nella Watch List. In questo modo si riesce a contenere anche i costi legati al loro monitoraggio che altrimenti risulterebbero oltremodo elevati.

La normativa prevede che per ogni inquinante presente nella suddetta lista venga monitorata la sua concentrazione almeno una volta all'anno, prestando attenzione a compiere l'analisi nel periodo dell'anno più idoneo a ciascun inquinante.

La Watch List viene aggiornata ogni due anni e, a seconda dei casi, alcune sostanze vengono inserite ed altre escluse. Il periodo di monitoraggio previsto per ciascuna sostanza, invece, è pari a quattro anni e viene adoperato su un ristretto numero di stazioni significative.

L'analisi dei dati richiede tecnologie estremamente sofisticate in quanto è necessario raggiungere LOQ estremamente bassi.

La valutazione del rischio è condotta incrociando i dati di pericolosità specifici di ogni sostanza con quelli riguardanti le possibili conseguenze subite in seguito alla loro esposizione. In accordo con le proprietà chimico-fisiche di queste sostanze, una volta considerati i recettori e i comparti in cui sono state rilevate, si analizzano le potenziali vie di esposizione e si stimano i valori di concentrazione ambientale prevista PEC (da "predicted effect concentration") e concentrazione prevista priva di effetti PNEC ("predicted no effect concentration") [38].

In Italia con il D.Lgs 172/2015 è stato affidato a ISPRA il coordinamento del processo di monitoraggio delle sostanze presenti nella Watch List. Tale ente è responsabile, dunque, della scelta dei siti di campionamento, della definizione del programma di monitoraggio e della presentazione di una relazione finale circa gli esiti riscontrati.

Per quanto concerne il rilascio di sostanze potenzialmente tossiche collegato a inquinanti di natura farmaceutica, negli ultimi anni si è affermata una disciplina emergente chiamata “Ecofarmacovigilanza” (EPV). Per questo motivo, la Commissione Europea ha previsto una serie di interventi legislativi e progetti di orientamento normativo correlati all’EPV. Tra i più importanti è doveroso menzionare l’ERA (“Environmental risk assessment”), ossia una valutazione predittiva dei rischi basata su studi sperimentali di laboratorio con approccio a più stadi.

Per effettuare la suddetta valutazione, si comincia con una fase di screening iniziale utile a valutare la persistenza nell’ambiente del farmaco e il suo potenziale bioaccumulo. Qualora venga evidenziata un’esposizione significativa si procede con step successivo, ossia la stima degli indici PEC e PNEC. In questo modo è possibile calcolare il quoziente di rischio RQ (pari al rapporto tra PEC e PNEC). A seconda del valore assunto dal quoziente di rischio viene decisa la strategia da adottare, nello specifico:

- Se $RQ < 1$ il rischio ambientale correlato al farmaco testato è trascurabile, per tanto il farmaco può essere utilizzato;
- Se $RQ = 1$ c’è la possibilità che si riscontrino effetti collaterali ai danni dell’ambiente, per tanto si può o tentare di ridurre il valore di PEC limitandone l’utilizzo o proibire l’utilizzo della sostanza;
- Se $RQ > 1$ c’è la certezza che si registrino effetti collaterali ai danni dell’ambiente, perciò bisogna fare in modo di ridurre quanto più possibile il PEC; soltanto quando verrà raggiunta la condizione $PEC < PNEC$ il farmaco potrà essere utilizzato.

Lo svantaggio del metodo ERA risiede nella non unicità delle sue valutazioni, le quali sono fortemente influenzate da diversi fattori come le dosi e le concentrazioni investigate, la biodegradabilità e l’ecotossicità del farmaco. Oltre a ciò, risulta estremamente difficile stimare l’entità di un potenziale rischio cronico sulla base di studi di tossicità acuta. Ciò nonostante, oggi, la valutazione del rischio ambientale (ERA) è obbligatoria per poter ricevere l’autorizzazione di vendita di un farmaco nell’Unione Europea; sebbene si sia sempre alla ricerca di modelli più complessi ed efficaci.

1.2.1 Blu di metilene

Il Blu di metilene, o “metiltioninio cloruro” (formula bruta: $C_{16}H_{18}N_3ClS$), è un colorante organico sintetico anionico la cui struttura è stata riportata in figura 1.2. Fu sintetizzato per la prima volta nel 1800 da Heinrich Caro [5].

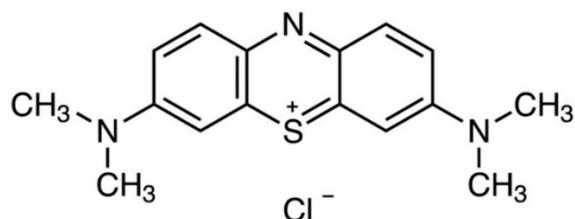


Figura 1.2 Blu di metilene. Immagine da (<https://cymitquimica.com/>)

A temperatura ambiente si presenta come una polvere priva di odore di un colore tendente al verde scuro[39], se disciolto in acqua invece conferisce alla soluzione il caratteristico colore blu (figura 1.3). La sua solubilità in acqua è pari a circa 40 g L⁻¹ [40].

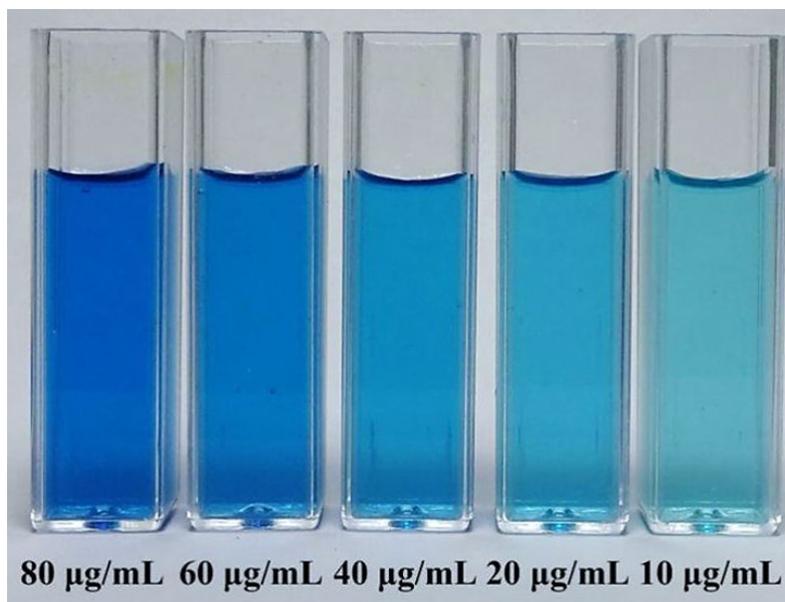


Figura 1.3 Soluzioni di blu di metilene a differenti concentrazioni. Immagine da [41] con modifiche.

A seconda che lo si trovi in forma ossidata o ridotta, il blu di metilene (da qui in avanti chiamato MB) può assumere colorazioni rispettivamente blu intenso o incolore, come mostrato in figura 1.4. Il gruppo cromoforo del MB è il sistema coniugato N-S sull'eterociclo aromatico centrale. Invece il gruppo auxocromo - dalla definizione dell'enciclopedia Treccani "il gruppo o radicale salificabile (per es. -OH, -NH₂, -SO₃H, -COOH) che, introdotto in una sostanza cromogena, ne sviluppa o ne rinforza il colore, rendendola anche colorante, cioè capace di tingere" - è costituito dai gruppi contenenti N con elettroni "lone pair" sull'anello benzenico [42].

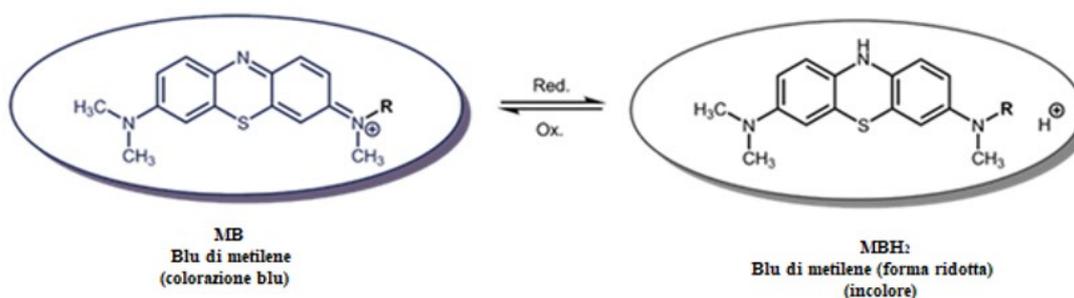


Figura 1.4 Forma ossidata e ridotta del blu di metilene. Immagine da (<https://www.biomers.net>) con modifiche

Il blu di metilene è uno dei coloranti più comunemente utilizzati in ambito industriale. Anche se vede il suo più grande utilizzo nell'industria tessile, ha tantissime applicazioni anche nell'industria cosmetica, cartaria, della stampa, delle vernici e persino farmaceutica. È stato dimostrato, infatti, che possiede proprietà utili a curare infezioni urinarie, psoriasi e altri disturbi

[5]. Ultimamente è stato anche studiato il miglioramento della memoria per soggetti affetti da Alzheimer grazie all'assunzione del blu di metilene [5].

Tuttavia, nonostante sia ampiamente utilizzato in tantissimi settori, questa molecola è risultata essere cancerogena, tossica e non-biodegradabile. Se si viene esposti a essa troppo di frequente può causare vomito nausea, anemia e aumento pressione sanguigna [18].

Dunque, è essenziale ricercare il miglior metodo di abbattimento per questo inquinante. Attualmente la tecnica più efficace per la rimozione del blu di metilene è l'adsorbimento su carbone attivo, sebbene i costi delle materie prime e di rigenerazione siano piuttosto elevati[43]. È questo il motivo per cui numerosi studi, compreso quello condotto in questo lavoro di tesi, si stanno concentrando sulla ricerca di un assorbente più economico e in grado di facilitare la fase di rigenerazione dell'adsorbente.

1.2.2 Paracetamolo

Il paracetamolo (PCT), noto anche con il nome IUPAC N-acetil-4-aminofenolo, è un farmaco analgesico e antipiretico sintetizzato per la prima volta da Harmon Northrop Morse nel 1878 [44].

Dal punto di vista chimico, il paracetamolo è costituito da un nucleo di anello benzenico legato a un gruppo ossidrilico e uno ammidico rispettivamente in posizione (1,4) para [45]. Se ne riporta la struttura in figura 1.5.

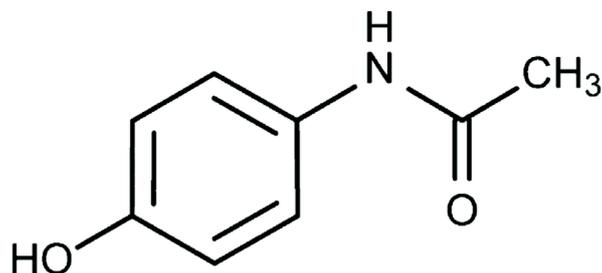


Figura 1.5 Struttura del Paracetamolo. Immagine da [44] con modifiche

Il paracetamolo è uno dei farmaci più somministrati in tutto il mondo per alleviare il dolore (mal di testa, dolori muscolari etc) e per ridurre la temperatura corporea in caso di febbre. Si pensi che negli Stati Uniti tra il 2001 e il 2005 sono state somministrate circa 29 miliardi di dosi [46].

A temperatura ambiente il paracetamolo è moderatamente solubile, infatti la sua solubilità si aggira intorno ai 19 g L^{-1} [47].

Sebbene il paracetamolo sia una molecola biodegradabile, il suo tasso di degradazione è estremamente lento, ciò favorisce la sua persistenza in acqua ed è la causa del fallimento dei tentativi di abbattimento del suddetto farmaco da parte degli impianti di trattamento acque odierni [46].

A destare preoccupazione, inoltre, vi è la possibilità che il paracetamolo degradandosi si trasformi in prodotti intermedi altamente tossici, come ad esempio l'N-acetil-p-benzoquinonimina e l'1,4 benzochinone [48].

La sua presenza è stata rilevata non solo nelle acque di scarico di paesi di tutto il mondo, ma anche nelle acque potabili (cosiddette “drinking water”) in concentrazione variabile nel range 0,0003 - 0,298 $\mu\text{g L}^{-1}$ [7].

Per quanto riguarda le concentrazioni di PCT nelle acque reflue di diversi paesi mondiali si faccia riferimento alla tabella 1.2 che riassume i due studi bibliografici sull’argomento compiuti da Zur et al.[46] e Al-Kaf et al.[7].

Tabella 1.2 Concentrazioni di paracetamolo rilevate nelle acque reflue di diversi paesi mondiali [7,46].

Paese	Luogo	Concentrazione ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rif.
Germania	-	6,0	[7]
Australia	Sydney	148,0	[7]
Canada	Effluenti di 8 diversi impianti di depurazione	1,9	[7]
UK	-	4,8	[7]
Svezia	Stoccolma	84	[7]
Spagna	Almeria	4,3	[7]
	Madrid	37,5	[7]
	Catalogna	19,9	[7]
	-	da 12 a 64	[46]
Regioni balcaniche	Bosnia Erzegovina	da 1,6 a 56,9	[46]
	Croazia		
	Serbia		
Malesia	Selangor	0,07	[7]
Corea del Sud	Seul	56,9	[7]

1.3 Tecniche di rimozione dei contaminanti emergenti

Ad oggi, il processo più comunemente adoperato dagli impianti di trattamento acque per la purificazione delle stesse, consta di più fasi quali[23]:

- Pretrattamenti: operazioni di grigliatura, dissabbiatura e disoleazione utili all’allontanamento dei corpi esterni dal flusso di acqua da trattare;
- Trattamenti primari: correzione del pH e separazione fisica mediante coagulazione, flocculazione e sedimentazione “primaria”;
- Trattamenti secondari: trattamenti di rimozione o degradazione degli inquinanti presenti all’interno delle acque attraverso processi di ossidazione biologica e nitrificazione operati in vasche di fango attivo. In queste ultime, i batteri aerobici sono capaci di degradare gli inquinanti organici in composti più semplici e facilmente rimovibili attraverso la sedimentazione “secondaria”;
- Operazioni finali: denitrificazione, defosfatazione.

Tuttavia, come già anticipato, questi trattamenti non sono molto efficienti per la rimozione degli inquinanti non biodegradabili, come appunto gli inquinanti emergenti. Infatti, la percentuale di rimozione di ECs utilizzando i metodi convenzionali varia dal 40% al 50% [16]. Queste tecnologie, quindi, non permettono di raggiungere una completa depurazione delle

acque dagli ECs e, come già noto, essi risultano pericolosi anche se presenti in concentrazioni ridotte.

Per riuscire a rimuovere gli inquinanti emergenti ci si sta concentrando nello studio di tecnologie innovative capaci di raggiungere percentuali di rimozione degli ECs almeno dell'80%, mantenendo però limitati i costi. In questo modo, grazie ai successivi trattamenti nelle vasche a fango attivo si può raggiungere la completa depurazione[49].

I trattamenti con obiettivo la rimozione degli ECs vengono riconosciuti tutti come trattamenti “terziari” o “speciali”. A secondo della loro natura, vengono poi distinti in: trattamenti conservativi, se adoperano una rimozione dell'inquinante di tipo fisico, e trattamenti non conservativi se la rimozione avviene mediante l'utilizzo di agenti chimici.

I principali processi conservativi sono l'adsorbimento (approfondito al paragrafo 1.3.1), particolarmente performante per la rimozione dei coloranti [5,50], e la filtrazione a membrana. Per quanto riguarda quest'ultimo metodo, a seconda della tipologia di membrana utilizzata si possono avere processi di nanofiltrazione o di osmosi inversa. Il principale vantaggio della filtrazione a membrana risiede nel poter allontanare simultaneamente tantissime tipologie diverse di inquinante, tra cui anche i batteri e i virus. Si riesce così ad attuare anche una disinfezione della risorsa idrica. Ciò nonostante, l'utilizzo di questa tecnica non è molto diffuso, a causa degli elevati costi di gestione dovuti alla non riutilizzabilità della membrana una volta esausta. La maggiore criticità attribuibile a tutte le tecnologie conservative, invece, risiede nel meccanismo di rimozione, in quanto prevedono semplicemente lo spostamento dell'inquinante da una fase liquida ad una solida, senza però degradarlo. Da qui nasce, poi, la necessità di rigenerare il materiale solido utilizzato (adsorbente, membrana etc.) con eventuali costi aggiuntivi.

Meccanismo di rimozione molto diverso, invece, lo si ha con i metodi non conservativi. Questi ultimi producono radicali liberi in situ che, essendo specie molto reattive, sono in grado di degradare e mineralizzare quasi totalmente l'inquinante. Solitamente si forma il radicale idrossile $\cdot\text{OH}$ poiché è in grado di degradare anche i composti più stabili; infatti, è il secondo ossidante più forte conosciuto dopo il fluoro[51].

Fanno parte dei metodi non conservativi tutti i cosiddetti “Processi di ossidazione avanzata” (o AOP da “Advanced oxidation process”), i quali a loro volta si suddividono in diverse sottocategorie in base al meccanismo utilizzato per la formazione del radicale libero. Esistono per tanto diversi processi di ossidazione avanzata come quelli basati sull'Ozono, sull'irradiazione con raggi UV (“UV-based”), catalitici (cAOP) e fotocatalitici, elettrochimici (eAOP) e fisici (pAOP)[52]. Si precisa tuttavia, che questa classificazione non è rigida in quanto una stessa tecnologia può facilmente appartenere a più classi; ad esempio, il meccanismo Foto-Fenton (di cui si tratterà al paragrafo 1.3.2) può essere assegnato sia agli AOP “UV-based” che agli cAOP.

Per quanto riguarda le AOP a base di ozono (O_3), il radicale $\cdot\text{OH}$ si forma come prodotto secondario della reazione ozono-inquinante[52]. Bisogna specificare, però, che l'ozono è un ossidante molto selettivo: attacca prevalentemente gruppi funzionali fenolici e amminici o, più in generale, gruppi funzionali ricchi in elettroni (doppi legami) [52]. Sia l'ozonizzazione catalitica omogenea che quella eterogenea hanno dimostrato il loro potenziale per il trattamento delle acque; tuttavia, queste tecnologie sono più facilmente applicabili su scala di laboratorio piuttosto che industriale per la minor richiesta di ozono e per il suo difficile recupero[52]. Inoltre, l'ozono è una molecola molto pericolosa per l'uomo, ragion per cui devono essere adoperate delle misure di sicurezza molto stringenti se si sceglie di utilizzarlo. Infine, è una materia prima molto costosa.

Le tecniche AOP “UV-based” comprendono sia processi di solo irraggiamento con fasci di luce UV, che processi in cui si combina l’effetto dei raggi UV con l’azione di diversi ossidanti [52]. Dunque, appartengono a questa categoria i processi di tipo Foto-Fenton e Foto-Fenton-like studiati in questo lavoro di tesi.

L’AOP a base UV più comune prevede la combinazione con il perossido di idrogeno (H₂O₂). Infatti, l’H₂O₂, oltre ad essere un forte ossidante, non è né pericoloso né costoso e non rappresenta una minaccia duratura per l’ambiente, poiché si decompone interamente in acqua e ossigeno[53].

Un'altra possibile combinazione è quella UV/O₃. Difatti, la radiazione UV provoca una scissione dell'ozono disciolto in ossigeno atomico [52]. Quest'ultimo reagendo con l'acqua forma H₂O₂ termicamente eccitato; il quale, infine, si decompone in due radicali ·OH [52]. La maggiore criticità relativa a questa tecnica risiede nei costi elettrici connessi sia all'utilizzo di lampade UV che al generatore di ozono.

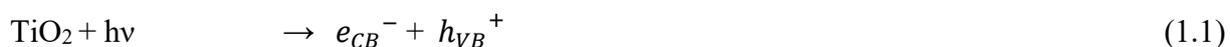
Le eAOP, invece, prevedono l'utilizzo di celle elettrochimiche. Il principale vantaggio dell'utilizzo di queste tecniche è la possibilità di produrre specie ossidanti secondarie il cui effetto, in sinergia con quello del radicale ·OH, migliora la resa di degradazione degli inquinanti nelle acque e la fase di disinfezione [52]. Solitamente gli elettrodi più diffusamente impiegati sono quelli a base di diamante dopato con boro, a causa dell'elevata stabilità dello strato di diamante alla polarizzazione anodica; sebbene il loro utilizzo comporti la produzione di sottoprodotti di reazione in forma alogenata [52].

L’abbattimento di inquinanti nelle acque tramite processi pAOP, invece, si basa su meccanismi di tipo fisico di diversa natura. La sonicazione dell'acqua mediante ultrasuoni fa parte di questa categoria. Essa provoca la formazione e implosione di microbolle a causa della compressione e rarefazione indotte dalle onde acustiche. Tali bolle, implodendo, provocano un aumento locale sia della temperatura che della pressione; le quali arrivano a superare rispettivamente i 5000 K e i 1000 bar, e generano radicali estremamente attivi [52]. Sfortunatamente questa tecnica è altamente dispendiosa dal punto di vista energetico e comporta un'efficienza elettrica molto inferiore rispetto alle altre AOP.

Altri esempi di pAOP sono il trattamento con radiazioni appartenenti al range delle microonde e l'utilizzo di fasci di elettroni ionizzanti. Entrambe le tecniche però performano meglio se accoppiate ad ossidanti e/o catalizzatori. In aggiunta, essi presentano diverse criticità come la conversione della maggior parte dell’energia in calore nel caso del trattamento a microonde, o la necessità di trattare l’acqua in un film sottile o come aerosol per rendere efficiente il trattamento con fasci ad elettroni. Difatti, per quest’ultimo caso, la capacità di penetrazione degli elettroni accelerati nell’acqua è direttamente proporzionale all'energia degli elettroni incidenti.

Infine, per quanto riguarda le AOP fotocatalitiche nel trattamento delle acque esse si basano sui principi della fotocatalisi eterogenea riguardanti materiali semiconduttori come la titania (TiO₂). Quest’ultima risulta essere tra i fotocatalizzatori più promettenti per l’abbattimento di inquinanti nelle acque.

Si riporta di seguito il meccanismo di reazione che si verifica quando TiO₂ interagisce con la luce [54] (Equazioni da 1.1 a 1.8):





L'interazione con una luce di energia superiore al bandgap del TiO₂ promuove elettroni nella banda di conduzione (e_{CB}^{-}) e genera vacanze nella banda di valenza (h_{VB}^{+}). Successivamente le specie cariche fotogenerate, tramite una serie di reazioni, producono specie radicali attive tra cui HO \cdot [54]. Due fattori principali riducono l'efficienza del fotocatalizzatore quali: la rapida ricombinazione delle coppie elettrone-vacanza; il bandgap della TiO₂ che normalmente richiede la luce UV, ossia una ridotta porzione dello spettro solare [54]. Per questo motivo, ad oggi, numerosi studi mirano ad applicare il metodo di degradazione fotocatalitica con la luce solare; ciò permetterebbe di compiere un ulteriore passo verso la realizzazione di processi più sostenibili.

I vantaggi della fotocatalisi utilizzando titanio includono i bassi costi del catalizzatore, la sua atossicità e stabilità fotochimica [52]. D'altro canto, la maggiore criticità riscontrata nell'utilizzo di questa tecnica riguarda la difficile separazione del catalizzatore colloidale dall'acqua a termine del trattamento [52].

1.3.1 Adsorbimento

L'adsorbimento è un'operazione utile a trasferire uno o più contaminanti da una fase fluida a una solida. Più precisamente, i contaminanti si trasferiscono dalla fase liquida alla superficie dell'adsorbente e vi si legano tramite meccanismi fisici o chimici. Convenzionalmente il contaminante presente nel fluido è noto come "adsorbato", mentre il materiale solido come "adsorbente".

Questa tecnica è una delle tecnologie a basso costo più diffuse per la purificazione delle acque in quanto può raggiungere anche percentuali di rimozione del 99,9% [50]. Inoltre, si è dimostrato che l'adsorbimento è la miglior tecnica per la rimozione dei coloranti dalle acque [5,50].

Il processo dell'adsorbimento normalmente consta di tre fasi [50]

- 1) migrazione dell'adsorbato verso la superficie dell'adsorbente;
- 2) diffusione intraparticellare dell'inquinante nei pori del materiale adsorbente;
- 3) adsorbimento e successivo desorbimento del soluto.

Le caratteristiche dell'adsorbato, dell'adsorbente e della matrice acquosa controllano la velocità di tutte queste fasi rendendo uno o più step controllanti[48]. Non potendo agire sulla natura del contaminante né sulla matrice acquosa da trattare, la scelta dell'adsorbente è estremamente importante. Un buon adsorbente deve presentare il maggior numero possibile delle caratteristiche sottoelencate [55]:

- Elevata capacità adsorbente al fine di diminuire la quantità di materiale necessario.
- Elevata efficienza di rimozione del contaminante.
- Cinetica di adsorbimento veloce.
- Buone proprietà tessiturali, ossia elevata superficie specifica, elevato volume dei pori e presenza di gruppi funzionali in superficie affini all'inquinante.
- Stabilità meccanica e chimica.
- Facile reperibilità della materia prima e, se possibile, ad un basso costo.

Per determinare la massima capacità di adsorbimento del materiale si utilizzano le isoterme di adsorbimento. Esse mettono in relazione le molecole adsorbite per unità di superficie all'interfaccia in funzione della pressione del gas o alla concentrazione dell'inquinante in soluzione all'equilibrio. I modelli più idonei, quindi più comunemente utilizzati, per descrivere l'adsorbimento di inquinanti nelle acque sono le isoterme di Langmuir e Freundlich [56].

Esistono tantissimi adsorbenti diversi, alcuni dei più utilizzati per la rimozione degli inquinanti nelle acque sono: la silice, l'allumina, il carbone attivo, l'argilla, le zeoliti, gli ossidi metallici, ecc. Il carbone attivo (AC) è considerato come il materiale più efficiente per la rimozione di tantissimi inquinanti diversi[50,57]. Le sue ottime performance sono da attribuire alla sua elevata area superficiale e alla sua struttura porosa. nonostante l'AC sia un materiale non tossico[48], recentemente si stanno cercando alternative a causa dell'elevato costo della materia prima, che si aggira intorno a circa 1,08-2,89 \$ kg⁻¹ [43]. Difatti è stato stimato che il 70% dei costi legati a questa tecnica di rimozione è da attribuire al costo del materiale adsorbente necessario [50]. Per queste ragioni, in questo lavoro si è investigata la possibilità di utilizzare una zeolite naturale, in particolare la Clinoptilolite come materiale adsorbente in sostituzione dell'AC per l'adsorbimento di blu di metilene; essa, infatti, ha un costo decisamente inferiore pari a 200–600 \$ ton⁻¹[43].

1.3.2 Processi Fenton e Foto-Fenton

I processi di tipo Fenton sono reazioni di ossidoriduzione che comportano la desiderata formazione in situ del radicale idrossido ($\cdot\text{OH}$) per effetto della copresenza dello ione Fe^{2+} e dell'ossidante H_2O_2 . Quest'ultimo, come già precedentemente evidenziato, possiede ottime capacità ossidanti che rendono possibile la degradazione e molto spesso anche la mineralizzazione di diversi inquinanti acquiferi.

Se ne riporta di seguito la reazione principale di ossidoriduzione [58] (Equazione 1.9):

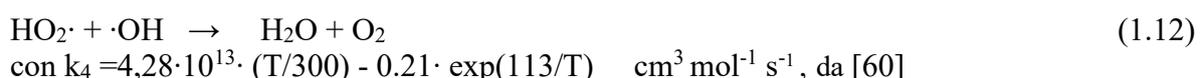


Successivamente anche lo ione Fe^{3+} è nuovamente ridotto alla specie Fe^{2+} secondo l'equazione 1.10 [58]:



Sfortunatamente, però, quest'ultima reazione di ripristino degli ioni Fe^{+2} è decisamente più lenta rispetto a quella ossidativa dello stesso (1.9): lo si può notare facilmente paragonando le due rispettive costanti cinetiche k_1 e k_2 .

Inoltre, oltre alle reazioni soprariportate se ne aggiungono altre due (equazioni 1.11 e 1.12) che ostacolano la generazione dei radicali $\cdot\text{OH}$ [59]:



Il processo Fenton può essere condotto o in fase omogenea, quando le specie contenenti il ferro si trovano nella stessa fase dei reagenti, o eterogenea.

Nel caso di processi Fenton omogenei si riesce a raggiungere una significativa efficienza di mineralizzazione dell'inquinante, grazie alla mancata limitazione nel trasferimento di materia. Ciò nonostante, questa tecnica presenta diversi svantaggi. Infatti, è causa della formazione di

cospicue quantità di fango di idrossido ferrico che precipita a pH maggiori di 4. Questo fenomeno ha effetti negativi sull'ambiente e sullo smaltimento dei rifiuti. Inoltre, un altro principale svantaggio del processo Fenton omogeneo, è l'impossibilità di rigenerare e riutilizzare del catalizzatore una volta esausto.

Tutte le limitazioni del processo omogeneo possono essere per lo più superate utilizzando catalizzatori solidi e quindi operando un processo eterogeneo. Il ferro è stabilizzato all'interno della struttura del catalizzatore solido e può efficacemente degradare i composti recalcitranti senza generare la precipitazione dell'idrossido ferrico. In aggiunta, il processo Fenton eterogeneo risulta efficiente per una gamma più ampia di pH. Tuttavia, la reazione di ossidazione eterogenea è più lenta rispetto a quella omogenea, in quanto soltanto una piccola parte di ferro è effettivamente contenuta sulla superficie del catalizzatore; ossia dove avviene la reazione.

Per riuscire a contenere le reazioni indesiderate (equazioni 1.11 e 1.12), dunque, è necessario ottimizzare tutti i parametri influenzanti il processo, quali: il pH, la temperatura, la concentrazione di ioni ferrosi e di H_2O_2 .

La regolazione del pH è uno dei parametri chiave per la buona riuscita del processo; infatti, se portato a valori acidi è in grado di stabilizzare l'acqua ossigenata e, quindi, di garantire una più lunga reattività dell'ossidante [61]. È stato dimostrato che valori di pH ottimale per le reazioni Fenton si aggirano intorno a 3 indipendentemente dal tipo di sostanza da abbattere [58]. Per valori di pH superiori, infatti, l'efficienza del processo Fenton diminuisce a causa dei seguenti meccanismi [58]:

- Decomposizione accelerata di H_2O_2 in acqua e ossigeno per valori di pH superiori a 5.
- Diminuzione del potenziale di ossidazione dei radicali idrossili.
- Possibile generazione di specie ferriche più selettive diverse dai radicali idrossili a pH maggiori di 5.
- Formazione di ossido ferrico ($Fe-OOH$) riduce il tasso di degradazione per valori di pH superiori a 4.
- Precipitazione del ferro idrossido ferrico sempre per $pH > 4$.

A pH inferiori a 3, invece, l' H_2O_2 a causa dell'alta concentrazione di ioni H^+ tende a formare gli ioni stabili H_3O^+ [58]. In aggiunta per pH estremamente bassi si forma la specie complessa $(Fe(HO))^{2+}$ che reagisce più lentamente con l' H_2O_2 [58].

La concentrazione di perossido di idrogeno gioca un ruolo cruciale per l'efficienza complessiva del processo di degradazione. Infatti, è stato osservato che all'aumentare del suo dosaggio aumenta la percentuale di degradazione dell'inquinante. Tuttavia, l'eccesso di H_2O_2 aumenta la richiesta chimica di ossigeno (COD) e, risultando dannoso per molti microorganismi, compromette lo step successivo di ossidazione biologica [58].

Per quanto riguarda la concentrazione iniziale dell'inquinante: più è bassa e più risulta facile la loro rimozione. Per questo motivo, per il trattamento di acque reflue industriali reali, una preventiva diluizione è essenziale per la buona riuscita del processo Fenton [62].

Anche un aumento della concentrazione di ioni Fe^{+2} velocizza il processo di degradazione. Tuttavia, se si eccede (nel caso di Fenton omogeneo), l'aumento degli ioni ferrosi comporta un aumento di sali di ferro non utilizzati e quindi la loro precipitazione. Ciò aumenta il contenuto di solidi disciolti totali [62].

Infine, per quanto riguarda le temperature di esercizio è stato studiato che il valore ottimale si aggira intorno ai $30^\circ C$ [62]. Difatti, anche se è stato studiato che l'efficienza di degradazione resta inalterata anche se la temperatura appartiene al range $10-40^\circ C$ [62], bisogna tenere conto del fatto che la reazione di degradazione dell'inquinante organico da parte del radicale ossidrilico

è esotermica [58]. Per temperature superiori ai 50°C, in aggiunta, si favorisce la decomposizione termica dell'H₂O₂ [58].

Il processo Fenton può anche essere migliorato e accelerato accostando all'effetto dell'ossidante anche quello di fonte di radiazione elettromagnetica ultravioletta[58,62]. Quest'ultima favorisce la decomposizione di H₂O₂ in specie radicali attive (\cdot OH). Tale processo prendere il nome di Foto-Fenton. Se ne riportano di seguito le equazioni 1.13 e 1.14 [62]:



È importante sottolineare che sia il processo Fenton che il processo Foto-Fenton possono comportare la formazione di alcuni sottoprodotti di reazione tossici, per tale motivo è importante assicurarsi di ottenere un'ossidazione e, se possibile, anche una mineralizzazione il più accentuata possibile [63].

Poiché le tecnologie ossidative Fenton e Foto-Fenton a base di ioni di ferro (sia omogenee che eterogenee) mostrano importanti svantaggi pratici, l'attenzione della ricerca si è spostata sempre più verso nuovi catalizzatori a base di metalli di transizione; i quali devono essere performanti per la generazione di radicali idrossili ed economicamente vantaggiosi. Tra i metalli più studiati si trovano il Manganese, il Cerio, il Titanio, il Rame e il Cobalto [58]

I processi che ne includono l'utilizzo vengono definiti per tanto Fenton-like e Foto-Fenton-like. Il meccanismo di reazione Fenton può essere generalizzato come nell'equazione 1.15 [64]:



in cui: Mⁿ⁺ ed Mⁿ⁺¹ sono rispettivamente il catione metallico e la sua forma ossidata.

Il catalizzatore ideale per le reazioni Fenton dovrebbe presentare molteplici stati di ossidazione perché le specie cataliticamente attive possono essere facilmente rigenerate da quelle inattive con un semplice ciclo redox [58]. Infine, non per importanza, è stato dimostrato come gli elementi con stati di ossidazione multipli decompongono efficientemente l'H₂O₂ anche a pH neutro in condizioni di reazione sia omogenee che eterogenee [58].

2. Attività sperimentali

Si riportano di seguito le descrizioni di tutte le metodologie sperimentali utilizzate durante il lavoro di ricerca svolto per questa tesi. Nello specifico quelle per la sintesi dei materiali, per la loro caratterizzazione e per i test di abbattimento degli inquinanti.

Si precisa che per i test di adsorbimento del MB, sono stati utilizzati zeolite naturale e carbone attivo tal quali. Le procedure di sintesi e funzionalizzazione hanno riguardato i catalizzatori per l'abbattimento (foto)catalitico del paracetamolo.

2.1 Sintesi dei catalizzatori

Durante le attività sperimentali condotte in laboratorio circa la degradazione (foto)catalitica del paracetamolo, sono stati sintetizzati e funzionalizzati diversi tipi di catalizzatori. In particolare, le procedure adottate hanno riguardato la sintesi di tre campioni di ossidi misti di ceria e magnetite cinque campioni di biossido di titanio (di cui due dopati con ferro) ed infine la funzionalizzazione di un campione di zeolite naturale (clinoptilolite) con ferro. I campioni di clinoptilolite tal quale, carbone attivo (Norit ROW 0.8 Supra, Merk, Steinheim, Germany) e titania commerciale (P25) sono stati testati a scopo di confronto.

Per quanto riguarda l'abbattimento di blu di metilene, sono stati impiegati clinoptilolite tal quale e carbone attivo.

La tabella 2.1 di seguito riportata mostra una panoramica generale di tutti i materiali investigati nel presente lavoro di tesi.

Tabella 2.1 Panoramica generale dei catalizzatori utilizzati in questo lavoro di tesi

Adsorbenti			
<i>Nome</i>	<i>Metodo di sintesi</i>	<i>Note</i>	<i>Rif.</i>
Clinoptilolite (Clino)	-	Commerciale fornita da Zeolado, Grecia	-
Carbone Attivo (AC)	-	Commerciale fornita da Norit, Germania	-
Catalizzatori			
<i>Nome</i>	<i>Metodo di sintesi</i>	<i>Note</i>	<i>Rif.</i>
CeO₂	Co-precipitazione	-	[65]
Fe₃O₄	Co-precipitazione	-	[65]
CeO₂ - Fe₃O₄	Co-precipitazione	85% CeO ₂ e 15% Fe ₃ O ₄ (m/m)	[65]
TiO₂-SCS350	Solution Combustion Synthesis (SCS)	Calcinazione a 350°C	questo lavoro
TiO₂-SCS450	Solution Combustion Synthesis (SCS)	Calcinazione a 450°C	questo lavoro
TiO₂-IT	Idrotermale	-	[54,66]
Fe-TiO₂-IT	Idrotermale	Ferro al 3% m/m	[54,66]
Fe-TiO₂-SCS	Solution Combustion Synthesis (SCS)	Ferro al 3% m/m	questo lavoro
TiO₂-P25	-	Commerciale fornita da Evonik, Germania	-

Si riportano nei sottoparagrafi a seguire le procedure sperimentali atte a sintetizzare tutti i campioni sopradescritti.

2.1.1 Sintesi di ossidi misti di magnetite-ceria (Fe_3O_4 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)

I campioni di magnetite (Fe_3O_4), ceria (CeO_2) e ceria-magnetite ($\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$) sono stati sintetizzati tramite metodo di co-precipitazione, uguale per tutti e tre gli ossidi, apportando qualche modifica alla procedura proposta da Gogoi et al. [67]. I precursori utilizzati sono riportati nella tabella 2.2:

Tabella 2.2 Precursori utilizzati nei processi di sintesi degli ossidi misti di ferro e cerio (Fe_3O_4 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$).

	I precursore	II precursore	III Precursore
Fe_3O_4	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-
CeO_2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La quantità calcolata di ciascun precursore è stata disciolta separatamente in becher contenenti 10 ml di MilliQ ciascuno e lasciata in agitazione per 30 minuti a temperatura ambiente per favorire la perfetta solubilizzazione di ogni precursore. Nel caso della sintesi di Fe_3O_4 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, le soluzioni dei diversi precursori sono state mescolate tra loro e agitate vigorosamente fino ad ottenerne un'unica limpida. A questo punto, per tutti e tre i casi, si è indotta la precipitazione dell'ossido aggiungendo goccia a goccia ("drop-wise") una soluzione acquosa di ammoniaca (NH_3) al 25% fino al raggiungimento di un pH di 8,5. La misurazione di tale valore è avvenuta tramite l'utilizzo di un pH-metro. Successivamente, ciascun becher è stato chiuso poggiando un disco ad orologio e lasciato in agitazione per 24 ore alla medesima temperatura. Quest'ultimo step prende il nome di "aging". L'ossido precipitato così ottenuto è stato recuperato tramite centrifugazione e lavato numerose volte con acqua MilliQ fino a completa eliminazione delle impurezze anioniche (pH circa neutro).

Infine, la polvere umida è stata dapprima essiccata in stufa a 60°C per una notte e poi calcinata a 500°C per 5 ore con una rampa di temperatura di $5^\circ\text{C}/\text{min}$. I campioni ottenuti sono stati denominati Fe_3O_4 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

2.1.2 Sintesi di titania mesoporosa

I campioni di titania mesoporosa TiO_2 sono stati sintetizzati tramite procedura idrotermale (IT) e sintesi per autocombustione da soluzione (Solution Combustion Synthesis - SCS).

- Sintesi Idrotermale (IT)

Per il metodo idrotermale, è stata seguita la procedura sol-gel proposta da *Blangetti et al.* [54] e *Freyria et al.* [66] con lievi modifiche. Inizialmente sono state preparate due soluzioni distinte, contenenti in un caso, 5g di isopropossido di titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) (aggiunti "drop-wise") in 30 ml di soluzione di acido acetico al 20% v/v; nel secondo, invece, sciogliendo 3g di Pluronic (P123) in 20 ml di etanolo.

Dopo aver lasciato entrambe le soluzioni in agitazione per un tempo di 4 ore, la soluzione contenente P123 ed etanolo è stata aggiunta "drop-wise" a quella contenente isopropossido di titanio e acido acetico. La soluzione finale è stata lasciata in agitazione per altre 24 ore a temperatura ambiente, per poi essere trasferita in un'autoclave in cui è avvenuto il trattamento idrotermale a 85°C per 48 ore.

Dopo raffreddamento, la soluzione è stata centrifugata a 5000 rpm per diversi cicli da 10min per separare il surnatante ed il solido è stato essiccato in stufa a 80°C e successivamente

calcinato a 450°C per 4 ore con una rampa di temperatura pari a 1,8°C/min. Il campione ottenuto è stato denominato TiO₂-IT.

- Metodo SCS (*Solution Combustion Synthesis*)

Il metodo SCS “Solution Combustion Synthesis” è stato impiegato per fornire un’alternativa più rapida e soprattutto più “green” rispetto alla procedura sopra descritta. Si tratta di una reazione di ossido-riduzione tra una soluzione acquosa satura contenente il precursore (tipicamente sottoforma di nitrato), che funge da agente ossidante, e un combustibile organico, ossia l’agente riducente (ad esempio, glicina, urea, acido citrico etc.). Durante la fase di calcinazione avviene una reazione di combustione.

Sebbene questa procedura non sia così diffusamente utilizzata per sintetizzare TiO₂, la si è scelta in primis in quanto “green”, quindi rispettosa dell’ambiente, e in aggiunta per i suoi altri numerosi vantaggi riscontrati in letteratura [68]

- 1) *Efficienza in termini di costi*, infatti il metodo non prevede l’utilizzo di apparecchiature costose e ha come unica spesa energetica il riscaldamento dei reagenti fino alla temperatura di innesco della reazione;
- 2) *Reazione rapida auto-propagante* che riduce i tempi di sintesi e consente uno sviluppo ultrarapido anche di grandi quantità di materiale;
- 3) *Elevata purezza dei prodotti* dovuta all’alta temperatura di reazione capace di volatilizzare le impurezze;
- 4) Gli ossidi metallici sintetizzati con metodo SCS mostrano spesso prestazioni più avanzate grazie alla struttura difettiva estremamente reattiva

Durante l’attività sperimentale, sono stati sintetizzati due campioni di TiO₂ a due diverse temperature di calcinazione, in modo da valutare l’effetto di quest’ultima sulla struttura cristallina e sulle proprietà catalitiche. Il precursore utilizzato è l’isopropossido di titanio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄). Per quanto riguarda il combustibile invece, al fine di compiere una scelta quanto più sostenibile possibile, la decisione è ricaduta sull’urea (CH₄N₂O).

Volendo ottenere 3 g di TiO₂, sono state miscelate in un becher opportune quantità di MilliQ, precursore e urea, in modo tale che il rapporto tra combustibile e precursore minore di 1 e pari a 0,714.

La soluzione è stata infine calcinata in forno a 450°C, in un caso, e a 350°C nell’altro, per 4 ore impostando una rampa di temperatura pari a 5°C min⁻¹. I campioni ottenuti sono stati denominati rispettivamente TiO₂-SCS450 ed TiO₂-SCS350.

2.1.3 Sintesi di titania mesoporosa dopata con ferro

I campioni di titania mesoporosa ottenuti tramite procedura idrotermale e SCS sono stati funzionalizzati aggiungendo 2,5% m/m di ferro. Con un metodo “one-pot” è stato aggiunto un opportuno quantitativo di cloruro ferrico esaidrato (FeCl₃ · 6H₂O) già durante la sintesi di titania. In particolare, il precursore del ferro è stato miscelato nella soluzione con isopropossido di titanio e acido acetico per il caso idrotermale ed insieme al precursore e al “fuel” nel caso SCS.

Le procedure seguite sono analoghe a quelle sopra descritte.

Si precisa che tra i due campioni di titania sintetizzata con metodo SCS si è deciso di funzionalizzare con ferro quello che ha fornito migliori prestazioni nell’abbattimento del paracetamolo.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

Si mostrano di seguito le tecniche di caratterizzazione utilizzate per stimare le principali caratteristiche chimico-fisiche e morfologiche di tutti i catalizzatori utilizzati nei test di abbattimento, di cui nove campioni sintetizzati in laboratorio (vedi paragrafo 2) e i tre commerciali (clinoptilolite, carbone attivo e titania P25).

2.2.1 Fisisorbimento di azoto a -196°C

L'area superficiale è uno dei parametri principali da valutare in catalisi eterogenea, in quanto le reazioni avvengono proprio all'interfaccia tra catalizzatore e fase reagente. Per poterla misurare, insieme al volume dei pori (V_p), la tecnica più comunemente utilizzata è l'analisi di fisisorbimento di azoto N_2 a -196°C.

L'analisi consiste nell'invio di un gas sonda, quale l'azoto, alla sua temperatura di ebollizione sulla superficie del catalizzatore. È importante che la temperatura sia proprio quella di ebollizione del gas, perché ciò facilita il fisisorbimento del gas stesso.

L'interazione che si crea tra la molecola e la superficie del catalizzatore è un legame debole e aspecifico di tipo Van der Waals. La quantità di gas che si lega alla superficie del catalizzatore aumenta all'aumentare della sua pressione relativa. L'analisi prevede una prima fase di adsorbimento, in cui si aumenta la pressione parziale dell'azoto fino al raggiungimento del valore unitario, e una seconda di desorbimento in cui la pressione relativa diminuisce. In quest'ultima fase, le molecole rompono i legami precedentemente formati e lasciano la superficie del solido.

Informazioni rilevanti possono essere ricavate graficando l'andamento della quantità di azoto adsorbita in funzione della sua pressione relativa, sia per la fase di adsorbimento che per quella di desorbimento. Difatti, nel caso di materiali microporosi e mesoporosi, le due curve non coincidono e si crea un ciclo di isteresi; il cui profilo ci fornisce indicazioni sulla forma dei pori stessi. Questo fenomeno è dovuto alla condensazione capillare dell'azoto nei pori del materiale solido, che rende più difficoltosa la separazione in fase di desorbimento.

Di solito l'area superficiale viene determinata applicando ai risultati ottenuti il modello di calcolo BET (Brunauer, Emmett e Teller). Il modello BET si basa su precise ipotesi quali:

- formazione di più strati di molecole adsorbite;
- assenza di interazioni tra molecole adsorbite e no;
- equilibrio termodinamico tra gli strati e nessuna interazione tra essi;
- calore di adsorbimento del gas pari a quello di liquefazione.

La valutazione del volume dei pori, invece, viene fatta utilizzando il modello BJH (Barett – Joyner – Halenda) che, basandosi sull'equazione di Kelvin (equazione 2.1) [69], tiene conto del fenomeno di condensazione capillare. L'equazione di Kelvin descrive la variazione di pressione parziale al variare del raggio capillare r :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (2.1)$$

dove: p è la pressione a cui condensa il gas, p_0 la sua tensione di vapore, γ la tensione superficiale del liquido, V_m il volume molare del liquido, R la costante universale dei gas e T la temperatura.

Per i campioni oggetto di questo lavoro di tesi, le proprietà tessiturali quali l'area superficiale specifica (S_{BET} in m^2g^{-1}), il diametro medio dei pori (D_p in nm) e il volume totale dei pori (V_p in cm^3g^{-1}) sono stati determinati tramite fisisorbimento di azoto a -196 °C, utilizzando il macchinariograzziw Micromeritics Tristar II 3020. In particolare, S_{BET} è stata valutata con il

modello BET (Brunauer, Emmett e Teller), mentre D_p e V_p tramite il modello BJH (Barett – Joyner – Halenda) in fase di desorbimento.

Prima dell'analisi vera e propria, i campioni sono stati pretrattati insufflando azoto a 200 °C per 2 ore, in questo modo è stato possibile eliminare eventuali impurezze e acqua residua sulla superficie che avrebbero potuto causare errori di misura in fase di analisi.

2.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

L'analisi di diffrazione a raggi X, o "XRD" ("X-ray diffraction"), è una tecnica analitica non distruttiva che permette di identificare le fasi cristalline dei campioni analizzati. Infatti, si riesce a risalire a informazioni riguardo la struttura del bulk di materiali cristallini ove gli atomi sono disposti in modo ordinato.

Durante l'analisi, il campione viene colpito da un fascio di raggi X avente lunghezze d'onda con ordine di grandezza compatibile con le distanze interatomiche, ossia dell'ordine degli Å. Una parte del fascio incidente subisce una diffrazione, che dipende dalla struttura cristallina del solido analizzato.

Se l'analisi di diffrazione dei raggi X viene eseguita su una polvere, come nel caso dei campioni oggetto di questa tesi, è necessario considerare che i vari cristalli sono orientati in modo casuale. Ration per cui, la geometria dei diffrattometri più diffusa è quella di Bragg-Brentano. Tale configurazione fa sì che la sorgente, che genera il fascio di raggi X incidente, e il detector ruotino e formino sempre un angolo θ tra sorgente e campione e un angolo 2θ tra sorgente e detector (fig.2.1). Grazie a questo movimento, infatti, si riescono investigare tutte le possibili direzioni di diffrazione del fascio. Il campione analizzato, invece, rimane fisso durante l'intera durata della prova.

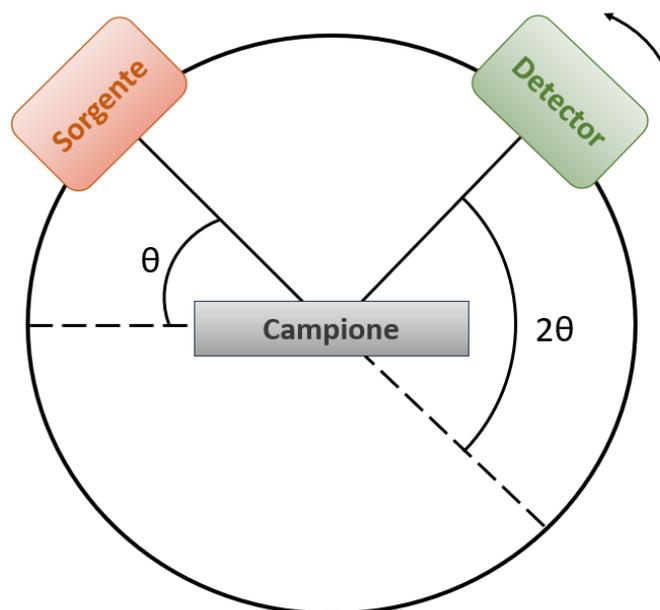


Figura 2.1: Schema di funzionamento di un diffrattometro a raggi X (Bragg-Brentano), immagine da [70] con modifiche.

Si ha diffrazione costruttiva quando la differenza di cammino ottico tra due raggi incidenti su

due piani cristallini adiacenti è pari ad un numero intero di volte la lunghezza d'onda incidente. Ossia quando è soddisfatta la legge di Bragg (equazione 2.2) [69]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.2)$$

in cui: n è un numero intero positivo, λ è la lunghezza d'onda della radiazione, d è la distanza tra due piani cristallini adiacenti e θ è l'angolo che si forma tra il fascio e il reticolo cristallino detto "angolo di Bragg".

Graficando l'intensità di radiazione rilevata al variare dell'angolo 2θ si ottengono i cosiddetti diffrattogrammi, da cui è possibile osservare diversi picchi. Ciascuno di questi picchi corrisponde ad una precisa distanza interplanare d . Pertanto, a ognuno di essi viene associata una terna di numeri interi, detti indici di Miller, che definisce la disposizione dei piani rispetto alle tre direzioni dello spazio. Confrontando i diffrattogrammi con quelli presenti nel database ICDD (International Center for Diffraction Data) è possibile identificare il campione in esame e le sue fasi cristalline.

Inoltre, dall'analisi XRD è possibile stimare quantitativamente la dimensione media dei cristalliti D partendo dalla larghezza di un picco presente nel diffrattogramma. Lo si fa attraverso l'equazione di Scherrer (equazione 2.3) [69]:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (2.3)$$

dove: K è un fattore di forma riferito alle particelle e B è la larghezza metà altezza del picco.

Per i campioni analizzati in questo lavoro di tesi, l'analisi di diffrazione dei raggi X è stata eseguita tramite diffrattometro Philips X'Pert PW3040, usando una radiazione Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$), facendo variare l'angolo 2θ , con step di $0,026^\circ$, nei range riportati in tab. 2.3:

Tabella 2.3 Range di variazione dell'angolo 2θ

Clino e AC	$10^\circ - 90^\circ$
CeO ₂ , Fe ₃ O ₄ , CeO ₂ - Fe ₃ O ₄	$5^\circ - 80^\circ$
TiO ₂ e Fe-TiO ₂	$20^\circ - 90^\circ$

2.2.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X, o XPS ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy"), è una tecnica che analizza i primi strati atomici della superficie di un solido e permette di studiarne la composizione chimica ed elementale.

Durante l'analisi XPS il campione viene colpito da un fascio monocromatico di raggi X. Come conseguenza a ciò, gli elettroni appartenenti agli orbitali esterni degli atomi più esposti sulla superficie vengono eccitati, quindi raggiungono un livello energetico superiore tale da generare delle vacanze sul guscio elettronico. Questi elettroni possiedono, dunque, un'energia cinetica K che dipende dalla loro energia di legame, nota come "binding energy". Quest'ultima, a sua volta, è correlata: agli elementi chimici presenti, al loro numero di ossidazione e alla tipologia dei legami chimici che sussistono tra gli atomi del campione.

Grazie all'analisi XPS si riesce a misurare l'energia cinetica degli elettroni espulsi dal guscio elettronico. Servendosi poi dell'equazione 2.4 si riesce a risalire all'energia di legame E_b :

$$K = h\nu - E_b - \Phi \quad (2.4)$$

dove: h è la costante di Plank, ν la frequenza dei raggi e Φ un termine correttivo correlato allo strumento.

A questo punto è possibile costruire uno spettro che riporta l'intensità degli elettroni rilevati

al variare della loro binding energy. I picchi presenti nel suddetto spettro permettono di riconoscere quali siano gli elementi presenti in superficie e il loro numero di ossidazione. Infatti, se uno stesso atomo presenta numeri di ossidazione differenti, nello spettro si avranno tanti picchi quanti sono i numeri di ossidazione riscontrati. Ciascuno di essi sarà posizionato in maniera un po' diversa dagli altri.

Infine, facendo il rapporto fra l'area dei picchi legati a un certo numero di ossidazione e quella degli altri, è possibile avere una stima quantitativa delle percentuali con cui i diversi numeri di ossidazione sono presenti tra gli atomi dell'elemento esaminato.

I catalizzatori studiati in questo lavoro di tesi sono stati sottoposti a spettroscopia fotoelettronica a raggi X utilizzando: XPS PHI 5000 Versa probe come apparecchiatura, un'energia di "band-pass" di 187,85 eV, un angolo di incidenza di 45° e diametro dello spot dei raggi X di 100 µm.

2.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

La microscopia elettronica a scansione, o FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) è una tecnica molto diffusa per esaminare le superfici dei solidi, grazie ad essa si riescono a ottenere immagini ad alta risoluzione senza alterare il campione analizzato. Solitamente, questa tecnica viene utilizzata per conoscere la forma delle nanoparticelle sintetizzate.

Durante l'analisi FESEM, la superficie del materiale in esame viene scansionata con un fascio focalizzato di elettroni primari a bassa energia, per tanto incapace di penetrare in profondità nel solido, compresa tra 0,5 e 30 kV. L'interazione fra gli elettroni primari e la superficie del campione genera elettroni secondari a minor energia. Misurando l'intensità di questi ultimi, strettamente correlata alla conformazione superficiale del campione, è possibile ricostruire un'immagine della superficie del solido esaminato con un'elevatissima risoluzione.

I campioni analizzati in questa tesi sono stati osservati con un microscopio elettronico a emissione di campo ("Field Emission Scanning Electron Microscope") Zeiss Merlin con colonna Gemini-II.

2.2.5 Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX)

La spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS, abbreviata anche EDX o XEDS) è una tecnica analitica che consente di risalire alla composizione chimica del campione e alla concentrazione degli elementi ivi presenti.

Durante la prova, un campione viene eccitato da una fonte di energia come quella proveniente dal fascio di elettroni di un microscopio elettronico.

Il campione, dunque, dissipa parte dell'energia assorbita espellendo un elettrone del guscio centrale, che viene in seguito sostituito da un elettrone del guscio esterno avente maggiore energia. La differenza di energia viene rilasciata sotto forma di raggi X con uno spettro caratteristico dipendente dalla natura chimica dell'atomo stesso [71].

Ciò consente di analizzare la composizione di un determinato volume di campione eccitato. Nello specifico, la posizione dei picchi identifica l'elemento chimico e l'intensità del segnale la sua concentrazione. Le informazioni sulla composizione possono essere rilevate grazie all'aggiunta di un rilevatore EDS a un microscopio elettronico. Durante la scansione vengono emessi e misurati i raggi X caratteristici; a questo punto, ogni spettro EDS registrato viene mappato a una posizione specifica sul campione [71].

L'analisi è stata condotta sul medesimo strumento utilizzato nelle analisi FESEM.

2.3 Test di Adsorbimento di Blu di Metilene

Come test di abbattimento del Blu di metilene (MB), si è scelto di operare dei test di adsorbimento su clinoptilolite (Zeolado, Grecia).

Le concentrazioni di MB scelte per i test di abbattimento sono pari a 100, 200 e 250 ppm. Si è deciso, dunque, di selezionare un range intermedio rispetto ai casi riscontrati in letteratura. Difatti, nei lavori con concentrazioni inferiori (10-110 ppm [72,73]) l'adsorbimento procede troppo velocemente e sarebbe quindi risultato difficile stimare correttamente la cinetica di adsorbimento; con concentrazioni superiori a 250 ppm (200-1000 ppm [74,75]), invece, potrebbero saturarsi i siti attivi dei materiali adsorbenti.

Un becher contenente 250 ml di soluzione di blu di metilene (100, 200 o 250 ppm) è stato posto su un sistema ad agitazione magnetica. Al tempo 0 è stata versata un'opportuna quantità di clinoptilolite (5 g L^{-1}) e la prova ha avuto così inizio. Durante il test sono stati effettuati dei campionamenti di liquido (circa 3 ml per campionamento) inizialmente più vicini e via via più diradati nel tempo. Il liquido prelevato è stato dunque centrifugato e, successivamente, analizzato con uno spettrofotometro UV-VIS (HACH LANGE GmbH, Ames, Iowa, USA). In conformità con quanto riscontrato in letteratura [75,76], come picco di riferimento dell'assorbanza di Blu di metilene si è utilizzato 664 nm. Le prove hanno avuto termine dopo un intervallo di tempo prestabilito pari a 210 min.

Per il caso più critico, ossia quello a maggior concentrazione di inquinante (250 ppm), a scopo di confronto è stato eseguito un ulteriore test con carbone attivo (Norit ROW 0.8 Supra, Merk, Steinheim, Germany). Anche in questo caso ci si è attenuti alla procedura sopra descritta.

2.4 Test catalitici e fotocatalitici di abbattimento di Paracetamolo

Per l'abbattimento del paracetamolo si è deciso di affidarsi a metodi catalitici e fotocatalitici, escludendo così l'adsorbimento. Tale scelta è giustificata sia dal fatto che questa tecnica non è in grado di abbattere l'inquinante, poiché il problema sarebbe solo spostato dalla matrice acquosa a quella solida, che dal difficile processo di rigenerazione dell'adsorbente stesso. Da ultimo, e non per importanza, non si vuole rischiare un potenziale rilascio del farmaco in seguito alla fase di adsorbimento: il paracetamolo essendo un farmaco e quindi un contaminante emergente potrebbe causare danni seri agli organismi umani e alla fauna acquatica anche a bassissime concentrazioni.

Dunque, per la sua degradazione si è scelto di effettuare dei test di tipo "Fenton-like" e "Foto-Fenton-like" (meccanismo al paragrafo 1.3.2) con tutti i catalizzatori oggetto di questo studio (riportati in tabella 1.1), ossia: CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-SCS350}$, $\text{TiO}_2\text{-SCS450}$, $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$, $\text{TiO}_2\text{-IT}$, $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$, $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Da qui in avanti, al fine di non appesantire la lettura, ci si riferirà ai meccanismi Fenton-like e Foto-Fenton-like rispettivamente con "Fenton" e "Foto-Fenton".

La concentrazione di paracetamolo è stata scelta pari a 10 ppm, in modo tale l'assorbanza cadesse nel range tra 0 e 1; in questo modo si è evitato di diluire i prelievi di liquido e quindi di commettere potenziali errori operativi. In aggiunta si è deciso di studiare il caso in condizioni peggiori rispetto alle concentrazioni tipicamente riscontrate nelle acque reflue (paragrafo 1.2), perché le soluzioni trovate per un caso studio con concentrazione di inquinante dell'ordine dei mg L^{-1} sono sicuramente valide anche per casi con concentrazioni inferiori dell'ordine dei $\mu\text{g L}^{-1}$.

Prima di iniziare con i test veri e propri, sono state svolte alcune prove che prevedevano l'ottimizzazione della quantità di H₂O₂. Sono stati rilevati gli spettri di soluzioni acquose di perossido di idrogeno a concentrazioni 0,1 mM, 0,5mM, 0,7 mM, 1 mM, 1,5 mM, 2,0 mM, 2,8 mM e 3,0 mM . La scelta è poi ricaduta su una concentrazione di H₂O₂ pari a 2,8mM. In questo modo si è riusciti a trovare il giusto equilibrio per non diminuire troppo il quantitativo di H₂O₂ (utile allo sviluppo dei processi Fenton e Foto-Fenton) e far sì che il contributo dell'acqua ossigenata, che alla lunghezza d'onda esaminata si sovrappone al picco del Paracetamolo, non falsasse troppo l'analisi.

Tutti i test di tipo Fenton sono stati condotti in assenza di luce in modo da analizzare l'effetto dei catalizzatori in condizioni "dark".

I test sia in condizioni "dark" (Fenton) che in condizioni di luce UV (Foto-Fenton) sono stati svolti preparando una soluzione di 150 ml di paracetamolo (10 ppm) in un becher e posta in agitazione magnetica. A questo punto insieme al giusto quantitativo di H₂O₂, sono stati aggiunti anche 500µL di soluzione di acido solforico 0,1 M per riuscire a raggiungere un pH pari a 3 e favorire così il meccanismo Fenton.

Al tempo 0, inizio effettivo della prova, è stato aggiunto anche il catalizzatore in modo che la sua concentrazione risultasse pari a 2 g L⁻¹.

Durante il test sono stati effettuati dei campionamenti di liquido, a intervalli di tempo prestabiliti. La soluzione è stata prelevata con una siringa e filtrata utilizzando dei filtri in Polietersulfone (PES) con cut-off di 0,22 µm, in modo da separare il solido e ottenere il liquido limpido e analizzarlo con lo spettrofotometro UV-VIS (HACH LANGE GmbH, Ames, Iowa, USA). In conformità con quanto rilevato in letteratura [77], come picco di riferimento dell'assorbanza del Paracetamolo si è utilizzato 243 nm.

In aggiunta a quanto fatto per i test Fenton, nelle prove con meccanismo Foto-Fenton (procedura riassunta in figura 2.2) è stata aggiunta una sorgente luminosa di raggi UVA (365 nm) tramite la lampada Spectroline EN-160L/FE. Quest'ultima è stata posta in posizione verticale rispetto alla soluzione e a una distanza tale che l'intensità di radiazione fosse pari a ~22 Wm⁻². Il valore d'intensità di radiazione è stato scelto in modo che fosse in linea con quanto trovato in letteratura[54] ed è stato misurato con un radiometro Delta OHM HD-2102.1.

Per evitare dispersioni di luce nell'ambiente esterno e riuscire quindi a valutare soltanto l'effetto del catalizzatore e della sorgente UVA, si è costruita una camera oscura (non rappresentata in figura 2.2) tutta intorno al becher e alla lampada.

Come ultima accortezza, per i test Foto-Fenton al posto del becher in vetro da 250 ml ne è stato utilizzato uno in ceramica avente un diametro molto maggiore dell'altezza. Ciò ha fatto sì che la radiazione fosse assorbita soltanto verticalmente e, soprattutto, che la superficie di soluzione esposta alla radiazione fosse quanto più ampia possibile.

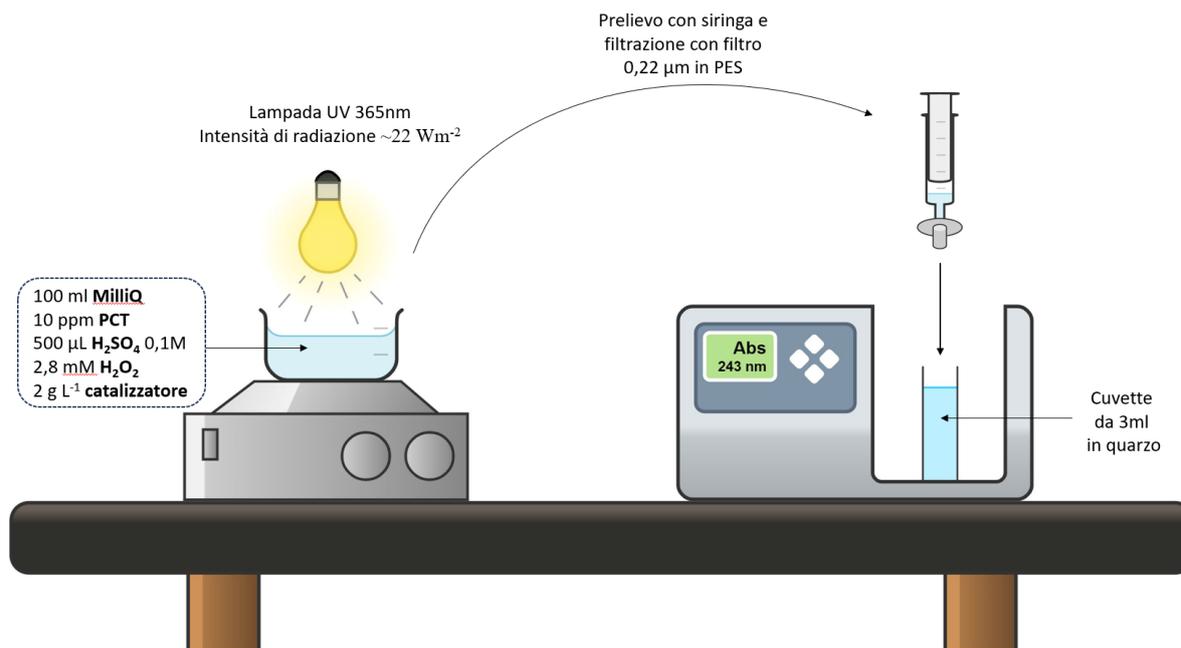


Figura 2.2 Procedura utilizzata per le prove di degradazione del PCT con meccanismo Foto-Fenton.

3. Discussione dei risultati

Si mostrano di seguito tutti i risultati delle prove di caratterizzazione sui materiali oggetto di questo lavoro di tesi, seguiti da quelli inerenti ai test di abbattimento degli inquinanti. Per la descrizione delle tecnologie e delle procedure utilizzate si rimanda al capitolo 2.

3.1 Fisisorbimento di azoto a -196°C

Si riportano di seguito i risultati dell'analisi di porosimetria ad azoto di tutti i materiali oggetto di questo studio.

3.1.1 Adsorbenti (Clino, AC)

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento per i due adsorbenti analizzati in questo lavoro sono riportate in Figura 3.1.

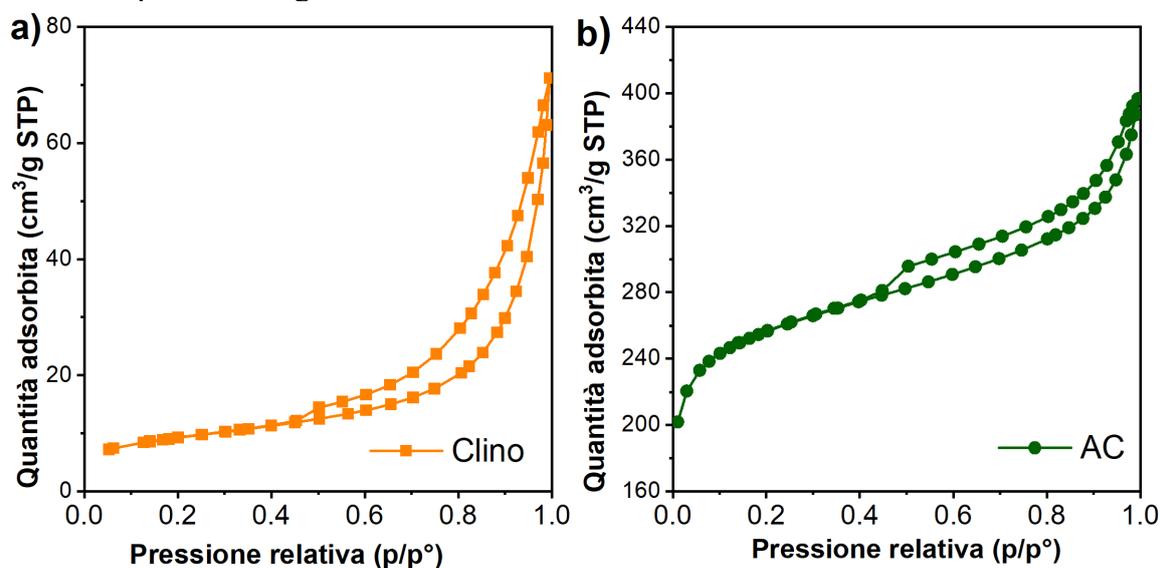


Figura 3.1 Isoterme di adsorbimento e desorbimento di a) Clino b) AC

I due campioni evidenziano delle isoterme di adsorbimento e desorbimento diverse. In particolare, per quanto riguarda la Clino, figura 3.1(a) è paragonabile a quella di tipo H4 della classificazione IUPAC, tipica dei materiali microporosi [78]. Invece, la forma delle isoterme di adsorbimento-desorbimento dell'AC (figura 3.1b) può essere ascrivibile a quella di tipo IV della classificazione IUPAC ed evidenzia la natura mesoporosa del materiale.

La presenza del loop di isteresi formato dalla curva di adsorbimento e da quella di desorbimento di entrambi i materiali è indice del fenomeno di condensazione capillare. La forma dei suddetti loop è classificabile secondo le norme IUPAC a una forma di tipo H4 per la Clino (figura 3.1a), che è indice di una forma a fessura dei pori, e H3 per l'AC (figura 3.1b) ossia formata da aggregati non rigidi di particelle simili a scaglie [78,79].

Confrontando le aree superficiali e il volume dei pori dei due materiali adsorbenti (Clino e AC), riportate in tabella 3.1, è evidente come l'AC abbia proprietà tessiturali migliori rispetto alla Clino. La sua area superficiale, ad esempio, risulta quasi trenta volte superiore rispetto a quella della Clino.

Tabella 3.1 Area superficiale, volume e diametro dei pori di Clino e AC.

	Clino	AC
Area superficiale ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$):	32,0	891,0
Volume dei pori ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,12	0,56
Diametro dei pori (nm)	2,1	3,3

3.1.2 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento ottenute per CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sono riportate in Figura 3.2.

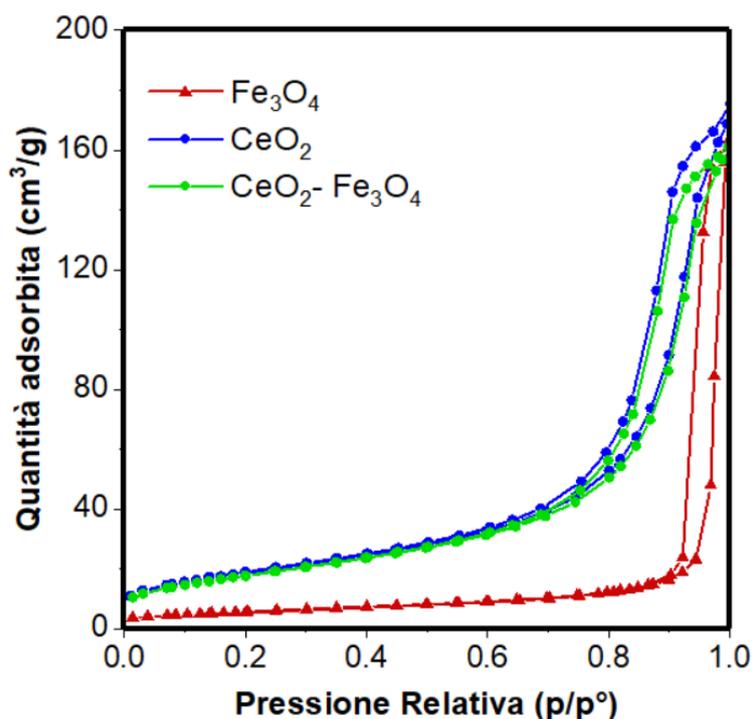


Figura 3.2 Isoterme di adsorbimento e desorbimento di Fe_3O_4 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Dai risultati ottenuti, si evince che campione di ceria pura (in blu) e il campione misto ceria-magnetite (in verde) hanno andamento delle isoterme pressoché analogo, e quasi sovrapposto, contrariamente a quanto accade per il campione di magnetite pura. Ciò è in linea con la procedura di sintesi adottata per il campione misto. Inoltre, analizzando la forma delle isoterme per i campioni di CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, entrambe le curve, secondo la classificazione IUPAC, mostrano un andamento di tipo IVa[79] tipico di materiali mesoporosi con un loop d'isteresi H3.

La curva rossa riferita al campione di magnetite pura è sempre classificabile come IVa [79] che ne indica la natura mesoporosa, ma il suo loop d'isteresi ha la forma tipica dei pori cilindrici (H1-IUPAC).

Anche dai parametri tessiturali riportati in tabella 3.2 è evidente come i campioni CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ e mostrino sia aree superficiali comparabili rispettivamente di 38,4 e 40,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ che dimensione dei pori simili di 13,1 e 12,0. D'altra parte, il campione Fe_3O_4 risulta avere un'area superficiale di circa 19,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e quindi inferiore rispetto ai due campioni precedenti, ma diametro dei pori di circa 33 nm decisamente superiore rispetto a quelli dei due campioni contenenti ceria.

Tabella 3.2 Area superficiale, volume e diametro dei pori di Fe_3O_4 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

	CeO_2	Fe_3O_4	$\text{CeO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$
Area superficiale ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$):	38,4	19,9	40,9
Volume dei pori ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,14	0,20	0,13
Diametro dei pori (nm)	13,1	33,2	12,0

3.7.3 Biossido di Titanio (TiO_2 , Fe-TiO_2)

Analizzando la forma delle isoterme di adsorbimento e desorbimento di tutti i campioni di titanio riportate in figura 3.3, esse risultano appartenenti alla tipologia IV(IUPAC). Infatti, tutti i materiali presentano un loop d'isteresi (dovuto ai fenomeni di condensazione capillare) che ne indica la natura mesoporosa.

Il loop d'isteresi dei campioni TiO_2 -IT, Fe-TiO_2 -IT e Fe-TiO_2 -SCS possono essere classificati come H2 (IUPAC), pertanto i pori delle suddette titanie avranno forma a bottiglia ("ink bottle-pores") [79]. I pori della P25, invece, sono formati da aggregati non rigidi; difatti, il loop d'isteresi è classificabile come H3. Questi risultati risultano essere in accordo con quanto presente in letteratura [54].

Per quanto riguarda le isoterme di adsorbimento e desorbimento dei due campioni di titanio tal quale sintetizzati con metodo SCS (TiO_2 -SCS450 e TiO_2 -SCS350), riportate in figura 3.3a, esse presentano un doppio loop d'isteresi. Tuttavia, il loop ottenuto per alte pressioni (p/p° compresa tra 0,85-1) potrebbe riferirsi a una porosità intergranulare e non intragranulare [80], per tanto non di una porosità "reale". Dunque, concentrandosi sul primo loop d'isteresi (visibile a più basse pressioni relative) anch'esso, come TiO_2 -IT, Fe-TiO_2 -IT e Fe-TiO_2 -SCS, è classificabile come H2.

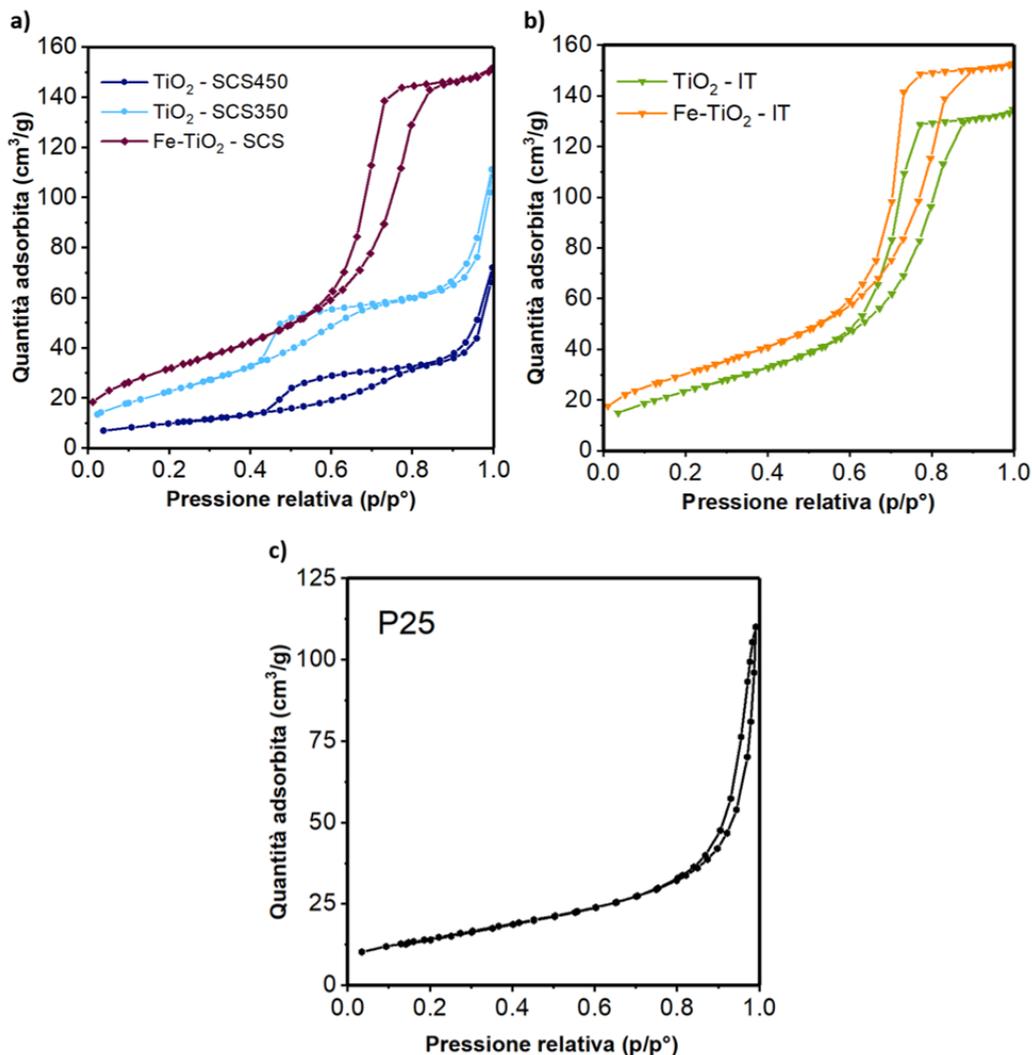


Figura 3.3 Isotherme di adsorbimento e desorbimento di TiO_2 e Fe-TiO_2 sintetizzate con metodo SCS (a), idrotermale (b) e commerciale P25(c).

Analizzando adesso i dati riportati in tabella 3.3, si evince che le dimensioni dei pori di tutti i campioni di TiO₂ e Fe-TiO₂ risultano comparabili tra loro e comprese in un range tra 8-9 nm. Per quanto riguarda le aree superficiali, invece, le titanie dopate con ferro hanno mostrato valori più elevati rispetto alle rispettive titanie tal quali; ciò è in accordo con quanto trovato in letteratura[66] Nello specifico le aree superficiali di Fe- TiO₂-SCS e Fe-TiO₂-IT sono rispettivamente 117,6 e 106,9 m² g⁻¹.

Tabella 3.3 Area superficiale, volume e diametro dei pori di tutti i campioni di TiO₂ e Fe-TiO₂

	TiO ₂ -P25	TiO ₂ -SCS450	TiO ₂ -SCS350	Fe-TiO ₂ -SCS	TiO ₂ -IT	Fe-TiO ₂ -IT
Area superficiale (m² g⁻¹):	52,1	37,6	80,6	117,6	84,3	106,9
Volume dei pori (cm³ g⁻¹)	0,17	0,11	0,17	0,24	0,21	0,24
Diametro dei pori (nm)	8,3	8,0	7,8	8,0	9,0	8,3

3.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

3.2.1 Adsorbenti (Clino, AC)

I risultati relativi alle prove XRD condotti su Clino e AC sono riportati in figura 3.4. Dall'elaborazione del diffrattogramma della Clino, risulta la presenza di picchi di forma stretta e allungata che indicano un'elevata cristallinità. I picchi principali si riscontrano a 9,92°, 11,09° e 22,43°, ciò risulta in accordo con il modello scelto come riferimento nel database n. 00-039-1383. Il picco più intenso lo si ha a 22,43° ed è indicato come piano di tipo (1 3 1) [81].

Spostando l'attenzione sul diffrattogramma dell'AC si può notare come, contrariamente a quanto osservato per la Clino, quest'ultimo presenti un pattern a bassa cristallinità. Ciò è in linea con quanto trovato in letteratura [82,83]. Il diffrattogramma di AC è stato confrontato con il modello di riferimento n. 00-006-0675. I due picchi principali si trovano a 22,56° e 43,57° e corrispondono a piani di tipo (0 0 2) e (1 0 1) del tipico pattern del carbone attivo [83].

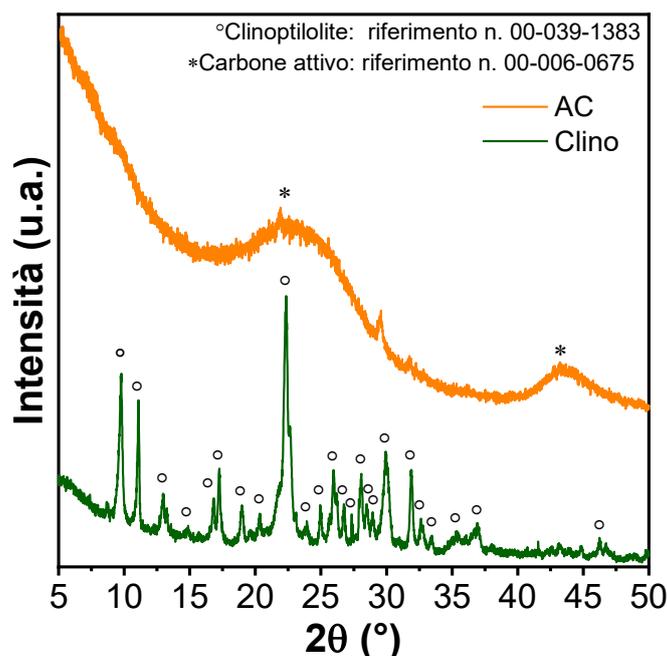


Figura 3.4 Diffrattogrammi di Clino e AC.

3.2.2 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)

I risultati relativi alle prove XRD per i campioni CeO_2 , Fe_3O_4 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sono riportati in figura 3.5. Tutti e tre i campioni presentano un'elevata cristallinità come evidente dalla forma dei picchi presenti in ogni diffrattogramma.

I materiali $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ e CeO_2 presentano picchi ad angoli 2θ di $28,555^\circ$, $33,082^\circ$, $47,479^\circ$ e $56,335^\circ$ in accordo con il pattern di riferimento nel database n.00-034-0394. L'andamento decrescente dei diffrattogrammi di CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, che si differenzia da quello crescente di Fe_3O_4 , fornisce un'ulteriore conferma circa la presenza delle due fasi nel campione misto magnetite-ceria.

Il diffrattogramma riferito a Fe_3O_4 , invece, evidenzia la copresenza di Fe_3O_4 (referenza 00-019-0629) ed Fe_2O_3 (referenza 00-033-0664). Ciò lo si evince dai picchi a $30,095^\circ$ e $35,423^\circ$ per Fe_3O_4 e dai picchi a $33,153^\circ$, $35,612^\circ$, $49,48^\circ$ e $54,091^\circ$ per Fe_2O_3 . La maggiore intensità dei picchi di Fe_2O_3 ne evidenzia la maggiore presenza rispetto a Fe_3O_4 .

Nel diffrattogramma di $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sono presenti picchi poco intensi riferiti sia a Fe_2O_3 che a Fe_3O_4 come evidenziato in figura 3.5 rispettivamente dai simboli * e \circ . La loro bassa intensità è attribuibile alla percentuale massica di Fe_3O_4 nel campione che da procedura [67] risulta pari al 15% massico.

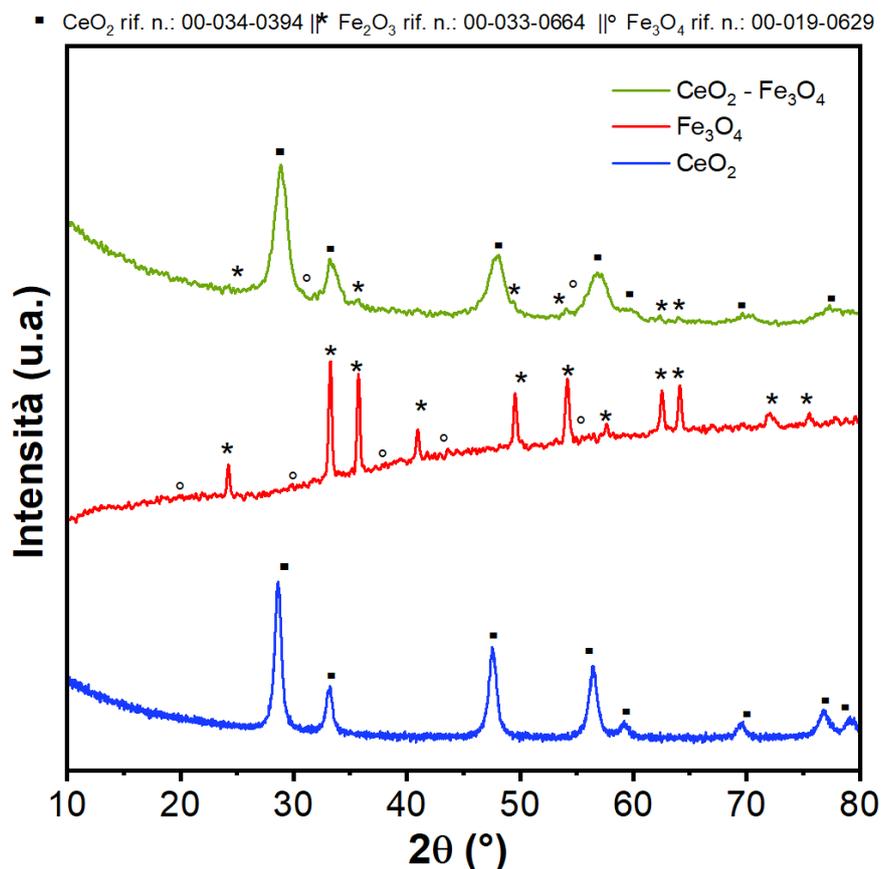


Figura 3.5 Diffrattogrammi di CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

La stima della dimensione media dei cristalliti è stata fatta considerando i picchi più intensi contenuti nel range 20° - 40° e mediandone i risultati. Come confronto è stato usato boruro di lantanio (LaB6). Dai risultati riportati in tabella 3.4, concordi con la letteratura [67], è emerso che il materiale composito risulta avere dimensione dei cristalliti di circa 5,5 nm, dunque molto

contenuta se messa a paragone con quelle degli altri due campioni. Al contrario, la magnetite presenta cristalliti di 47,4 nm.

Tabella 3.5 Dimensione media dei cristalliti valutata con metodo XRD

	CeO₂	Fe₃O₄	CeO₂-Fe₃O₄
Cristalliti (nm)	14,55	47,4	8,3

3.2.3 Biossido di Titanio (TiO₂, Fe-TiO₂)

Si riportano in figura 3.6 l'analisi XRD di tutti i campioni di TiO₂ e Fe-TiO₂ oggetto di questo studio. Nello specifico: la sezione "a" si riferisce ai campioni sintetizzati con metodo SCS, la sezione "b" a quelli sintetizzati con metodo idrotermale e la "c" al campione commerciale P25.

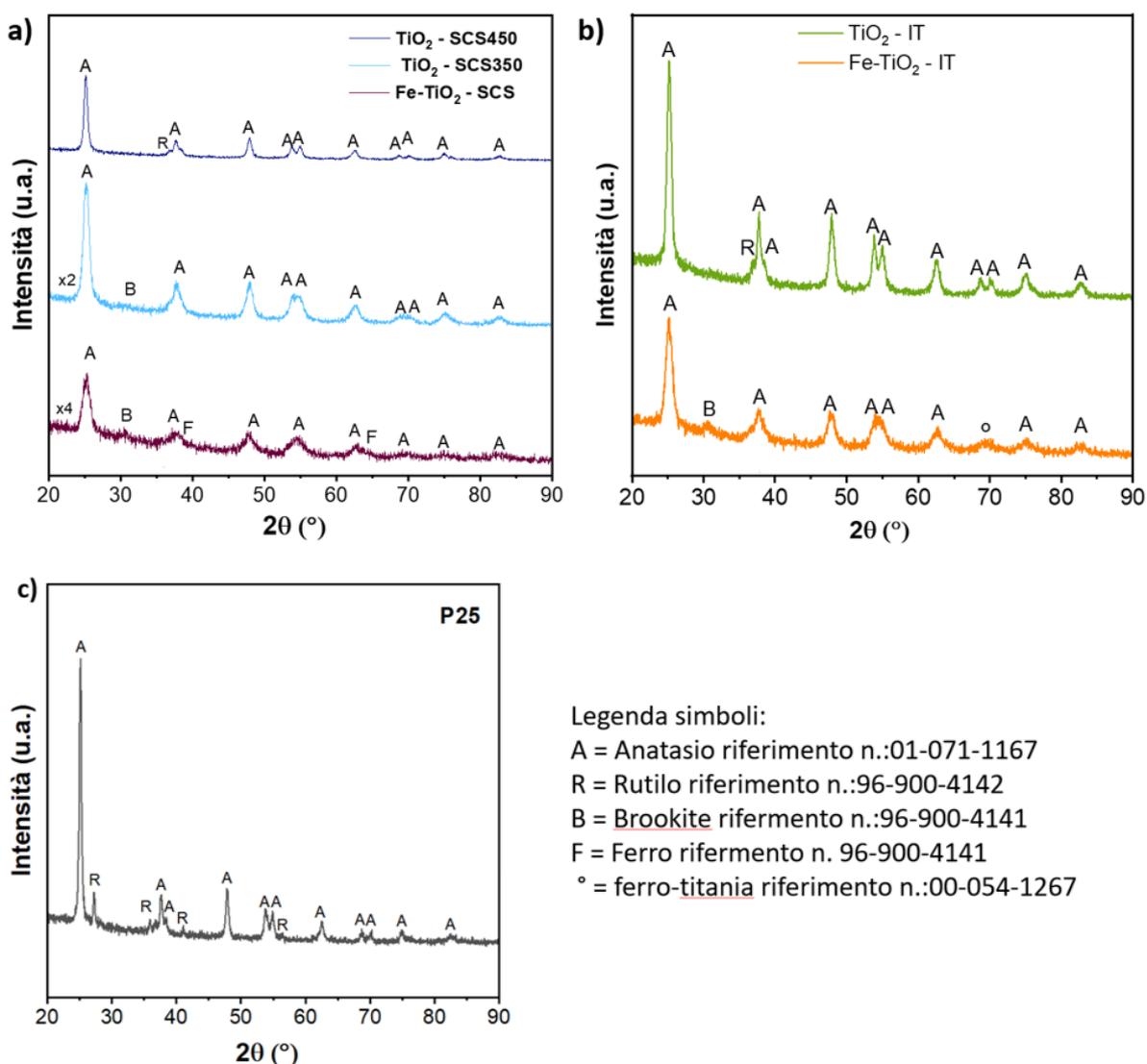


Figura 3.6 Diffattogrammi di TiO₂ e Fe-TiO₂ sintetizzati con metodo SCS (a) sintetizzati con metodo idrotermale (b) e TiO₂ commerciale P25 (c).

In tutti i diffattogrammi riportati in figura 3.6 i picchi più intensi si trovano per angoli di Thiele di 25,271° riferito al piano (1 0 1), che secondo riferimento n. 01-071-117 è caratteristico della struttura polimorfa di TiO₂ detta "Anatasio". Quest'ultima cristallizza formando celle tetragonali formate da due unità di TiO₂ e aventi dimensioni: a=b=3,782 Å, c=9,502 Å [84].

Soltanto il campione commerciale TiO₂-P25 (figura 3.6c) presenta la titania in forma di “Rutilo” ossia avente celle tetragonali formate da due unità di TiO₂ e aventi dimensioni a=b=4,584 Å, c=2.953 Å [84]. Ciò è evidente dalla presenza del picco a 27,259° riferita al piano (1 1 0). Da un’analisi semiquantitativa è risultato che il campione contiene il 17% di Rutilo e il restante 83% di Anatasio, tali risultati risultano essere in linea con quanto presente in letteratura. La presenza di Rutilo in questo campione è giustificata dalla modalità di sintesi della P25 ottenuta per pirolisi a temperature che superano i 1800°C [85]; infatti, è stato dimostrato che questa fase si forma per temperature superiori a 600 – 700°C [86].

La presenza di “Brookite” è stata riscontrata per i campioni TiO₂-SCS350, Fe-TiO₂-SCS e Fe-TiO₂-IT (figura 3.6a e 3.6b) dal picco caratteristico a 30,679° riferita al piano (1 2 1). Anche la Brookite è un polimorfo della TiO₂, essa presenta celle cristalline ortorombiche con otto unità di TiO₂ e aventi dimensioni a=5.436 Å, b=9.166 Å, c=5.135 Å [84]. Anche in questo caso la sua presenza può essere giustificata dalle temperature di calcinazione dei suddetti campioni, in quanto tutte risultano inferiori a quello limite di formazione di Brookite pari a circa 600°C [86]. Inoltre, essendo la Brookite favorita anche da ambienti a pH acido [87], l’intensità superiore dei picchi dei campioni dopati con ferro è giustificabile dall’utilizzo del cloruro di ferro come precursore in fase di sintesi.

Focalizzando adesso l’attenzione sul diffrattogramma del campione Fe-TiO₂-SCS (figura 3.6a), la presenza dei picchi riconducibili a quelli del ferro (referenza n.: 96-900-4141) fa pensare che le particelle di Ferro non siano entrate in struttura ma si siano semplicemente depositate.

Opposta tendenza si è riscontrata, invece, per il campione Fe-TiO₂-IT in cui dal picco a 69,589°, riconducibile a limenite (Fe-TiO₂) presente nel database con la referenza n. 00-054-1267. Ciò potrebbe indicare la presenza di ferro in struttura.

Per questi materiali è stata fatto anche il calcolo della dimensione media dei cristalliti, riportata in tabella 3.5. L’analisi è stata fatta sui i due picchi dell’Anatasio più intensi compresi tra 20° e 40°, nello specifico quella a circa 25° e quello a circa 37°, e utilizzando come confronto LaB6.

Tabella 3.5 Dimensione media dei cristalliti valutata con metodo XRD.

	TiO₂ - SCS450	TiO₂ - SCS350	Fe-TiO₂ - SCS	TiO₂ - IT	FeTiO₂ - IT	TiO₂ - P25
Cristalliti (nm)	11,75	9,4	6,9	12,4	7,65	22,55

I risultati ottenuti per il campione commerciale TiO₂-P25 e per i campioni sintetizzati con procedura idrotermale (TiO₂-IT e Fe-TiO₂-IT) risultano concordi con quanto presente in letteratura [54,66].

Inoltre, il campione Fe-TiO₂-SCS presenta una dimensione dei cristalliti pari a 6,9 nm, che è risultata essere la più piccola tra tutti i catalizzatori investigati. Ciò può avere degli effetti anche sull’attività catalitica in quanto è ben noto che al diminuire delle dimensioni dei cristalliti aumentano le prestazioni catalitiche del materiale.

3.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

3.3.1 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO₂, Fe₃O₄, CeO₂-Fe₃O₄)

Dalla deconvoluzione degli spettri ottenuti tramite tecnica XPS, si possono ottenere informazioni sulle specie presenti sulla superficie del materiale analizzato. In Figura 3.7 sono riportate le deconvoluzioni degli spettri dell’ossigeno O1s (a), cerio Ce3d (b) e Fe2p (c) relative agli ossidi misti magnetite-ceria (CeO₂, Fe₃O₄, CeO₂-Fe₃O₄).

Dalla deconvoluzione dello spettro relativo all'ossigeno, si evince la presenza di due picchi riconducibili a ossigeni "O_α" e "O_β".

Con il termine "O_β" si è soliti riferirsi agli atomi di ossigeno legati direttamente al metallo e appartenenti al reticolo del materiale. Questi ultimi sono contraddistinti da un intenso picco a valori inferiori di energia di legame compresa tra 528,8 – 529,1 eV [88]

Con il termine "O_α", invece, ci si riferisce alle specie chemisorbite in superficie; ad esempio, fanno parte di questa specie le forme anioniche ossidrili (OH⁻) e i carbonati ((CO₃)²⁻). Agli atomi O_α corrispondono energie di legame comprese tra 531,0 e 531,6 eV [88] Un aumento di atomi di O_α in superficie può incrementare la mobilità degli elettroni e rendere la specie più reattiva.

Per i campioni contenenti magnetite (Fe₃O₄, CeO₂-Fe₃O₄) si osserva un "chemical shift" dei picchi di O_α e O_β verso energie di legame superiori indice di un effetto elettronegativo.

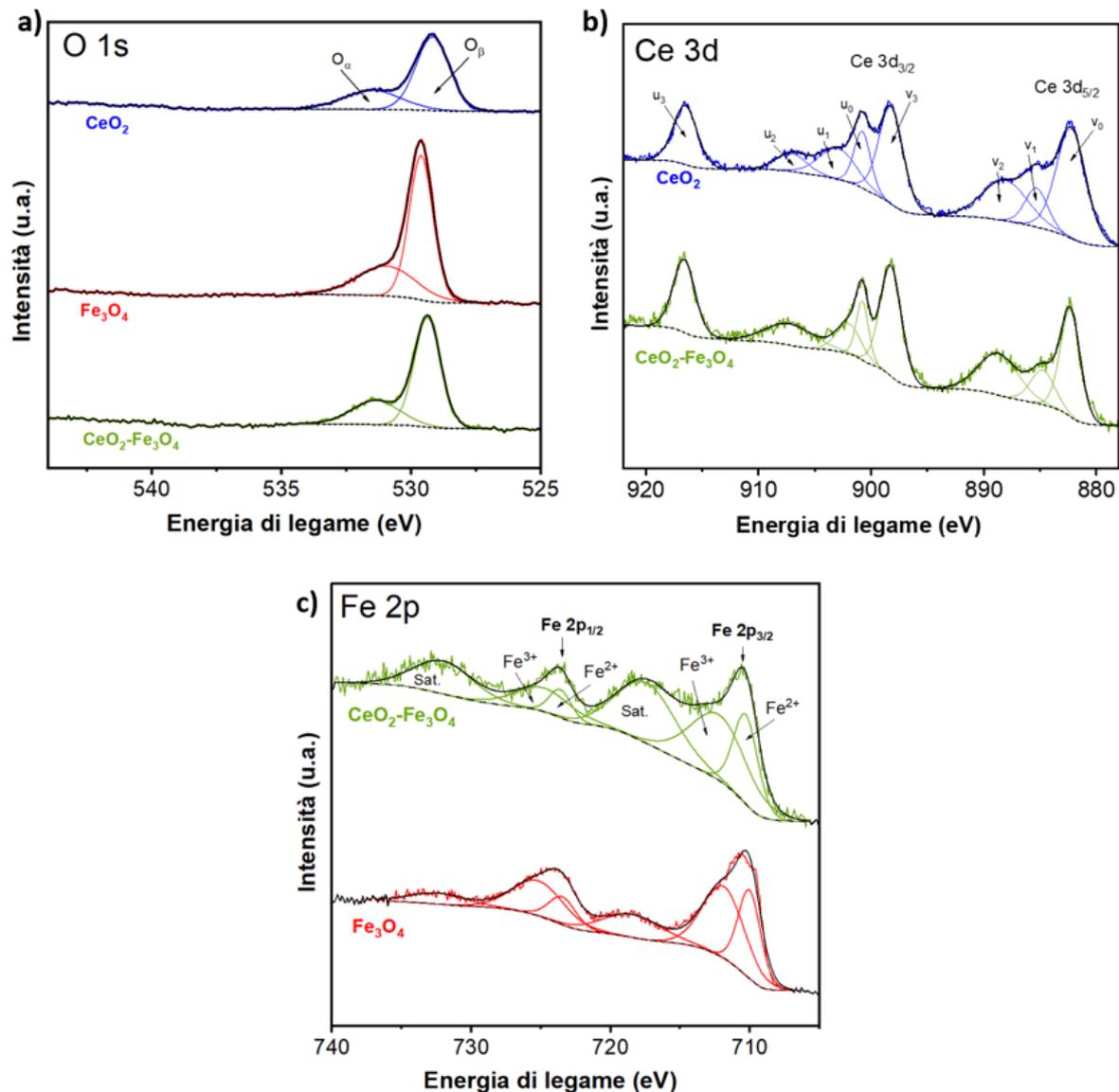


Figura 3.7 Risultati XPS, deconvoluzione dei picchi dell'ossigeno (a), del cerio (b) e del ferro (c) per i campioni CeO₂ in blu, Fe₃O₄ in rosso e CeO₂-Fe₃O₄ in verde.

Dalla tabella 3.6 si può osservare che le percentuali di specie O_α presenti si aggira sempre intorno a valori del 30% circa.

Dovendo poi implementare dei processi degradativi di tipo Fenton-like e Foto-Fenton-like, basati su reazioni di ossidoriduzione che prevedono l'ossidazione dello ione metallico, dalla deconvoluzione dei picchi di cerio e ferro se ne sono ricavate le percentuali di Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . Si precisa che per la specie Ce^{3+} sono stati sommati i contributi dei picchi V_1 e U_1 (figura 3.7b). Se ne riportano i valori in tabella 3.6, da cui si evince che il rapporto tra Ce^{3+} e Ce^{4+} è di circa 0,44 per CeO_2 e 0,41 per $CeO_2-Fe_3O_4$. Per quanto riguarda il ferro, invece, il rapporto tra Fe^{2+} e Fe^{3+} è pari a 0,32 per Fe_3O_4 e a 0,55 per $CeO_2 - Fe_3O_4$.

Tabella 3.6 Percentuali atomiche di O_α , O_β , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} per i campioni CeO_2 , Fe_3O_4 e $CeO_2-Fe_3O_4$

	CeO₂	Fe₃O₄	CeO₂ - Fe₃O₄
O_α	30,6%	33,8%	28,9%
O_β	69,4%	66,2%	71,1%
O_α / O_β	0,44	0,51	0,41
Ce³⁺	16,2%	-	14,2%
Ce⁴⁺	83,8%	-	85,8%
Ce³⁺ / Ce⁴⁺	0,19	-	0,17
Fe²⁺	-	14,5%	20,9%
Fe³⁺	-	45,7%	38,0%
Satellite	-	39,8%	41,1%
Fe²⁺ / Fe³⁺	-	0,32	0,55

3.3.2 Biossido di Titanio (TiO₂, Fe-TiO₂)

Si riportano di seguito le deconvoluzioni dei picchi di ossigeno, titanio e ferro rispettivamente in figura 3.8-3.9-3.10. le immagini 3.8 e 3.9 sono state divise in sezioni: la “a” fa riferimento alle titanie sintetizzate con metodo SCS, la “b” a quelle sintetizzate con metodo idrotermale e la “c” al campione commerciale P25.

Per i campioni TiO₂-SCS350 e Fe-TiO₂-SCS in figura 3.7 a può essere osservato un “chemical shift” dei due picchi di O_α e O_β verso sinistra (effetto elettronegativo), quindi verso energie di legame superiori rispetto al campione TiO₂-SCS450.

Mettendo adesso a confronto la titania tal quale ottenuta con metodo idrotermale e il suo corrispettivo dopato con ferro, riportate entrambe in figura 3.8b, si osserva un “chemical shift” di entrambi i picchi O_α e O_β verso destra; ossia verso energie di legame inferiori (effetto elettropositivo).

Infine, dall'immagine 3.8c può essere osservato come i picchi O_α e O_β relativi alla TiO₂-P25 risultino perfettamente compresi nei range riportati al paragrafo precedente, ossia rispettivamente 531,0 e 531,6 eV per gli O_α e 528,8 – 529,1 eV per gli O_β .

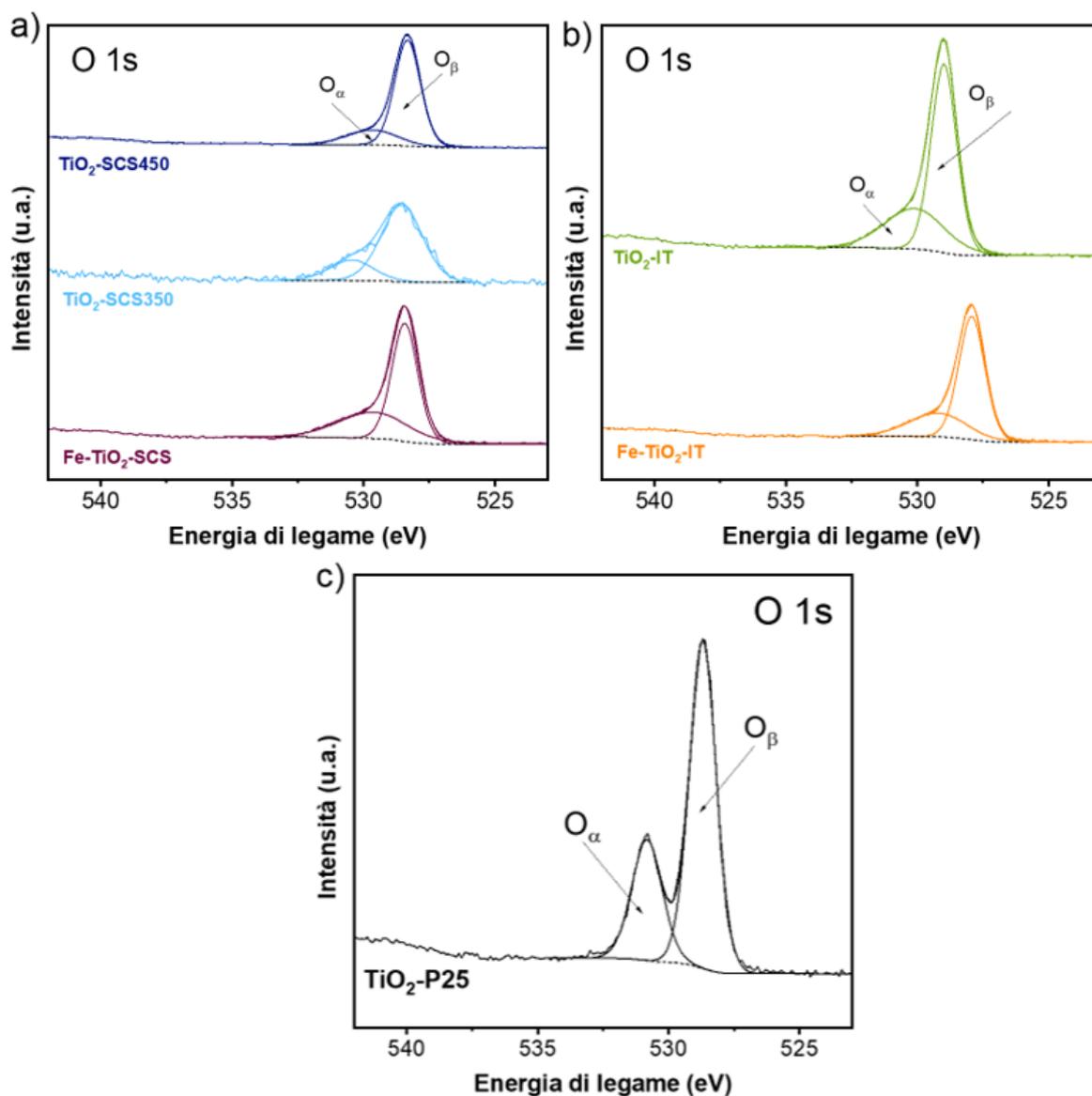


Figura 3.8 Risultati XPS, deconvoluzione dei picchi dell'ossigeno per i campioni di TiO_2 e Fe-TiO_2 sintetizzati con metodo SCS (a), sintetizzati con metodo idrotermale (b), campione commerciale P25 (c).

Dalle deconvoluzioni dei picchi relativi al titanio 2p, invece, non si osserva alcun chemical shift per i campioni sintetizzati con metodo SCS (figura 3.9a). Le medesime osservazioni fatte invece per i campioni TiO_2 -IT e Fe-TiO_2 -IT possono essere ripetute anche per i picchi di Ti^{4+} e Ti^{3+} che subiscono un chemical shift nel caso dopato con ferro verso destra (effetto elettropositivo).

Lo spettro relativo alla TiO_2 - P25 in figura 3.9, invece, è l'unico in cui sono chiaramente visibili i satelliti degli orbitali $\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{Ti } 2p_{1/2}$.

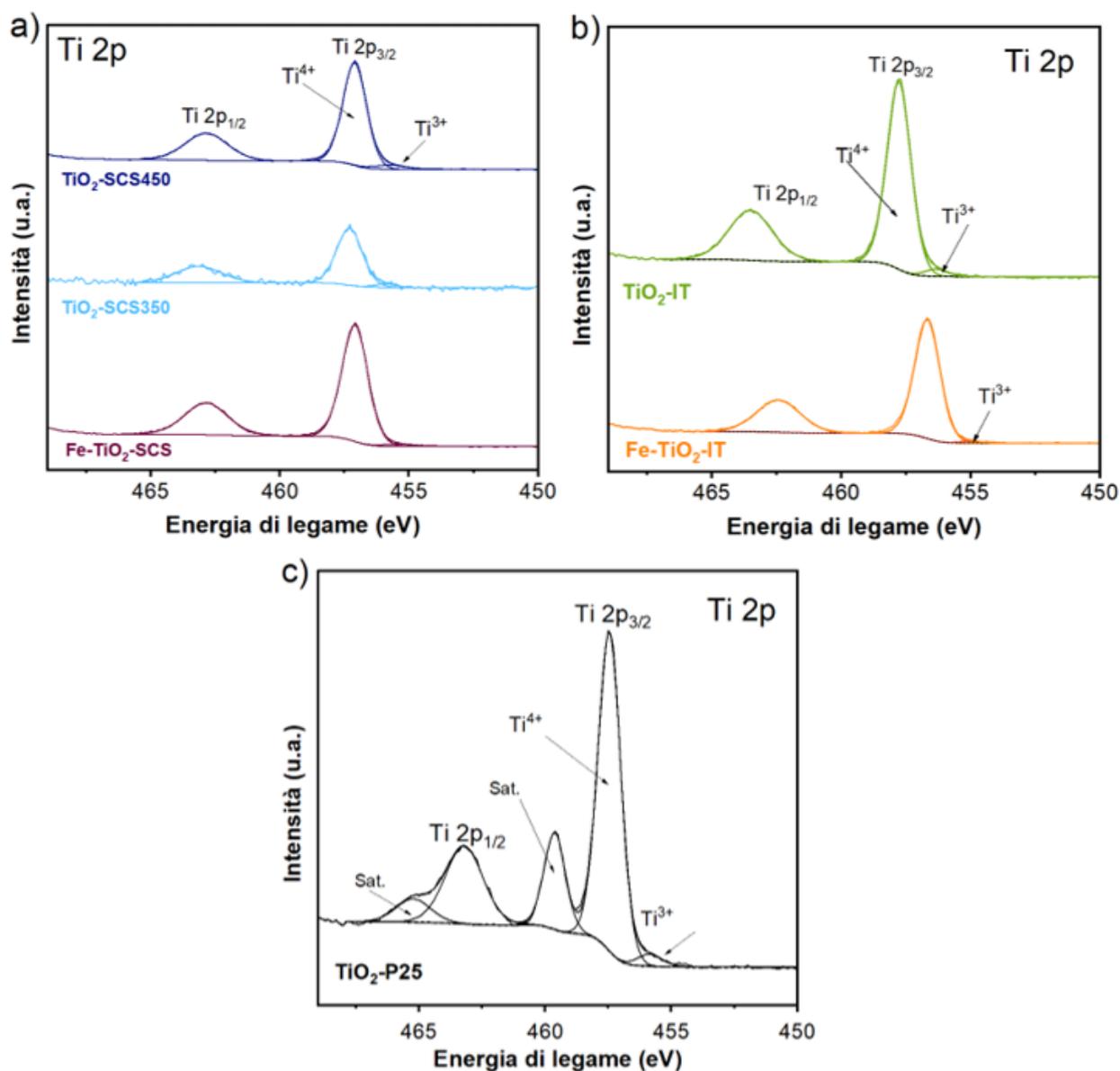


Figura 3.9 Risultati XPS, deconvoluzione dei picchi del titanio per i campioni di TiO_2 e Fe-TiO_2 sintetizzati con metodo SCS (a), sintetizzati con metodo idrotermale (b), campione commerciale P25 (c).

Gli spettri relativi alla deconvoluzione del ferro 2p per i campioni $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$ e $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ sono stati riportati in figura 3.10. Sfortunatamente sebbene le prove siano state ripetute più volte essi presentano spettri molto rumorosi in cui non è possibile distinguere perfettamente le regioni dei due orbitali ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) dai loro satelliti. Per tanto, la deconvoluzione sull'intero spettro come per i campioni CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ non è stata attuabile. Dunque, per questo motivo, si è scelto di condurre l'intera analisi XPS dei campioni di TiO_2 tal quale e dopata focalizzando l'attenzione sull'orbitale a più alte energie di legame ($2p_{3/2}$) sia per il ferro che per il titanio.

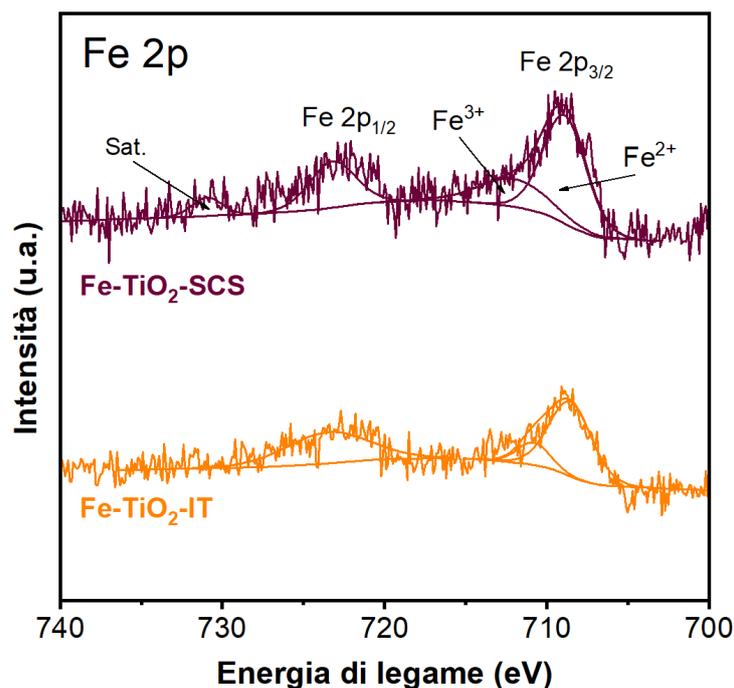


Figura 3.10 Risultati XPS, deconvoluzione dei picchi del ferro per i campioni di Fe-TiO₂-SCS e Fe-TiO₂-IT.

Si riportano adesso in tabella 3.7 le percentuali delle specie di O_α, O_β, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ presenti sulla superficie dei campioni secondo analisi XPS. Si osservi che il campione presentante più specie reattive O_α è Fe-TiO₂ – SCS con una percentuale del 37,2%.

Tabella 3.7 Percentuali atomiche di O_α, O_β, Ti⁺³, Ti⁺⁴, Fe⁺² e Fe⁺³ per i campioni di TiO₂, e Fe-TiO₂.

	TiO ₂ - SCS450	TiO ₂ - SCS350	Fe-TiO ₂ - SCS	TiO ₂ - IT	FeTiO ₂ - IT	TiO ₂ - P25
O_α	21,90%	22,20%	37,20%	33,60%	30,30%	29,50%
O_β	78,10%	77,80%	62,40%	66,40%	69,70%	70,50%
O_α / O_β	0,28	0,29	0,60	0,51	0,43	0,42
Ti⁺³	5,40%	24,70%	2,30%	3,50%	1,50%	3,90%
Ti⁺⁴	94,60%	75,30%	97,70%	96,50%	98,54%	96,10%
Ce³⁺ / Ce⁴⁺	0,06	0,33	0,02	0,04	0,02	0,04
Fe⁺²	-	-	70,90%	-	81,30%	-
Fe⁺³	-	-	29,10%	-	18,80%	-
Fe²⁺ / Fe³⁺	-	-	2,44	-	4,32	-

Dall'analisi dei dati riportati in tabella 3.7 è emerso che il campione più attivo è Fe-TiO₂-SCS in quanto presenta un rapporto O_α/O_β superiore a tutti gli altri campioni e pari a 0,6. In aggiunta, presenta anche una buona quantità di specie metalliche ridotte. Infatti, il rapporto Ce³⁺ / Ce⁴⁺ è paragonabile a quello degli altri campioni e pari a 0,2 e il rapporto Fe²⁺ / Fe³⁺ di 2,44.

3.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

Si riportano di seguito i risultati ottenuti con tecnologia FESEM utili a studiare la morfologia di tutti i materiali oggetto di questo di lavoro di tesi.

3.4.1 Adsorbenti (Clino, AC)

Dall'analisi delle immagini ottenute con microscopia elettronica a scansione, la clinoptilolite evidenzia una struttura scaglie (figura 3.11a-b) in accordo con quanto presente in letteratura[89,90]. L'AC, invece, presenta una struttura a mesopori "multiwallet" mostrata in figura 3.11c-d.

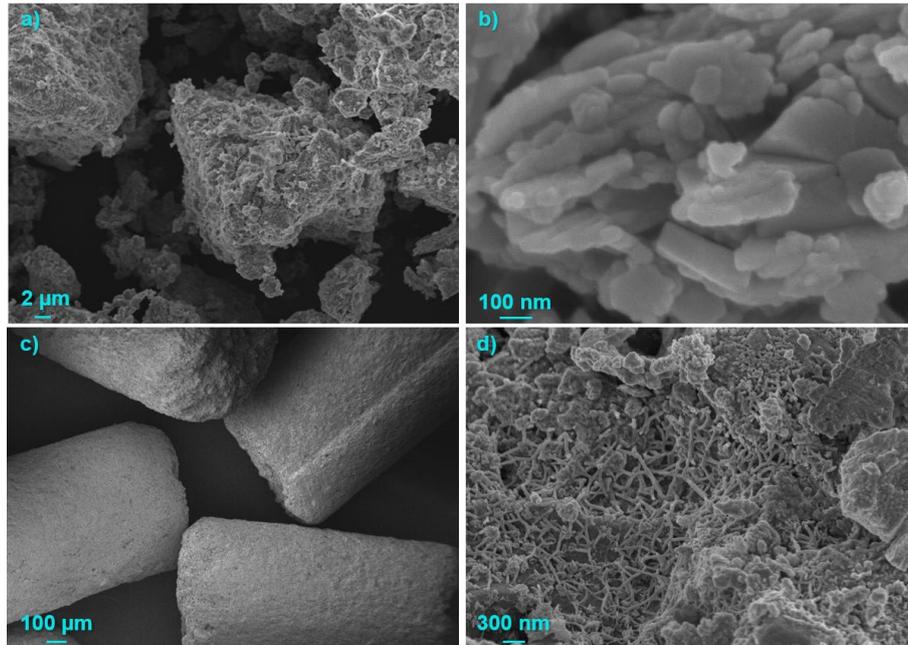


Figura 3.11 Immagini FESEM di Clino (a-b) e AC (c-d).

3.4.2 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)

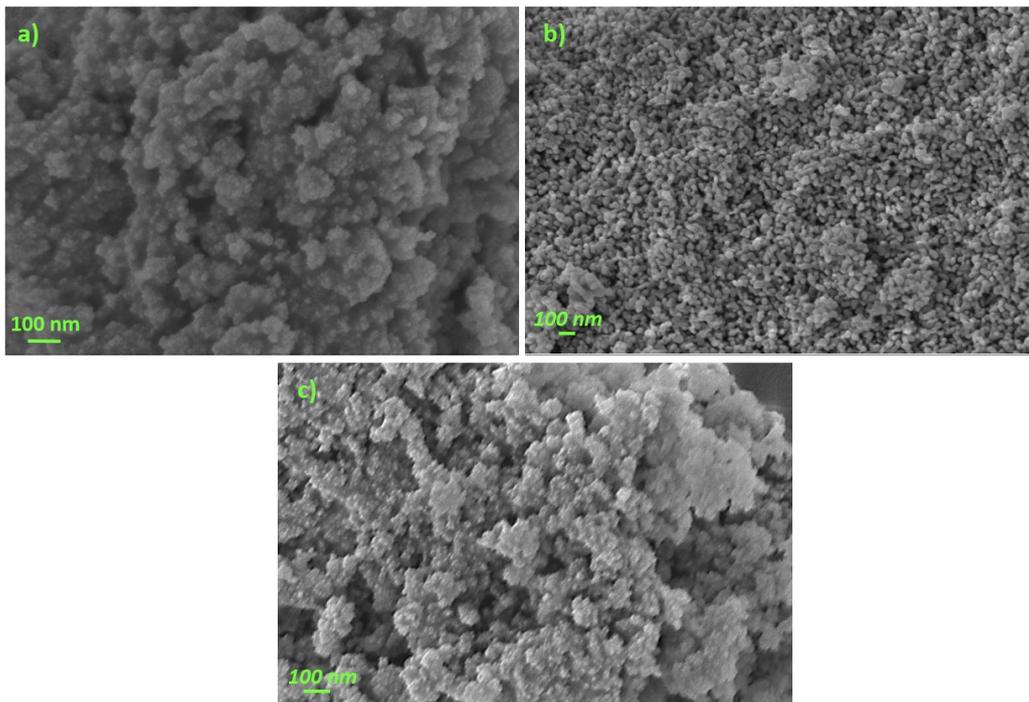


Figura 3.12 Immagini FESEM di CeO_2 (a), Fe_3O_4 (b), $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (c).

Dall'analisi delle immagini FESEM per gli ossidi misti di ceria-magnetite è emerso che tutti e tre i campioni, CeO_2 (figura 3.12a) Fe_3O_4 (figura 3.12b) $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (figura 3.12c), sono costituiti da particelle sferiche. Ciò risulta in accordo con quanto ricavato in letteratura [67].

3.4.3 Biossido di Titanio (TiO_2 , Fe- TiO_2)

Dall'analisi delle immagini FESEM di tutti i campioni di titania tal quale e dopata con Fe, si osservano nanoparticelle aggregate di forma sferica per lo più sferica. Si riportano di seguito le sopracitate immagini suddivise per metodologia di sintesi (figure da 3.13 a 3.15).

Le immagini relative alla morfologia delle particelle di $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (figura 3.15a-b) evidenziano una disposizione delle particelle tale da rendere il materiale quasi “spugnoso”.

SCS:

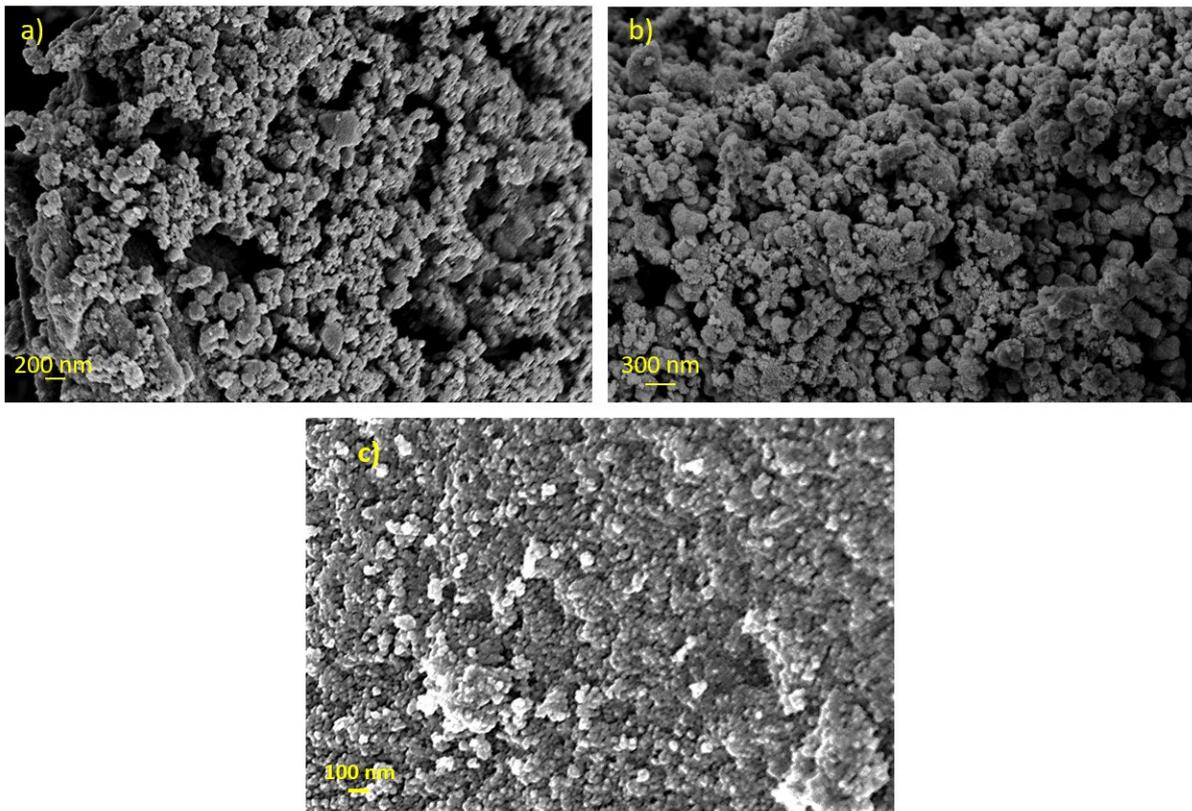


Figura 3.15 Immagini FESEM di $\text{TiO}_2\text{-SCS450}$ (a), $\text{TiO}_2\text{-SCS350}$ (b), $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$ (c).

Idrotermale

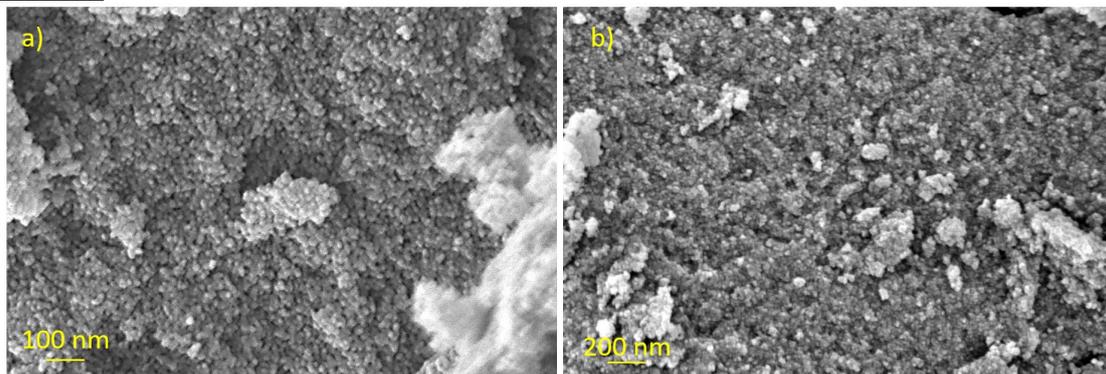


Figura 3.14 Immagini FESEM di $\text{TiO}_2\text{-IT}$ (a), $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ (b).

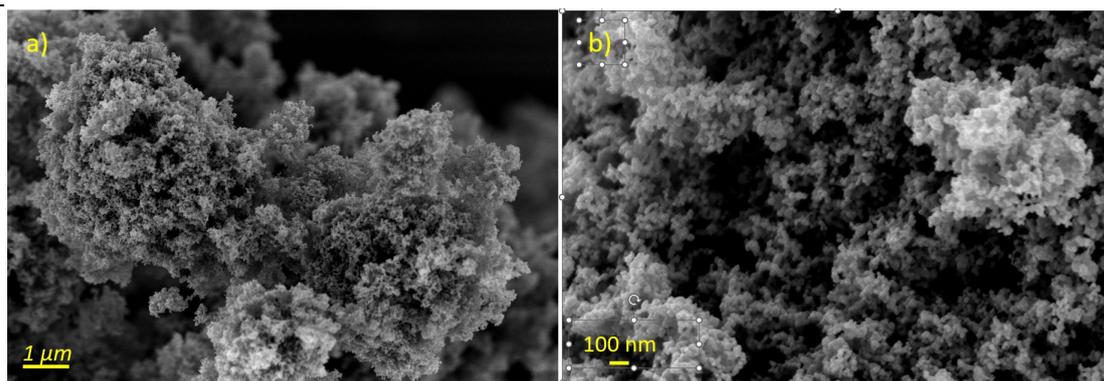


Figura 3.15 Immagini FESEM di $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

3.5 Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX)

L'analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX) è stata effettuata sui due campioni di titanio con dopaggio di ferro, ossia $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ e $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$, per verificarne le reali percentuali massiche del metallo. Mediando i risultati ottenuti su tre punti per ciascun campione, si è calcolata una percentuale di ferro massica del 4,56% per $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ e del 3,17% per il campione $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$. Si riporta in tabella 3.8 la composizione massica dei due campioni.

Tabella 3.8 Composizione massica di $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ e $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$ da analisi EDX.

	O % (m/m)	Ti % (m/m)	Fe % (m/m)
Fe-TiO₂-IT	48,76	46,68	4,56
Fe-TiO₂-SCS	55,26	41,57	3,17

3.6 Test di Adsorbimento di Blu di metilene

Nel paragrafo a seguire verranno esposti e commentati tutti i risultati ottenuti per i test di adsorbimento del blu di metilene. Tutti gli spettri di assorbimento rilevati durante le prove di abbattimento sono riportati in figura 3.16 in forma normalizzata. In particolare, 3.16a si riferisce al caso 100 ppm di MB, 3.16 b a 200 ppm e 3.16c a 250 ppm.

Al minuto 210 la Clino ha presentato percentuali di adsorbimento del 100%, 99% e 93% rispettivamente per i casi 100, 200 e 250ppm. Come previsto, per la concentrazione minore di inquinante (100 ppm) l'abbattimento procede in modo più efficiente rispetto agli altri due casi in esame (200 e 250 ppm). Oltre alla ridotta concentrazione di inquinante in soluzione, da trattare con la medesima quantità di adsorbente e quindi di siti attivi disponibili, ciò è spiegabile da fenomeni legati alla variazione di pH.

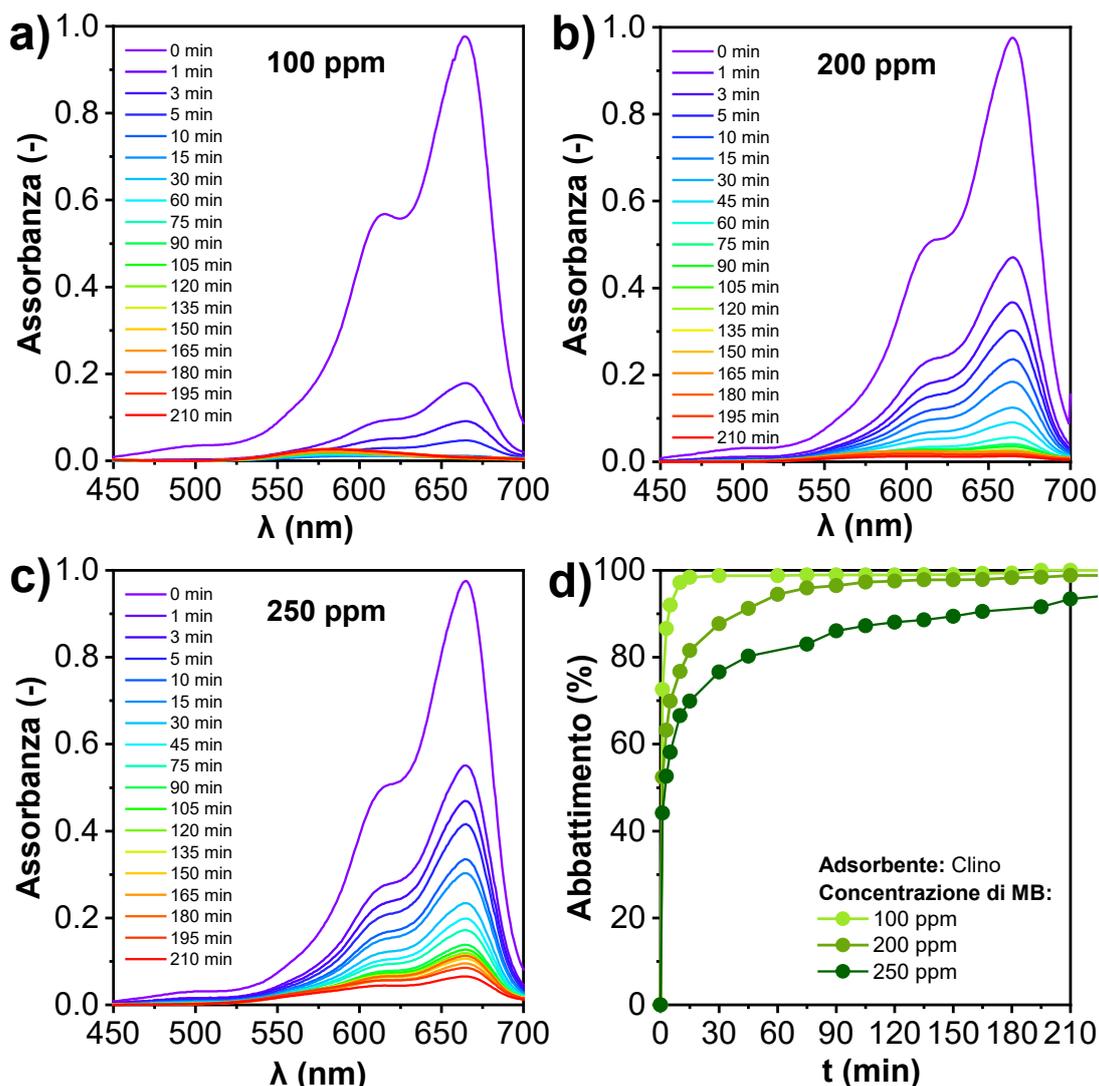


Figura 3.16 Test di adsorbimento a 100 ppm (a) 200 ppm (b) e 250 ppm (c) di MB su Clino. Abbattimento percentuale di MB in funzione del tempo (d).

Il meccanismo di adsorbimento seguito dal blu di metilene consta di 4 diverse fasi [6]:

- 1) migrazione del MB dal bulk della soluzione alla superficie dell'adsorbente;
- 2) diffusione del MB nello strato limite fino alla superficie dell'adsorbente;
- 3) adsorbimento del MB sui siti attivi del materiale;
- 4) diffusione intraparticellare del MB nei pori del materiale.

Un ruolo fondamentale nel meccanismo di adsorbimento del blu di metilene utilizzando clinoptilolite come adsorbente è ricoperto dal pH della soluzione. Quest'ultimo influenza la carica superficiale della Clino, il grado di ionizzazione e la carica elettrica del blu di metilene [91]. Basti pensare alle caratteristiche chimiche sia del MB che della clinoptilolite. Quest'ultima, infatti, essendo una zeolite naturale, presenta cariche negative in superficie compensate dalla presenza di cationi metallici sulla superficie. Il blu di metilene, invece, appartiene alla categoria dei coloranti cationici in quanto in soluzione si presenta in forma cationica. Dunque, all'aumentare del valore di pH diminuisce la concentrazione di ioni H^+ in soluzione e si instaura una forte interazione tra la superficie dell'adsorbente (Clino) e il catione del MB [89,92,93]. Tale interazione risulta quindi possibile perché in soluzione la Clino scambia i cationi metallici presenti sulla sua superficie e genera così cariche negative sulla stessa. Si formano per tanto dei perfetti siti attivi per l'adsorbimento del MB, che in soluzione

si ricorda avere forma cationica. Più nello specifico, i gruppi funzionali presenti sulla superficie della Clino sono i silanoli; questi ultimi, avendo carica negativa, hanno forte tendenza a formare legami con il MB presente in forma cationica.

Per studiare nel modo più realistico possibile l'adsorbimento di MB su Clino, in questo lavoro di tesi non si è effettuata alcuna regolazione di pH delle soluzioni esaminate. Tuttavia, è stato effettuato un monitoraggio del parametro in questione mediante misurazioni al tempo 0 (pH_0) e dopo 210 minuti (pH_f). I risultati sono riportati in tabella 3.9.

Tabella 3.9: Misure di pH ai tempi 0 e 210 min dei test di adsorbimento di MB a 100, 200 e 250 ppm con Clino.

MB (ppm)	pH_0	pH_f
100	8,36	7,11
200	8,01	5,65
250	6,18	6,09

Per quanto appena visto, dunque, l'adsorbimento di MB con Clino funziona meglio all'aumentare della basicità della soluzione. Tale situazione si verifica a sua volta al diminuire delle concentrazioni di MB come facilmente visionabile in tabella 3.9. Difatti, un aumento della quantità di MB comporta una diminuzione delle specie OH^- . Queste ultime, legandosi al MB (cationico), causano una diminuzione di pH_0 da 8,36 (100 ppm) a 8,01 e 6,18 rispettivamente per i casi 200 e 250 ppm.

Per il caso a maggior concentrazione di MB (250 ppm) è stato condotto un ulteriore test utilizzando le medesime modalità operative ma utilizzando come adsorbente Carbone attivo.

Dalla figura 3.17 è possibile notare come l'abbattimento di MB con Clino (Figura 3.17a) proceda più rapidamente rispetto a quello osservato per AC (Figura 3.17b). La ragione di questo andamento potrebbe essere spiegata dall'abbondante presenza di cationi nella struttura della Clino che le attribuisce buone proprietà di scambio ionico, come visto al paragrafo precedente, permettendo una forte interazione MB-Clino [89,92,93].

Nonostante la varietà di siti attivi dell'AC (gruppi carbossilici, lattone, fenolo, carbonile, anidride, etere, chinone etc.[94] l'interazione del MB cationico in soluzione con i siti attivi della Clinoptilolite è più forte. Ciò potrebbe essere correlato alla parziale idratazione di tali gruppi chimici in acqua che non permette loro di creare una buona interazione con il blu di metilene.

Al termine dei test di abbattimento (210 min) entrambi i materiali raggiungono circa il 93% di abbattimento del MB (Figura 3.17c). La non presenza di cationi metallici sulla superficie dell'AC, è compensata dalla sua maggiore area superficiale e dal maggior diametro dei pori. Questa combinazione fa sì che il MB non incontri problemi in fase di diffusione intraparticellare nei pori del materiale (fase 4 del meccanismo sopra riportato).

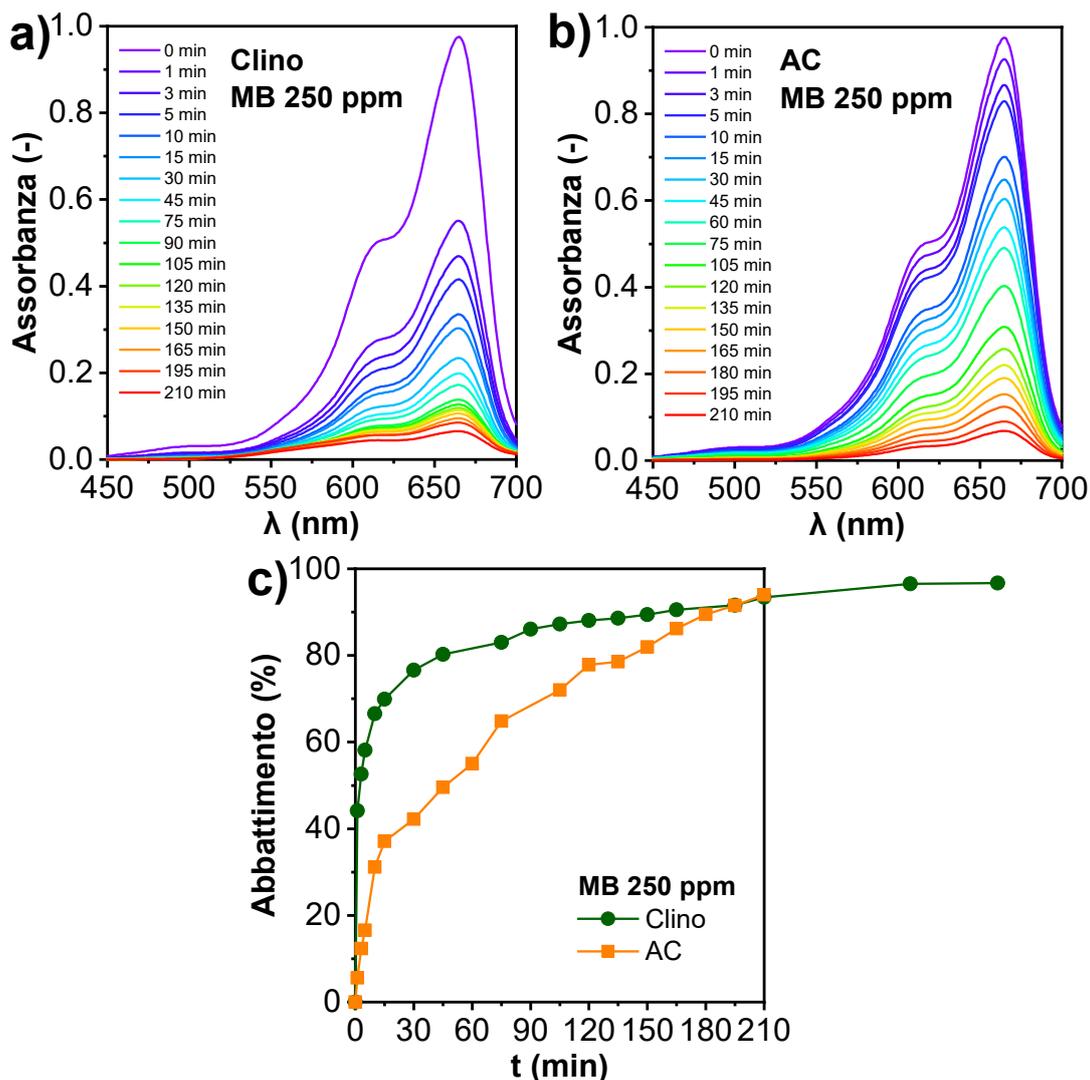


Figura 3.17 Abbattimento di MB a 250 ppm con Clino(a) e AC (b). Confronto tra l'abbattimento in funzione del tempo ottenuto per i due adsorbenti.

Dalla figura 3.17 è possibile notare come l'abbattimento di MB con Clino (Figura 3.17a) proceda più rapidamente rispetto a quello osservato per AC (Figura 3.17b). La ragione di questo andamento potrebbe essere spiegata dall'abbondante presenza di cationi nella struttura della Clino che le attribuisce buone proprietà di scambio ionico, come visto al paragrafo precedente, permettendo una forte interazione MB-Clino [89,92,93].

Nonostante la varietà di siti attivi dell'AC (gruppi carbossilici, lattone, fenolo, carbonile, anidride, etere, chinone etc. [94] l'interazione del MB cationico in soluzione con i siti attivi della clinoptilolite è più forte. Ciò potrebbe essere correlato alla parziale idratazione di tali gruppi chimici in acqua che non permette loro di creare una buona interazione con il blu di metilene.

Al termine dei test di abbattimento (210 min) entrambi i materiali raggiungono circa il 93% di abbattimento del MB (Figura 3.17c). La non presenza di cationi metallici sulla superficie dell'AC, è compensata dalla sua maggiore area superficiale e dal maggior diametro dei pori. Questa combinazione fa sì che il MB non incontri problemi in fase di diffusione intraparticellare nei pori del materiale (fase 4 del meccanismo sopra riportato).

3.7 Test catalitici e fotocatalitici di abbattimento del Paracetamolo

Nei paragrafi a seguire verranno esposti e commentati tutti i risultati ottenuti per i test di degradazione del Paracetamolo con processi catalitici e fotocatalitici di ossidazione avanzata quali i processi Fenton e Foto-Fenton (descritti al paragrafo 1.3.2).

Prima di procedere con l'analisi dei risultati ottenuti per ogni materiale, si mostra in figura 3.18 lo studio effettuato per ottimizzare la quantità di acqua ossigenata, discusso al paragrafo 2.4, in modo da non interferire con la posizione del picco del paracetamolo (243 nm) e allo stesso tempo averla in quantità sufficiente per la reazione di degradazione. Alla luce di quanto emerso, la concentrazione di H₂O₂ è stata fissata pari a 2,8 mM.

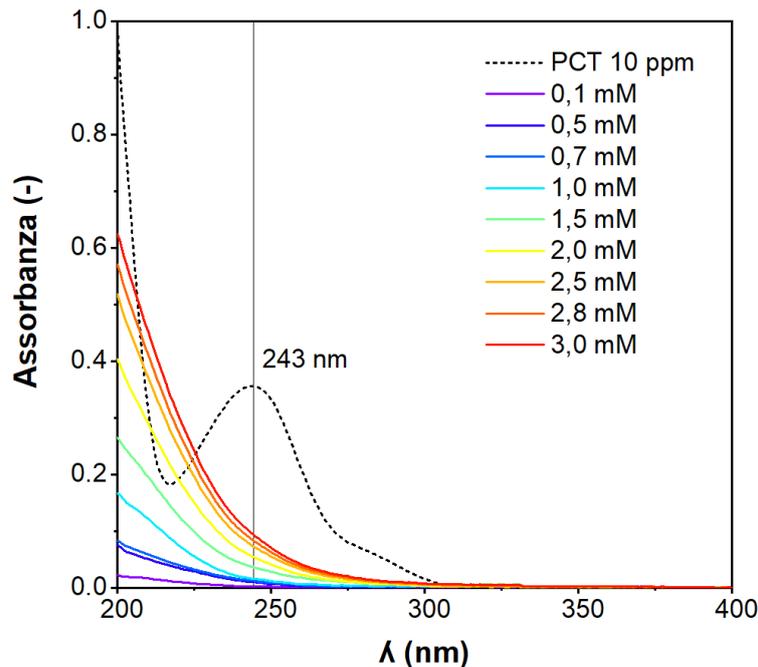


Figura 3.18 Spettri assorbanza di H₂O₂ a diverse concentrazioni.

Infine, si riporta in figura 3.19 la retta di taratura ottenuta mediante diluizioni progressive utilizzando come “bianco” una soluzione a pH 3 (ottenuto sempre aggiungendo una soluzione di H₂SO₄ 0,1M) e con H₂O₂ 2,8M. La costruzione della retta di taratura dello strumento è utile per stimare le concentrazioni reali di inquinante ad ogni prelievo e, quindi, le percentuali di abbattimento dello stesso. Più il valore R² associato alla linea di tendenza è prossimo al valore unitario e più la stima è corretta.

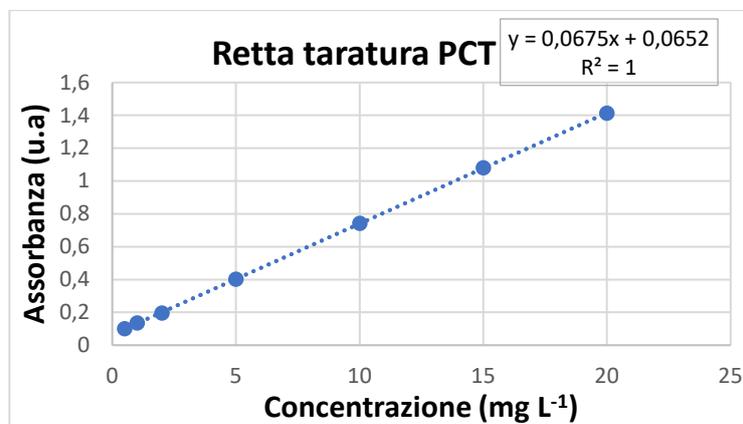


Figura 3.19 Retta di taratura soluzione di PCT 10 ppm, pH 3 e H₂O₂ 2,8mM.

3.7.1 Ossidi misti di magnetite-ceria (CeO_2 , Fe_3O_4 , $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$)

Si riportano di seguito i risultati delle prove Fenton e Foto-Fenton con gli ossidi misti di magnetite-ceria. Nello specifico la figura 3.20 si riferisce a CeO_2 , la 3.21 a Fe_3O_4 e la 3.22 al campione misto $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. La sezione “a”, invece, è sempre riferita alle prove Fenton, mentre la “b” alle prove Foto-Fenton.

Con nessuno di questi catalizzatori si è verificata degradazione del paracetamolo né con meccanismo Fenton né con meccanismo Foto-Fenton. Ciò lo si può notare dal fatto che le curve relative ai vari prelievi nel tempo si sovrappongono perfettamente a quella riferita al tempo 0. Una diminuzione dell'assorbanza e quindi un abbassamento del picco a 243 nm, lunghezza d'onda associata al paracetamolo [77], sarebbe stato indice della diminuzione di concentrazione dell'inquinante in soluzione.

Per questa ragione tutte le prove non funzionanti sono state interrotte dopo un tempo di 120 min.

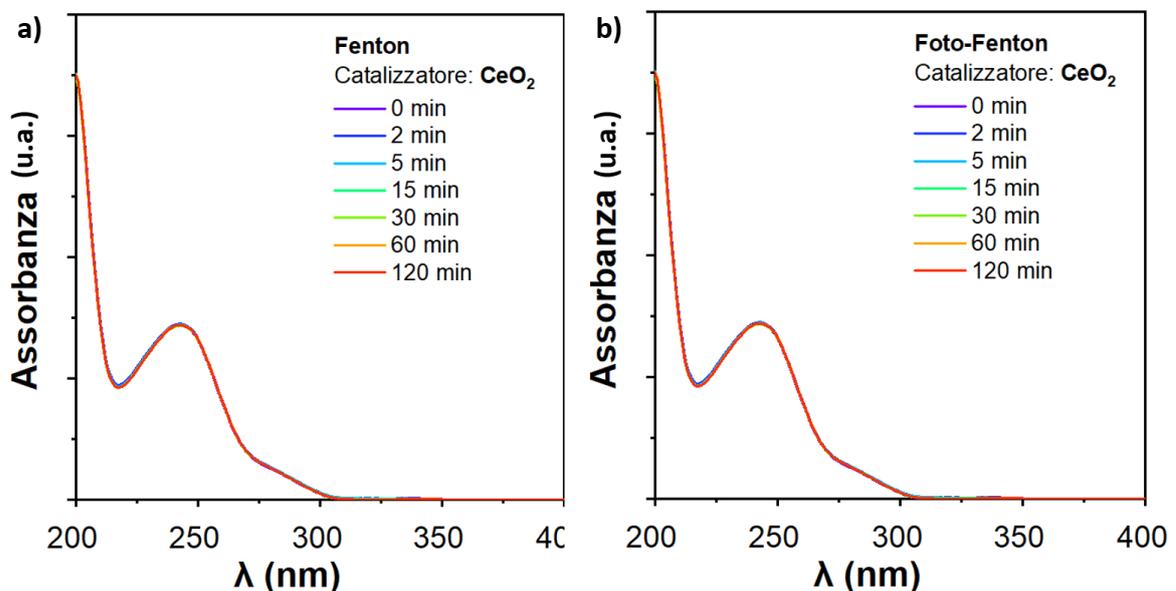


Figura 3.20 Test Fenton (a) e Foto-Fenton(b) di degradazione del paracetamolo 10 ppm con CeO_2 pura.

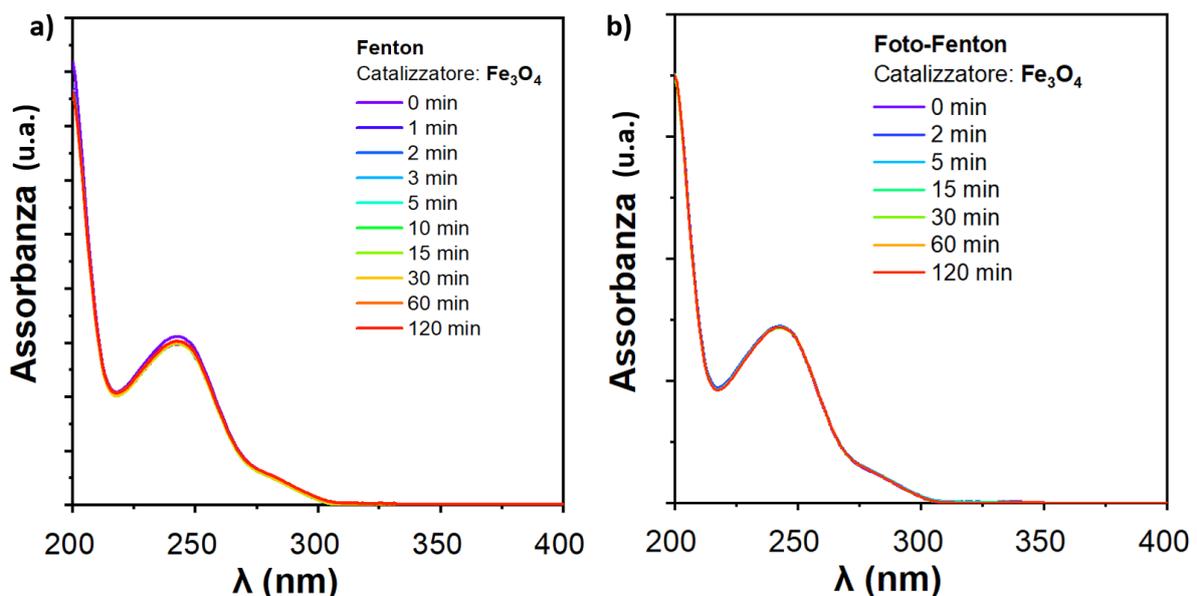


Figura 3.21 Test Fenton (a) e Foto-Fenton(b) di degradazione del paracetamolo 10 ppm con Fe_3O_4 pura.

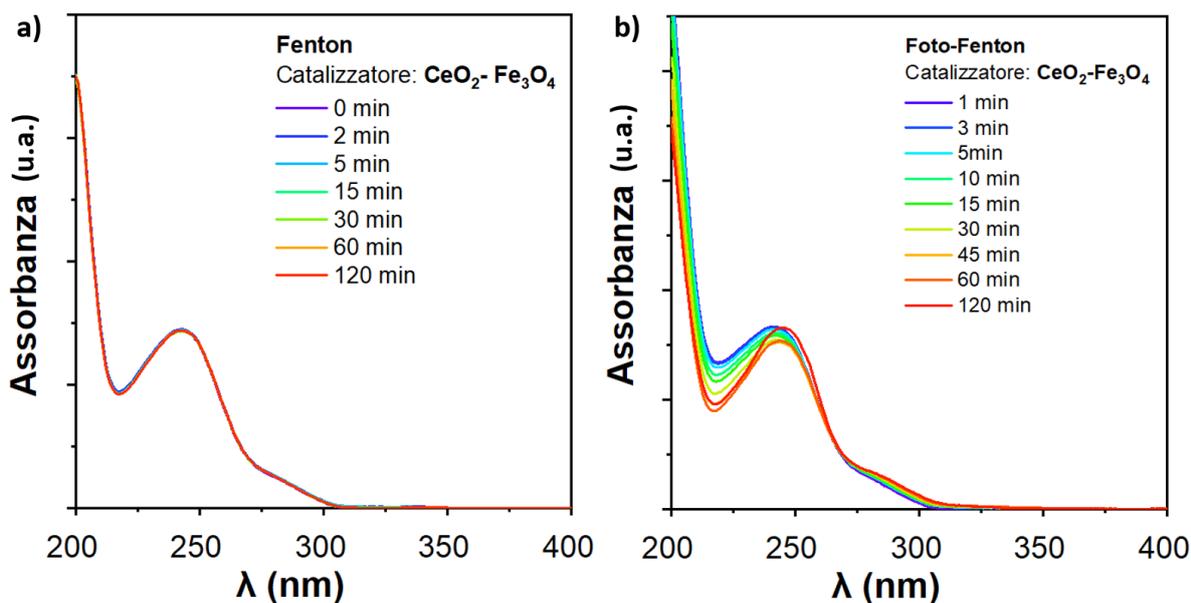


Figura 3.22 Test Fenton (a) e Foto-Fenton(b) di degradazione del paracetamolo 10 ppm con $\text{CeO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Alla luce dei risultati mostrati nei grafici sopra riportati, i catalizzatori CeO_2 , Fe_3O_4 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sono risultati essere non idonei all'abbattimento del farmaco. Ciò può essere attribuito o ad una mancata affinità chimica inquinante-catalizzatore, oppure alle percentuali di ioni metallici in forma ridotta presenti in soluzione. Come riportato in letteratura [58], i processi di abbattimento vengono favoriti dalla presenza di specie attive quali Ce^{3+} e Fe^{2+} . Dall'analisi XPS, difatti, è stato riscontrato che la percentuale di specie Ce^{3+} in $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ e CeO_2 era pari al 14,2% e il 16,2%, rispettivamente. Analogamente, nei campioni Fe_3O_4 e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soltanto il 14,5% e il 20,9% del ferro Fe^{2+} è presente. Sebbene nei processi Fenton e Foto-Fenton, grazie a reazioni di ossidoriduzione si riesca a ridurre le specie metalliche ossidate in modo da riottenere le specie più attive a più bassa valenza, queste reazioni risultano estremamente più lente se paragonate a quelle di consumo degli ioni ridotti. Per una maggiore chiarezza si rimanda al meccanismo di reazione presentato al paragrafo 1.3.2 (equazioni 1.9 e 1.10).

3.7.2 Biossido di Titanio (TiO_2 , Fe- TiO_2)

La figura 3.23 mostra i risultati delle prove di abbattimento di PCT utilizzando TiO_2 - SCS450 come (foto)catalizzatore. Dalle prove effettuate con meccanismo Fenton (figura 3.23a) non si apprezza alcuna diminuzione del picco caratteristico del PCT a 243 nm, indicando quindi la mancata degradazione dell'inquinante. Per questo motivo, la prova è stata interrotta a 120 min dall'inizio. Per quanto riguarda, invece, le prove effettuate con l'utilizzo di una radiazione UV (Foto-Fenton) mostrate in figura 3.23b, a 243 nm si assiste ad una progressiva diminuzione dei picchi di assorbanza nel tempo. Dopo un tempo di 360 min, alla suddetta lunghezza d'onda, gli spettri diventano piatti in quanto tutto l'inquinante è stato rimosso dall'acqua. Le migliori performance della titania, in generale, in presenza di radiazione era prevedibile in quanto essa risulta essere uno dei migliori fotocatalizzatori per l'abbattimento di inquinanti nelle acque [52].

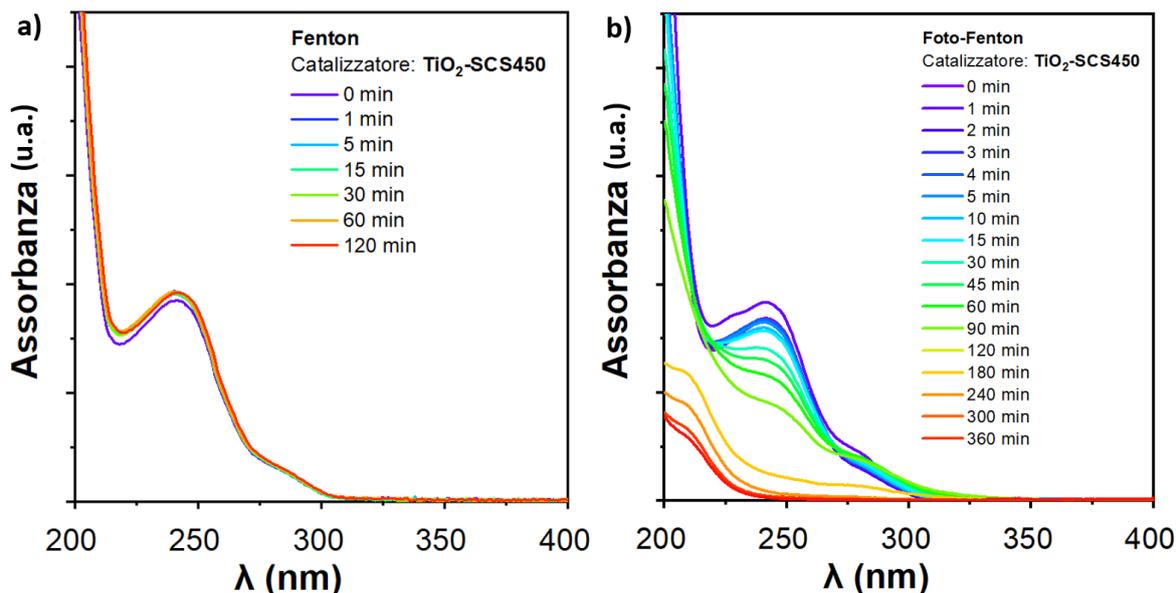


Figura 3.23 Test Fenton (a) e Foto-Fenton(b) di degradazione del paracetamolo 10 ppm con TiO_2 -SCS450.

Anche per il campione TiO_2 -SCS350 non si è riscontrata alcuna capacità degradativa per le prove condotte in “dark” (figura 3.24a). Per le prove Foto-Fenton, invece, si riscontra una degradazione totale del PCT dopo 300 min.

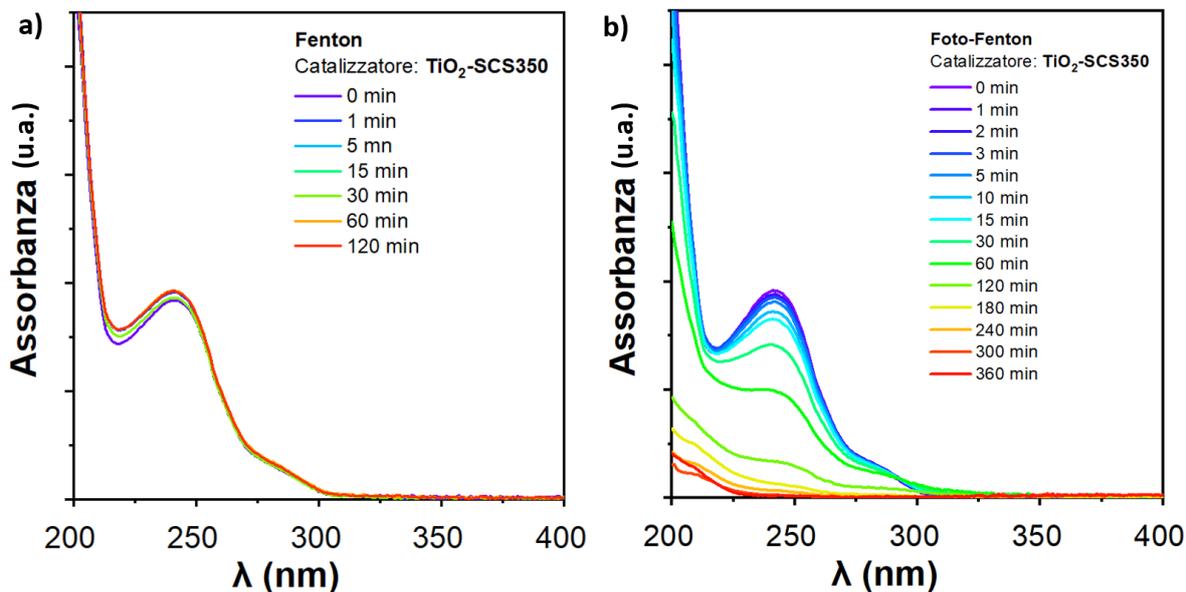


Figura 3.24 Test Fenton (a) e Foto-Fenton(b) di degradazione del paracetamolo 10 ppm con TiO_2 -SCS350.

Considerazioni analoghe possono essere fatte anche per TiO_2 -IT che riesce a raggiungere una percentuale di abbattimento del 98,5 alla fine della prova (minuto 360).

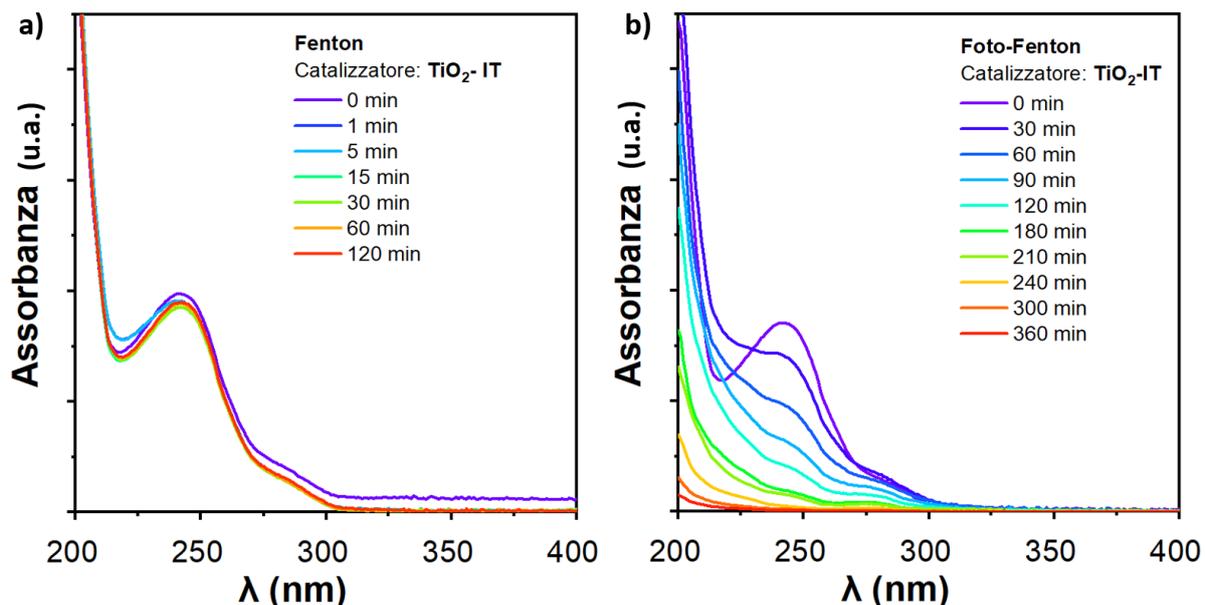


Figura 3.25 Test Fenton (a) e Foto-Fenton(b) di degradazione del paracetamolo 10 ppm con TiO_2 - IT.

La figura 3.26 mostra la percentuale di abbattimento del PCT in funzione del tempo, confrontando le performance dei tre campioni di titania sintetizzati con le due procedure. Il campione TiO_2 –SCS350 ha mostrato le prestazioni migliori, come si vede sia dalla pendenza più marcata del tratto lineare iniziale, la quale fa pensare ad una possibile cinetica di abbattimento più veloce, che dalla degradazione del PCT in tempi più contenuti rispetto agli altri campioni (300 min). Le prestazioni leggermente superiori possono esser dovute ad una minor dimensione dei cristalliti presentata da TiO_2 –SCS350 (come riportato in tabella X). In aggiunta, le migliori prestazioni sono da attribuire anche alla metodologia di sintesi, in quanto calcinando la TiO_2 a temperatura inferiore si ottiene un maggior numero di difetti in superficie che aumentano l'attività fotocatalitica dello stesso [86]. Difatti, sia TiO_2 –IT che TiO_2 –SCS450 sono state calcinate a una temperatura di 100°C superiore rispetto a quella della TiO_2 –SCS350.

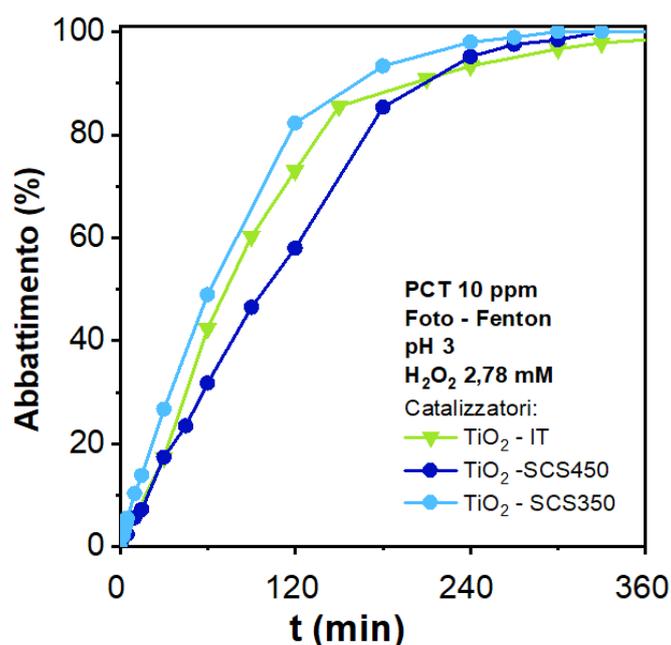


Figura 3.26 Confronto curve di abbattimento in funzione del tempo di TiO_2 –IT, TiO_2 –SCS450 e TiO_2 –SCS350.

Si riportano adesso i risultati ottenuti con i campioni dopati con ferro. Rispettivamente le figure 3.27a-b si riferiscono rispettivamente alle prove Fenton e Foto-Fenton con il catalizzatore $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$ e le figura 3.27c-d a $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$. Per entrambi i catalizzatori in condizioni “dark” dopo 120 min l’abbattimento del PCT era nullo o trascurabile (figure 3.27a-c). L’abbattimento totale del farmaco lo si registra soltanto con $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$. Quest’ultimo riesce a degradare il materiale completamente dopo soli 60 min. Al contrario, per $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ non si registra l’abbattimento del picco a 243 nm nemmeno a fine prova, ovvero dopo 360 min (figura 3.27d).

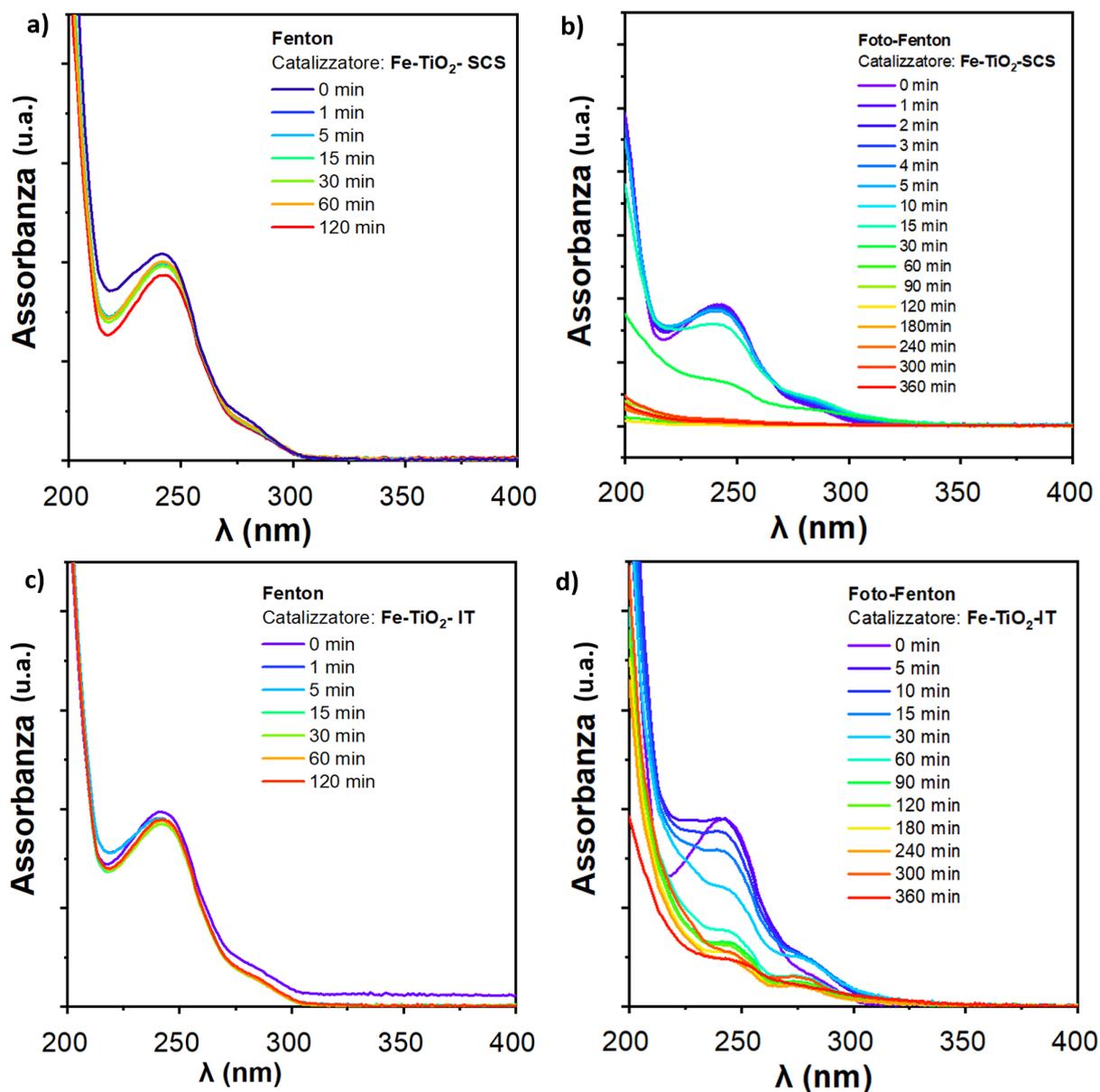


Figura 3.27 Abbattimento di PCT per i casi: Fenton e $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$ (a), Fenton e $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ (c), Foto-Fenton e $\text{Fe-TiO}_2\text{-SCS}$ (b), Foto-Fenton e $\text{Fe-TiO}_2\text{-IT}$ (d).

Mettendo a confronto le curve abbattimento-tempo dei due campioni di titania dopata con ferro insieme con i corrispettivi campioni di TiO_2 tal quale si ottiene quanto riportato in figura 3.28.

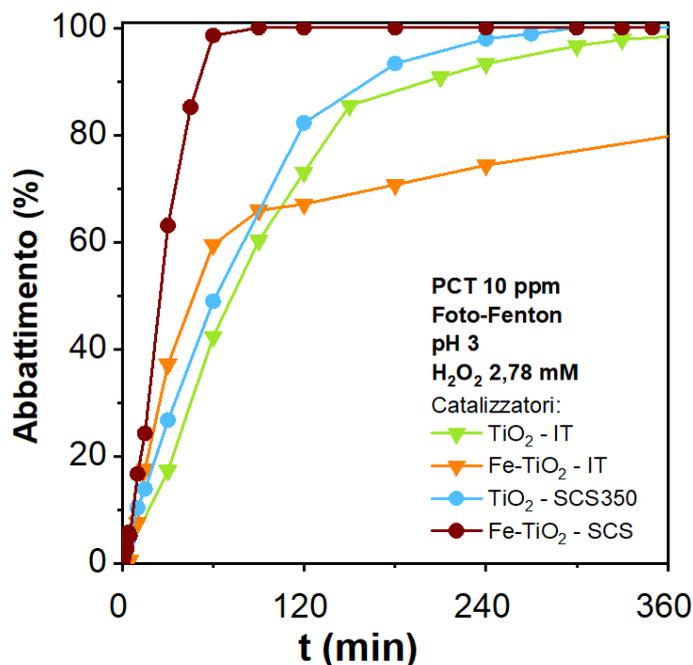


Figura 3.28 Confronto curve di abbattimento di TiO₂–IT, Fe- TiO₂–IT, TiO₂–SCS350 e Fe-TiO₂–SCS.

Il campione migliore risulta dunque essere Fe-TiO₂–SCS in quanto riesce a raggiungere il 100% di degradazione del PCT dopo 60 min. Confrontando adesso ciascun campione dopato con il corrispettivo tal quale, si può notare come le prestazioni degradative sui tempi brevi ($t < 15$ min) siano migliori per i campioni dopati. Ciò può essere giustificato dall'effetto sinergico degli ioni Fe²⁺ e Ti³⁺ che prendono parte rispettivamente alle reazioni Foto-Fenton e Foto-Fenton-like. Fe-TiO₂–IT, d'altro canto, dopo 360 min riesce a degradare solamente il 78% del paracetamolo. Ciò potrebbe essere dovuto alle percentuali di ferro riscontrate nel campione pari a 4,56% secondo l'analisi EDX, un eccessivo aumento delle percentuali di ferro presenti nei campioni di TiO₂ dopati con ferro ne compromettono la resa come mostrato dallo studio di Yaz et al. [95].

Al fine di confrontare le performance dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio, le stesse prove sono state ripetute anche per il campione commerciale TiO₂-P25. Se ne riportano i risultati in figura 3.29. Anche in questo caso si raggiunge l'abbattimento del 100% per paracetamolo in circa 120 min (figura 3.29b).

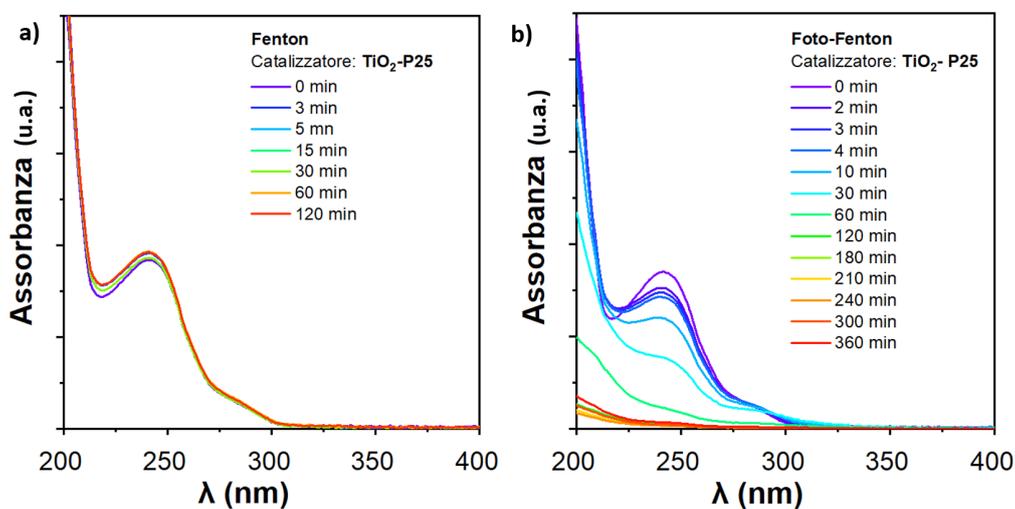


Figura 3.29 Abbattimento di PCT con TiO₂-P25 per i casi Fenton (a) e Foto-Fenton (b).

Anche confrontando Fe-TiO₂-SCS con TiO₂-P25 (figura 3.30) si osserva un miglior risultato per il campione sintetizzato. Entrambi i catalizzatori raggiungono il 100% di abbattimento di PCT: Fe-TiO₂-SCS in 60 min e TiO₂-P25 in 120 min. Inoltre, una più veloce cinetica di abbattimento può essere intuita dalla pendenza dei tratti lineari delle curve nei primi 15 min (figura 3.30)

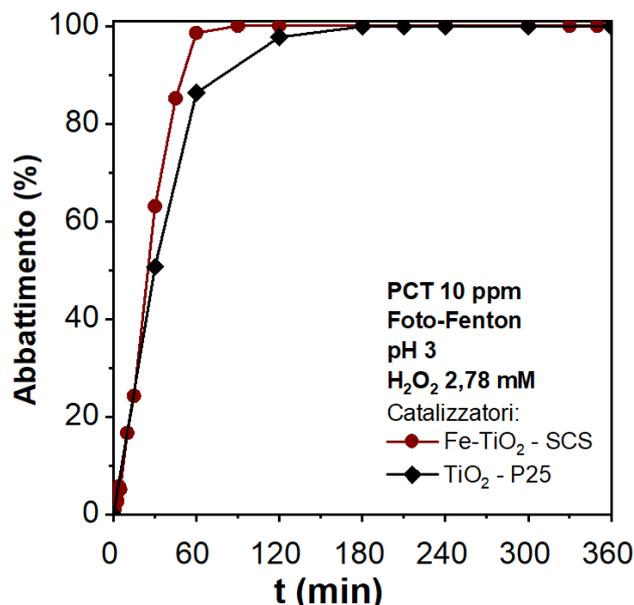


Figura 3.30 Confronto curve di abbattimento di TiO₂- P25 e Fe-TiO₂-SCS.

Alla luce dei risultati ottenuti nelle prove di degradazione, la tecnica SCS si è rivelata estremamente performante per questo tipo di applicazioni. Per tale motivo, si è deciso di investigare la possibilità di testare i campioni sintetizzati con SCS (sia tal quale che dopato con Fe) in condizioni meno aggressive, ovvero a pH neutro, con e senza H₂O₂. Si è deciso di procedere in questo modo per fare un ulteriore passo verso processi più sostenibili e affini alla chimica verde. Come meccanismo di degradazione è stato scelto di operare soltanto con prove di tipo Foto-Fenton, in quanto è l'unico che ha fornito risultati. Si riportano quindi gli spettri di assorbanza in figura 3.31.

I risultati relativi alla titania tal quale (TiO₂-SCS350) sono riportati in figura 3.32.

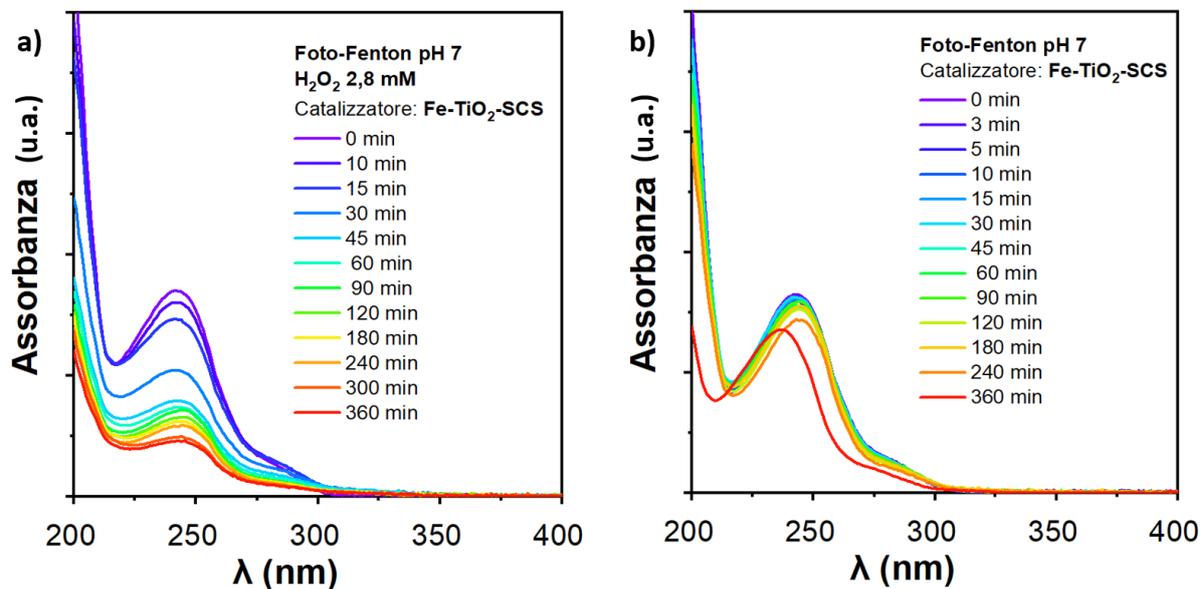


Figura 3.32 Foto-Fenton con Fe-TiO₂-SCS a pH 7 con H₂O₂ 2,8 mM (a) e senza (b).

È stato osservato un abbattimento apprezzabile di PCT soltanto in presenza di H₂O₂ (figura 3.32a) pari al 79,6% dopo 360 min. In sua assenza (figura 3.32b), invece, dopo 360 min si raggiunge soltanto il 18,6% di degradazione del farmaco. Ciò potrebbe essere dovuto al mancato apporto delle reazioni Foto-Fenton che il ferro in assenza di H₂O₂ non può compiere. I suoi cationi rimasti inutilizzati, dunque, inibiscono anche le prestazioni del titanio.

A conclusione di questo studio, si mettono a paragone i risultati ottenuti dalle due prove a pH neutro con quelle condotta a pH acido, per i due catalizzatori: TiO₂-SCS350 (figura 3.33a) e Fe-TiO₂-SCS (figura 3.33b).

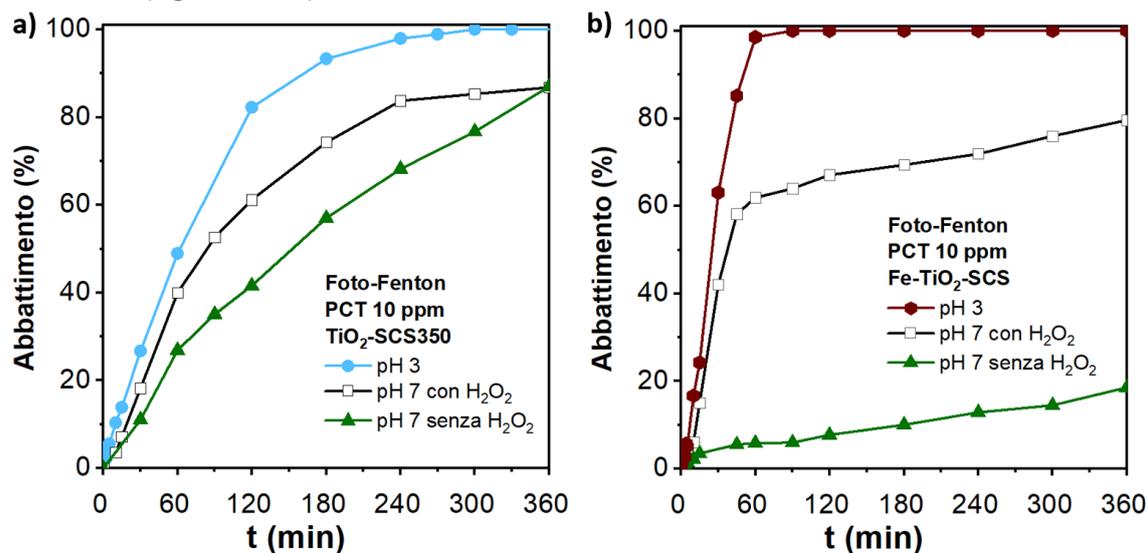


Figura 3.33 Confronto curve di abbattimento di Fe-TiO₂-SCS a pH 3 e prove a pH 7 in presenza e in assenza di H₂O₂ per i catalizzatori TiO₂-SCS350(a) Fe-TiO₂-SCS(b).

Considerando entrambi i casi, per pH neutri, sia in assenza che in presenza di H₂O₂ per tempi lunghi di trattamento si riscontrano percentuali di degradazione migliori con il campione di titanio tal quale (TiO₂-SCS350). In condizioni acide, invece, il migliore è quello dopato con ferro. Ciò fa presupporre che le condizioni operative hanno effetto sul meccanismo che interviene nella degradazione.

Tuttavia, se si mettono a paragone le curve riportate in nero in entrambi i grafici (riferite al caso pH 7 e presenza di ossidante), e più nello specifico i primi tratti compresi nel range 0-15min, è possibile notare come la pendenza della retta riferita a Fe-TiO₂-SCS (figura 3.33b) sia maggiore di quella ottenuta per TiO₂-SCS350 (figura 3.33a). Ciò ne risalta una cinetica di degradazione del paracetamolo più veloce. Per questo motivo, essendo più importante abbattere nel minor tempo possibile la maggior percentuale d'inquinante, anche Fe-TiO₂-SCS risulta essere un'alternativa competitiva a pH neutri e in presenza di perossido d'idrogeno. Infatti, negli impianti di trattamento acque i processi ossidativi precedono sempre lo step finale di ossidazione biologica, tramite la quale si può arrivare a fine del processo ad una degradazione totale dell'inquinante [49].

4. Studio delle cinetiche di abbattimento

Si riporta di seguito lo studio delle cinetiche di adsorbimento per il caso del blu di metilene e di abbattimento per il paracetamolo. Sono stati indagati tutti i casi in cui si è registrata una diminuzione di concentrazione dell'inquinante nelle acque a seguito del trattamento, ossia:

- Adsorbimento di blu di metilene con clinoptilolite per i casi 100, 200 e 250 ppm;
- Adsorbimento di blu di metilene con carbone attivo per il caso 250 ppm;
- Degradazione fotocatalitica di paracetamolo con meccanismo Foto-Fenton con titania mesoporosa (TiO₂-SCS350, TiO₂-SCS450, TiO₂-IT, Fe-TiO₂-SCS, Fe-TiO₂-IT, P25) a pH acido e in presenza di H₂O₂;

4.1 Descrizione dei modelli di riferimento

Per studiare l'adsorbimento di blu di metilene (MB) sono stati implementati diversi modelli cinetici. Più specificamente:

- *Pseudo-primo ordine* (PFO) (equazione 4.1) e *pseudo-secondo ordine* (PSO) (equazione 4.2), utili a descrivere la tipologia di legame che si instaura (fiso o chimico);
- *Elovich* (equazione 4.3), che è perfetto per descrivere il chemiadsorbimento di gas su superfici eterogenee e sistemi solidi, ma che viene anche applicato allo studio della rimozione di inquinanti da soluzioni acquose [96,97].
- *Diffusione intraparticellare* (equazione 4.4), utile a individuare gli step controllanti di un processo di abbattimento [96,98].

Si riportano di seguito le equazioni (4.1 - 4.4) dei suddetti modelli già in forma linearizzata [43]; si veda la lista dei simboli per il significato dei parametri ivi presenti.

PFO:

$$\ln(q_e - q_t) = k_1 \cdot t + \ln(q_e) \quad (4.1)$$

PSO:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad (4.3)$$

Diffusione intraparticellare:

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + C \quad (4.4)$$

Diagrammando le equazioni linearizzate sopra riportate, è stato possibile stimare i parametri di ogni modello cinetico a partire dai valori di pendenza e intercetta delle rette di tendenza. Tutti i modelli dipendono dai parametri q_t e/o q_e che indicano rispettivamente la quantità di inquinante adsorbito o abbattuto per grammo di adsorbente o catalizzatore (mg g^{-1}) al tempo t (min) e all'equilibrio. Entrambi i parametri sono stati calcolati come segue (equazione 4.5):

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (4.5)$$

Per quanto riguarda l'abbattimento del paracetamolo con processo Foto-Fenton, i modelli cinetici più adeguati risultano essere lo pseudo prim'ordine e lo pseudo second'ordine, come dimostrato in letteratura [99–101]. In questo caso, le equazioni 4.6 e 4.7 (già in forma linearizzata), riportano come parametro la concentrazione di inquinante espresse in mg L⁻¹, in particolare al tempo 0 (C₀) e al tempo t (C_t). Ancora una volta per la comprensione dei parametri si rimanda alla lista dei simboli.

PFO:

$$\ln(C_t) = \ln(C_0) - k_1 \cdot t \quad (4.6)$$

PSO:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t \quad (4.7)$$

4.2 Risultati blu di metilene

Si riporta di seguito i risultati dei parametri cinetici ottenuti per i test di adsorbimento di blu di metile con clinoptilolite e Carbone Attivo.

4.2.1 Blu di metilene – clinoptilolite

I dati sperimentali, relativi ad ogni concentrazione di MB testata, sono stati adattati ai modelli cinetici sopra citati (equazioni 4.1-4.4). Il modello più adatto è stato determinato in base al valore del coefficiente di determinazione (R²): più tale valore è prossimo a 1 e più aumenta l'affinità dati sperimentali-modello. I risultati ottenuti sono stati riassunti in tabella 4.1:

Tabella 4.1 Parametri cinetici dell'adsorbimento di MB con Clino.

Modello cinetico	Equazione	Parametri	Concentrazione di MB		
			100 ppm	200 ppm	250 ppm
Pseudo primo ordine (PFO):	4.1	R ²	0,2428	0,7608	0,9159
		k ₁	0,0114	0,0133	0,0111
		q _{e,fit}	0,7401	6,3745	19,8460
		q _{e,exp}	19,5897	41,4197	56,2159
Pseudo second'ordine (PSO)	4.2	R ²	1,0000	1,0000	0,9985
		k ₂	0,4314	0,0127	0,0033
		q _{e,fit}	19,4932	41,4938	55,5556
		q _{e,exp}	19,5897	41,4197	56,2159
Elovich	4.3	R ²	0,4472	0,7116	0,8158
		α	1704,6046	360,2033	175,6284
		β	0,5853	0,2275	0,1559
Diffusione interparticellare	4.4	R ²	0,3012	0,4887	0,6499
		k _i	0,5229	1,1674	1,9014
		C	13,7430	25,6390	28,5310

L'equazione del modello di pseudo-primo ordine di Lagergren può essere un'indicazione della diffusione intraparticellare e/o di una cinetica controllata dalla reazione superficiale[102]. Essendo k₁ funzione della concentrazione iniziale, la PFO è rappresentativa di una cinetica controllata dalla reazione superficiale. Guardando il coefficiente di determinazione R² avente valore molto distante da quello unitario, questo modello si è rivelato non adatto per i casi in esame. Ciò è avvalorato dal fatto che confrontando i valori sperimentali e calcolati delle capacità di abbattimento all'equilibrio (q_e), quindi rispettivamente i parametri q_{e,exp} e q_{e,fit}

riportate in tabella 4.1, è possibile notare la loro estrema differenza. Questo risultato è coerente con quanto riscontrato in letteratura [97,102], dove l'abbattimento del MB non segue un PFO.

Per quanto concerne il modello di pseudo-secondo ordine, i risultati ottenuti dimostrano l'applicabilità di questo modello cinetico per l'abbattimento di MB con Clino per ogni concentrazione studiata (valore di R^2 prossimi a 1). Ulteriore conferma ci è fornita dall'accordanza dei valori di $q_{e,exp}$ e $q_{e,fit}$ (tabella 4.1). In base a quanto affermato in letteratura [96,103], questo risultato mostra come il processo di abbattimento del MB su Clino è controllata dal chemisorbimento. Infine, è interessante sottolineare che più alta è la concentrazione di MB e più basso è il valore di k_2 , con conseguente abbattimento cinetico più lento, come illustrato in figura 4.1.

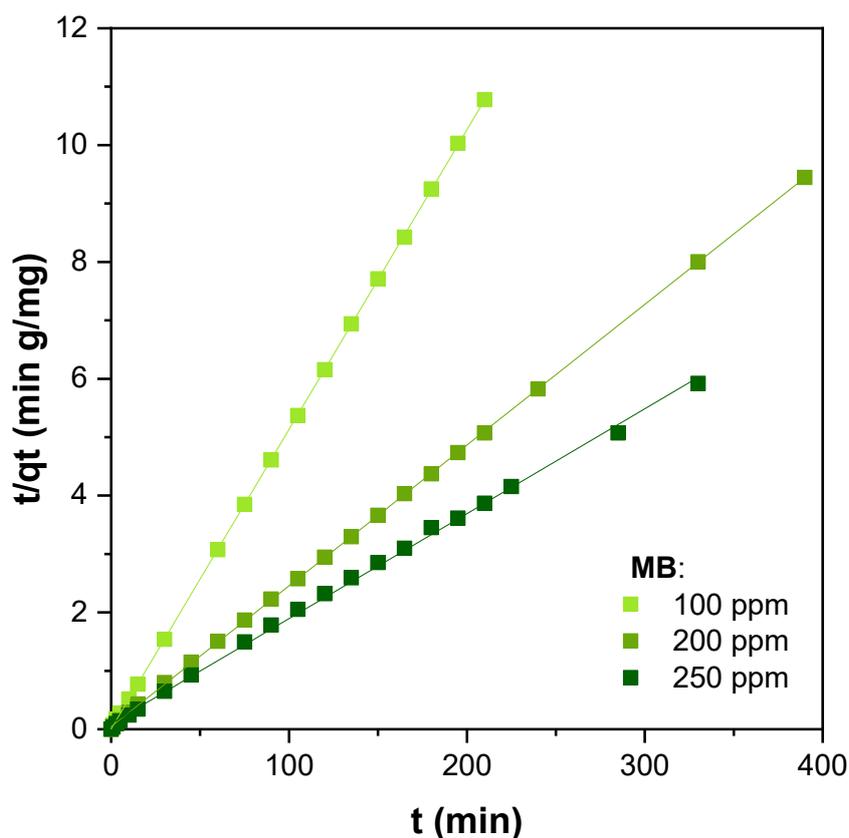


Figura 4.1 Pseudo second'ordine per assorbimento a 100, 200, 250 di MB con Clino.

Analizzando i parametri ottenuti per il modello di Elovich, invece, è possibile notare come per tutte le concentrazioni di MB risulti $\alpha \gg \beta$. Ciò indica una velocità di abbattimento superiore rispetto a quello di desorbimento [96]. In base al valore di R^2 , però, questo modello non è adatto a descrivere la cinetica di abbattimento del MB utilizzando clinoptilolite come adsorbente.

Per il modello di diffusione intraparticellare (IPD) sono stati ottenuti in tutti e tre i casi studiati dei parametri "C" non nulli e perciò delle curve non passanti per l'origine. Per questa ragione, la diffusione intraparticellare non è l'unica fase controllante del processo di abbattimento. Quest'ultimo risulta, appunto, controllato da diverse fasi. Un'ultima considerazione può essere fatta sull'aumentare del coefficiente k_i all'aumentare della concentrazione di inquinante, ciò significa che la diffusione del colorante è favorita all'interno dell'adsorbente.

4.2.2 Confronto con carbone attivo

In tabella 4.2 vengono messi a confronto i parametri più significativi dei quattro modelli cinetici studiati per i casi di adsorbimento di blu di metile concentrato a 250 utilizzando come assorbenti clinoptilolite e carbone attivo.

Tabella 4.2 Confronto tra clino e carbone attivo per l'adsorbimento di MB caso 250 ppm.

Modello cinetico	Equazione	Parametri	Clinoptilolite	Carbone attivo
Pseudo primo ordine (PFO)	4.1	R^2	0,9159	0,9184
		k_1	0,0111	0,0134
		$q_{e,fit}$	19,8460	51,5112
		$q_{e,exp}$	56,2159	53,5020
Pseudo second'ordine (PSO)	4.2	R^2	0,9985	0,9785
		k_2	0,0033	0,0005
		$q_{e,fit}$	55,5556	56,8182
		$q_{e,exp}$	56,2159	53,5020
Elovich	4.3	R^2	0,8158	0,9612
		α	175,6284	6,4732
		β	0,1559	0,1067
Diffusione interparticellare	4.4	R^2	0,6499	0,9708
		k_i	1,9014	3,1645
		C	28,5310	3,9949

Focalizzando dapprima l'attenzione soltanto sui risultati del carbone attivo, è evidente come esso mostri valori di R^2 buoni per tutti e quattro i modelli cinetici studiati.

Nonostante il valore di R^2 per il caso di pseudo primo ordine sia pari a 0,9184 e ci sia una buona concordanza tra $q_{e,fit}$ e $q_{e,exp}$, il modello che funziona meglio con il carbone attivo è ancora una volta quello di pseudo second'ordine. I valori di R^2 mostrati per questo modello sono superiori a tutti gli altri riportati in tabella 4.2 per il caso dell'AC.

Per quanto riguarda la stima dei parametri del modello di Elovich, si ha nuovamente $\alpha \gg \beta$. Il valore di R^2 pari a 0,9612, inoltre, lo rende comunque adatto a descrivere l'adsorbimento di MB su AC.

Infine, la presenza del parametro "C" non nullo nel modello di diffusione intraparticellare si verifica anche per l'adsorbimento con AC. L' R^2 riferito a questo metodo è pari a 0,9708.

Confrontando adesso i parametri ottenuti per ciascun modello con entrambi gli adsorbenti è subito chiaro come per entrambi i casi il modello migliore risulti essere lo pseudo second'ordine (Clino e AC). I valori di R^2 relativi a questo modello sono superiori a tutti gli altri casi mostrati in tabella 4.2 e sono rispettivamente 0,9985 per la Clino e 0,9785 per il carbone attivo.

Inoltre, confrontando i valori di k_2 ottenuti per Clino e AC a 250 ppm di MB, l'adsorbimento è stato più veloce per il primo che per il secondo adsorbente come confermato anche dalle pendenze delle due rette mostrate in figura 4.2. Ciò convalida il fatto che l'abbondante presenza di cationi nella struttura della clinoptilolite è favorevole all'adsorbimento di MB, come già evinto dai risultati ottenuti per i test di abbattimento mostrati al paragrafo 3.6.1 di questo lavoro.

Per quanto riguarda i parametri del modello di Elovich, è interessante evidenziare come risulti decisamente più appropriato a descrivere il comportamento dell'AC come adsorbente rispetto che quello di Clino.

Confrontando, invece, i due parametri C ottenuti per i due differenti adsorbenti, è possibile notare come quello riferito alla Clino (28,5310) sia maggiore di quello ottenuto per il carbone attivo (3,9949). Un valore superiore di C indica un maggiore effetto dello strato limite sull'abbattimento di MB su Clino[96]. Opposta tendenza si è riscontrata invece per il parametro k_i , il quale è maggiore per il carbone attivo. Alla luce delle considerazioni appena fatte, è possibile affermare che il MB si diffonde facilmente all'interno dell'AC grazie alla ridotta resistenza alla diffusione nei pori, il cui diametro è superiore per AC come dimostrato dai risultati ottenuti dal fisisorbimento di N_2 ; quindi, l'effetto dello strato limite è molto inferiore rispetto a quello dell'adsorbimento con Clino. Infatti, anche la disposizione dei dati sperimentali (riferiti ad AC) allineati su di una retta può essere indice di diffusione all'interno dei macropori [104].

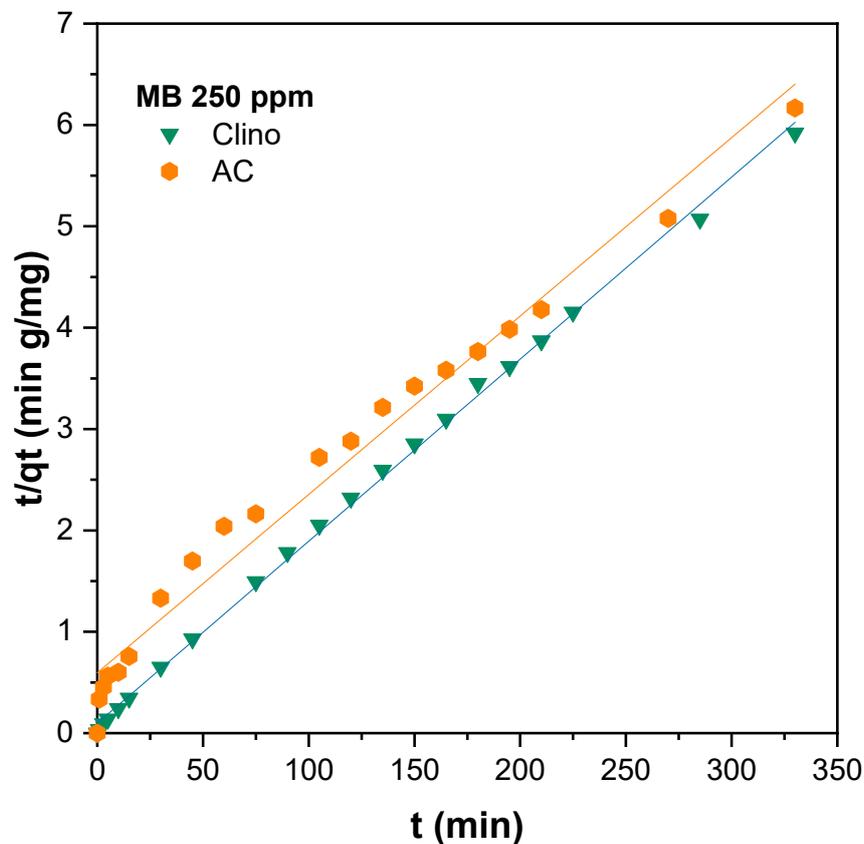


Figura 4.2 Confronto cinetiche di adsorbimento di MB con Clino e AC.

4.3 Risultati Paracetamolo – TiO_2

Si riportano in tabella 4.3 i risultati cinetici ottenuti per tutti i campioni di TiO_2 e Fe- TiO_2 sintetizzati con i diversi metodi e del campione commerciale P25 oggetto di questo lavoro di tesi.

Tabella 4.3 Parametri cinetici dell'abbattimento di PCT con TiO₂ e Fe-TiO₂

Modello cinetico	Equazione	Parametri	TiO ₂ -SCS350	TiO ₂ -SCS450	TiO ₂ -IT	Fe-TiO ₂ -IT	Fe-TiO ₂ -SCS	P25
Pseudo primo ordine (PFO)	4.1	R ²	0,9943	0,9785	0,9810	0,9662	0,9977	0,9424
		k ₁	0,0110	0,0055	0,0104	0,0185	0,0188	0,0101
		C _{0,fit}	10,3181	8,9665	11,0751	10,9091	11,3998	8,9379
		C _{0,exp}	10,3659	9,0044	10,5007	10,3111	11,3289	9,0519
Pseudo second'ordine (PSO)	4.2	R ²	0,9961	0,9802	0,94891	0,8645	0,995	0,8558
		k ₂	0,0012	0,0006	0,0007	0,0016	0,0019	0,0014
		C _{0,fit}	10,3306	8,9686	11,8765	10,6952	11,4548	8,9
		C _{0,exp}	10,3659	9,0044	10,5007	10,3111	11,3289	9,0519

Per i campioni sintetizzati di titania tal quale, sia con metodo idrotermale che SCS, entrambi i modelli di PFO E PSO ne descrivono bene il comportamento; ciò è verificabile sia dai valori di R² associati che dalla comparabilità dei parametri C_{0,fit} e C_{0,exp}. Risultati lievemente migliori sono stati ottenuti con il modello di PFO per il campione TiO₂-IT, in accordo con i dati in letteratura [54,105], e con PSO per TiO₂-SCS450 e TiO₂-SCS350.

Per entrambi i campioni dopati con ferro (Fe-TiO₂-IT e Fe-TiO₂-SCS), invece, PFO è risultato il modello migliore, se ne evidenziano i valori di R² pari rispettivamente a 0,9662 e 0,9977. La miglior affinità con il modello PFO rispetto a PSO ne evidenzia la natura più veloce delle cinetiche; ciò è giustificabile in quanto la presenza di specie ridotte di ferro velocizzano il processo degradativo di tipo Foto-Fenton, difatti l'effetto sinergico del ferro e del titanio ne migliorano le performance.

Il campione con cinetica più veloce, dunque, è risultato essere proprio Fe-TiO₂-SCS. Quest'ultimo presenta una costante cinetica k₁ superiore a tutti gli altri campioni e pari a 0,0188 min⁻¹.

Per quanto riguarda invece il campione commerciale P25, in accordo con la letteratura [54,105], il miglior modello è risultato PFO.

Conclusioni

La zeolite naturale (clinoptilolite) è stata testata per l'adsorbimento di blu di metilene a 100/200/250 ppm. Migliori prestazioni sono state ottenute al diminuire della concentrazione d'inquinante. In tutti i casi la Clino è comunque riuscita a rimuovere il colorante con percentuali di abbattimento di 100%, 99% e 93% rispettivamente per 100, 200 e 250 ppm in 210 min.

Si è confrontata in seguito la prestazione della Clino con quella del carbone attivo (AC) nelle condizioni peggiori, ossia per concentrazioni di 250 ppm. Entrambi i catalizzatori dopo un tempo di 210 min hanno raggiunto l'93% di abbattimento di MB.

Lo studio cinetico effettuato su tutti i test di adsorbimento ha evidenziato un comportamento assimilabile al modello di pseudo-secondo ordine sia per Clino che per AC. Paragonando le costanti cinetiche k_2 , pari a 0,0033 per Clino e 0,0005 per AC, è emerso come la l'abbattimento utilizzando la zeolite risulti più veloce. Infatti, la costante cinetica della Clino risulta essere un ordine di grandezza superiore rispetto a quella della Clino. Tale risultato è confermato anche dall'andamento delle curve di abbattimento in funzione del tempo.

Per quanto riguarda l'abbattimento di paracetamolo (10 ppm), i risultati migliori si sono avuti per le prove con meccanismo "Foto-Fenton-like" utilizzando come fotocatalizzatore TiO_2 . Nello specifico, tra tutti i campioni di TiO_2 tal quale e dopati con ferro sintetizzati con varie tecnologie di sintesi, i migliori sono risultati essere quelli ottenuti con metodo SCS (temperatura di calcinazione di 350°C); ossia TiO_2 -SCS350 e Fe- TiO_2 -SCS.

La sintesi SCS utilizzata è stata pensata e affinata in modo che risultasse quanto più possibile in linea con i principi della sostenibilità e della chimica verde. Difatti, la titania è stata ottenuta facendo reagire soltanto il precursore del titanio (ed eventualmente da quello del ferro per il caso dopati), con acqua e urea. Quest'ultima tra i reagenti utilizzabili, risulta essere la più "green" in quanto è una molecola appartenente al ciclo dell'azoto. Anche la temperatura di calcinazione scelta, se paragonata ad esempio a quella di sintesi del campione commerciale P25 (ottenuto per pirolisi a temperature superiori ai 1800°C) risulta essere contenuta e più in linea con i principi di sostenibilità.

Dai risultati delle prove di abbattimento del paracetamolo è emerso che il miglior catalizzatore da utilizzare in prove Foto-Fenton a pH acido e in presenza di H_2O_2 è Fe- TiO_2 -SCS. Con questa modalità, si riesce a ottenere il 100% di abbattimento dell'inquinante in 60 min.

Lo studio cinetico ha evidenziato un buon "fitting" dei dati sperimentali relativi ai campioni di titanio tal quali sintetizzate con metodo SCS con il modello del pseudo-secondo ordine. Per i campioni dopati con ferro, invece, si è riscontrata maggiore affinità con il modello più veloce di pseudo-primo ordine. Nello specifico, l'abbattimento più veloce lo si ha con Fe- TiO_2 -SCS; la sua costante k_1 risulta pari a 0,0188 min^{-1} . Anche TiO_2 -IT e TiO_2 -P25 seguono una cinetica dello pseudo-primo ordine, ciò risulta in accordo con i dati in letteratura.

Per i test Foto-Fenton a pH neutro e in presenza/assenza di H_2O_2 , svolti per rendere anche il processo sostenibile, le migliori prestazioni sono state evidenziate per il campione TiO_2 -SCS350. Quest'ultimo a fine test (minuto 360) in presenza dell'ossidante riesce ad abbattere l'86,8% di PCT, mentre in sua assenza 87,6%.

Un ulteriore passo, per rendere il processo ancora più sostenibile potrebbe essere fatto in futuro sostituendo la natura della radiazione utilizzata per le prove "Foto-Fenton-like". Cercando, dunque, di ottimizzarlo affinché l'impiego di questo catalizzatore ottenuto da sintesi innovativa e "green" sia efficiente anche nel campo del solare.

Lista dei simboli

Capitolo 1

ECs: “Emerging Contaminants”
PPCPs: “Pharmaceuticals and Personal Care Products”
EDCs: “Endocrine Disrupting Compounds”
ARB: “Antibiotic Resistant Bacteria”
ARG: “Antibiotic Resistance Genes”
MCDM: “Multi Criteria Decision Making”
UHPLC: “Ultra High Performance Liquid Chromatography”
ANSES: “Agency for Food, Environmental and Occupational Health and Safety”
LOQ: “Limit of Quantification”
LOD: “Limit of Detection”
PEC: “Predicted Effect Concentration”
PNEC: “Predicted No Effect Concentration”
EPV : “Ecofarmacovigilanza”
ERA: “Environmental Risk Assessment”
RQ : Quoziente di Rischio (pari al rapporto tra PEC e PNEC)
MB: Blu di Metilene
PCT: Paracetamolo
IUPAC: “International Union of Pure and Applied Chemistry”
AOP : “Advanced oxidation process”
cAOP: “Cationic Advanced oxidation process”
eAOP: “electrochemical Advanced oxidation process”
pAOP: “physical Advanced oxidation process”
AC: carbone attivo
COD: Richiesta Chimica di Ossigeno

Capitolo 2

IT: Idrotermale
P123: “Pluronic”
SCS. “Solution Combustion Synthesis”
P25: Titania P25
BET: Modello di calcolo (Brunauer, Emmett e Teller)
BJH: Modello (Barett , Joyner e Halenda)

Sezione 2.2.1

r (m): Raggio capillare
 p (Pa): Pressione del gas
 p_0 (Pa): Tensione di vapore del gas
 V_m ($m^3 mol^{-1}$): Volume molare del liquido
 γ ($N m^{-1}$): Tensione superficiale del liquido
 R ($J mol^{-1} K^{-1}$): Costante universale dei gas
 T (K): Temperatura
 S_{BET} ($m^2 g^{-1}$): Area superficiale specifica
 D_p (nm): Diametro medio dei pori
 V_p ($cm^3 g^{-1}$): Volume totale dei pori
XRD: “X-Ray Diffraction”
 n : Numero intero positivo

λ (m): Lunghezza d'onda della radiazione
 d (m): Distanza tra due piani cristallini adiacenti
 θ (rad): Angolo che si forma tra il fascio e il reticolo cristallino detto "angolo di Bragg"

Sezione 2.2.2

ICDD: "International Center for Diffraction Data"

D (Å): Dimensione media dei cristalliti

K : fattore di forma riferito alle particelle

B : larghezza metà altezza del picco

Sezione 2.2.3

K (J): Energia cinetica degli elettroni espulsi dal guscio elettronico

E_b (J): Energia di legame

h (J s): Costante di Plank

ν (s^{-1}): Frequenza dei raggi

Φ (J): Termine correttivo correlato

FESEM: Microscopia elettronica a scansione

EDS, EDX o XEDS: Analisi dispersiva energetica a raggi X

PES: Filtri in Polietersulfone

XRD: Diffrazione dei raggi X

XPS: Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

Capitolo 3

λ (nm): Lunghezza d'onda

t (min): Tempo

Capitolo 4

PFO: Pseudo-primo ordine

PSO: Pseudo-secondo ordine

q_t ($mg\ g^{-1}$): Quantità di inquinante adsorbito o abbattuto per grammo di adsorbente o catalizzatore al tempo t

q_e ($mg\ g^{-1}$): Quantità di inquinante adsorbito o abbattuto per grammo di adsorbente o catalizzatore all'equilibrio

t (s): tempo

C ($mg\ L^{-1}$): Concentrazioni di inquinante al tempo t

C_0 ($mg\ L^{-1}$): Concentrazioni di inquinante al tempo 0

V (L): Volume della soluzione

m (g): Massa di catalizzatore o adsorbente

k_1 (min^{-1}): Costante di velocità dei modelli PFO

k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$): Costante di velocità dei modelli PSO

k_i ($mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$): Costante di velocità dei modelli di diffusione intraparticellare

α ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$): Velocità di adsorbimento iniziale per il modello di Elovich

β ($g\ mg^{-1}$): Costante correlata all'estensione della copertura superficiale e all'energia di attivazione per il chemisorbimento per il modello di Elovich

$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$): Valori sperimentali delle capacità di abbattimento all'equilibrio

$q_{e,fit}$ ($mg\ g^{-1}$): Valori calcolati delle capacità di abbattimento all'equilibrio

$C_{0,fit}$ ($mg\ L^{-1}$): Concentrazioni di inquinante al tempo 0 stimata con modelli cinetici

$C_{0,exp}$ ($mg\ L^{-1}$): Concentrazioni di inquinante al tempo 0 stimata dai dati sperimentali

IPD: Modello di diffusione intraparticellare

Riferimenti Bibliografici

1. Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. The Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs during Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters. *Water Res* **2009**, *43*, 363–380, doi:10.1016/j.watres.2008.10.047.
2. Shahid, M.K.; Kashif, A.; Fuwad, A.; Choi, Y. Current Advances in Treatment Technologies for Removal of Emerging Contaminants from Water – A Critical Review. *Coord Chem Rev* 2021, *442*.
3. Lintelmann, J.; Katayama, A.; Kurihara, N.; Shore, L.; Wenzel, A. Endocrine Disruptors in the Environment: (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2003, *75*, 631–681.
4. Venieri, D.; Mantzavinos, D.; Binas, V. Solar Photocatalysis for Emerging Micro-Pollutants Abatement and Water Disinfection: A Mini-Review. *Sustainability (Switzerland)* 2020, *12*, 1–22.
5. Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A.H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Zada, N.; Ahmad, H.; Shah, L.A.; et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water (Switzerland)* 2022, *14*.
6. Kannan, N.; Sundaram, M.M. *Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-a Comparative Study*;
7. Al-Kaf, A.; Naji, K.M.; Yusuf, Q.; Abdullah, M.; Edrees, W. *Occurrence of Paracetamol in Aquatic Environments and Transformation by Microorganisms: A Review Structural Biology and Bioinformatics in Drug Design View Project Isolation and Identification of Fungal Post-Harvest Rot of Some Fruits in Yemen View Project*;
8. *Engineering Education for Sustainability*; João Paulo Davim, Ed.; 1st Edition.; River Publishers, 2019;
9. Barile, S.; Saviano, M.; Iandolo, F.; Caputo, F. *La Dinamica Della Sostenibilità Tra Vortici e Correnti Small World Theory and the Web View Project Managing SMEs' Internationalisation Process. A Delphi Approach for Identifying Antecedent Factors View Project*; 2015;
10. Khoshnava, S.M.; Rostami, R.; Valipour, A.; Ismail, M.; Rahmat, A.R. Rank of Green Building Material Criteria Based on the Three Pillars of Sustainability Using the Hybrid Multi Criteria Decision Making Method. *J Clean Prod* **2018**, *173*, 82–99, doi:10.1016/j.jclepro.2016.10.066.
11. Vaccaro, L. Green Chemistry. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2016, *12*, 2763–2765.
12. Jordaan, I.; Pieters, R.; Quinn, L.P.; Giesy, J.P.; Jones, P.D.; Murphy, M.B.; Bouwman, H. The Contribution of Dioxin-like Compounds from Platinum Mining and Processing Samples. *Miner Eng* **2007**, *20*, 191–193, doi:10.1016/j.mineng.2006.07.005.
13. Török, B.; Dransfield, T. Green Chemistry: Historical Perspectives and Basic Concepts. In *Green Chemistry: An Inclusive Approach*; Elsevier Inc., 2018; pp. 3–16 ISBN 9780128095492.
14. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/economy/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>.
15. Tröger, R.; Ren, H.; Yin, D.; Postigo, C.; Nguyen, P.D.; Baduel, C.; Golovko, O.; Been, F.; Joerss, H.; Boleda, M.R.; et al. What's in the Water? – Target and Suspect Screening of Contaminants of Emerging Concern in Raw Water and Drinking Water from Europe and Asia. *Water Res* **2021**, *198*, doi:10.1016/j.watres.2021.117099.

16. Deblonde, T.; Cossu-Leguille, C.; Hartemann, P. Emerging Pollutants in Wastewater: A Review of the Literature. *Int J Hyg Environ Health* **2011**, *214*, 442–448, doi:10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
17. Dimitrakopoulou, D.; Rethemiotaki, I.; Frontistis, Z.; Xekoukoulotakis, N.P.; Venieri, D.; Mantzavinos, D. Degradation, Mineralization and Antibiotic Inactivation of Amoxicillin by UV-A/TiO₂ Photocatalysis. *J Environ Manage* **2012**, *98*, 168–174, doi:10.1016/j.jenvman.2012.01.010.
18. Abd El Khalk, A.A.; Betiha, M.A.; Mansour, A.S.; Abd El Wahed, M.G.; Al-Sabagh, A.M. High Degradation of Methylene Blue Using a New Nanocomposite Based on Zeolitic Imidazolate Framework-8. *ACS Omega* **2021**, *6*, 26210–26220, doi:10.1021/acsomega.1c03195.
19. Cleuvers, M. *Chronic Mixture Toxicity of Pharmaceuticals to Daphnia-The Example of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs*;
20. Ma, R.; Wang, B.; Yin, L.; Zhang, Y.; Deng, S.; Huang, J.; Wang, Y.; Yu, G. Characterization of Pharmaceutically Active Compounds in Beijing, China: Occurrence Pattern, Spatiotemporal Distribution and Its Environmental Implication. *J Hazard Mater* **2017**, *323*, 147–155, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.030.
21. Margot, J.; Kienle, C.; Magnet, A.; Weil, M.; Rossi, L.; de Alencastro, L.F.; Abegglen, C.; Thonney, D.; Chèvre, N.; Schärer, M.; et al. Treatment of Micropollutants in Municipal Wastewater: Ozone or Powdered Activated Carbon? *Science of the Total Environment* **2013**, *461–462*, 480–498, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
22. Jatinder Singh; Parnika Gupta; Anamika Das Dyes from Textile Industry Wastewater as Emerging Contaminants in Agricultural Fields. In *Sustainable Agriculture Reviews 50*; Vipin Kumar Singh, Rishikesh Singh, Eric Lichtfouse, Eds.; Springer Cham, 2021; pp. 109–129 ISBN 978-3-030-63249-6.
23. Bouissou-Schurtz, C.; Houeto, P.; Guerbet, M.; Bachelot, M.; Casellas, C.; Mauclair, A.C.; Panetier, P.; Delval, C.; Masset, D. Ecological Risk Assessment of the Presence of Pharmaceutical Residues in a French National Water Survey. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2014**, *69*, 296–303, doi:10.1016/j.yrtph.2014.04.006.
24. Lesser, L.E.; Mora, A.; Moreau, C.; Mahlknecht, J.; Hernández-Antonio, A.; Ramírez, A.I.; Barrios-Piña, H. Survey of 218 Organic Contaminants in Groundwater Derived from the World's Largest Untreated Wastewater Irrigation System: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere* **2018**, *198*, 510–521, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.01.154.
25. Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H.H.; Nghiem, L.D.; Hai, F.I.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, X.C. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment. *Science of the Total Environment* **2014**, *473–474*, 619–641.
26. Bai, X.; Lutz, A.; Carroll, R.; Keteles, K.; Dahlin, K.; Murphy, M.; Nguyen, D. Occurrence, Distribution, and Seasonality of Emerging Contaminants in Urban Watersheds. *Chemosphere* **2018**, *200*, 133–142, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.106.
27. Peng, Y.; Fang, W.; Krauss, M.; Brack, W.; Wang, Z.; Li, F.; Zhang, X. Screening Hundreds of Emerging Organic Pollutants (EOPs) in Surface Water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, Distribution, Ecological Risk. *Environmental Pollution* **2018**, *241*, 484–493, doi:10.1016/j.envpol.2018.05.061.
28. Petrie, B.; Barden, R.; Kasprzyk-Hordern, B. A Review on Emerging Contaminants in Wastewaters and the Environment: Current Knowledge, Understudied Areas and Recommendations for Future Monitoring. *Water Res* **2015**, *72*, 3–27, doi:10.1016/j.watres.2014.08.053.

29. Khan, S.; Malik, A. Toxicity Evaluation of Textile Effluents and Role of Native Soil Bacterium in Biodegradation of a Textile Dye. *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 4446–4458, doi:10.1007/s11356-017-0783-7.
30. Saratale, R.G.; Saratale, G.D.; Chang, J.S.; Govindwar, S.P. Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes: A Review. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2011, *42*, 138–157.
31. Rehman, K.; Shahzad, T.; Sahar, A.; Hussain, S.; Mahmood, F.; Siddique, M.H.; Siddique, M.A.; Rashid, M.I. Effect of Reactive Black 5 Azo Dye on Soil Processes Related to C and N Cycling. *PeerJ* **2018**, *2018*, doi:10.7717/peerj.4802.
32. Sanchez, W.; Sremski, W.; Piccini, B.; Palluel, O.; Maillot-Maréchal, E.; Betoulle, S.; Jaffal, A.; Aït-Aïssa, S.; Brion, F.; Thybaud, E.; et al. Adverse Effects in Wild Fish Living Downstream from Pharmaceutical Manufacture Discharges. *Environ Int* **2011**, *37*, 1342–1348, doi:10.1016/j.envint.2011.06.002.
33. Kvarnryd, M.; Grabic, R.; Brandt, I.; Berg, C. Early Life Progesterin Exposure Causes Arrested Oocyte Development, Oviductal Agenesis and Sterility in Adult *Xenopus Tropicalis* Frogs. *Aquatic Toxicology* **2011**, *103*, 18–24, doi:10.1016/j.aquatox.2011.02.003.
34. Oaks, J.L.; Gilbert, M.; Virani, M.Z.; Watson, R.T.; Meteyer, C.U.; Rideout, B.A.; Shivaprasad, H.L.; Ahmed, S.; Chaudhry, M.J.I.; Arshad, M.; et al. Diclofenac Residues as the Cause of Vulture Population Decline in Pakistan. *Nature* **2004**, *427*, 630–633, doi:10.1038/nature02317.
35. Green, R.E.; Taggart, M.A.; Senacha, K.R.; Raghavan, B.; Pain, D.J.; Jhala, Y.; Cuthbert, R. Rate of Decline of the Oriental White-Backed Vulture Population in India Estimated from a Survey of Diclofenac Residues in Carcasses of Ungulates. *PLoS One* **2007**, *2*, doi:10.1371/journal.pone.0000686.
36. Ww.Arpa.Piemonte.It Available online: www.arpa.piemonte.it (accessed on 8 September 2023).
37. *ANALISI DELL'IMPATTO DELLA REGOLAMENTAZIONE (AIR)*;
38. Carvalho, R.N.; Ceriani, Lidia.; Ippolito, Alessio.; Lettieri, Teresa.; European Commission. Joint Research Centre. Institute for the Protection and the Security of the Citizen. *Development of the First Watch List under the Environmental Quality Standards Directive*.; Publications Office, 2015; ISBN 9789279462009.
39. Wijaya, R.; Andersan, G.; Permatasari Santoso, S.; Irawaty, W. Green Reduction of Graphene Oxide Using Kaffir Lime Peel Extract (*Citrus Hystrix*) and Its Application as Adsorbent for Methylene Blue. *Sci Rep* **2020**, *10*, doi:10.1038/s41598-020-57433-9.
40. <https://www.sigmaaldrich.com/> Available online: <https://www.sigmaaldrich.com/> (accessed on 9 September 2023).
41. Chen, Z.C.; Tseng, S.F.; Chang, T.L.; Hsiao, W.T.; Lin, Y.S. Ultrafast Laser Structuring of Graphene-Based Multi-Zone Heaters for the Detection of Antioxidant Capacity. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2019**, *103*, 3115–3124, doi:10.1007/s00170-019-03818-8.
42. Yang, C.; Dong, W.; Cui, G.; Zhao, Y.; Shi, X.; Xia, X.; Tang, B.; Wang, W. Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by P2ABSA-Modified TiO₂ Nanocomposite Due to the Photosensitization Synergetic Effect of TiO₂ and P2ABSA. *RSC Adv* **2017**, *7*, 23699–23708, doi:10.1039/c7ra02423a.
43. Dosa, M.; Grifasi, N.; Galletti, C.; Fino, D.; Piumetti, M. Natural Zeolite Clinoptilolite Application in Wastewater Treatment: Methylene Blue, Zinc and Cadmium Abatement Tests and Kinetic Studies. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15228191.
44. Freo, U.; Ruocco, C.; Valerio, A.; Scagnol, I.; Nisoli, E. Paracetamol: A Review of Guideline Recommendations. *J Clin Med* 2021, *10*.

45. Wu, S.; Zhang, L.; Chen, J. Paracetamol in the Environment and Its Degradation by Microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol* 2012, *96*, 875–884.
46. Żur, J.; Piński, A.; Marchlewicz, A.; Hupert-Kocurek, K.; Wojcieszynska, D.; Guzik, U. Organic Micropollutants Paracetamol and Ibuprofen—Toxicity, Biodegradation, and Genetic Background of Their Utilization by Bacteria. *Environmental Science and Pollution Research* 2018, *25*, 21498–21524.
47. <https://Echa.Europa.Eu/> Available online: <https://echa.europa.eu/> (accessed on 14 September 2023).
48. Zhang, X.; Wu, F.; Wu, X.W.; Chen, P.; Deng, N. Photodegradation of Acetaminophen in TiO₂ Suspended Solution. *J Hazard Mater* **2008**, *157*, 300–307, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.098.
49. De la Cruz, N.; Esquius, L.; Grandjean, D.; Magnet, A.; Tungler, A.; de Alencastro, L.F.; Pulgarín, C. Degradation of Emergent Contaminants by UV, UV/H₂O₂ and Neutral Photo-Fenton at Pilot Scale in a Domestic Wastewater Treatment Plant. *Water Res* **2013**, *47*, 5836–5845, doi:10.1016/j.watres.2013.07.005.
50. Rashid, R.; Shafiq, I.; Akhter, P.; Muhammad, & Iqbal, J.; Hussain, M. A State-of-the-Art Review on Wastewater Treatment Techniques: The Effectiveness of Adsorption Method., doi:10.1007/s11356-021-12395-x/Published.
51. Renda, A.; Fenner, Y.; Gibson, B.K.; Karakas, A.I.; Lattanzio, J.C.; Campbell, S.; Chieffi, A.; Cunha, K.; Smith, V. V. On the Origin of Fluorine in the Milky Way. *Mon Not R Astron Soc* **2004**, *354*, 575–580, doi:10.1111/j.1365-2966.2004.08215.x.
52. Miklos, D.B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U. Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment – A Critical Review. *Water Res* 2018, *139*, 118–131.
53. Edrees, W.; Yusuf, Q.; Abdullah, M.; Al-Kaf, A.; Naji, K.M. *A Review On Comparative Study Between The Physicochemical And Biological Processes For Paracetamol Degradation Invitro Assessment of Antimicrobial and Antioxidant Activity of Yemeni Fagonia Schwein Furthii Haddidi View Project*; 2017;
54. Blangetti, N.; Freyria, F.S.; Calviello, M.C.; Ditaranto, N.; Guastella, S.; Bonelli, B. Photocatalytic Degradation of Paracetamol under Simulated Sunlight by Four TiO₂ Commercial Powders: An Insight into the Performance of Two Sub-Micrometric Anatase and Rutile Powders and a Nanometric Brookite Powder. *Catalysts* **2023**, *13*, 434, doi:10.3390/catal13020434.
55. Dotto, G.L.; McKay, G. Current Scenario and Challenges in Adsorption for Water Treatment. *J Environ Chem Eng* **2020**, *8*, doi:10.1016/j.jece.2020.103988.
56. Wong, S.; Ghafar, N.A.; Ngadi, N.; Razmi, F.A.; Inuwa, I.M.; Mat, R.; Amin, N.A.S. Effective Removal of Anionic Textile Dyes Using Adsorbent Synthesized from Coffee Waste. *Sci Rep* **2020**, *10*, doi:10.1038/s41598-020-60021-6.
57. Dehdashti, B.; Amin, M.M.; Chavoshani, A. Other Trace Elements (Heavy Metals) and Chemicals in Aquatic Environments. In *Micropollutants and Challenges: Emerging in the Aquatic Environments and Treatment Processes*; Elsevier, 2020; pp. 215–247 ISBN 9780128186121.
58. Aramyan, S.M. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources* **2017**, *2*, doi:10.19080/ijesnr.2017.02.555594.
59. Kastanek, F.; Spacilova, M.; Krystynik, P.; Dlaskova, M.; Solcova, O. Fenton Reaction—Unique but Still Mysterious. *Processes* 2023, *11*.

60. Hong, Z.; Vasu, S.S.; Davidson, D.F.; Hanson, R.K. Experimental Study of the Rate of $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ at High Temperatures Using the Reverse Reaction. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5520–5525, doi:10.1021/jp100739t.
61. Jung, Y.S.; Lim, W.T.; Park, J.Y.; Kim, Y.H. Effect of PH on Fenton and Fenton-like Oxidation. *Environ Technol* **2009**, *30*, 183–190, doi:10.1080/09593330802468848.
62. Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *J Environ Chem Eng* **2014**, *2*, 557–572.
63. Trovó, A.G.; Pupo Nogueira, R.F.; Agüera, A.; Fernandez-Alba, A.R.; Malato, S. Degradation of the Antibiotic Amoxicillin by Photo-Fenton Process - Chemical and Toxicological Assessment. *Water Res* **2011**, *45*, 1394–1402, doi:10.1016/j.watres.2010.10.029.
64. Barbusinski, K. *Fenton Reaction-Controversy Concerning the Chemistry “Water and Wastewater Treatment” A Special Issue of Clean Technologies (ISSN 2571-8797) View Project*;
65. Gogoi, A.; Navgire, M.; Sarma, K.C.; Gogoi, P. Fe₃O₄-CeO₂metal Oxide Nanocomposite as a Fenton-like Heterogeneous Catalyst for Degradation of Catechol. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *311*, 153–162, doi:10.1016/j.ccej.2016.11.086.
66. Freyria, F.S.; Compagnoni, M.; Ditaranto, N.; Rossetti, I.; Piumetti, M.; Ramis, G.; Bonelli, B. Pure and Fe-Doped Mesoporous Titania Catalyse the Oxidation of Acid Orange 7 by H₂O₂ under Different Illumination Conditions: Fe Doping Improves Photocatalytic Activity under Simulated Solar Light. *Catalysts* **2017**, *7*, doi:10.3390/catal7070213.
67. Gogoi, A.; Navgire, M.; Sarma, K.C.; Gogoi, P. Fe₃O₄-CeO₂metal Oxide Nanocomposite as a Fenton-like Heterogeneous Catalyst for Degradation of Catechol. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *311*, 153–162, doi:10.1016/j.ccej.2016.11.086.
68. Siddique, F.; Gonzalez-Cortes, S.; Mirzaei, A.; Xiao, T.; Rafiq, M.A.; Zhang, X. Solution Combustion Synthesis: The Relevant Metrics for Producing Advanced and Nanostructured Photocatalysts. *Nanoscale* **2022**, *14*, 11806–11868.
69. Piumetti M.; Russo N. *NOTES ON CATALYSIS FOR ENVIRONMENT AND ENERGY*; CLUT, Ed.; 2017; ISBN 9788879924085.
70. Jung, H.; Jeong, S.; Park, Y.; Shin, Y.; Jeong, H. X-Ray Diffraction Analysis of Damaged Layer During Polishing of Silicon Carbide. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2023**, *24*, 25–32, doi:10.1007/s12541-022-00711-5.
71. https://www.thermofisher.com/it/en/home/materials-science/eds-technology.html?cid=cmp-05675-Y6b2&utm_source=google-Ads&utm_medium=cpc&utm_campaign=ms_xmarket_gl_eds_search_google-Adwords_2022_05&utm_term=%7Bkeyword%7D&gad=1&gclid=Cj0KCQjw_5unBhCMARIsACZy.
72. Munir, M.; Nazar, M.F.; Zafar, M.N.; Zubair, M.; Ashfaq, M.; Hosseini-Bandegharai, A.; Khan, S.U.D.; Ahmad, A. Effective Adsorptive Removal of Methylene Blue from Water by Didodecyldimethylammonium Bromide-Modified Brown Clay. *ACS Omega* **2020**, *5*, 16711–16721, doi:10.1021/acsomega.0c01613.
73. Bayomie, O.S.; Kandeel, H.; Shoeib, T.; Yang, H.; Youssef, N.; El-Sayed, M.M.H. Novel Approach for Effective Removal of Methylene Blue Dye from Water Using Fava Bean Peel Waste. *Sci Rep* **2020**, *10*, doi:10.1038/s41598-020-64727-5.
74. Almaamary, E.A.S.; Abdullah, S.R.S.; Hasan, H.A.; Rahim, R.A.A.; Idris, M. Rawatan Metilena Biru Dalam Air Sisa Menggunakan Scirpus Grossus. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* **2017**, *21*, 182–187, doi:10.17576/mjas-2017-2101-21.

75. Ahmed, T.; Noor, W.; Faruk, O.; Bhoumick, M.C.; Uddin, M.T. Removal of Methylene Blue (MB) from Waste Water by Adsorption on Jackfruit Leaf Powder (JLP) in Continuously Stirred Tank Reactor. In Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series; Institute of Physics Publishing, September 13 2018; Vol. 1086.
76. Misran, E.; Bani, O.; Situmeang, E.M.; Purba, A.S. Removal Efficiency of Methylene Blue Using Activated Carbon from Waste Banana Stem: Study on PH Influence. In Proceedings of the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science; Institute of Physics Publishing, March 2 2018; Vol. 122.
77. Manu, B.; Mahamood, S.; Surathkal, S. *A Novel Catalytic Route to Degrade Paracetamol by Fenton Process XEROS: EXtreme EuRopean DrOughtS: Multimodel Synthesis of Past, Present and Future Events View Project Sequential Anaerobic Aerobic Treatment of Wastewater Containing Azo Dyes View Project*; 2011;
78. Keluo, C.; Zhang, T.; Xiaohui, C.; Liang, X. *Model Construction of Micro-Pores in Shale: A Case Study of Silurian Longmaxi Formation Shale in Dianqianbei Area, SW China*; 2018; Vol. 45;.
79. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
80. Klomkliang, N.; Do, D.D.; Nicholson, D. Hysteresis Loop and Scanning Curves of Argon Adsorption in Closed-End Wedge Pores. *Langmuir* **2014**, *30*, 12879–12887, doi:10.1021/la5035992.
81. Arcoya, A.; Gonzalez, J.A.; Travieso, N.; Seoane, X.L. *PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF A MODIFIED NATURAL CLINOPTILOLITE*; 1994; Vol. 29;.
82. Abdul Khalil, H.P.S.; Jawaid, M.; Firoozian, P.; Rashid, U.; Islam, A.; Akil, H.M. Activated Carbon from Various Agricultural Wastes by Chemical Activation with KOH: Preparation and Characterization. *J Biobased Mater Bioenergy* **2013**, *7*, 708–714, doi:10.1166/jbmb.2013.1379.
83. Liu, X.Y.; Huang, M.; Ma, H.L.; Zhang, Z.Q.; Gao, J.M.; Zhu, Y.L.; Han, X.J.; Guo, X.Y. Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process. *Molecules* **2010**, *15*, 7188–7196, doi:10.3390/molecules15107188.
84. *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*;
85. Manzoli, M.; Freyria, F.S.; Blangetti, N.; Bonelli, B. Brookite, a Sometimes under Evaluated TiO₂ polymorph. *RSC Adv* **2022**, *12*, 3322–3334.
86. Allen, N.S.; Mahdjoub, N.; Vishnyakov, V.; Kelly, P.J.; Kriek, R.J. The Effect of Crystalline Phase (Anatase, Brookite and Rutile) and Size on the Photocatalytic Activity of Calcined Polymorphic Titanium Dioxide (TiO₂). *Polym Degrad Stab* **2018**, *150*, 31–36, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008.
87. Tsega, M.; Dejene, F.B. Influence of Acidic PH on the Formulation of TiO₂ Nanocrystalline Powders with Enhanced Photoluminescence Property. *Heliyon* **2017**, *3*, 246, doi:10.1016/j.heliyon.2017.
88. Piumetti, M.; Bensaid, S.; Fino, D.; Russo, N. Nanostructured Ceria-Zirconia Catalysts for CO Oxidation: Study on Surface Properties and Reactivity. *Appl Catal B* **2016**, *197*, 35–46, doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.023.
89. Galletti, C.; Dosa, M.; Russo, N.; Fino, D. Zn²⁺ and Cd²⁺ Removal from Wastewater Using Clinoptilolite as Adsorbent., doi:10.1007/s11356-020-08483-z/Published.

90. Dosa, M.; Piumetti, M.; Galletti, C.; Russo, N.; Fino, D.; Bensaid, S.; Mancini, G.; Freyria, F.S.; Saracco, G. A Novel Fe-Containing Clinoptilolite for Wastewater Remediation: Degradation of Azo-Dyes Acid Orange 7 by H₂O₂ and Ascorbic Acid. *Desalination Water Treat* **2019**, *159*, 121–129, doi:10.5004/dwt.2019.24424.
91. Badeenezhad, A.; Azhdarpoor, A.; Bahrami, S.; Yousefinejad, S. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite and Clinoptilolite Modified by Iron Oxide Nanoparticles. *Mol Simul* **2019**, *45*, 564–571, doi:10.1080/08927022.2018.1564077.
92. Sayed, M.A.A.; Khater, M.S. Removing Cadmium and Lead From Wastewater Using Natural Zeolite Isotherm Models. *Middle East Journal of Applied Sciences* **2013**, *3*, 98–104.
93. Curkovi(~~, L.; Cerjan-Stefanovi, ~; Filipan, T. *METAL ION EXCHANGE BY NATURAL AND MODIFIED ZEOLITES*; 1997; Vol. 31;.
94. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R. The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons. *Catal Today* **2010**, *150*, 2–7, doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010.
95. Yap, H.C.; Pang, Y.L.; Lim, S.; Lai, C.W.; Abdullah, A.Z. Enhanced Sonophotocatalytic Degradation of Paracetamol in the Presence of Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles and H₂O₂. *Environ Earth Sci* **2020**, *79*, doi:10.1007/s12665-020-09194-x.
96. Noori, M.; Tahmasebpoor, M.; Foroutan, R. Enhanced Adsorption Capacity of Low-Cost Magnetic Clinoptilolite Powders/Beads for the Effective Removal of Methylene Blue: Adsorption and Desorption Studies. *Mater Chem Phys* **2022**, *278*, doi:10.1016/j.matchemphys.2021.125655.
97. Varank, G.; Demir, A.; Top, S. *Removal of 4-Nitrophenol from Aqueous Solution by Natural Low-Cost Adsorbents Removal of Micropollutants from Sakarya River Water by Ozone and Membrane Processes View Project Oman Cement Company View Project*; 2012;.
98. Largitte, L.; Pasquier, R. A Review of the Kinetics Adsorption Models and Their Application to the Adsorption of Lead by an Activated Carbon. *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, *109*, 495–504, doi:10.1016/j.cherd.2016.02.006.
99. Cardona, Y.; Węgrzyn, A.; Miśkowiec, P.; Korili, S.A.; Gil, A. Heterogeneous Fenton- and Photo-Fenton-like Catalytic Degradation of Emerging Pollutants Using Fe₂O₃/TiO₂/Pillared Clays Synthesized from Aluminum Industrial Wastes. *Journal of Water Process Engineering* **2023**, *52*, doi:10.1016/j.jwpe.2023.103494.
100. Cardona, Y.; Węgrzyn, A.; Miśkowiec, P.; Korili, S.A.; Gil, A. Heterogeneous Fenton- and Photo-Fenton-like Catalytic Degradation of Emerging Pollutants Using Fe₂O₃/TiO₂/Pillared Clays Synthesized from Aluminum Industrial Wastes. *Journal of Water Process Engineering* **2023**, *52*, doi:10.1016/j.jwpe.2023.103494.
101. Huang, C.W.; Zhou, S.R.; Hsiao, W.C. Multifunctional TiO₂/MIL-100(Fe) to Conduct Adsorption, Photocatalytic, and Heterogeneous Photo-Fenton Reactions for Removing Organic Dyes. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2023**, doi:10.1016/j.jtice.2023.104850.
102. Tan, K.L.; Hameed, B.H. Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2017**, *74*, 25–48, doi:10.1016/j.jtice.2017.01.024.
103. Alpat, S.K.; Özbayrak, Ö.; Alpat, Ş.; Akçay, H. The Adsorption Kinetics and Removal of Cationic Dye, Toluidine Blue O, from Aqueous Solution with Turkish Zeolite. *J Hazard Mater* **2008**, *151*, 213–220, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.071.
104. Aysan, H.; Edebalı, S.; Ozdemir, C.; Celik Karakaya, M.; Karakaya, N. Use of Chabazite, a Naturally Abundant Zeolite, for the Investigation of the Adsorption

- Kinetics and Mechanism of Methylene Blue Dye. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 235, 78–86, doi:10.1016/j.micromeso.2016.08.007.
105. Alvarado-Rolon, O.; Natividad, R.; Ramírez-García, J.; Orozco-Velazco, J.; Hernandez-Servin, J.A.; Ramírez-Serrano, A. Kinetic Modelling of Paracetamol Degradation by Photocatalysis: Incorporating the Competition for Photons by the Organic Molecule and the Photocatalyst. *J Photochem Photobiol A Chem* **2021**, 412, doi:10.1016/j.jphotochem.2021.113252.

Ringraziamenti

Per questo percorso finale, che ha portato alla stesura del mio lavoro di tesi vorrei esprimere la mia gratitudine alle persone che hanno condiviso con me questa esperienza:

- Un grazie al professor Marco Piumetti per avermi dato la possibilità di sviluppare questo lavoro di ricerca.
- A Melodj che ha saputo accompagnarmi nel percorso con grande professionalità e disponibilità. Il tuo supporto mi è stato prezioso per imparare a lavorare velocemente e in sicurezza in laboratorio.
- A Nadia, un grazie di cuore per avermi accompagnata in questo arduo percorso. Mi hai sempre fatta sentire seguita, aiutata e supportata.
- Grazie ad Andrea, Silvia, Clarissa, Enrico e tutti gli “abitanti del BLUNOX” per la disponibilità che avete sempre dimostrato nei miei confronti.