



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN: SCIENZE MOLECOLARI

INDIRIZZO: SCIENZE CHIMICHE

CICLO XXVI

Processi d'ossidazione avanzata indotti da plasma non-termico per la purificazione dell'acqua

Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Antonino Polimeno

Supervisore: Ch.ma Prof.ssa Cristina Paradisi

Dottoranda: Elisa Ceriani

INDICE

Riassunto	iii
Abstract	vii
CAPITOLO 1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Inquinamento delle acque.....	1
1.1.1 Inquinanti organici	4
1.2 Tecnologie per la rimozione di inquinanti organici.....	10
1.3 I plasmi.....	18
1.3.1 Le scariche elettriche non termiche a pressione atmosferica	21
1.3.2 Le scariche elettriche per il trattamento delle acque.....	28
1.3.3 La chimica del plasma non-termico.....	30
1.3.4 La chimica dell’ozono e del radicale ossidrilico	33
1.4 Bibliografia	40
CAPITOLO 2. PREMESSE, SCOPO E ORGANIZZAZIONE DELLA TESI..	45
CAPITOLO 3. PARTE SPERIMENTALE	49
3.1 Prodotti chimici.....	49
3.2 Strumentazione per le analisi.....	51
3.2.1 Cromatografia liquida ad alta prestazione	51
3.2.2 Cromatografia ionica.....	51
3.2.3 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier.....	52
3.2.4 Gascromatografia.....	52
3.2.5 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare	52
3.2.6 Spettrometria di massa.....	53
3.2.7 Spettrofotometria ultravioletto/visibile	53
3.2.8 Misura del carbonio organico totale	53
3.2.9 Misura della conducibilità e del pH.....	54
3.3 Reattori al plasma	55
3.3.1 Reattore n.1	55
3.3.2 Reattore n.2.....	56

3.3.3 Alimentazione elettrica dei reattori.....	57
3.4 Procedure sperimentali.....	59
3.4.1 Determinazione dell'efficienza del processo	59
3.4.2 Determinazione quantitativa della CO ₂ prodotta nell'ossidazione degli inquinanti	61
3.4.3 Esperimenti di ozonizzazione.....	68
3.5 Confronto dell'efficienza dei due reattori	71
3.6 Bibliografia.....	77
CAPITOLO 4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	79
4.1 Trattamento al plasma di fenolo	79
4.1.1 L'effetto del pH e di sali	81
4.1.2 Intermedi di ossidazione e bilancio del carbonio	84
4.1.3 Trattamento al plasma degli intermedi di ossidazione del fenolo	88
4.1.4 Effetto della concentrazione iniziale sulla velocità e resa di mineralizzazione.....	95
4.2 Studio delle specie reattive del plasma.....	96
4.2.1 Confronto tra i processi di ossidazione del fenolo mediante ozonizzazione e plasma.....	96
4.2.2 Esperimenti con ter-butanolo per valutare il ruolo del radicale OH.....	98
4.2.3 Esperimenti con scarica in argon.....	107
4.3 Trattamento al plasma di inquinanti organici emergenti delle acque: carbamazepina, idroclorotiazide e atenololo	112
4.3.1 Efficienza di ossidazione	113
4.3.2 Efficienza di mineralizzazione	115
4.3.3 Rilevazione ed identificazione degli intermedi di ossidazione.....	121
4.4 Bibliografia.....	129
CAPITOLO 5. CONCLUSIONI.....	133

RIASSUNTO

Innumerevoli sorgenti di inquinamento immettono ogni giorno nelle acque del nostro pianeta inquinanti dei tipi più svariati di cui i composti organici costituiscono una frazione molto consistente. Le tradizionali tecniche di depurazione delle acque non sono in grado di rimuovere completamente tutti questi contaminanti, soprattutto quelli più persistenti e resistenti all'ossidazione, che possono essere presenti, seppur in concentrazioni molto basse, addirittura nelle acque potabili.

Le tecniche più innovative recentemente applicate per la depurazione delle acque si basano su processi di ossidazione avanzata che utilizzano specie altamente reattive e ossidanti quali l' O_3 , e i radicali OH. Esempi ne sono l'ozonizzazione, il processo Fenton e tutte le tecniche che combinano radiazione UV, H_2O_2 , O_3 con l'eventuale presenza di catalizzatori.

Più recente e ancora in fase di studio l'applicazione di scariche elettriche nell'acqua e sopra l'acqua. La scarica elettrica è la manifestazione del passaggio di corrente in un gas e viene generata applicando una tensione elevata tra un elettrodo detto attivo e un contro elettrodo posto a potenziale di terra. La scarica elettrica genera un plasma, un ambiente altamente reattivo contenente elettroni, ioni, molecole eccitate, radicali, specie neutre, che nell'insieme risulta elettricamente neutro. Quando viene applicata una scarica elettrica non termalizzante in un gas a pressione atmosferica e temperatura ambiente si genera un plasma non-termico, in non-equilibrio termodinamico, in cui gli elettroni acquistano elevata energia e temperatura mentre tutti gli altri costituenti permangono a temperatura ambiente. Se il gas è aria, il plasma generato è ricco di specie attive dell'ossigeno quali O_3 , $\cdot OH$, O , $O_2\cdot^-$, etc. ed è quindi un ambiente fortemente ossidante che può essere impiegato per l'ossidazione di inquinanti organici disciolti nelle acque. La scarica elettrica può essere innescata direttamente nell'acqua oppure nell'aria sopra l'acqua da trattare: nel primo caso la scarica è energeticamente più dispendiosa. Questo è uno dei motivi che hanno condotto il gruppo di ricerca presso cui è stata svolta questa tesi ad impiegare scariche elettriche sopra l'acqua da trattare. Inoltre ad oggi, nonostante la complessità del sistema plasma necessiti ancora di molto studio sotto tutti gli aspetti, quello ingegneristico, fisico e chimico, gli sviluppi di tipo applicativo sono piuttosto avanzati mentre ancora pochi sono gli studi

di carattere fondamentale sui processi chimici che avvengono nel plasma e soprattutto sui meccanismi di degradazione degli inquinanti in acqua.

Lo scopo della mia Tesi è stato proprio quello di studiare il processo di degradazione di alcuni inquinanti organici modello, tra cui principalmente il fenolo, ed il ruolo delle principali specie ossidanti del plasma non-termico in aria. Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando due prototipi di reattore al plasma costruiti nel Dipartimento di Scienze Chimiche in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'Università di Padova. Essi generano scariche a barriera di dielettrico nell'aria sovrastante la soluzione acquosa da trattare. In entrambi i reattori la fase liquida è stazionaria mentre l'aria fluisce sopra la soluzione, mentre differiscono per le dimensioni e per il numero di fili (7 oppure 2) che costituiscono l'elettrodo attivo. Essendo il reattore grande di più recente costruzione, mi sono innanzitutto occupata del suo collaudo e della caratterizzazione. Presenta efficienza pressoché simile al primo ma permette di trattare quantitativi maggiori di soluzione (200 mL anziché 70 mL) con conseguente facilitazione anche per le analisi degli intermedi di ossidazione. La selettività del processo a dare CO₂ è infatti un aspetto molto importante, in quanto alcuni intermedi di ossidazione possono essere inquinanti più pericolosi del composto di partenza. Ho quindi perfezionato il metodo di quantificazione dell'anidride carbonica, prodotto finale del processo d'ossidazione indotto da scarica elettrica, estendendo la calibrazione a concentrazioni molto piccole di CO₂ per ridurre gli errori sulla misura del grado di mineralizzazione degli inquinanti trattati. Utilizzando fenolo come inquinante modello ho effettuato esperimenti a diversi valori di pH e con diversi sali presenti in soluzione da cui è risultato che l'ossidazione del fenolo è molto favorita in ambiente basico. Non è stata invece osservata alcuna correlazione evidente fra la velocità di reazione e la natura e concentrazione del sale utilizzato (carbonato e fosfato). Mediante cromatografia ionica ho individuato e quantificato alcuni intermedi di reazione completando così uno studio svolto in precedenza tramite analisi di cromatografia HPLC, analisi TOC e analisi della CO₂ tramite spettroscopia FT-IR e determinando il bilancio del carbonio. Da queste analisi è risultato che la velocità di formazione della CO₂ è molto minore della velocità di scomparsa del fenolo e che una frazione importante del carbonio organico presente in soluzione alla fine del trattamento del fenolo è ancora da identificare. Ho misurato il rilascio di CO₂ in funzione del tempo di trattamento effettuando esperimenti nel reattore al plasma con

numerosi intermedi di reazione del fenolo (l'acido formico, l'acido acetico, l'acido ossalico, l'acido gliossilico, l'acido malonico ed il gliossale). L'unico intermedio che mineralizza completamente a CO₂ nelle condizioni investigate è l'acido formico, l'intermedio più avanzato della ossidazione a CO₂ del fenolo. Il meccanismo di mineralizzazione del fenolo quindi procede attraverso più stadi consecutivi di reazione, con la complicazione anche di possibili reazioni competitive e lo stadio o gli stadi lenti dell'ossidazione sono a monte di questo intermedio. Infine lo studio dell'effetto della concentrazione iniziale mi consente di concludere che alle basse concentrazioni presenti nell'ambiente, l'ossidazione indotta da scarica DBD porta alla completa mineralizzazione del fenolo.

Per determinare il ruolo delle principali specie reattive, O₃ e •OH, ho effettuato una serie di esperimenti di trattamento di soluzioni acquose contenenti fenolo con scarica *in situ*, cioè applicata direttamente sopra la soluzione acquosa, e con ozono prodotto tramite scarica applicata *ex situ* in un ozonizzatore commerciale posto a monte del reattore, utilizzato in questo caso come semplice recipiente di reazione. Questi esperimenti hanno indicato che a parità di concentrazione di ozono il trattamento del fenolo con scarica DBD *in situ* è più efficiente. Quindi ho studiato l'ossidazione del fenolo con scarica DBD in presenza di ter-butanolo, un composto che reagisce molto lentamente con l'ozono ed è noto dalla letteratura essere un efficace sequestratore di radicali OH. Questi esperimenti hanno dimostrato che in presenza di un forte eccesso di ter-butanolo l'ossidazione del fenolo viene fortemente rallentata. Il ter-butanolo, trattato singolarmente, si è rivelato una sonda meccanicistica utilissima in quanto reagisce solo con il radicale OH e non con l'ozono: ha consentito quindi di determinare la concentrazione di radicali OH presenti in soluzione nei diversi tipi di trattamento e ai diversi pH sperimentati. Infine l'impiego di argon anziché d'aria mi ha permesso di generare un plasma privo di ozono e studiare il processo di degradazione del fenolo e del ter-butanolo trattati singolarmente e assieme, ad opera del radicale OH. I risultati di tutti questi esperimenti mi hanno permesso di verificare che l'applicazione della scarica *in situ* induce un processo di degradazione più efficiente rispetto a quello osservato, a parità di condizioni sperimentali, in esperimenti di ozonizzazione, ovvero con scarica *ex situ*. Questo risultato è attribuito alla presenza di una maggiore quantità di radicali OH, noti per la loro estrema reattività con tutte le

strutture molecolari organiche, prodotti direttamente dalla scarica *in situ* a contatto con la soluzione da trattare.

La mia attenzione infine si è rivolta ad alcuni contaminanti organici emergenti, in particolare a tre farmaci, la cui presenza nelle acque superficiali è documentata da un paio di decenni in molti paesi europei, e, grazie alle odierne tecniche di analisi molto sensibili, è stata rilevata addirittura nelle acque di falda e potabili.

Ho scelto quindi tre farmaci tra quelli maggiormente rilevati nelle acque italiane, in particolare nel bacino del Po: la carbamazepina, un antiepilettico, l'idroclorotiazide, un diuretico, e l'atenololo, un beta-bloccante. Ho determinato la velocità di degradazione nel reattore al plasma in acqua mQ e in tampone fosfato a pH 7, riscontrando che la reattività dei tre composti segue l'ordine: carbamazepina > idroclorotiazide > atenololo. Ho determinato le rese di mineralizzazione e verificato che aumentano notevolmente al diminuire della concentrazione, risultato molto incoraggiante se si considera che le concentrazioni più basse utilizzate nei miei esperimenti sono ancora diecimila volte maggiori di quelle riscontrate nelle acque naturali. Infine attraverso analisi di cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa (LC-ESI) ho potuto identificare numerosi intermedi di ossidazione che nel corso del trattamento subiscono a loro volta degradazione ossidativa fino al prodotto ultimo, l'anidride carbonica.

Questa tesi conferma ed estende risultati che dimostrano come il trattamento al plasma di soluzioni acquose inquinate da composti organici sia una tecnica promettente di depurazione delle acque che può essere efficacemente affiancata a quelle più tradizionali, soprattutto per la rimozione completa di composti persistenti presenti in basse concentrazioni.

La Tesi fornisce inoltre un contributo alla comprensione dei meccanismi di ossidazione indotti da plasma non termico prodotto a contatto con soluzioni acquose.

ABSTRACT

Every day numerous sources contribute to contaminate water resources with different types of pollutants among which organic compounds represent a major fraction. Conventional remediation processes are not able to remove completely all these contaminants, especially when the compounds are persistent and resistant to oxidation or when they are present in small concentrations, with the consequent increase of probability of find them even in drinking water.

The most innovative techniques recently applied to water purification are based on advanced oxidation processes that use highly reactive species and oxidants such as O_3 , and OH radicals. Examples are ozonation, the Fenton process and all techniques that combine UV radiation, H_2O_2 , O_3 , with also the possible presence of a catalyst.

A more recent approach, still under study and development, applies electrical discharges in the water or in the air above the water. Electrical discharges are the manifestation of the passage of current in a gas and are generated by applying a high voltage between an active electrode and a grounded electrode. The electrical discharge generates a plasma, a highly reactive environment which contains electrons, ions, excited molecules and radicals and as a whole is electrically neutral.

When an electric non-thermalizing discharge is applied in a gas at atmospheric pressure and ambient temperature a non-thermal plasma is produced, which is a system thermodynamically not at equilibrium, with high energy electrons in a gas which remains at room temperature. If the gas is air, the generated plasma is rich in active oxygen species such as O_3 , $\bullet OH$, O , O^\bullet , O_2^\bullet , etc. It is therefore a strongly oxidizing environment that can be employed for the oxidation of any organic pollutant dissolved in the water.

Electrical discharges can be applied directly in the water or above the water. From the point of view of energy discharges in the water are more costly. This is one reason that led the research group in which this thesis was carried out to develop a plasma reactor based on discharge above the water. Non-thermal plasma processing is a strongly interdisciplinary field covering engineering, physics and chemistry. It is evident from the literature that our present understanding of the chemical processes occurring in the plasma, and especially the mechanisms of pollutants degradation in water, is still rather incomplete.

The aim of my thesis was to study the degradation products and mechanisms of non-thermal plasma induced advanced oxidation of some organic pollutants under well characterized experimental conditions. Phenol was chosen as a model pollutant, to study the role of the main oxidizing species of non-thermal plasma in air, the OH radical and ozone. The research was then extended to a few important emerging organic contaminants. The experiments were carried out with two prototype reactors built in the Department of Chemical Sciences in collaboration with the Department of Electrical Engineering of University of Padova. In these reactors plasma is generated by dielectric barrier discharges in air above the aqueous solution to be treated. In both reactors, the liquid phase is stationary while the air flows above the solution. They differ in size and in the number of wires that constitute the active electrode. In the first part of my project I tested and compared the performance of the two reactors and found that the larger one has an efficiency similar to that of the smaller but allows to treat larger quantities of solution (200 mL instead of 70 mL). This is a good result in view of possible scaling up of the process. Moreover larger samples of treated solution were available for the analyses.

I first performed experiments at different pH and with different salts which showed that the oxidation of phenol is much favored in a basic environment. There appears to be no correlation between the reaction rate and the nature and concentration of the salts used (carbonate and phosphate). By means of ionic chromatography I identified and quantified some reaction intermediates. These results integrated with data obtained previously by our group by HPLC and ionic chromatography, TOC analysis and with data on CO₂ quantified by FT-IR spectroscopy, allowed me to determine the carbon balance. From these analyses it appears that the rate of formation of CO₂ is much less than that of disappearance of phenol and that an important fraction of the organic carbon present in solution at the end of the treatment of phenol is yet to be identified. I measured the release of CO₂ as a function of the treatment time not only for phenol but also for numerous of its reaction intermediates treated individually under the same experimental conditions (formic acid, acetic acid, oxalic acid, glyoxylic acid, malonic acid and glyoxal). Formic acid, the most advanced intermediate of phenol oxidation to CO₂, is the only one among those tested which is completely mineralized to CO₂ under the conditions investigated. The mechanism of phenol mineralization proceeds through several consecutive reaction steps and

possibly involves also some competitive reactions. The slow determining step or steps in the oxidation are before formic acid degradation.

I studied also the effect of the pollutant initial concentration on the process efficiency and found that efficiency increases as the pollutant concentration is reduced. Notably at the low pollutant concentrations present in the environment, the DBD discharge induced oxidation leads to complete mineralization of phenol.

To determine the role of the main reactive species, O_3 and $\bullet OH$, I conducted a series of experiments of treatment of aqueous solutions containing phenol with ozone produced by *ex situ* discharge, i.e. ozonation, and *in situ* discharge, i.e. discharge applied directly above the aqueous solution. These experiments have shown that at the same concentration of ozone, the treatment of phenol with *in situ* discharge is more efficient. So I studied the phenol oxidation with DBD in the presence of tert-butanol, a compound that reacts very slowly with ozone and is used as an efficient OH radicals scavenger. I verified that in the presence of a large excess of tert-butanol the oxidation of phenol is significantly slowed down.

The tert-butanol, treated individually, has proved very useful as a mechanistic probe because it reacts only with the OH radical and not with ozone. Therefore it allowed me to estimate the concentration of OH radicals present in solution under the different types of treatment and pH conditions investigated. Finally, the use of argon instead of air allowed me to generate a plasma without ozone and to study the oxidation process of phenol and of tert-butanol, treated individually and together, by the OH radical. The results of all these experiments allowed me to conclude that the greater efficiency of non-thermal plasma applied directly above the solution to be treated with respect to ozonation, is to be attributed to OH radicals produced directly from the *in situ* discharge.

My attention finally turned to so-called emerging organic contaminants. Among them there are several drugs, whose presence in surface waters is documented since a couple of decades in many European countries. They are continuously released into waters from various sources especially from livestock and patients treated pharmacologically and, thanks to the increased sensitivity of today's detection techniques, they have been also detected in trace amounts in drinking water. I chose three drugs detected in Italian waters, especially in the Po Basin: carbamazepine, an antiepileptic, hydrochlorothiazide, a diuretic, and atenolol, a beta-

blocker. I determined the rate of degradation in mQ water and in phosphate buffer at pH 7 and I found that the reactivity of the three compounds follows the order: carbamazepine > hydrochlorothiazide > atenolol. I determined the mineralization yields and I found that they considerably increase with decreasing concentration. This is a very encouraging result considering that the low concentrations used in my experiments are still ten thousand times greater than those found in natural waters. Finally, through HPLC analysis coupled with mass spectrometry (LC-ESI) I have identified numerous oxidation intermediates of these drugs and found that in turn they undergo oxidative degradation in the course of the treatment.

This thesis provides evidence that plasma treatment of aqueous solutions contaminated by organic compounds is a promising approach to develop novel techniques for water purification that can help the traditional remediation techniques, especially in the complete removal of persistent pollutants in low concentrations.

CAPITOLO 1.

INTRODUZIONE

1.1 L'inquinamento delle acque

L'acqua è una risorsa naturale necessaria per ogni forma vivente. Attraverso il suo ciclo permette lo scambio di sostanze ed energia tra gli ecosistemi, e quindi anche fra suolo e atmosfera. L'uomo la utilizza oltre che per alimentarsi, per l'igiene personale e per le attività industriali e non.

Alla cerimonia d'apertura del Vertice sull'acqua di Budapest dell'Ottobre 2013, il direttore generale dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, Dr.ssa Margaret Chan, ha affermato che *“la gestione integrata delle risorse idriche è una condizione essenziale per l'ulteriore sviluppo umano e la tutela dell'ambiente che avvantaggia tutti: uomini e donne, ricchi e poveri, i paesi altamente industrializzati e quelli meno sviluppati, la nostra generazione e tutte le generazioni future. [...] l'accesso ad acqua potabile, servizi igienico-sanitari, e l'igiene è fondamentale per la salute, il benessere e l'eliminazione della povertà.”* (Chan, **2013**).

La Dichiarazione del Millennio delle Nazioni Unite, firmata nel settembre del 2000, contiene gli Obiettivi di Sviluppo del Millennio (*Millennium Development Goals* o MDG), otto obiettivi che tutti i 191 stati membri dell'ONU si sono impegnati a raggiungere per l'anno 2015. Il settimo prevede di garantire la sostenibilità ambientale, in particolare, ridurre della metà, entro il 2015, la percentuale della popolazione senza un accesso sostenibile all'acqua potabile e agli impianti igienici di base (United Nations, **2013**)

Secondo l'istituto mondiale delle risorse, nel mondo 2.7 miliardi di persone sono affette da carenza d'acqua. Inoltre il forum economico mondiale del 2013 ha identificato la crisi delle risorse idriche come uno dei principali rischi globali. Nel mondo, il 70 % delle acque di superficie vengono usate per l'agricoltura, il 22 % per le attività industriali e l'8 % per le attività domestiche (WRI website).

Secondo il rapporto del 2013 della OMS, nel 2011 l'89% della popolazione mondiale ha utilizzato una fonte d'acqua potabile bonificata. Sebbene l'obiettivo di sviluppo del millennio sopra citato è stato raggiunto, si stima che nel 2011 768 milioni di persone non avevano ancora accesso a una risorsa d'acqua adeguata, compresi i 185 milioni

che si basavano sulle acque di superficie per soddisfare i loro bisogni di acqua potabile giornalieri. E' più facile per chi vive nelle zone urbane ottenere l'accesso all'acqua potabile, anche tramite tubature negli edifici, rispetto a chi vive nelle aree rurali (dei 2,1 miliardi di persone che entro il 2011 ha ottenuto l'accesso all'acqua potabile, quasi due terzi, 1,3 milioni, vivevano in aree urbane, mentre l'83% della popolazione senza accesso ad una migliore fonte di acqua potabile viveva in aree rurali), tuttavia spesso le forniture sono intermittenti con il conseguente aumento dei rischi di contaminazione (WHO, 2013).

Sebbene i dati possano sembrare abbastanza positivi, occorre fare attenzione al fatto che gli obiettivi posti dalle Nazioni Unite si basano su dati medi e riguardano l'accesso solo alle acque per uso domestico e igienico-sanitarie. Inoltre l'indicatore di OMS per l'acqua, controlla l'accesso a risorse idriche potabili, ma non monitora la qualità microbiologica o chimica dell'acqua. Ciò significa che quando viene rilevata una contaminazione, l'acqua non potabile è già stata consumata.

I contaminanti possono essere di origine naturale o antropica a seconda della fonte di provenienza. L'uomo, tramite l'uso domestico, l'attività industriale, zootecnica e agricola, rilascia nell'ambiente notevoli quantità di inquinanti biologici e chimici, talvolta pericolosi o comunque dannosi per la salute propria e dell'ambiente. Nei paesi industrializzati gli inquinanti di maggiore rilievo sono gli agenti chimici di sintesi, detti xenobiotici. Talvolta e qualora la concentrazione aumenti oltre i valori di norma, questo termine è esteso anche a contaminanti naturalmente presenti nell'ambiente.

Gli inquinanti chimici possono essere suddivisi in macro- e microinquinanti. I primi comprendono nutrienti quali azoto e fosforo e i costituenti organici naturali e sono presenti in concentrazioni di mg/L. I secondi comprendono invece migliaia di composti sintetici e naturali e sono presenti in basse concentrazioni (ng/L - µg/L). Per i macroinquinanti, che sono abbondanti ma di tipologie molto limitate, sorgenti e impatto sono ben conosciuti. Il gran numero e varietà strutturale dei microinquinanti rende invece difficile attribuire gli effetti avversi che sono spesso cronici. Le sorgenti dei microinquinanti sono industrie e comuni autonomi (municipalità), agricoltura, fuoriuscite di petrolio e gasolio, mobilitazione di metalli pesanti e metalloidi, microinquinanti naturali che producono composti dal gusto e odore sgradevole. Inoltre milioni di siti di stoccaggio di rifiuti municipali, industriali, militari (Schwarzenbach, 2010).

Le classi generali di inquinanti sono (Manahan, 2000):

- elementi in tracce (metalli pesanti, composti organometallici);
- radionuclidi;
- inquinanti inorganici;
- inquinanti organici (diossine alogenate, benzofurani e xanteni, bifenili policlorurati (PCB), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi aromatici semplici, composti alifatici clorurati, pesticidi, composti nitrati, monomeri, coloranti);
- rifiuti umani e animali (BOD, agenti patogeni, detersivi);
- composti chimici cancerogeni;
- sedimenti.

Tra i contaminanti che derivano da uno standard di vita più elevato, vi sono i farmaci, i prodotti di pulizia e disinfezione, i cosmetici, le batterie, i polimeri.

Una rassegna comprendente i contaminanti pericolosi per la salute umana, o comunque monitorati nelle acque potabili, e le loro fonti è data dalle linee guida della Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO, 2011).

Nell'Unione europea la protezione e la gestione dell'acqua è sono regolate dalla direttiva quadro 2000/60/CEE del 23 ottobre 2000. La direttiva è stata modificata dalla Decisione 2001/2455/CE (divenuta l'allegato X della direttiva quadro), che istituisce un elenco di sostanze prioritarie da controllare, fissa norme qualitative e misure di riduzione delle emissioni. Tale direttiva quadro, successivamente aggiornata dalla Direttiva 2008/105/CE, è stata recepita dall'Italia attraverso l'emanazione di specifici regolamenti a completamento del D. Lgs. 3 aprile 2006 n. 152, "Norme in materie ambientali" noto come Codice Ambiente. (Testo vigente - aggiornato, da ultimo, al D.L. n. 90/2008).

La qualità delle acque destinate al consumo umano è regolata più specificamente dalla Direttiva Europea 98/83/CE, attuata in Italia dal D.Lgs. 2 febbraio 2001, n. 31 modificato ed integrato dal D.Lgs. n. 27 del 2002.

Secondo il rapporto del 2012 dell'Agenzia europea per l'ambiente (EEA) sullo stato ecologico e chimico delle acque europee, il 43% dei fiumi, il 44% dei laghi, il 35% delle acque di transizione, il 51% dei corpi idrici costieri monitorati in 26 Stati Membri sono stati classificati in buono stato. Infine riguardo alle acque sotterranee il 72% appare in buono stato. Invece il 6% dei fiumi, il 2% dei laghi, 10% dei corpi

idrici di transizione e il 4% dei corpi idrici costieri, il 25% delle acque sotterranee hanno una scarsa qualità. Tuttavia lo stato chimico del 51% dei fiumi, del 54% dei laghi, del 55% dei corpi idrici di transizione, del 46% dei corpi idrici costieri e approssimativamente del 3% delle acque sotterranee rimane sconosciuto. Nitrati, pesticidi e metalli sono le principali classi di inquinanti che rendono scarso il livello di qualità delle acque europee ma anche altri inquinanti, soprattutto quelli industriali incidono considerevolmente (EEA, **2012**).

L'importanza del tema acqua è anche sottolineata da uno studio bibliometrico condotto per dare informazioni circa le attività di ricerca e le tendenze riguardanti l'acqua potabile globale dal 1992 al 2011. Lo studio contiene informazioni sulle pubblicazioni annuali, riviste, istituzioni, paesi, temi.

La ricerca nel campo dell'acqua potabile è rapidamente aumentata tra il 1992 e il 2011. Sono stati condotti molti studi nei settori delle scienze ambientali, risorse d'acqua, ingegneria ambientale e tossicologia per cercare misure protettive dalla crisi dell'acqua potabile (Fu, **2013**).

1.1.1 Inquinanti organici

Per quanto riguarda gli inquinanti organici la principale sfida è far fronte al gran numero e varietà di prodotti chimici con ampio intervallo di proprietà chimico-fisiche e reattività. Tra le principali classi di inquinanti organici vi sono pesticidi e erbicidi, solventi organici, componenti delle benzine (fuel), diossine alogenate, benzofurani e xanteni, bifenili policlorurati (PCB), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi aromatici semplici, composti alifatici clorurati, composti nitrati, monomeri, coloranti.

I composti altamente clorurati, gli idrocarburi policiclici aromatici, i difenileteri polibromurati e una serie di composti perfluoroalchilati sono compresi in uno dei gruppi di sostanze chimiche di grande importanza ambientale per il loro largo potenziale di bioaccumulo e biomagnificazione nel cibo acquatico: i POP (Persistent Organic Pollutants). Molti di questi potrebbero essere già stati presenti nell'ambiente per decenni ma non essere stati individuati prima a causa delle limitazioni analitiche. Le strategie di controllo globale attuale che hanno il solo scopo di ridurre la produzione e l'uso di POP, non necessariamente portano ad un'immediata riduzione

delle emissioni per la presenza di varie vecchie fonti. Occorre quindi un ulteriore sviluppo degli inventari delle emissioni, eliminare i POP ancora in uso, promuovere controlli delle sorgenti, ove possibile, e far sì che non appaia in commercio alcun nuovo composto con caratteristiche POP (Schwarzenbach, 2010).

Tra i composti organici persistenti pericolosi rilasciati in quantità considerevoli c'è ad esempio il fenolo, composto tossico le cui proprietà fisico-chimiche e i rischi connessi al suo utilizzo sono descritti nel Rapporto di valutazione del rischio dell'Unione europea (European Communities, 2006). In Tabella 1.1 sono riportati i criteri di qualità dell'acqua raccomandati dall'EPA (Environmental Protection Agency) per la protezione della salute umana da questo composto.

Tabella 1.1. Criteri di qualità dell'acqua per la protezione della salute umana dal fenolo

	Criterio finale aggiornato
IRIS RfD ¹	0.30 mg/(kg-d) (pubblicato 09/2002)
H ₂ O + organismi	10.000 µg/l
Solo organismi	860.000 µg/l

¹Integrated Risk Information System (IRIS), Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD)

Le principali fonti di rilascio dei composti fenolici nelle acque in Europa e in Italia, secondo l'E-PER, il registro europeo delle emissioni di inquinanti, sono mostrate in Figura 1.1a e 1.1b rispettivamente. In Figura 1.2 è mostrata una mappa delle fonti di emissioni in Italia (E-PRTR website).

Come si può notare la maggior parte dei composti fenolici in Italia proviene dagli impianti di trattamento delle acque reflue urbane.

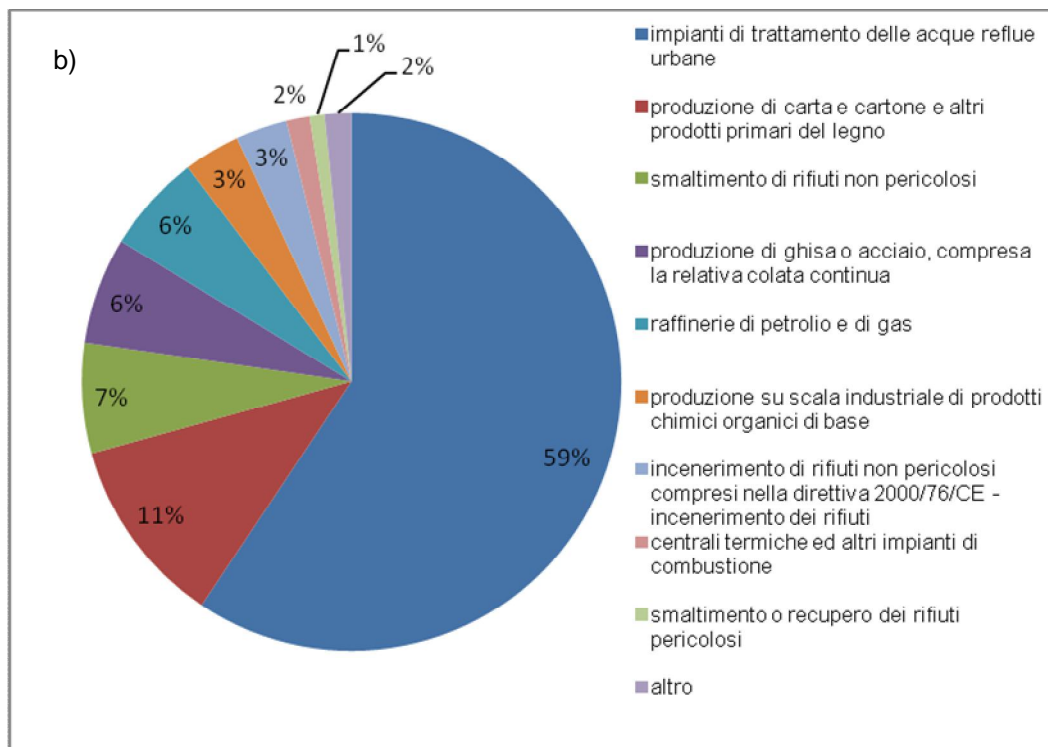
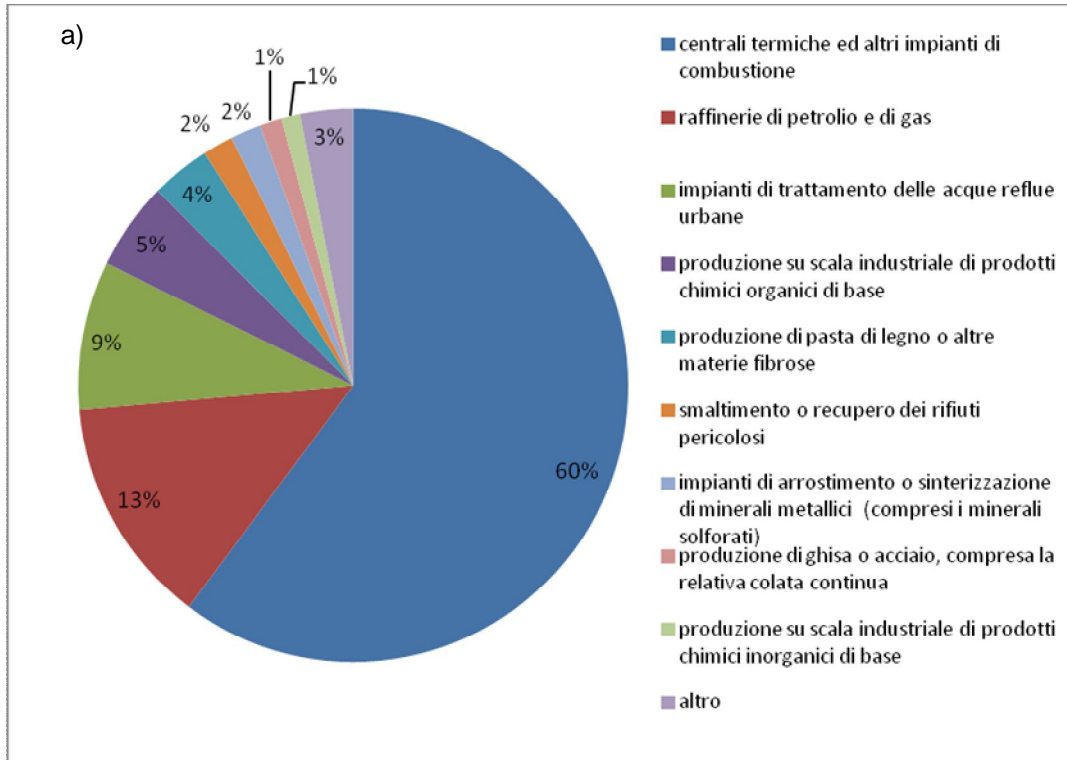


Figura 1.1. composti fenolici (riportati come C totale) rilasciati nel 2011 a) per tutti gli stati europei aderenti (387 infrastrutture); b) in Italia (70 infrastrutture). Dati provenienti dall' E-PRTR.



Figura 1.2. Mappa delle emissioni di composti fenolici rilasciati nel 2011 in Italia. Dati provenienti dall' E-PRTR.

Gli inquinanti organici persistenti sono regolati in Europa dalle leggi in materia di tutela della acque, in particolare si fa riferimento alla Direttiva 2008/105/EC (PSD) che contiene la lista delle Sostanze Prioritarie (anche conosciuta come Appendice X alla WFD) per le acque superficiali e dei correlati standard di qualità ambientale (“Environmental Quality Standards”, EQSs), che deriva dalle direttive riguardanti la protezione degli ambienti acquatici e degli organismi correlati, cioè la “Water Framework Directive 2000/60/EC (WFD)” e la successiva Direttiva 2006/118/EC (GWD) per la protezione delle acque sotterranee. Sebbene il fenolo non sia compreso nella lista prioritaria, la sua struttura chimica è alla base di composti inclusi nella lista quali nonilfenoli, pentaclorofenolo, difenileteri... etc.

Non sono ancora inclusi in liste di composti da monitorare ma recentemente hanno destato molta preoccupazione i contaminanti organici emergenti (Emerging Organic Pollutants). Tra questi vi sono i farmaci, la cui presenza nelle acque superficiali è documentata da ormai 20 anni in molti paesi europei, e, grazie alle odierne tecniche di analisi molto sensibili, è stata rivelata addirittura nelle acque di falda e potabili (Ferrari, 2011; Huerta-Fontela, 2011).

Le principali sorgenti di questi inquinanti sono le acque di scarico della rete domestica, degli istituti ospedalieri, degli impianti chimici industriali, delle aziende zootecniche e agricole.

Il rischio potenziale dell'esposizione a questi contaminanti non è ancora ben conosciuto in quanto gli effetti sulla vita acquatica e sull'uomo sono ancora scarsamente studiati. La difficoltà di questo tipo di investigazione è dovuta al fatto che gli organismi sono esposti a concentrazioni molto basse di questi inquinanti per tempi molto lunghi e che in genere l'esposizione è a miscele complesse di molteplici farmaci diversi, che potrebbero provocare effetti additivi o sinergici.

Dal punto di vista legislativo, quindi, i farmaci non sono ancora inclusi tra i composti da monitorare. L'inserimento di farmaci "target" nella lista europea delle sostanze prioritarie implica la definizione dei loro corrispondenti EQS e la necessità di sottoporre a monitoraggio non solo l'acqua, bensì anche i sedimenti e la biota nei differenti paesi europei. Tuttavia alcune commissioni hanno tentato di definire le liste di priorità, ad esempio la lista della OSPAR, Oslo and Paris Commission e la lista della Global Water Research Coalition (GWRC, 2008) (Verlicchi, **2012**).

In Italia il primo lavoro che ha mostrato la presenza di molti farmaci nell'acqua e sedimenti dei fiumi Po, Lambro e Adda risale al 2000 (Zuccato, **2000**). Lo stesso gruppo di ricercatori ha in seguito identificato un gruppo di potenziali contaminanti da monitorare, selezionati sulla base delle vendite annuali in Italia, stimate dai dati forniti dall'industria farmaceutica e da quelli delle prescrizioni ufficiali, del ministero della salute o di altri enti amministrativi. La lista comprende farmaci per uso umano, scelti in quanto espulsi non metabolizzati in quantità significative oppure perché già misurati nell'ambiente in Europa in precedenti studi, farmaci veterinari usati in Italia come promotori della crescita e farmaci che, nonostante le quantità contenute, sono importanti per l'elevata attività e potenziale tossicità, fra cui: estrogeni e farmaci anti-cancro, due metaboliti di alcuni di questi e due estrogeni naturali (Zuccato, **2006**).

Il più grande e il più importante bacino in Italia è il bacino del Po. E' una regione italiana che concentra molte attività di agricoltura, allevamento, industria e turismo e raccoglie i liquami di una vasta area industrializzata del nord Italia con un continuo scarico nel sistema di impianti di trattamento refluo.

Recentemente un gruppo di ricercatori di Piacenza e Fidenza ha pubblicato i dati raccolti nel 2006-2007 tramite un'iniziativa volontaria di monitoraggio delle acque superficiali del bacino del fiume Po, che ha coinvolto la Protezione Civile italiana e l'Istituto di Chimica Agraria e Ambientale di Piacenza. Secondo questo studio (Ferrari, **2011**) tutti i sedimenti mostrano per la maggior parte dei farmaci monitorati

concentrazioni maggiori di 0.01 µg/kg. Inoltre, nei campioni acquosi nella maggior parte dei casi le concentrazioni trovate eccedono il valore soglia stabilito dalla European Medicines Agency (EMA) per l'acqua (0.01 µg/kg).

Tra i farmaci presenti in maggior concentrazione nelle acque italiane, soprattutto nel bacino del Po, vi sono la carbamazepina, un antiepilettico, l'atenololo, un β-bloccante e l'idroclorotiazide, un diuretico (Zuccato, 2006; Al Aukidy, 2012). In Tabella 1.2 sono riportate alcune delle proprietà chimico-fisiche di questi composti.

Tabella 1.2. Proprietà chimico-fisiche di alcuni farmaci inquinanti delle acque.

farmaco	pK _a	Log K _{ow}	S _w 25°C (mg L ⁻¹)	Log K _{oc}	Log K _d	K _{biol} (L gSS ⁻¹ d ⁻¹)
carbamazepina CAS # 298-46-4	13.9	2.45	17.66	2.26-3.48	1.31-1.83	≤0.1 <0.03-<0.06 <0.005-<0.008
		2.25		1.92	0.11	
		2.3 (sperim.) 2.10 (stimato)				
atenololo CAS # 29133-68-7	9.6	0.16	685.2	3.23	0-0.2	1.1-1.9
	9.16, 13.8	- 2.02 a pH 7				
		0.5 0.23; 1.37				
idrocortiazide CAS # 58-93-5	7.9	-0.07	1292		1.8	

(Verlicchi, 2012; Pal, 2010; Ferrari, 2011; Verlicchi, 2010)

Sebbene i livelli riscontrati per ciascun farmaco non siano tali da porre un serio rischio per la salute umana (cfr. Tabella 1.3), tuttavia sono necessari ulteriori studi perché le sorgenti d'esposizione potrebbero essere multiple (irrigazione, acqua potabile, acqua ricreativa, acqua per uso alimentare, etc.). In aggiunta non si conoscono ancora gli effetti sinergici di miscele di diversi composti.

Tabella 1.3. Concentrazioni dei farmaci selezionati nelle acque di scarico urbane europee.

farmaco	Concentrazione (µg/L)			
	Acque di scarico urbane		Effluenti del trattamento secondario	
	valore massimo	valore medio	valore massimo	valore medio
Carbamazepina	22		20	1.04
Idrocortiazide	10	3.9	11	3.3
Atenololo	25	4.5	73	3.7

(Verlicchi, 2012)

1.2 Tecnologie per la rimozione degli inquinanti organici

I processi di trattamento delle acque si differenziano in numero e tipologia a seconda della fonte e della destinazione dell'acqua (Drinan, 2013; Baley, 2002). In base alla natura del processo sono classificabili in metodi fisici, biologici e chimici. I metodi fisici prevedono la rimozione per filtrazione delle particelle sospese. I metodi biologici prevedono la conversione della materia organica in biomassa batterica mediante trattamento aerobico o anaerobico; infine i metodi chimici comprendono diversi tipi di trattamento, quali ad esempio la deionizzazione, la disinfezione, etc.

In un impianto di trattamento, dopo il prelievo dell'acqua avvengono dei pretrattamenti di natura fisica che consistono nella rimozione dei solidi grossolani organici e inorganici che potrebbero causare danni alla strumentazione dell'impianto di trattamento. In seguito vi è la setacciatura o grigliatura per la rimozione del particolato organico e del materiale solido organico o inorganico, sia sedimentante che flottante, di dimensione di qualche cm fino a una decina di mm. Nel caso sia necessario rimuovere solidi non sedimentabili o materiali molto piccoli si procede anche con la stacciatura o microstacciatura, in cui le aperture di passaggio sono anche di pochi mm. In seguito c'è la fase di dissabbiatura per l'eliminazione di sabbia, limo e tutto ciò che ha superato la setacciatura. Le particelle di dimensioni estremamente ridotte che formano sospensioni stabili che non possono essere separate per sedimentazione sono dette colloidali e vengono eliminate tramite coagulazione e flocculazione. La prima serve per neutralizzare le cariche superficiali dei colloidali che ne impediscono l'agglomerazione ed è attuata per mezzo di coagulanti quali FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oppure polielettroliti organici. La seconda prevede l'aumento della dimensione degli aggregati fino a che sia possibile la sedimentazione. L'ultimo processo fisico che si effettua per la potabilizzazione delle acque è la filtrazione, che avviene naturalmente nel caso delle acque sotterranee. Infatti questo tipo di acque spesso necessita solo del trattamento di disinfezione. Oltre ai solidi sospesi nell'acqua vi sono anche sostanze disciolte, ioni di vario tipo quali ad esempio Ca^{2+} e Mg^{2+} , responsabili della durezza delle acque. Essi vengono eliminati tramite il processo di addolcimento che prevede l'utilizzo di calce o soda, oppure di resine scambiatrici di cationi. Lo scambio ionico, ma pure l'aerazione e l'ossidazione vengono impiegati anche nella rimozione di Fe^{2+} e Mn^{2+} .

Per eliminare i patogeni si procede alla pre-disinfezione. Infine la post-disinfezione serve per inibire la proliferazione e proteggere l'acqua lungo la rete di distribuzione. Tra i metodi di disinfezione quello più comune è la clorazione, efficace, relativamente poco costosa e in grado di mantenere l'acqua sana per tutta la rete di distribuzione. Vengono utilizzati Cl_2 gassoso, NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Il cloro si distingue in cloro libero attivo e cloro combinato attivo. Un esempio del secondo caso sono le cloroammine. Cloruri e clorati anch'essi presenti, costituiscono invece il cloro inattivo nella disinfezione. Il grado di clorazione perché la disinfezione si efficace dipende da diversi fattori ma soprattutto dallo stato iniziale delle acque (Wang, **2006**). Lo svantaggio dell'utilizzo del cloro è la formazione di sottoprodotti derivanti da reazioni con la materia organica naturale (NOM, *Natural Organic Matter*) presente nelle acque. Questi sottoprodotti sono spesso chiamati sottoprodotti di disinfezione (disinfection by-products, DBP). Negli anni '70 si è scoperto che il cloro usato per la disinfezione dell'acqua potabile, reagendo con i composti organici può produrre cloroformio ed altri sottoprodotti organo clorurati. Inoltre in presenza di altri ioni alogeni come bromuro e ioduro si possono produrre trialometani (THMs, trihalomethanes), acidi aloacetici (HAAs, haloacetic acids), alochetoni (HKs, haloketones), aloacetoni nitrili (HANs, haloacetone nitriles), cloralio idrato (CH), bromato e clorato (WHO, **2000**). Sono stati in seguito utilizzati disinfettanti alternativi come diossido di cloro e clorammine, ma anch'essi possono formare sottoprodotti di disinfezione (Sedlak, **2011**). La formazione di questi sottoprodotti è molto complessa e dipende dalla qualità dell'acqua, dal processo di trattamento e dalle condizioni operative. E' inoltre influenzata dalle sostanze presenti nell'acqua (TOC, ammoniaca, bromuro, carbonati), dal tipo di trattamenti usati, da condizioni quali pH, temperatura, dose del disinfettante, tempo di contatto.

Per impedire la reazione delle specie del cloro con la materia organica dopo la filtrazione e prima dell'aggiunta del cloro si applicano l'adsorbimento su carbone attivo e l'aerazione. Altrimenti si possono impiegare metodi alternativi di disinfezione, quali ad esempio la radiazione UV, il calore, l'ozono o le membrane.

Nonostante non sia necessario aggiungere sostanze chimiche all'acqua e si eviti la formazione di sottoprodotti pericolosi, l'irraggiamento con luce UV ha un costo elevato per il trattamento di grandi volumi d'acqua; inoltre la radiazione può essere intercettata da particelle sospese che agendo da scudo ne diminuiscono l'efficacia.

Infine, quando viene interrotta la radiazione termina anche l'azione disinfettante, per cui è necessaria una disinfezione ulteriore per la distribuzione dell'acqua al di fuori dell'impianto (Wang, **2006**).

Limitato solo alle condizioni di estrema necessità per carenza idrica è il trattamento con calore, in cui l'acqua è portata a temperature molto elevate per denaturare acidi nucleici, proteine e batteri.

L'ozonazione è un processo di disinfezione chimica oggi largamente impiegato grazie al grande potere disinfettante e ossidante che lo rendono più efficace del cloro nell'inattivazione degli agenti patogeni (Glaze, **1987** b). Quando impiegato con altri composti o tecniche per la produzione di radicali ossidrilici viene considerato un processo di trattamento avanzato (cfr. Paragrafo 1.2.1).

Composti che causano odori, VOC, H₂S e altri composti pericolosi vengono rimossi dall'aerazione, durante la quale l'aria viene insufflata nell'acqua sotto forma di bolle fini, provocando l'allontanamento dei volatili. Per la purificazione di acque ad uso potabile spesso ai convenzionali processi si associano, oppure addirittura li sostituiscono, anche i trattamenti con membrane per l'affinamento, la disinfezione e mineralizzazione. I processi con membrane sono la micro-, ultra e nano-filtrazione, l'osmosi inversa, la dialisi e la elettrodialisi.

Per quanto riguarda le acque reflue o di scarico in generale, nei paesi industrializzati vi è una connettività a impianti di trattamento dell'acqua di scarico municipale dal 50 al 95% mentre nei paesi in via di sviluppo più dell'80% dell'acqua è scaricata senza trattamenti inquinando fiumi, laghi, aree costali del mare. Il riutilizzo dell'acqua si è dimostrato una via efficace per ridurre fortemente lo scarico di acqua inquinata, ed è diventato più diffuso con l'incremento della scarsità d'acqua (Schwarzenbach, **2010**).

In Europa oggi le acque di scarico residenziali vengono principalmente confluite ad una rete fognaria e dirette agli impianti municipali di trattamento delle acque reflue. Anche le acque reflue industriali vengono trattate o *in situ* oppure trasferite a un impianto municipale. Solo negli ultimi 20-35 anni è aumentato il trattamento biologico (secondario) dell'acqua reflua e sono stati introdotti trattamenti terziari con rimozione dei nutrienti (fosforo e azoto) in molti impianti, per cui gli scarichi organici sono diminuiti in tutta Europa (Solheim, **2012**). Questo miglioramento è stato ottenuto grazie alle normative introdotte, in particolare alla Direttiva Europea per il trattamento delle acque reflue urbane (The Urban Waste Water Treatment Directive,

UWWTD, 91/271/EEC). Essa ha l'obiettivo di proteggere l'ambiente dagli effetti avversi degli scarichi dell'acqua reflua urbana dalle zone di insediamento e delle acque reflue industriali biodegradabili dal settore agro-alimentare, obbligando gli Stati membri a garantire che tale acqua venga raccolta e trattata adeguatamente. La piena attuazione della direttiva è anche un pre-requisito per conseguire gli obiettivi ambientali fissati nella Direttiva quadro sulle acque (WFD), nonché nella Direttiva quadro sulla strategia marina (MSFD). La UWWTD richiede la raccolta e il trattamento delle acque reflue provenienti da tutti gli agglomerati di più di 2000 persone; il trattamento secondario di tutti gli scarichi provenienti da agglomerati > 2000 persone, e un trattamento più avanzato terziario per gli agglomerati > 10000 persone nelle aree sensibili designate e dei loro bacini idrografici. Richiede inoltre l'autorizzazione per lo scarico di acque reflue industriali nei sistemi di raccolta o negli impianti di trattamento delle acque reflue urbane; il monitoraggio delle prestazioni di impianti di depurazione e acque recipienti e controlli di smaltimento dei fanghi di depurazione e il riutilizzo delle acque reflue trattate quando è opportuno.

Nell'ambito del trattamento di acque reflue i processi vengono suddivisi in trattamento primario, secondario e terziario. Il trattamento primario, detto anche meccanico, è l'insieme dei processi per lo più fisici di grigliatura, dissabbiatura, disoleatura (l'allontanamento degli oli e eventuali gas presenti) e sedimentazione primaria. Il trattamento secondario, detto anche ossidativo o biologico, prevede principalmente la rimozione delle sostanze organiche tramite aerazione e ossidazione batterica aerobica (trattamento a fanghi attivi), in cui i solidi sospesi non sedimentabili e quelli disciolti biodegradabili vengono convertiti in fanghi sedimentabili ed eliminati mediante sedimentazione secondaria. I fanghi sono inviati ad una linea a parte e sottoposti ad ulteriori trattamenti. Il trattamento terziario consiste nell'eliminazione di azoto (denitrificazione) e fosforo (defosfatazione), nonché nella riduzione dei solidi disciolti per adsorbimento su carbone attivo. Anche i trattamenti terziari possono essere di tipo biologico. Fanno parte di questa fase anche l'impiego di agenti chimici, le tecniche con membrane, la fitodepurazione, i trattamenti di disinfezione.

Oggi più dell'80% della popolazione Europea è connessa alla rete fognaria. Molti impianti applicano il trattamento terziario ma non ancora tutti.

La tipologia, la sequenza, l'entità delle tecniche descritte può variare da un impianto all'altro. Un interessante esempio è fornito dalla SMAT, la Società Metropolitana

Acque di Torino, che gestisce reti idriche, impianti di potabilizzazione dell'acqua del Po e di trattamento delle acque reflue fra i più grandi e tecnologicamente avanzati in Europa, per un bacino d'utenza che supera i 2 milioni di abitanti serviti (SMAT website).

Nonostante il notevole stato di avanzamento delle tecnologie per la depurazione delle acque, il rapporto sullo stato delle acque europee riporta che i processi di trattamento convenzionali non sono in grado di rimuovere completamente le sostanze pericolose che arrivano agli impianti di trattamento delle acque reflue (EEA, **2012**).

A titolo d'esempio, tra i farmaci che sono indicati quali inquinanti emergenti, la carbamazepina, l'atenololo, e l'idroclorotiazide, oltre ad essere tra quelli presenti in maggior concentrazione nelle acque italiane, non vengono completamente eliminati dalle convenzionali tecniche di trattamento primario e secondario impiegate negli impianti di trattamento dei liquami (Sewage Treatment Plants) presenti sul territorio italiano (Castiglioni, **2006**). In particolare la carbamazepina è descritta come composto persistente, non degradato né assorbito durante i trattamenti delle acque di scarico o solo scarsamente degradato; richiede infatti più di 100 giorni per fotodegradarsi e subisce quindi solo l'effetto della diluizione (Castiglioni, **2006**; Al Aukidy, **2012**). La carbamazepina è l'unico farmaco rilevato nel fiume Po, pur in basse concentrazioni (0.021 µg/L), nella località di Pontelagoscuro, ove si trova uno dei più grandi impianti di purificazione dell'acqua potabile, a conferma del fatto che persiste anche ai trattamenti di potabilizzazione (Ferrari, **2011**).

Si rende ancora più stringente perciò la ricerca di tecniche avanzate di depurazione delle acque in grado di rimuovere completamente questi composti.

Alcuni ricercatori sostengono che la ricerca futura dovrebbe focalizzarsi sui processi di biotrasformazione nell'ambiente perché questi processi rappresentano il più potente meccanismo di rimozione degli inquinanti organici nelle acque naturali. La progettazione di tecnologie di trattamento sostenibili è dunque una grande sfida scientifica dei nostri giorni. Considerando inoltre la difficoltà nella rimozione completa dei contaminanti e l'indisponibilità in molte parti del mondo di metodi di trattamento appropriati, più sforzi devono essere intrapresi per prevenire il rilascio di questi inquinanti nelle acque naturali. Formidabile sfida non solo dal punto di vista tecnologico ma anche economico, politico e sociale (Schwarzenbach, **2010**).

Dato che studi recenti hanno mostrato che l'ozonizzazione è un buon approccio (Snyder, 2006; Esplugas, 2007), l'utilizzo di processi di ossidazione avanzata, per la presenza di ulteriori specie reattive oltre l'ozono, può costituire un processo ancor più efficace nella mineralizzazione dei composti organici.

Il termine Advanced Oxidation Processes si riferisce a una serie di procedure di trattamento chimico progettate per rimuovere composti organici e inorganici dall'acqua per ossidazione attraverso reazioni con i radicali ossidrilici (Glaze, 1987 a). Già in uso dagli anni '70, sebbene questi metodi abbiano costi elevati sono gli unici metodi di trattamento alternativi per gli effluenti contenenti composti refrattari, tossici e non-biodegradabili. In questi processi i composti organici possono essere completamente mineralizzati ad anidride carbonica e acqua principalmente dal radicale ossidrilico, il più potente agente ossidante che viene generato *in situ* nell'ambiente di reazione (Tabella 1.4).

Tabella 1.4. Potenziale di riduzione standard di alcuni ossidanti a 25 °C

Ossidante	Reazione	E ⁰ (V)
Fluoro	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	2.87
Radicale ossidrilico	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.74; 2.85
	$\cdot OH + e^- \rightarrow OH^-$	1.91
Atomo di ossigeno	$O^*(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	2.43
Ozono	$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	2.07
Perossido d'idrogeno	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.78; 1.68
Permanganato	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.49
Radicale perossidrilico	$HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1.44
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	1.36
Ossigeno	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23
Diossido di cloro	$ClO_2(aq) + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.95

(Wang, 2006; EPA, 1999; Buxton, 1988; Parvulescu, 2012)

A seconda del metodo AOP i radicali ossidrilici possono essere generati da uno o da una combinazione dei seguenti metodi (Wang, 2006):

- ossidazione chimica mediante l'uso di acqua ossigenata, ozono e acqua ossigenata/ozono, reagente di Fenton;
- radiazione che include UV, raggi- γ , fasci di elettroni, ultrasuoni;
- combinazione di uno dei primi con uno dei secondi
- ossidazione elettrochimica
- fotocatalisi utilizzando UV e ossido di titanio (TiO₂)

Come verrà descritto approfonditamente nel Paragrafo 1.3.4, l'ozono si decompone in acqua a dare radicali ossidrilici. La decomposizione dell'ozono viene accelerata a pH elevati (>8) oppure combinando l'ozonazione con la radiazione UV o con il perossido d'idrogeno. I radicali OH possono ricombinarsi a dare H₂O₂, che è anch'esso un forte ossidante. Quando l'H₂O₂ è posto a contatto con sali di Fe²⁺, il cosiddetto reagente di Fenton, o altri catalizzatori eterogenei, il perossido si decompone a dare radicali OH. Anche questo processo può essere accelerato dall'impiego combinato di radiazione UV.

La fotocatalisi impiega un ossido metallico semiconduttore quale TiO₂ come catalizzatore e O₂ come ossidante. L'irradiazione del catalizzatore porta alla formazione di una coppia elettrone-lacuna. Il potere riducente degli elettroni riduce l'ossigeno a radicale ione superossido mentre la lacuna ossida l'acqua o gli ioni ossidrilici adsorbiti a radicali OH. Infine nell'ossidazione elettrochimica la produzione dei radicali OH avviene ai siti attivi dell'anodo.

Il tempo di vita del radicale OH è molto breve, ma è sufficiente per esercitare il suo potere ossidante e promuovere reazioni a catena che producono altri radicali.

Gli AOP sono tra i processi più studiati per la depurazione delle acque ed hanno già fornito risultati molto promettenti. Molta ricerca è ancora dedicata allo sviluppo di processi su larga scala e alla loro ottimizzazione.

L'efficienza di questi processi dipende dalla natura dell'acqua, dal tipo di processo, dal tipo e dosaggio dell'ossidante, dall'intensità della radiazione, dalla quantità di catalizzatore, dal pH, dalla struttura chimica degli inquinanti e dalla loro concentrazione iniziale, dalla presenza di sequestratori dei radicali ossidrilici.

Gli AOPs sono efficaci nel degradare pressoché completamente gli inquinanti organici solubili in acqua. Quando non sono in grado di decomporre completamente gli inquinanti, possono convertirli in specie ossidate o in acidi a basso peso molecolare, che sono meno pericolosi e più facilmente biodegradabili dei precursori originali. È necessario stabilire le condizioni ottimali a seconda che si voglia ottenere l'incremento della biodegradabilità o la mineralizzazione, tenendo in considerazione il tipo e la quantità di composti presenti nelle acque. La migliore applicazione potrebbe essere in combinazione ad altri trattamenti (Matilainen, 2010).

La tecnologia del plasma genera nello stesso momento diversi effetti fisici e chimici, quali formazione di specie ossidanti come i radicali OH, l'H₂O₂, l'O₃, onde d'urto,

luce ultravioletta, cavitazione elettroidraulica, etc... Per cui questa tecnica può essere definita come una combinazione dei processi sopra citati (Jiang, **2014**).

1.3 I plasmi

Il plasma è spesso considerato il quarto stato della materia, in quanto all'aumentare della temperatura le molecole acquistano energia e si ha passaggio in sequenza dallo stato solido, al liquido, al gassoso e infine al plasma. Nell'ultimo stadio le molecole nel gas si dissociano a dare un gas di atomi e successivamente un gas costituito di particelle cariche, elettroni e ioni positivi, liberi di muoversi. Questo stato è detto di plasma ed è appunto caratterizzato da una miscela di elettroni, ioni e particelle neutre che si muovono in direzioni casuali, che in media, è elettricamente neutra ($n_e \cong n_i$). In aggiunta i plasmi sono conduttori elettrici a causa della presenza di questi portatori di carica libera e possono raggiungere conducibilità elettriche maggiori di quelle dei metalli come oro e rame. I plasmi si trovano in natura nell'universo per esempio nella corona solare, nel vento solare, nelle nebulose, nella ionosfera della Terra. Nell'atmosfera terrestre si osservano spesso sotto forma di eventi transitori quali i fulmini. Si può, anzi, considerare l'ambiente atmosferico terrestre come un'anomalia in quanto esso è completamente circondato da plasma. Infatti l'aria usualmente non è conduttiva quindi durante i temporali si possono generare elevate differenze di potenziale tra le nuvole e la terra. Le scariche dei fulmini avvengono per neutralizzare la carica accumulata nelle nuvole. Ad altitudini di circa 100 km l'atmosfera acquista conducibilità a causa dell'interazione con la radiazione solare ad alta energia in grado di ionizzare molecole ed atomi rendendo questa regione dell'atmosfera un plasma. Ad altitudini minori il campo magnetico terrestre interagisce con il flusso di particelle cariche provenienti dal sole dando origine al fenomeno dell'Aurora boreale ai Poli (Fridman, 2004). I plasmi possono inoltre essere prodotti artificialmente come descritto oltre.

I plasmi vengono classificati in funzione della temperatura e densità elettronica (cfr Figura 1.3). La temperatura elettronica viene espressa in eV, che esprime la quantità di energia cinetica acquisita da un elettrone accelerato attraverso una differenza di potenziale di 1 V ($1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). L'energia è correlabile alla temperatura, cioè $kT \text{ (K)} = E \text{ (eV)}$, nel caso in cui la distribuzione dell'energia sia di tipo maxwelliano. In questo caso la temperatura corrispondente a 1 eV è pari a $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ diviso la costante di Boltzmann, $1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, ovvero 11605 K. La maggior parte dei

plasma rilevanti a livello pratico ha temperature elettroniche nell'intervallo 1-20 eV con densità elettroniche nell'intervallo 10^6 - 10^{18} cm^{-3} .

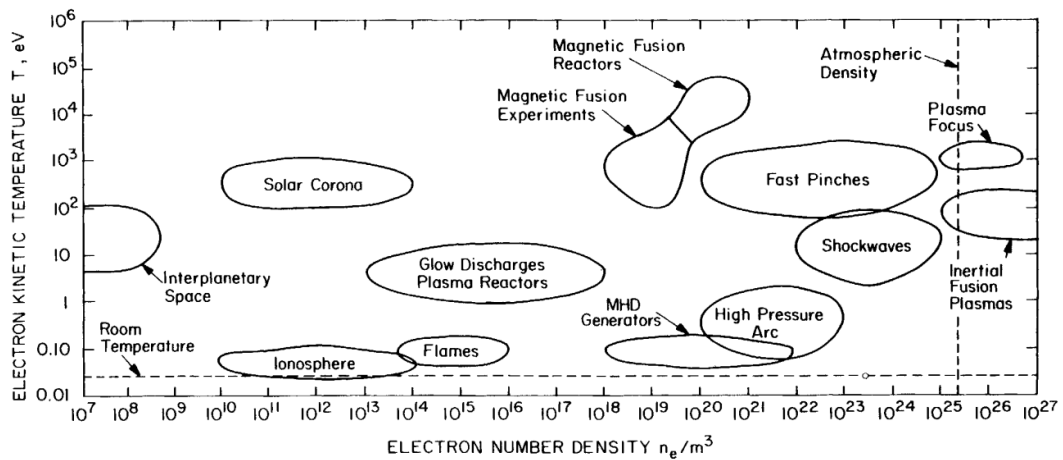


Figura 1.3. Regimi operativi di vari plasmi naturali, industriali e creati in laboratori di ricerca. (Roth, 1995)

Gli impieghi della tecnologia del plasma sono innumerevoli: elettronica, sorgenti luminose, industria tessile, ingegneria edile, industria del legno, carta e stampa, chimica dei materiali, industria della plastica, industria automobilistica, della verniciatura, industria fotovoltaica, gioielleria, ottica, ingegneria medica biotecnologica, tecnologia ambientale (per es. l'abbattimento di composti organici volatili e altri composti presenti nei gas esausti), conversione dell'energia, come ad es. il controllo delle reazioni di fusione termonucleare, alimentazione magnetoidrodinamica, e conversione di energia termoionica. Le nuove possibilità delle applicazioni convenzionali prevedono la funzionalizzazione e modificazione di superfici, la pulizia, disinfezione e sterilizzazione, la generazione di luce e radiazione, l'incisione, la saldatura, il taglio, il rivestimento e commutazione (Fridman, 2004; Schwock, 2013). Una rassegna molto recente riassume lo stato dell'arte, gli impieghi correnti, le sfide future e gli avanzamenti nella scienza e tecnologia dei plasmi (Samukawa, 2012).

Uno dei più comuni modi per creare artificialmente e mantenere un plasma è l'utilizzo di una scarica elettrica in un gas. Scariche elettriche differenti determinano vari meccanismi e condizioni di formazione del plasma e generano plasma con parametri, temperature elettroniche e concentrazioni molto diversi che possono essere impiegati in svariate applicazioni. Il termine "gas discharge" inizialmente definiva il processo di "scarica" di un condensatore in un circuito contenente un volume di gas tra due elettrodi.

Se la tensione tra gli elettrodi è sufficientemente alta avviene un “*breakdown*” cioè la transizione del gas da isolante a conduttore, e il condensatore scarica. Adesso questo termine è applicato in generale ad ogni sistema con ionizzazione in uno spazio indotto da campo elettrico. Inoltre gli elettrodi in alcuni sistemi non sono necessari perché le scariche possono avvenire semplicemente per interazione di onde elettromagnetiche con il gas. Tutte le scariche elettriche possono essere classificate in base alle loro caratteristiche e peculiarità fisiche in molti modi diversi (Fridman, **2004**):

- scariche ad alta pressione (usualmente a pressione atmosferica come archi e corone) e scariche a bassa pressione (≤ 10 torr come le scariche a bagliore);
- scariche tra elettrodi (come a bagliore e ad arco) e senza elettrodi (come le scariche a radio frequenza accoppiate induttivamente e le microonde);
- scariche a corrente continua (ad arco, a bagliore e corona pulsate) e scariche a corrente non continua (RF, microonde e la maggior parte delle scariche a barriera dielettrica);
- scariche auto-sostenenti e non auto-sostenenti;
- scariche termiche (di quasi equilibrio) e non-termiche (di non equilibrio).

Quest’ultima suddivisione delle scariche è la medesima che viene generalmente utilizzata per distinguere i plasmi ed è la più importante in quanto si basa sulle differenze nei parametri e nelle proprietà fisiche, sulle differenze nei meccanismi di attivazione dei processi chimici e sulle diverse aree di applicazione.

Un parametro fondamentale che distingue plasmi o scariche termiche dalle non termiche è la temperatura. Le scariche termiche, di cui un esempio tipico è la scarica ad arco, generano un plasma di quasi equilibrio termodinamico, cioè un plasma in cui tutte le specie si trovano alla stessa temperatura, che giunge anche a migliaia di kelvin ($T_e \geq T_i \approx T_n$, dove e, i e n stanno per elettrone, ione e neutro rispettivamente). Le scariche non termiche, di cui un esempio tipico è la scarica a bagliore, producono un plasma di non equilibrio termodinamico in cui la temperatura degli elettroni è molto maggiore di quella delle particelle pesanti che restano pressoché a temperatura ambiente ($T_e \gg T_i \approx T_n$). Le scariche termiche hanno impulsi di durata maggiore, hanno correnti più elevate, alta potenza e sono facilmente sostenute ad alte pressioni. Non sono chimicamente selettive. Nei plasmi corrispondenti vi è un alto grado di ionizzazione (10^{-2}) e la densità elettronica varia tra 1 e $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le scariche non termiche hanno correnti basse ed impulsi brevi, sono molto più selettive per quanto

concerne le reazioni chimiche che producono ed operano con elevate efficienze ma con limitata potenza. Nei plasmi che ne derivano il livello di ionizzazione è basso (10^6), la densità elettronica è pari a 10^{13} cm^{-3} .

Le due principali applicazioni delle scariche elettriche risalgono a più di un secolo fa. Werner Von Siemens brevettò nel 1857 l'ozonizzatore, mentre risale all'ultima decade del diciannovesimo secolo il precipitatore elettrostatico (Van Veldhuizen, 2000). Le scariche in gas diventano oggetto di studio a fini di controllo dell'inquinamento durante gli anni '80. Il primo tentativo è stato probabilmente la rimozione simultanea di SO_2 e NO_x dai gas di scarico. La seconda importante applicazione è stata nel campo della conversione dei composti organici volatili. Le applicazioni del plasma in campo ambientale sono ancora da sviluppare al meglio. Ciò è dovuto in primo luogo alla complessità della materia che richiede una combinazione di competenze di ingegneria elettrica, fisica, chimica e ingegneria meccanica. In secondo luogo la legislazione per il controllo dell'inquinamento non è ancora stringente al punto da spingere le società nel mondo a creare nuove tecnologie. A livello industriale è importante che una nuova tecnologia sia competitiva sia per quanto riguarda l'investimento di capitali che i costi di gestione, l'efficienza e la sostenibilità. Nel caso dell'impiego di scariche a livello ambientale, questo implica che il consumo di energia elettrica da parte della scarica dev'essere minimizzato. Le condizioni in cui i tradizionali metodi di trattamento incontrano problemi, perchè i costi energetici diventano troppo alti e l'equipaggiamento troppo grande e costoso, riguardano la rimozione di basse concentrazioni di inquinanti specialmente nel caso in cui siano presenti più di un inquinante. Questo è attualmente il settore in cui l'applicazione di un processo al plasma è più promettente (Van Veldhuizen, 2000).

1.3.1 Le scariche elettriche non termiche a pressione atmosferica

Non a caso le due principali applicazioni delle scariche citate nel paragrafo precedente, ozonizzatore e precipitatore elettrostatico, si basano su scariche non-termiche a pressione atmosferica. Queste scariche comportano costi più contenuti per l'assenza di sistemi da vuoto e il minor consumo di energia.

Come visto nel paragrafo 1.2.1, per la rimozione completa di composti persistenti o in concentrazioni molto basse dalle acque di scarico e potabili serve una tecnica di

ossidazione avanzata che generi un ambiente fortemente ossidante consumando una quantità di energia relativamente bassa. Tra tutte le tipologie di scariche esistenti quella che soddisfa le condizioni di forte attività chimica e basse perdite d'energia è in generale la scarica non-termica transiente a pressione atmosferica. In questa scarica è possibile creare un apprezzabile numero di elettroni ad alta energia in un gas freddo. L'elevato campo elettrico necessario per l'accelerazione degli elettroni non può essere applicato in stato stazionario in condizioni atmosferiche. Viene quindi applicato un campo non uniforme tra elettrodi di configurazione punto-piano o viene utilizzata una barriera di dielettrico per prevenire il completo “*breakdown*” nel gas. E' anche possibile utilizzare impulsi di alta tensione e brevissima durata (nell'intervallo dei nanosecondi) per prevenire che la scarica non-termica si sviluppi in una scarica “*spark*” o ad arco (Van Veldhuizen, 2000).

Per creare una scarica in un gas si applica una tensione da una sorgente esterna tra due elettrodi tra i quali vi è del gas, generando un campo elettrico. Tipicamente la tensione dev'essere abbastanza alta perché si generi una corrente (a pressione atmosferica almeno 1 kV/mm). Questa corrente è data dalla presenza nel gas di portatori di carica generati dalla radiazione cosmica, che genera elettroni liberi a velocità di circa 1 elettrone per mm³ per secondo (densità elettronica nell'ordine di 10⁶ m⁻³). Gli elettroni acquistano energia e quindi velocità e collideranno con le molecole del gas che a pressione atmosferica hanno una densità dell'ordine di 10²⁵ m⁻³. In queste collisioni le molecole acquistano energia aumentando l'energia traslazionale, rotazionale e vibrazionale, e subendo eccitazione, dissociazione e ionizzazione.

La ionizzazione del gas è descritta quantitativamente dal coefficiente α , che indica il numero di elettroni prodotti, per impatto elettronico, quando un elettrone che si muove verso l'elettrodo di potenziale positivo compie un cammino unitario di lunghezza. L'energia acquisita dagli elettroni non solo cresce all'aumentare del campo elettrico E ma anche con il loro cammino libero medio, che a sua volta diminuisce con l'aumentare della pressione p . Perciò la produzione di ioni tramite collisioni elettrone-molecola cresce con il termine E/p . Per questo motivo la scarica elettrica dipende non solo dal campo elettrico applicato ma anche dalla natura del gas usato e dalla sua pressione. (Van Veldhuizen, 2000). Durante la scarica ci sono anche processi che portano alla riduzione del numero di elettroni come la ricombinazione e l'attacco

elettronico. L'attacco elettronico riduce considerevolmente la mobilità delle cariche. Il processo è descritto quantitativamente dal coefficiente η , che rappresenta il numero medio di attacchi di un elettrone in un cammino unitario di lunghezza. Il coefficiente η dipende dalla natura del gas e dall'energia degli elettroni. L'attacco elettronico è molto importante nelle scariche in aria per la presenza dell'ossigeno, a causa della sua elevata elettronegatività.

Nella cosiddetta approssimazione di campo locale, cioè quando la velocità di reazione è in prima approssimazione dipendente solo dalla densità elettronica locale e dal campo elettrico locale, il numero di elettroni generati per metro è chiamato coefficiente di Townsend: $\alpha_i(|E|) = \sigma_i(|E|) \cdot n_0$, dove E è il campo elettrico, σ_i la sezione d'urto per la ionizzazione per impatto elettronico e n_0 è la densità del gas. Il rapporto $1/\alpha_i(|E|)$ rappresenta la distanza media che un elettrone percorre nel campo E prima di creare una coppia elettrone-ione per impatto con una molecola. In geometrie più piccole di questa lunghezza, non avviene scarica elettrica. Sia il cammino libero medio dell'elettrone che il rapporto $1/\alpha_i(|E|)$ sono inversamente proporzionali alla densità del gas (Parvulescu, 2012).

La ionizzazione è il processo che richiede più energia, circa 10 eV, (l'energia di ionizzazione di O_2 è 12.2 eV) e genera un secondo elettrone. L'elettrone iniziale e quello emesso per collisione possono venire riaccelerati e subire nuove collisioni con altri atomi o molecole. Questo produce un effetto a valanga, o valanga elettronica. La ionizzazione quindi è necessaria per produrre sufficienti elettroni da generare una corrente elettrica attraverso il gas. Il campo elettrico dev'essere sufficientemente elevato per far acquisire agli elettroni 10 eV tra due collisioni consecutive. Questo è il valore critico di forza del campo che costituisce il primo criterio per la generazione di una scarica. Considerando un cammino libero medio di 1 μm per un gas a pressione atmosferica la forza di questo campo dovrebbe essere 10^7 V/m. Sperimentalmente si trova 1 kV/mm, una discrepanza spiegabile dal fatto che il valore del cammino libero è una media statistica e alcuni elettroni viaggeranno di più acquistando più energia. Gli elettroni hanno una mobilità molto maggiore degli ioni, tanto da poter considerare gli ioni positivi pressoché stazionari. Mentre la valanga elettronica cresce e si sposta verso l'anodo quindi, lascia dietro di sé un numero sempre più crescente di ioni, che danno origine ad una carica spaziale positiva. Quando la prima valanga raggiunge una certa dimensione, d , la carica spaziale positiva generata è tale da interrompere lo

sviluppo della valanga. Quindi una valanga dovrebbe avere a disposizione una distanza d dall'anodo per aver luogo. Se la distanza dall'anodo a cui la forza del campo elettrico supera il valore critico, è maggiore della distanza d allora può aver luogo una valanga elettronica. La regione determinata da questa distanza è detta volume critico e la sua forma dipende dalla configurazione elettrodica (d per le scariche a pressione atmosferica in molti casi è una frazione di mm). A questo punto gli elettroni liberi generati dalla radiazione cosmica non sono più sufficienti perché il fenomeno della valanga elettronica si rigeneri ed occorre quindi un'altra sorgente di elettroni. Essa è data dal processo di fotoionizzazione indotto dalla prima valanga. Gli elettroni ad alta energia infatti non solo producono ioni bensì eccitano alcune molecole, le quali poi tornano allo stato fondamentale emettendo fotoni. I foto-elettroni generati, sotto l'azione del campo elettrico, danno origine ad una seconda valanga, che quando raggiunge la regione di carica spaziale positiva già esistente forma un plasma quasi neutro con un basso campo elettrico. Le interazioni di Coulomb impediscono l'ulteriore formazione di carica spaziale in questa regione, perciò la carica spaziale derivante dalla seconda valanga si genera un po' più lontano dal catodo. Se il campo elettrico nella regione di carica spaziale rimane sopra il valore critico il processo continua e il tipo di scarica che si genera è detto "streamer". La regione di carica spaziale che si muove è detta "testa" e la regione di plasma quasi neutro che le sta dietro è detto canale di streamer.

I due tipi principali di scariche non-termiche a pressione atmosferica sono la scarica corona e la scarica a barriera di dielettrico.

Una scarica corona avviene in un gas tra un elettrodo a piccolo raggio di curvatura, chiamato elettrodo attivo, e un elettrodo a larga superficie esterna, tra i quali è applicata una tensione di alcuni kV. Le configurazioni elettrodiche che vengono comunemente usate per ottenere l'effetto corona sono la filo-cilindro, la punto-piano e la filo-piano. La configurazione di elettrodi più usata probabilmente è la filo-cilindro perché assicura una distribuzione abbastanza omogenea della scarica ed è facile da realizzare in un sistema con flusso di gas. Le scariche corona sono suddivise in due categorie: continue e pulsate. Le continue sono prodotte da tensioni in corrente continua o corrente alternata a bassa frequenza, e possono avvenire solo se la corrente è limitata. Una corona pulsata è ottenuta applicando un breve impulso di tensione (tipicamente della durata di sub micro secondi) ad un elettrodo. La breve

durata dell'impulso assicura che non avvenga transizione a "spark" e consente di applicare tensioni e correnti maggiori che per le continue.

Le corone in alternata sono generate utilizzando la frequenza di linea (50 o 60 Hz) ma possono essere impiegate anche frequenze più elevate (fino a 10 kHz) e la forma della tensione può essere sinusoidale o ad onda quadra. Nella vita quotidiana si incontra questo tipo di scariche nelle linee dell'alta tensione sotto forma di un rumore che si avverte maggiormente nelle giornate umide (Parvulescu, **2012**). L'elettrodo attivo genera un campo elettrico sufficientemente alto da produrre cariche libere, mentre l'elettrodo esterno anche chiamato elettrodo passivo agisce primariamente come un collettore di cariche. Si parla di corona positiva o negativa a seconda che l'elettrodo attivo sia, rispettivamente, a tensione maggiore o minore di quello posto a terra.

Le due più importanti forme di scarica sono le cosiddette corona a bagliore e corona e "streamer" (scariche a canale o a filamenti). L'instaurarsi di uno di questi due regimi di scarica dipende essenzialmente dalla distanza tra gli elettrodi e dalla evoluzione nel tempo della tensione applicata. Gli "streamers" sono canali di scarica filamentari che, grazie al campo elettrico generato dalla loro carica elettrica, si estendono dove il valore del campo elettrico geometrico è minore di quello richiesto per la ionizzazione. Lo sviluppo di streamers è differente a seconda della polarità dell'elettrodo attivo.

Una scarica corona a bagliore si stabilisce quando la distanza tra gli elettrodi è tale che il campo elettrico è sufficientemente alto per il verificarsi dei processi di ionizzazione in modo uniforme nello spazio e nel tempo. Si ottiene una scarica corona stabile, consistente in una serie di piccole valanghe elettroniche che circondano l'elettrodo attivo. Visualmente il bagliore corona appare come una guaina debolmente luminosa che circonda l'elettrodo, la cui intensità aumenta con l'aumentare della tensione applicata. Nel caso di un corona a bagliore positivo, la carica spaziale positiva è distribuita uniformemente attorno all'elettrodo positivo con un effetto confrontabile ad un aumento in diametro dell'elettrodo. La diminuzione del campo elettrico così prodotta inibisce le valanghe di ionizzazione indotte dai foto-elettroni presenti oltre la regione di carica spaziale positiva. Il risultato è una scarica molto stabile in cui la regione di ionizzazione è ristretta attorno all'elettrodo attivo. Con questo regime corona la corrente di scarica rimane costante nel tempo.

Al contrario, per il corona filamentato la corrente di scarica è formata da una componente in corrente continua con degli impulsi sovrapposti.

Nella scarica a barriera di dielettrico, o DBD (*Dielectric Barrier Discharge*), è presente tra gli elettrodi un materiale dielettrico che impedisce lo sviluppo di correnti elevate. Nella maggior parte delle applicazioni il dielettrico limita la densità di corrente media nello spazio gassoso, agendo come una resistenza che, in caso ideale, non consuma energia, evitando la transizione della scarica ad arco. Quando uno “streamer” si propaga fino alla barriera, esso crea una carica di superficie che si contrappone al campo elettrico applicato, schermandolo. Perciò lo streamer si interrompe (se la forza dielettrica della barriera è sufficiente). Per rimuovere la carica superficiale la tensione viene invertita. Questo tipo di scarica opera solo in corrente alternata, in quanto il dielettrico tra gli elettrodi, essendo un isolante, non può essere attraversato da una corrente continua. I materiali preferenziali per la barriera dielettrica sono vetro o vetro di silice, in casi speciali anche materiali ceramici, e sottili vernici e strati polimerici. In alcune applicazioni sono utilizzati rivestimenti protettivi o funzionali aggiuntivi. A frequenze molto alte la limitazione della corrente da parte del dielettrico diventa meno efficace. Per questa ragione normalmente le scariche DBD operano a frequenze comprese tra la frequenza di linea e circa 1 MHz.

Come la scarica corona, la scarica a barriera di dielettrico genera plasmi “freddi” di non equilibrio a pressione atmosferica e subisce la forte influenza di distorsioni del campo locale causate da accumuli di carica nello spazio. La scarica a barriera di dielettrico è talvolta nominata scarica ozonizzatrice, perché fino a una ventina di anni fa si utilizzava a livello industriale principalmente per la produzione di ozono, oppure è detta scarica silente (“silent discharge”), per l’assenza di “spark” che sono accompagnati da surriscaldamento locale, generazione d’onde d’urto locali e rumore. (Kogelschatz, **2003**; Fridman, **2004**). Questo tipo di scariche è utilizzato su scala industriale oltre che per la generazione di ozono, nei laser a CO₂, come sorgente UV nelle lampade a complessi eccitati (“exciplex” o “excimer”) e negli schermi al plasma per la televisione.

Le configurazioni degli elettrodi più comuni sono le planari con una o due barriere di dielettrico tra gli elettrodi piani. In molte applicazioni tecniche vengono usate anche intercapedini anulari tra elettrodi e dielettrici cilindrici (Figura 1.4). Recentemente sono state introdotte nuove configurazioni con gli elettrodi inseriti nel dielettrico per creare scariche a barriera di superficie (Parvulescu, **2012**).

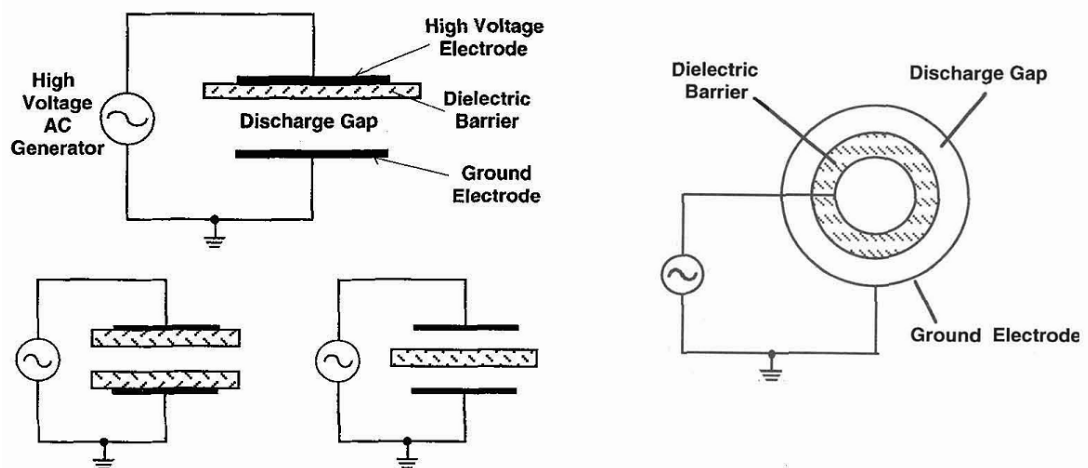


Figura 1.4. configurazioni degli elettrodi più comuni per l'applicazione di una scarica DBD (da Kogelschatz, 1997)

Lo spazio stesso tra gli elettrodi ha uno spessore tipico nell'intervallo 0.1 mm - alcuni cm, a seconda dell'applicazione. Per innescare una scarica in tale spazio riempito con un gas a pressione atmosferica, sono utilizzate tensioni nell'intervallo di poche centinaia di V fino a diversi kV.

Ci sono due modalità operative della scarica a barriera: diffusa e filamentare.

Nella scarica diffusa è visibile tra gli elettrodi un'emissione luminosa quasi omogenea. Nell'oscillogramma si nota un impulso di corrente esteso nel tempo (1-10 μ s).

Nella scarica filamentare, in ogni mezzo ciclo della tensione di scarica si osservano sottili filamenti di scarica che appaiono come intensi picchi di corrente.

Nella modalità a filamenti, il plasma, si forma solo nelle microscariche. Il gas tra le microscariche non è ionizzato e serve per assorbire l'energia dissipata nelle microscariche e per raccogliere e trasportare le specie a vita lunga prodotte.

Quando avviene il "breakdown" a pressione atmosferica, nella maggior parte dei gas si osserva un gran numero di microscariche di breve durata.

Ogni filamento ha un canale di plasma quasi cilindrico, è caratterizzata da un tempo di vita di una decina di ns, un raggio di circa 100 micron. A pressione atmosferica sono raggiunte densità di elettroni da 10^{14} a 10^{15} cm^{-3} con temperatura elettronica pari a 1-10 eV e densità di corrente nell'intervallo da 100 a 1000 A cm^{-2} (Meichsner, 2013). Il dielettrico ha un duplice scopo: esso limita la quantità di carica e di energia impartita ad una microscarica individuale e, al tempo stesso, distribuisce le microscariche su tutta la superficie degli elettrodi. Un dielettrico intatto garantisce che nello spazio tra

gli elettrodi non avvenga alcuna scintilla o arco. Una singola microscarica è caratterizzata da una carica dell'ordine di 100 pC e da un'energia dell'ordine dei μJ . In conseguenza della minima dissipazione di energia in una singola microscarica l'effetto di riscaldamento locale del breve impulso di corrente è basso, in aria tipicamente meno di 10 °C nel caso di piccole distanze tra gli elettrodi. Dato che lo sviluppo della microscarica avviene nella scala dei ns e il ciclo operativo in molte applicazioni dura molto più a lungo, le DBD sono normalmente caratterizzate da un grande numero di microscariche per unità di area dell'elettrodo e per ciclo. Un valore tipico è circa 10^6 microscariche/cm²s. Questo numero dipende primariamente dalla densità di potenza. E' anche influenzato dalla presenza di radiazione UV. Per una data configurazione e parametri operativi fissati tutte le microscariche sono di simile natura. Si innescano ad una ben definita tensione di "breakdown" e terminano dopo un ben definito flusso di corrente o trasferimento di carica. E' stato dimostrato che ogni singola microscarica può essere considerata come un reattore chimico al plasma in miniatura (Kogelschatz, 2003). Aumentare le dimensioni del reattore o aumentare la densità di potenza significa semplicemente che più microscariche vengono avviate per unità di tempo e per unità di area dell'elettrodo. In linea di principio, ciò non comporta variazioni delle proprietà individuali della microscarica.

1.3.2 Scariche elettriche per il trattamento delle acque

Le scariche elettriche vengono già impiegate per il trattamento delle acque dall'inizio del ventesimo secolo nel processo dell'ozonizzazione, in cui l'ozono viene prodotto *ex situ* e messo successivamente a contatto con la soluzione da trattare in una colonna di assorbimento (Glaze, 1987 b; Kogelschatz, 2003). Verso la fine del secolo comincia la sostituzione della clorurazione con l'ozonizzazione, motivata dal maggiore potere ossidante dell'ozono rispetto al cloro e dalla scoperta della tossicità di alcuni sottoprodotti di reazione del cloro con i composti organici, tuttavia l'ozonizzazione resta una tecnica più costosa (Sedlak, 2011). Una ventina d'anni fa alcuni ricercatori propongono quindi l'applicazione diretta delle scariche all'acqua per aumentare l'efficienza del processo di depurazione sfruttando anche le altre specie ossidanti prodotte in aggiunta all'ozono. I tipi di scariche elettriche allora più utilizzate,

applicate sia nel gas sopra l'acqua che direttamente nell'acqua, sono stati descritti e confrontati in una rassegna, in cui gli autori infine concludono che la scarica in acqua (elettroidraulica) è la più promettente (Malik, **2001**). Quando la scarica è applicata in acqua dà origine ad intensi fenomeni sia fisici che chimici. Si forma un canale di plasma che può raggiungere temperature di 14000-50000 K. Il canale di plasma si espande generando intense onde d'urto che possono indurre indirettamente reazioni pirolitiche e radicaliche attraverso cavitazione elettroidraulica. Quando il plasma si raffredda, in 1-3 ms, l'energia termica viene assorbita dall'acqua circostante, provocando la formazione di bolle di vapore. Nelle bolle la temperatura e la pressione sono sufficientemente alte da produrre istantaneamente acqua supercritica. In questi sistemi quindi la rimozione dei composti organici è dovuta a fotolisi diretta e indiretta, pirolisi e reazioni ad opera di radicali liberi all'interno del canale di plasma ad alta temperatura. Sebbene il plasma interessi solo un piccolo volume della soluzione, le scariche inducono condizioni elettromagnetiche e meccaniche estreme nell'intero volume d'acqua, dove i processi responsabili della degradazione ossidativa dei composti organici sono fotolisi UV, cavitazione elettroidraulica e ossidazione mediante acqua supercritica (Malik, **2001**).

L'avvio delle scariche in acqua richiede una certa conducibilità iniziale, generalmente di pochi $\mu\text{S}/\text{cm}$, mentre un'elevata conducibilità ($> 400 \mu\text{S}/\text{cm}$) riduce la lunghezza dei canali di plasma e rende meno efficiente la produzione di radicali (Locke, **2006**). La produzione di bolle di vapore e canali di plasma in acqua richiede riscaldamento e vaporizzazione, che sottraggono energia al processo di produzione di specie radicaliche. Per questo motivo la generazione di scariche in acqua consuma una quantità d'energia circa dieci volte maggiore rispetto alla generazione di scariche sopra la superficie dell'acqua (Grabowski, **2006**).

Ad oggi oltre alle scariche direttamente nell'acqua e sopra l'acqua, vi sono altri due gruppi di scariche: quelle prodotte in bolle generate dentro l'acqua e quelle prodotte in gas in presenza di piccole gocce di aerosol o vapore acqueo. Nel primo caso le bolle vengono generate gorgogliando il gas nell'acqua oppure portando l'acqua vicino alla temperatura di ebollizione.

Sebbene abbiano in comune alcuni fenomeni fisici e meccanismi di reazioni chimiche, i tipi di scariche impiegati sono molteplici e presentano caratteristiche ben distinte e differenze nella temperatura del gas e nella densità e temperatura elettronica. Ben più

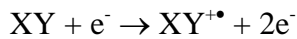
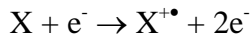
elevato è il numero dei diversi tipi di reattori progettati per impiego su scala di laboratorio. Non è possibile in questa sede fare una panoramica esauriente e allo stesso tempo concisa di tutte le tipologie di scariche e reattori sviluppati e investigati. Una recentissima rassegna riassume i fenomeni fisici e chimici del plasma per il trattamento delle acque, descrive e confronta i regimi di scarica e i tipi di reattori più rappresentativi, ponendo l'attenzione soprattutto alla efficienza energetica in vista di una possibile futura applicazione a livello industriale (Jiang, **2014**). A questo riguardo gli autori sostengono che le tecniche al plasma, accoppiate ai tradizionali trattamenti biologici potrebbero costituire un metodo fattibile, efficiente e economico per la rimozione degli inquinanti a livello industriale.

Un progetto recentissimo che ha proprio l'obiettivo di colmare questo "buco" tra ricerca e industria è stato promosso nella regione del Mar Baltico con la collaborazione di 15 membri aderenti appartenenti a centri di tecnologia e organizzazioni di ricerca dalla Danimarca, Estonia, Finlandia, Germania, Latvia, Lituania, Polonia e Svezia, ed è intitolato PlasTEP, *Plasma for Environmental Protection*). Grazie a questo progetto è stato realizzato e testato con successo un prototipo di unità mobile per il trattamento di acque contaminate da fuoriuscite di petrolio (Schwock, **2013**).

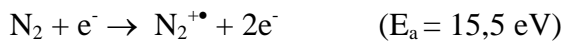
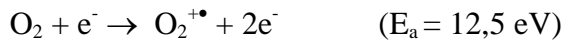
1.3.3 La chimica del plasma non-termico

Le reazioni chimiche che avvengono nei plasmi sono innumerevoli e variano in tipologia e importanza relativa a seconda del tipo di plasma impiegato. I plasmi non-termici sono i plasmi in cui è più elevata l'efficienza chimica. Dato che in questi plasmi non è prodotto calore o ne viene prodotto molto poco pressoché tutta l'energia impartita è convertita in elettroni ad alta energia. Nei plasmi termici invece il riscaldamento porta ad elevate perdite termiche e quindi ad uno spreco di energia che riduce l'efficienza chimica di questi plasmi e può danneggiare le pareti e altre superfici vicine. Elevate temperature del gas inoltre cambiano le cinetiche di reazione portando a decomposizione dell'ozono e aumento della formazione di ossidi d'azoto, due prodotti secondari la cui formazione sarà descritta a breve (Parvulescu, **2012**).

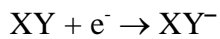
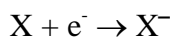
In generale il più importante processo che avviene in una scarica è la ionizzazione. Il principale meccanismo di ionizzazione nelle scariche elettriche è la ionizzazione per impatto elettronico:



Per esempio in aria le reazioni che avvengono sono:



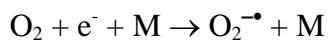
L'altro principale meccanismo che può avvenire è la perdita degli elettroni per attacco elettronico sui componenti elettronegativi del gas:



I processi possono essere due: l'attacco dissociativo,

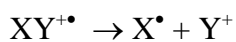


e l'attacco a tre corpi,

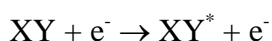
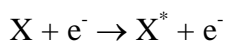


dove M è richiesto per la conservazione dell'energia e del momento. L'importanza del secondo meccanismo cresce con l'aumentare della densità del gas, mentre il meccanismo dissociativo prevale a campi elettrici più alti. Il campo di "breakdown" è definito come campo in cui ionizzazione per impatto e attacco elettronico si bilanciano (Parvulescu, **2012**).

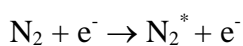
La ionizzazione può essere anche accompagnata da processi di frammentazione con formazione di radicali liberi:



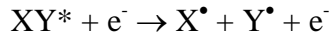
Altri processi che avvengono nel plasma sono l'eccitazione di specie atomiche o molecolari:



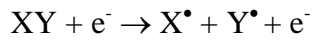
In aria ad esempio:



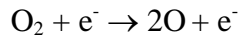
cui può seguire la dissociazione in specie radicaliche:



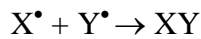
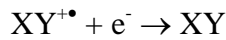
La dissociazione omolitica può avvenire semplicemente anche per impatto elettronico:



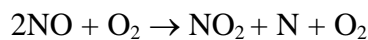
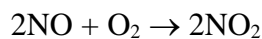
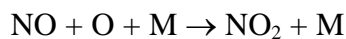
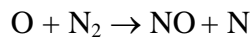
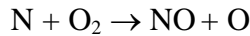
Esempio:



Infine eventi di ricombinazione che portano all'eliminazione delle specie reattive:



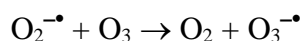
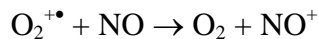
I prodotti di queste reazioni primarie sono specie molto reattive che possono successivamente ricombinarsi per dare ossidi di azoto, NO e NO₂:



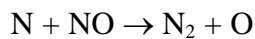
e ozono, una delle principali specie ossidanti generate dai plasmi non-termici:



Nel plasma, il monossido d'azoto e l'ozono vengono facilmente ionizzati principalmente attraverso reazioni esotermiche di scambio di carica con ioni primari:



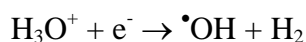
I plasmi non-termici sono utilizzati proprio per rimuovere NO dai flussi di gas attraverso la seguente reazione:



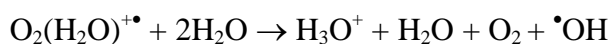
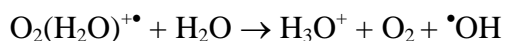
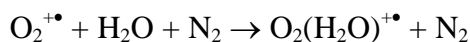
Un'altra specie generata nei plasmi non termici, estremamente importante per il suo grande potere ossidante, è il radicale idrossilico, [•]OH. Esso si forma in presenza di umidità, dalla reazione di dissociazione indotta da elettroni:



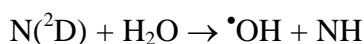
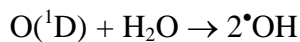
oppure dalla reazione di ricombinazione elettronica dissociativa:



Altre vie per la formazione di [•]OH sono un cammino ionico:



e le reazioni di specie eccitate dell'ossigeno atomico e dell'azoto atomico con l'acqua:



In conclusione, quindi, le principali specie presenti nel plasma non-termico in aria sono:

- gli ioni $\text{O}_2^{+\bullet}$, $\text{N}_2^{+\bullet}$, NO^+ , O^\bullet , O_2^\bullet , O_3^\bullet ;
- la specie atomica O e il radicale $\bullet\text{OH}$;
- specie eccitate dell'ossigeno molecolare e atomico e dell'azoto molecolare;
- le specie neutre O_3 e NO .

1.3.4 La chimica dell'ozono e del radicale ossidrilico

Due sono le principali specie reattive generate dalle tecniche di ossidazione avanzata, in particolare i plasmi, di composti organici: l'ozono e il radicale ossidrilico. Per questo motivo questa parte del capitolo introduttivo sarà dedicata alle loro proprietà e reazioni.

L'ozono a temperatura ambiente è un gas incolore con un odore pungente facilmente percepibile a concentrazioni di 0.02 ppm. È altamente ossidante e tossico. Le vie di contatto sono la pelle, l'inalazione e gli occhi. Gli effetti acuti causati da inalazione di breve durata di poche decine di ppm (1 ppm = 2 mg m⁻³, 20°C, 1 atm) sono mal di testa, tosse, secchezza della gola e delle membrane della mucosa e irritazione del naso. L'esposizione a concentrazioni più elevate può causare a lungo termine stanchezza, mal di testa frontale, sensazione di pressione esterna, costrizione o oppressione, acidità in bocca, anoressia ed edemi. Esposizioni più severe hanno prodotto dispnea, tosse, sensazione di soffocamento, tachicardia, vertigini, abbassamento della pressione sanguigna, dolori da crampi al torace e dolori a tutto il corpo. L'esposizione fatale è stimata pari a 50 ppm per 30 minuti. I sintomi dell'esposizione cronica sono simili a quelli acuti con diminuzione della funzione polmonare a seconda della concentrazione e durata dell'esposizione. Sono stati osservati asma, allergie, e altri disordini respiratori. L'ozono è catalogato come

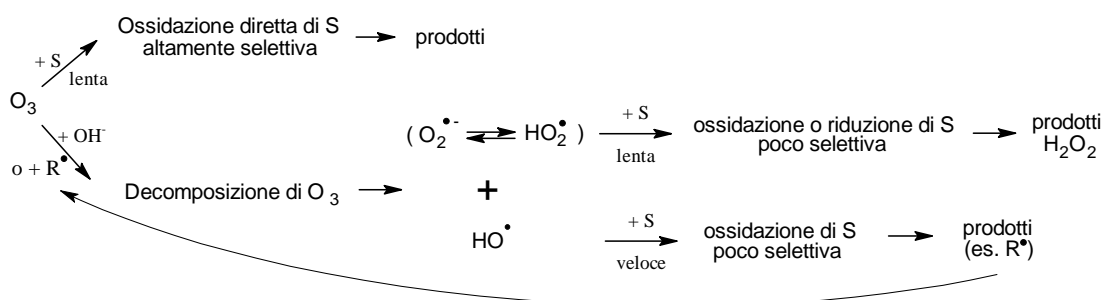
cancerogeno di tipo B, sospetto. Il contatto con la pelle può causare irritazioni, ustioni o congelamento. Il contatto con gli occhi può causare irritazione per concentrazioni uguali o superiori a 0.1 ppm. I limiti di esposizione aerea negli ambienti di lavoro variano a seconda dell'agenzia regolatrice tra 0.08 e 0.1 ppm. I valori di LC_{50} riscontrati in test su pesci vanno da 0.01 mg/L a 0.38 mg/L. L'acqua ozonata in alte concentrazioni può portare a irritazione degli occhi e della pelle (Gottschalk, 2000). La sua estrema reattività, diretta e indiretta, con composti organici e inorganici può portare alla formazione di sottoprodotti di decomposizione con possibili effetti di tossicità cronica. Ciò pone il problema di dover determinare non solo se ci sono effetti tossicologici misurabili, ma anche di individuare quali composti siano responsabili di tali effetti. Spesso non è possibile differenziare l'ozono dai suoi sottoprodotti nei test di tossicità. L'esposizione umana a questi sottoprodotti può derivare dal trattamento dell'acqua potabile, dalla disinfezione delle piscine, dalla manipolazione del cibo e dal riutilizzo delle acque di scarico. Normalmente, l'ozonazione genera sottoprodotti quando non viene raggiunta la completa mineralizzazione. I tipi di sottoprodotti dipendono dai precursori organici nell'acqua che possono essere molto variabili: in generale si formano acidi organici, aldeidi e chetoni. Essi possono creare un aumento della ricrescita batterica nei sistemi di distribuzione dell'acqua potabile. Dove la concentrazione di carbonio organico disciolto è maggiore è richiesta una dose maggiore di ozono che potenzialmente potrebbe aumentare la formazione di DBP. Dal punto di vista inorganico, può destare preoccupazione la formazione di bromato, clorato e iodato. Il bromato è un potenziale cancerogeno. Lo iodato invece non è cancerogeno e lo ioduro da cui deriva per reazione con l'ozono non è presente nelle acque in alte concentrazioni. Per il clorato non ci sono linee guida ma si suggerisce di conservarlo il più basso possibile (von Gunten, 2003 b).

Riguardo la solubilità dell'ozono in acqua, le concentrazioni di ozono all'equilibrio ricavate dalla legge di Henry sono di un fattore 10-50 maggiore delle concentrazioni tipiche applicate nei trattamenti dell'acqua (nell'intervallo dei mg/L). Perciò nei trattamenti dell'acqua la solubilità dell'ozono non è un fattore limitante (von Gunten, 2007). Tuttavia è molto importante ricordare che la solubilità dipende da temperatura, pH e forza ionica. In base a dati di letteratura, per una concentrazione dell'ozono nel gas, ottenuta con i moderni generatori d'ozono, pari al 20% in peso di O_3 in O_2 , che

corrisponde a 298 g m^{-3} è stata stimata una concentrazione di O_3 pari a 94.1 g m^{-3} in acqua distillata e 89.5 g m^{-3} in acqua con forza ionica simile a quella dell'acqua potabile (0.15 L mol^{-1} di Na_2SO_4) (Gottshalk, 2000).

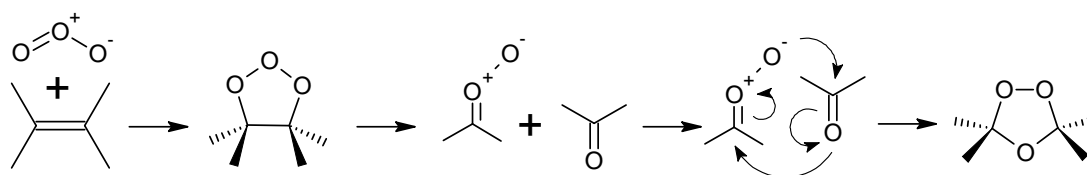
Il trasferimento di massa dell'ozono dalla fase gas a quella acquosa è stato investigato precedentemente a questo internato di tesi (Shapoval, 2012). In generale la velocità del trasferimento di massa e quella di reazione dell'ozono possono essere interdipendenti e queste due velocità dipendono da diverse condizioni, tra le quali le concentrazioni iniziali dei reagenti e la composizione della soluzione acquosa. La cinetica di questi due processi, trasferimento di massa e reazione sono ampiamente trattati in letteratura (Gottschalk, 2000).

L'ozono è un potente ossidante con potenziale di riduzione standard pari a 2.07 (cfr. Tabella 1.5) e può reagire direttamente o indirettamente. Questi due cammini di reazione portano a prodotti di ossidazione differenti e seguono cinetiche diverse (cfr. Schema 1.1).



Schema 1.1. Cammini principali di reazione dell'ozono.
(Modificato da Hoigné, 1976)

La reazione diretta è una reazione selettiva con costanti di velocità di reazione basse, tipicamente nell'intervallo di $1.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Hoigné, 1983 a e b; von Gunten, 2003 a). Grazie alla sua struttura dipolare elettrofila, la molecola di ozono reagisce con il doppio legame $\text{C}=\text{C}$ e lo rompe, secondo il ben noto meccanismo di Criegee:



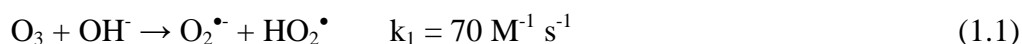
Il meccanismo è stato proposto per soluzioni non-acquose.

In generale, l'ozono reagisce tanto più velocemente con contaminanti dell'acqua organici quanto maggiore è la loro densità elettronica, cioè la loro nucleofilicità.

Quindi reagisce in ordine crescente di velocità con i composti alifatici saturi, gli aromatici e gli alifatici insaturi. Reagisce più velocemente con composti che portano gruppi elettron donatori come il gruppo ossidrilico e i gruppi amminici. Infine reagisce più velocemente con i composti acidi dissociati, che portano una o più cariche negative, rispetto a quelli indissociati.

I composti inorganici possono reagire molto più velocemente con l'ozono rispetto ai composti organici. I valori delle costanti di reazione diretta per i composti inorganici, coprono un intervallo molto più ampio, oltre 12 ordini di grandezza in confronto ai 6 dei composti organici. In modo simile ai composti organici la velocità di reazione aumenta all'aumentare della nucleofilicità del composto.

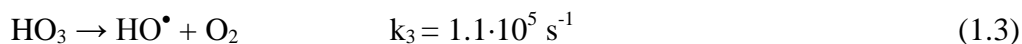
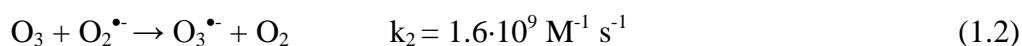
In acqua l'ozono non è stabile e si decompone attraverso un meccanismo a catena che coinvolge radicali e che comprende passaggi di iniziazione, propagazione e terminazione (Gottschalk, 2000). Il primo passaggio è il decadimento dell'ozono accelerato dagli iniziatori, per esempio lo ione ossidrilico, per formare ossidanti secondari. La reazione tra ioni ossidrilici e ozono porta alla formazione dell'anione superossido e del radicale idroperossido.



Il radicale idroperossido è in equilibrio acido-base con l'anione superossido.



L'anione superossido reagisce quindi con l'ozono per formare l'anione ozonuro che produce il radicale ossidrilico.



I radicali generati reagiscono immediatamente e in maniera non selettiva con i composti contenuti nell'acqua. Qui entra in gioco la reazione di ossidazione indiretta dell'ozono, dovuta principalmente al radicale OH.

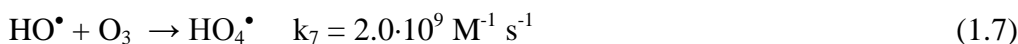
Il radicale OH è il secondo più potente ossidante noto in letteratura (cfr. tabella 1.4). Esso reagisce con i composti organici molto velocemente ($k = 10^8$ - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), con velocità vicine al limite di diffusione (Buxton, 1988), principalmente in tre modi: strappando un idrogeno (dai gruppi alchilici o idrossilici, Eq. 1.4), per dare una

molecola d'acqua; dando addizione elettrofilica ai doppi legami (Eq. 1.5) o in un trasferimento elettronico diretto (Eq. 1.6).



La reazione 1.4 è la principale con gli idrocarburi alifatici saturi e con gli alcoli. La reazione 1.5 avviene sia con olefine che con composti aromatici, portando alla formazione di un radicale centrato sul C con un gruppo idrossilico legato al carbonio adiacente. La reazione 1.6 avviene quando le prime due sono sfavorite a causa di una sostituzione multipla di alogeni o a causa dell'ingombro sterico (Parvulescu, 2012). A causa della loro reattività i radicali OH hanno un tempo di vita molto breve, minore di 10 ms, alla concentrazione iniziale di 10^{-4} M.

Il radicale ossidrilico può reagire con l'ozono nel seguente modo:



Con il decadimento di HO_4^\bullet , specie per altro solo ipotizzata e non identificata sperimentalmente (Gottschalk, 2000), la reazione a catena può ripartire (cfr. l'equilibrio acido-base dell' OH_2^\bullet e la reazione 1.2). Infine le reazioni della catena consumano due moli di ozono (cfr. reazioni 1.1 e 1.2).

Le sostanze che convertono il radicale ossidrilico nei radicali superossidi $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ promuovono la reazione a catena e sono detti appunto promotori. Anche le molecole organiche possono agire come promotori, generando radicali HR^\bullet . Se è presente l'ossigeno, i radicali generati dalle reazioni 1.4-1.6 possono dare origine a perossoradicali organici i quali reagiscono a loro volta entrando nuovamente nel ciclo:



Alcune sostanze organiche e inorganiche reagiscono con HO^\bullet a dare radicali secondari che non portano alla produzione di radicali superossidi. Questi sono detti inibitori o sequestratori, terminano la reazione a catena inibendo il decadimento dell'ozono (Staehelein, 1985). Un esempio importante nei sistemi naturali e molto studiato è dato dai carbonati (Staehelein, 1982; Nemes, 2000; Liao, 2001)

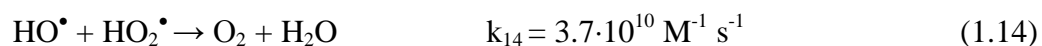




Le costanti di velocità di reazione sono relativamente basse ma l'intervallo di concentrazione nei sistemi naturali è in confronto alto. Come si nota dal valore delle costanti, il carbonato è un sequestratore più forte del bicarbonato. Ciò significa che la velocità di reazione con il 100% di carbonio inorganico presente come bicarbonato è confrontabile a quella con il 3,6% di carbonato. Aggiungendo carbonato all'acqua ozonata la semivita dell'ozono può aumentare. Perfino l'aggiunta di poche micromoli diminuisce la velocità di decadimento dell'ozono di circa un fattore 10 o più. Aumentando la concentrazione di bicarbonato/carbonato fino a 1.5 mM aumenta la stabilità dell'ozono e così non servono altre stabilizzazioni (Forni, **1982**).

Anche il fosfato, che è noto reagire solo lentamente con il radicale ossidrilico (Staehelein, **1985**), può sequestrarlo se usato nelle concentrazioni tipiche dei tamponi (50 mM). Un classico sequestratore organico utilizzato per inibire la decomposizione dell'ozono è l'alcol terbutilico, il quale riduce la velocità di consumo dell'ozono di un fattore 7 quando la concentrazione iniziale è pari a 50 μM (Staehelein, **1985**).

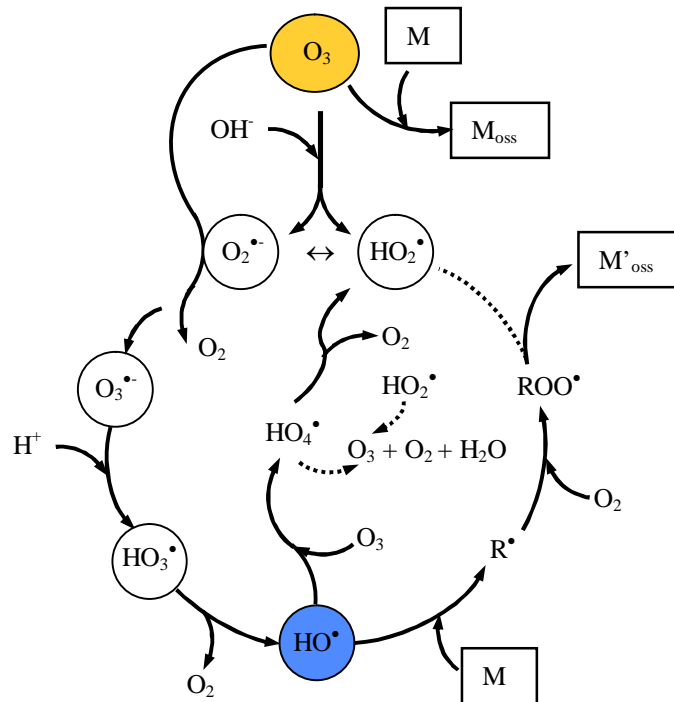
La reazione a catena di decomposizione dell'ozono può esser terminata anche mediante la seguente reazione:



La combinazione delle reazioni 1.1-1.3 e 1.7-1.8 in una globale mostra che tre molecole di ozono producono due radicali ossidrilici:



Il ciclo di reazioni che coinvolgono l'ozono e tutti i radicali nominati sono riassunte nello schema 1.2.



Schema 1.2. Ciclo delle reazioni dell'ozono e radicale OH.
(Modificato da Staehelin, 1985; Glaze, 1987 b)

La prevalenza della via diretta o indiretta di ossidazione da parte dell'ozono o del radicale ossidrile è regolata, oltre che dai composti contenuti nell'acqua da trattare, anche dal pH. Normalmente in condizioni acide ($pH < 4$) domina la via diretta, sopra pH 10 domina l'indiretta. Nelle acque profonde e superficiali in cui il pH è pari a 7 sono importanti entrambi i processi. In acque di scarico speciali perfino a pH 2 può essere rilevante la reazione indiretta, a seconda dei contaminanti/promotori presenti. Entrambe le vie vanno tenute in considerazione quando si sviluppa uno schema di trattamento delle acque.

1.4 Bibliografia

- (Al Aukidy, **2012**) Al Aukidy, M.; Verlicchi, P.; Jelic, A.; Petrovic, M.; Barcelò, D. *Sci. Total Environ.* **2012**, *438*, 15.
- (Baley, **2002**) Baley, R. A.; Clark, H. M.; Ferris, J. P.; Krause, S.; Strong, R. L. *Chemistry of the Environment*, Academic Press, **2002**.
- (Buxton, **1988**) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W.P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
- (Castiglioni, **2006**) Castiglioni, S.; Bagnati, R.; Fanelli, R.; Pomati, F.; Calamari, D.; Zuccato, E. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 357.
- (Chan, **2013**) Chan, M. *Opening remarks at Budapest Water Summit*, 9 Ottobre **2013**, http://www.who.int/dg/speeches/2013/water_sanitation_opening/en/index.html.
- (Drinan, **2013**) Drinan, J. E.; Spellman, F. R. *Water and Wastewater Treatment. A Guide for the Nonengineering Professional*, CRC Press, **2013**.
- (EEA, **2012**) EEA, *European waters — assessment of status and pressures*, EEA Report, No 8/**2012**, <http://www.eea.europa.eu/themes/water/water-assessments-2012>.
- (EPA, **1999**) EPA, *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, Office of Water (4607), EPA 815-R-99-014, **1999**. http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/mdbp/upload/2001_01_12_mdbp_alter_cover_al.pdf.
- (E-PRTR website) E-PRTR, The European Pollutant Release and Transfer Register, European Environment Agency, (EEA), website: <http://prtr.ec.europa.eu/>
- (Esplugas, **2007**) Esplugas, S.; Bila, D. M.; Krause, L. G. T.; Dezotti, M. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 631.
- (European Communities, **2006**) European Communities, *European Union Risk Assessment Report*, European Commission, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, **2006**. European Chemicals Agency website: <http://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals>.
- (Ferrari, **2011**) Ferrari, F.; Gallipoli, A.; Balderacchi, M.; Ulaszewska, M. M.; Capri, E.; Trevisan, M. *J. Toxicol.* **2011**, 1.
- (Forni, **1982**) Forni, L.; Bahnemann, D.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 255.
- (Fridman, **2004**) Fridman, A.; Kennedy, L. A. *Plasma Physics and Engineering*, Taylor & Francis, New York – London, **2004**.
- (Fu, **2013**) Fu, H. Z.; Wang, M. H.; Ho, Y. S. *Sci. Total Environ.* **2013**, *443*, 757.

- (Glaze, **1987 a**) Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chapin, D. H. *Ozone Sci. Eng.* **1987**, *9*, 335.
- (Glaze, **1987 b**) Glaze, W. H. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 224.
- (Gottschalk, **2000**) Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A. *Ozonation of water and waste water*, Wiley-VCH, **2000**.
- (Grabowski, **2006**) Grabowski, L. R.; van Veldhuizen, E. M.; Pemen, A. J. M.; Rutgers, W. R. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2006**, *26*, 3.
- (Hoigné, **1976**) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.* **1976**, *10*, 377.
- (Hoigné, **1983 a**) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.* **1983**, *17*, 173.
- (Hoigné, **1976 b**) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.* **1983**, *17*, 185.
- (Huerta-Fontela, **2011**) Huerta-Fontela, M.; Galceran, M. T.; Ventura, F. *Water Res.* **2011**, *45*, 1432.
- (Jiang, **2014**) Jiang, B.; Zheng, J.; Qiu, S.; Wu, M.; Zhang, Q.; Yan, Z.; Xue, Q. *Chem. Eng. J.* **2014**, *236*, 348.
- (Kogelschatz, **1997**) Kogelschatz, U.; Eliasson B.; Egli, W. *J. Phys. IV* **1997**, *7*, 47.
- (Kogelschatz, **2003**) Kogelschatz, U. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2003**, *23*, 1.
- (Liao, **2001**) Liao, C. H.; Kang, S. F.; Wu, F. A. *Chemosphere* **2001**, *44*, 1193.
- (Locke, **2006**) Locke, B. R.; Sato, M.; Sunka, P.; Hoffmann, M. R.; Chang, J. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 882.
- (Malik, **2001**) Malik, M. A.; Ghaffar, A.; Malik, S. A. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2001**, *10*, 82.
- (Manahan, **2000**) Manahan, S. E. *Chimica dell'ambiente*, Piccin, **2000**.
- (Matilainen, **2010**) Matilainen, A.; Sillanpää, M. *Chemosphere* **2010**, *80*, 351.
- (Meichsner, **2013**) Meichsner, J.; Schmidt, M.; Schneider, R.; Wagner, H. E. *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, **2013**.
- (Nemes, **2000**) Nemes, A.; Istvan, F.; van Eldik, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7995.
- (Pal, **2010**) Pal, A.; Gin, K. Y. H.; Lin, A. Y. C.; Reinhard, M. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 6062.
- (Parvulescu, **2012**) Parvulescu, V. I.; Magureanu, M.; Lukes, P. *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, Wiley-VCH, **2012**.
- (Roth, **1995**) Roth, J. R. *Industrial Plasma Engineering*, IOP Publishing Ltd, **1995**.
- (Samukawa, **2012**) Samukawa, S.; Hori, M.; Rauf, S.; Tachibana, K.; Bruggeman, P.; Kroesen, G.; Whitehead, J. C.; Murphy, A. B.; Gutsol, A. F.; Starikovskaia, S.; Kortshagen, U.; Boeuf, J. P.; Sommerer, T. J.; Kushner, M. J.; Czarnetzki, U.; Mason, N. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45*, 253001.

- (Schwarzenbach, **2010**) Schwarzenbach, R. P.; Egli, T.; Hofstetter, T. B.; von Gunten, U.; Wehrli, B. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2010**, *35*, 109.
- (Schwock, **2013**) Schwock, A. PlasTEP project presentation, Warsaw, **2013**; PlasTEP website: <http://www.plastep.eu/>.
- (Sedlak, **2011**) Sedlak, D. L.; von Gunten, U. *Science* **2011**, *331*, 42.
- (Shapoval, **2012**) Shapoval, V. *Atmospheric plasma processes for environmental applications*, Tesi di dottorato, Università di Padova, **2012**.
- (SMAT website) http://www.smatorino.it/documenti/smat_comunica/quaderno_tecnico_potabilizzazione.pdf;
http://www.smatorino.it/documenti/smat_comunica/quaderno_depurazione.pdf.
- (Snyder, **2006**) Snyder, S. A.; Wert, E. C.; Rexing, D. J.; Zegers, R. E.; Drury, D. D. *Ozone Sci. Eng.* **2006**, *28*, 445.
- (Solheim, **2012**) Solheim, A. L.; Austnes, K.; Kristensen, P.; Peterlin, M.; Kodes, V.; Collins, R.; Semeradova, S.; Kunitzer, A.; Filippi, R.; Prchalova, H.; Spiteri, C.; Prins, T. *Ecological and chemical status and pressures in European waters*. ETC/ICM Technical Report, **2012**.
- (Staehelin, **1982**) Staehelin, J. and Hoignè, J. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 676.
- (Staehelin, **1985**) Staehelin, J. and Hoignè, J. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *79*, 1206.
- (United Nations, **2013**) Nations, *The Millennium Development Goals Report, 2013*, United Nations site for the MDG Indicators: <http://mdgs.un.org/unsd/mdg/>.
- (Van Veldhuizen, **2000**) Van Veldhuizen, E. M. *Electrical discharges for environmental purposes: Fundamentals and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., Huntington, New York, **2000**.
- (Verlicchi, **2010**) Verlicchi, P.; Galletti, A.; Petrovic, M.; Barceló, D. *J. Hydrol.*, **2010**, *389*, 416.
- (Verlicchi, **2012**) Verlicchi, P.; Al Aukidy, M.; Zambello, E. *Sci. Total Environ.* **2012**, *429*, 123.
- (von Gunten, **2003 a**) von Gunten, U. *Water Res.* **2003**, *37*, 1443.
- (von Gunten, **2003 b**) von Gunten, U. *Water Res.* **2003**, *37*, 1469.
- (von Gunten, **2007**) von Gunten, U. *Water Sci. Technol.* **2007**, *55*, 25.
- (Wang, **2006**) Wang, L. K.; Hung, Y. T.; Shammas, N. K. *Advanced Physicochemical Treatment Processes, HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, VOLUME 4*, Humana Press, Totowa, New Jersey, **2006**.

- (WHO, **2000**) WHO, Environmental Health Criteria 216: Disinfectants and Disinfectant By-products, **2000**, Geneva (aggiornato 2004); <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc216.htm>.
- (WHO, **2011**) WHO, *Guidelines for drinking-water quality*, 4^a ed., **2011**, World Health Organization website: <http://www.who.int>.
- (WHO, **2013**) WHO and UNICEF, *Progress on sanitation and drinking-water - 2013 update*, **2013**, <http://www.who.int/topics/water/en/>.
- (WRI website) WRI, World Resources Institute, Washington, DC 20002, USA website <http://www.wri.org/our-work/topics/water>.
- (Zuccato, **2000**) Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R. *Lancet* **2000**, 355, 1789.
- (Zuccato, **2006**) Zuccato, E.; Castiglioni, S.; Fanelli, R.; Reitano, G.; Bagnati, R.; Chiabrando, C.; Pomati, F.; Rossetti, C.; Calamari, D. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2006**, 13, 15.

CAPITOLO 2.

PREMESSE, SCOPO E ORGANIZZAZIONE DELLA TESI

La tesi riporta e discute i risultati dello studio della rimozione di inquinanti organici dalle acque mediante plasma non-termico applicato nell'aria sovrastante la soluzione da trattare. Come visto nell'introduzione al Capitolo 1, molte e diverse sono le fonti di inquinamento delle acque ed i composti organici costituiscono una parte consistente dei contaminanti immessi nei corpi idrici del nostro pianeta. Le attuali tecniche di depurazione delle acque non sono in grado di rimuovere completamente tutti questi contaminanti, incontrando maggiori difficoltà nei confronti di composti resistenti all'ossidazione.

Tra le tecniche più innovative vi sono quelle che impiegano le scariche elettriche direttamente nell'acqua e nell'aria sopra l'acqua, ancora in fase di studio ma molto promettenti in quanto in grado di generare molte specie reattive e altamente ossidanti quali O_3 , $\cdot OH$, H_2O_2 , O , $O^{\cdot -}$, $O_2^{\cdot -}$ etc., senza l'impiego aggiuntivo di reagenti chimici. Il gruppo di ricerca presso cui ho svolto la Tesi ha scelto di impiegare le scariche elettriche non-termalizzanti in aria sopra l'acqua che sono, dal punto di vista energetico, meno dispendiose. In questo campo vi sono numerosi studi in letteratura, focalizzati principalmente sugli aspetti ingegneristici e fisici del processo di scarica. In questi studi gli inquinanti sono utilizzati solo per valutare la variazione dell'efficienza della loro rimozione al variare delle condizioni di scarica, della geometria del reattore e della configurazione degli elettrodi di cui è costituito. Come già visto nel Capitolo introduttivo le specie generate dal plasma e la loro reattività sono note in letteratura, ma vi sono solo pochi studi approfonditi sul meccanismo di degradazione degli inquinanti. In particolare è facile, in assenza di competenze chimiche, cadere nell'errore di valutare la purificazione dell'acqua solo in base alla velocità di scomparsa dell'inquinante primario. Ecco il motivo per cui il gruppo di ricerca presso cui ho svolto l'internato di Tesi ha deciso di dedicarsi allo studio del meccanismo di degradazione degli inquinanti organici delle acque. Il fenolo è stato scelto come composto modello: esso è un inquinante ubiquitario e persistente, inoltre è stato impiegato anche in altri studi di letteratura e quindi ha permesso il confronto di questo sistema con altri. Nei laboratori del gruppo di ricerca vengono impiegati due prototipi

di reattori realizzati nel Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova in collaborazione col Dipartimento di Ingegneria Elettrica, che generano scariche a barriera di dielettrico nel gas sopra la soluzione acquosa inquinata. Gli studi finora condotti hanno riguardato l'analisi dell'effetto di diverse variabili sperimentali, tra cui lo spessore dello strato di acqua, la distanza tra la soluzione e gli elettrodi che costituiscono il reattore, che sono dei fili, le dimensioni e il materiale dei fili, la portata del flusso d'aria che attraversa il reattore, la concentrazione iniziale di fenolo, il pH, la composizione e la conducibilità elettrica della soluzione. Tutte queste variabili incidono sulle caratteristiche della scarica elettrica, sull'energia trasferita al sistema, sulla produzione di specie reattive e sul trasferimento di tali specie dal gas alla soluzione.

In particolare, si è osservato che il processo di degradazione del fenolo segue una cinetica del primo ordine. La velocità di degradazione del fenolo aumenta al diminuire della velocità del flusso di aria e questo effetto è stato attribuito al fatto che un flusso minore determina per le specie reattive tempi maggiori di residenza nel reattore e di contatto con la soluzione acquosa. E' stato inoltre osservato che fili di diametro minore e di acciaio inox permettono di ottenere un'efficienza maggiore e sono più resistenti all'erosione ossidativa in un ambiente saturo di umidità. La velocità di scomparsa del fenolo aumenta linearmente con il reciproco della sua concentrazione iniziale.

Un altro importante risultato ottenuto in precedenza riguarda la maggior efficienza di degradazione in acqua di rubinetto, imputata all'elevato pH della soluzione, provocato dalla presenza di sali del bicarbonato.

Inoltre sono stati quantificate le specie ossidanti principali generate dal plasma, O_3 e $\cdot OH$, e i principali prodotti ed intermedi della decomposizione del fenolo. Il comportamento di due di questi intermedi, l'acido maleico e l'acido fumarico, è stato analizzato in dettaglio. Esperimenti in cui i due acidi sono stati trattati separatamente e in miscela a diversi pH hanno permesso di indagare i meccanismi di reazione e il ruolo delle principali specie ossidanti nella loro decomposizione, e di concludere che a causa dell'elevata reattività con ozono, il processo di decomposizione degli acidi maleico e fumarico è dovuto principalmente a questa specie. Per la quantificazione del prodotto finale dell'ossidazione, la CO_2 , liberata in fase gas durante il trattamento al plasma, è stato messo a punto un metodo apposito basato sulla spettroscopia FT-IR.

Inoltre è stata valutata la selettività del plasma in aria mediante lo studio della velocità di ossidazione di fenoli monosostituiti m-((CH₃)₂N-, m-Cl-, p-NO₂- and m-NO₂-). È risultato che la velocità di degradazione dipende linearmente dalle costanti di Hammett. Il valore di ρ ottenuto, pari a -0.48, è caratteristico dell'attacco elettrofilo da parte del radicale OH.

Restano molti interrogativi

Lo scopo della mia tesi è stato quindi quello di acquisire nuove conoscenze circa il meccanismo di degradazione degli inquinanti, concentrando l'attenzione sempre sugli aspetti chimici piuttosto che su quelli fisici e ingegneristici, e di estendere gli esperimenti ad altri inquinanti.

La tesi è organizzata nel seguente modo: il Capitolo 3 riporta la parte sperimentale del lavoro di tesi, comprendente l'elenco dei reagenti e gli strumenti utilizzati, la descrizione dei reattori e tutte le procedure per l'analisi e l'esecuzione degli esperimenti di degradazione. Nel Capitolo 4 vengono descritti e discussi i risultati, suddivisi principalmente in tre parti riguardanti i tre temi principali della ricerca che ho condotto. Questi riguardano lo studio dell'influenza di parametri quali il pH e i sali utilizzati come tamponi sulla velocità del processo. Altra importante obiettivo è stato l'identificazione di nuovi intermedi di ossidazione del fenolo e l'integrazione di tutti i dati acquisiti a quelli della CO₂, prodotto finale, per ottenere il bilancio del carbonio e comprendere l'effettivo grado di mineralizzazione dell'inquinante. In secondo luogo ho variato il gas di scarica e utilizzato un composto organico, noto in letteratura per la bassa reattività con l'O₃ e l'elevata capacità di sequestrare i radicali OH, al fine di comprendere il ruolo e il contributo di queste due principali specie ossidanti del plasma in aria nella ossidazione degli inquinanti organici. Come ultimo obiettivo ho scelto lo studio della degradazione di nuovi tipi di contaminanti organici emergenti, con la valutazione e il confronto dell'efficienza di degradazione in diverse condizioni sperimentali, della resa di mineralizzazione e l'identificazione degli intermedi di reazione. Il Capitolo 5 riporta le conclusioni tratte dal lavoro di ricerca.

CAPITOLO 3.

PARTE SPERIMENTALE

3.1 Prodotti chimici

Sono stati utilizzati composti chimici commerciali acquistati dalle seguenti ditte:

Aldrich (Steinheim, Germania): acido fumarico (99%), acido maleico (99%), acido t,t-muconico (98%), pirocatecolo (1,2-diidrossibenzene, $\geq 99\%$), acido formico ($>98\%$), acido ossalico ($>99\%$), acido malonico (99%), gliossale (40% in H₂O), Na₂CO₃ (99%), NaNO₃ (99%), NaCl ($>99\%$), Na₂SO₄ (99%), ter-butanolo (99,7%, d = 0.775 g/mL), d-H₂O (99,9% D), 3-pentanololo (98%), H₂SO₄ (96%), indaco trisolfonato di potassio, atenololo ($\geq 98\%$), carbamazepina, idroclorotiazide.

Fluka: acido acetico (puro), acido gliossilico (puro), idrochinone (1,4-diidrossibenzene, 99%)

Carlo Erba: fenolo (99%), NaH₂PO₄·H₂O (99%), Na₂HPO₄·12H₂O (99%), HNO₃ 65% (d = 1.40 g/mL), H₃PO₄ 85% (d=1.69 g/mL), CH₃COOH glaciale (99.9%);

Normapur: NaHCO₃ ($\geq 99.5\%$);

J.T. Baker: KI (99%); fenolo (99%)

Acros Organic: acido c,c-muconico (98%);

BDH Prolabo: acetonitrile (HiPerSolv Chromanorm gradient grade); dimetilsolfossido (99,5%);

Titolchimica: soluzione concentrata in fiala di polietilene standardizzata a 20 °C per 1 L di soluzione 0.1 N di Na₂S₂O₃·5H₂O.

Air Liquide: bombola di aria sintetica (80% N₂ – 20±1% O₂) con un contenuto di H₂O < 3 ppm, di C_nH_m < 0.1 ppm, di CO₂ < 1 ppm, di CO < 1 ppm; bombola di 49.2 ppm_v di CO₂ in aria; bombola di argon con un contenuto di H₂O < 0.5 ppm, di O₂ < 0.1 ppm, di C_nH_m < 0.1 ppm, di N₂ < 0.3 ppm, di H₂ < 0.1 ppm, di CO₂ < 0.1 ppm, di CO < 0.1 ppm; bombola di N₂.

Sapio: bombole di 249.8 e 498.5 ppm_v di CO₂ in aria;

L'acqua milliQ è stata ottenuta per purificazione di acqua distillata con un sistema Millipore, costituito da resine a scambio ionico, resine a carbone attivo e lampada UV.

L'acqua di rubinetto è stata prelevata dall'edificio 170 del Dipartimento di Scienze Chimiche.

3.2 Strumentazione e condizioni utilizzate per le analisi chimiche

3.2.1 Cromatografia liquida ad alta prestazione

Le analisi HPLC sono state effettuate con un cromatografo Thermo Separation Products, costituito da una pompa P2000 Spectra SYSTEM e un rivelatore a serie di diodi UV6000LP.

Sono stati iniettati campioni di 20 μ L in una colonna C18 a fase inversa Zorbax SB-Aq di lunghezza 150 mm e \varnothing interno di 4.6 mm e \varnothing particelle 3.5 μ m (Agilent Technologies).

Per l'analisi delle soluzioni di fenolo il solvente utilizzato per l'eluizione isocratica è un tampone fosfato 20 mM a pH 2 contenente l'1% di acetonitrile. La velocità di flusso è stata impostata a 1 mL/min. L'eluizione è stata seguita a 210 e 270 nm.

Per l'analisi dei farmaci i solventi utilizzati sono:

A: acqua con acido formico 0,1%; B: acetonitrile con acido formico 0,1%.

I gradienti di eluizione sono per idroclorotiazide e carbamazepina: 10% B per 3', 40% B in 10', 100% B in 10', 100% B per 2', 10% B in 10', 10% B per 5'. Per atenololo: 1% B per 3', 40% B in 15', 100% B in 10', 100% B per 2', 1% B in 10', 1% B per 5'. La velocità di flusso è stata impostata a 1 mL/min. L'eluizione è stata seguita a 210 e 270 nm.

3.2.2 Cromatografia ionica

Le analisi IC sono state effettuate con due diversi cromatografi:

- Cromatografo Dionex Series 4000, con soppressore ASRS-ULTRA II 4 mm e rivelatore a conducibilità;
- Cromatografo Dionex ICS 900, con soppressore AMMS 300 4mm, DS-5.

Con il primo strumento sono state utilizzate una colonna Dionex Ion Pac AS4A-SC 4 \times 250 mm, una precolonna Dionex Ion Pac AG4A-SC e una fase mobile costituita da un tampone di Na₂CO₃ 1.8 mM e NaHCO₃ 1.7 mM. La velocità di flusso è stata impostata a 1.5 mL/min.

Con il secondo strumento è stata usata una colonna Dionex Ion Pac AS22 4 \times 250 mm, una fase mobile costituita da Na₂CO₃ 4.5 mM e NaHCO₃ 1.4 mM e come rigenerante per il soppressore H₂SO₄ 25 mM. La velocità di flusso è stata impostata a 1.2 mL/min.

In entrambi i casi è stato analizzato un volume di soluzione di 10 μL .

3.2.3 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

Per seguire la formazione della CO_2 e di altri prodotti gassosi è stato utilizzato uno Spettrofotometro Nicolet 5700, munito di cella a flusso da gas Pike in pyrex di 10 cm di cammino ottico con finestre in CaF_2 del diametro di 38 mm.

3.2.4 Gas cromatografia

Per l'analisi cromatografica è stato utilizzato un gascromatografo serie 6890 della Helwlett Packard con rivelatore FID, dotato di un sistema d'iniezione split/splitless ed una colonna capillare EC-1000 con lunghezza di 30 m, spessore del film di 0.25 μm e \varnothing interno di 0.25 mm (AllTech). Gas di trasporto: elio (2 mL/min).

A causa della bassa concentrazione dei composti in acqua è stata preferita l'iniezione diretta di soluzioni acquose alla più complessa estrazione e derivatizzazione dei composti analizzati. All'iniezione diretta di soluzioni acquose sono associati vari problemi, come la grande espansione del volume di vapore nell'iniettore, la scarsa compatibilità dell'acqua con molte fasi stazionarie, problemi al rivelatore e danni alla fase stazionaria. Per minimizzare questi inconvenienti sono stati iniettati campioni di 1 μL e l'iniettore è stato mantenuto alla temperatura di 220°C. È stato usato il seguente programma di temperatura per l'eluizione: 100°C per 2', 10°C/min fino a 150°C, 15°C/min fino a 200°C, 200°C per 5'. Split 5:1. La temperatura del FID è stata impostata a 300 °C. L'alta temperatura dell'iniettore e l'alta temperatura iniziale del forno sono state scelte per impedire la condensazione dell'acqua in colonna, mentre il rapporto di splittaggio è stato mantenuto basso per impedire il cosiddetto fenomeno di "*backflash*" dovuto al grande volume di espansione del vapore acqueo (Kuhn, 2002).

3.2.5 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance 300 UltraShield operante a 300 MHz, (con "5 mm BBO z-gradient resolution" probe). I valori di spostamento chimico (δ) riportati negli spettri NMR sono dati in ppm rispetto al segnale determinato dalla frazione di solvente non deuterato presente come

impurezza. La molteplicità dei segnali è stata indicata in accordo con quanto segue: s: singoletto; d: doppietto; m: multipletto; br: segnale allargato.

3.2.6 Spettrometria di massa

Le analisi di spettrometria di massa accoppiata ad HPLC sono state condotte con un sistema della Agilent Technologies, uno spettrometro di massa a trappola ionica MSD Trap SL modello G2245D con sorgente ESI accoppiato ad un HPLC serie 1100 con una pompa binaria modello G1312A.

I solventi utilizzati sono miscele A + B dove:

A: acqua con acido formico 0,1%; B: acetonitrile con acido formico 0,1%.

I gradienti di eluizione sono per idroclorotiazide e carbamazepina: 10% B per 3', 40% B in 10', 100% B in 10', 100% B per 2', 10% B in 10', 10% B per 5'. Per atenololo: 1% B per 3', 40% B in 15', 100% B in 10', 100% B per 2', 1% B in 10', 1% B per 5'. La velocità di flusso è stata impostata a 1 mL/min. L'eluizione è stata seguita a 210 e 270 nm.

3.2.7 Spettrofotometria ultravioletto/visibile

Le misure spettrofotometriche UV/Vis sono state effettuate con uno spettrofotometro PerkinElmer Lambda 45 operante da 190 nm a 800 nm, con larghezza di banda 0.5 nm - 4 nm (variabile). Gli spettri UV sono stati registrati a 25 °C, con una finestra di 2 nm, una risoluzione spettrale di 0.8 nm e una velocità di campionamento di 480 nm/min. Sono state utilizzate delle celle in quarzo (Hellma) con un cammino ottico di 1 cm.

3.2.8 Misura del carbonio organico totale

Per le misure di carbonio organico totale è stato utilizzato uno strumento Shimadzu TOC-V_{CSN}, dotato di autocampionatore e diluitore automatico. Si basa sulla combustione catalitica ed è equipaggiato con un sensore infrarosso non-dispersivo (NDIR) per la misura della CO₂. L'intervallo analitico è 4 - 25 g/L.

3.2.9 Misura della conducibilità e del pH

Il pH è stato misurato con un pHmetro Metrohm 827, mentre la conducibilità con un conduttimetro Metrohm 660.

3.3. Reattori al plasma

Sono stati utilizzati due prototipi con analoghe caratteristiche strutturali e funzionali ma differenti per dimensioni e assetto dell'elettrodo attivo.

3.3.1 Reattore n.1

Il reattore principalmente utilizzato nella Tesi, chiamato n.1, è costituito da un contenitore di vetro di dimensioni 94×74×58 mm (lunghezza×larghezza×altezza) munito di un coperchio ermetico di teflon al quale sono fissati quattro elettrodi che sostengono due fili orizzontali paralleli tra loro e alla soluzione. I fili sono in acciaio inox, hanno diametro di 0.15 mm, lunghezza di 73 mm e distano 38 mm l'uno dall'altro. La superficie esterna inferiore del reattore è ricoperta da un sottile strato di argento, che durante il funzionamento è a contatto con una base metallica posta a potenziale di terra. Il reattore viene fissato alla base metallica e al coperchio con quattro viti di PEEK. Il volume effettivo del reattore è 361.7 mL: 70 mL sono occupati dalla soluzione da trattare, che determina un'altezza di liquido pari a 10.1 mm e una distanza di 10 mm tra i fili e la superficie della soluzione mentre i restanti 292 mL sono occupati dall'aria. Il coperchio è munito di tre aperture: due per l'entrata e l'uscita di un flusso di aria, la terza, chiusa con un setto, per il campionamento della soluzione mediante siringa. In Figura 3.1 sono riportate una rappresentazione schematica e una foto del reattore n.1, mentre in Figura 3.2 è illustrato lo schema della linea da gas in cui è inserito il reattore.

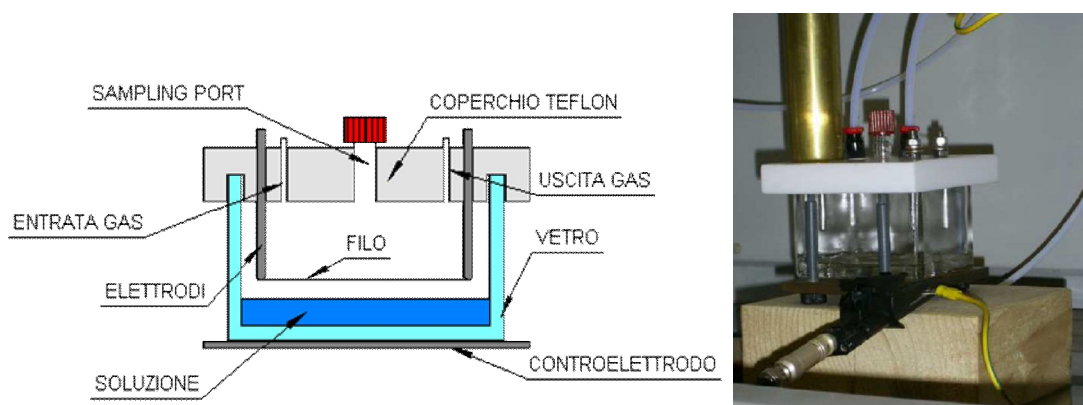


Figura 3.1. Rappresentazione schematica e foto del reattore n. 1.

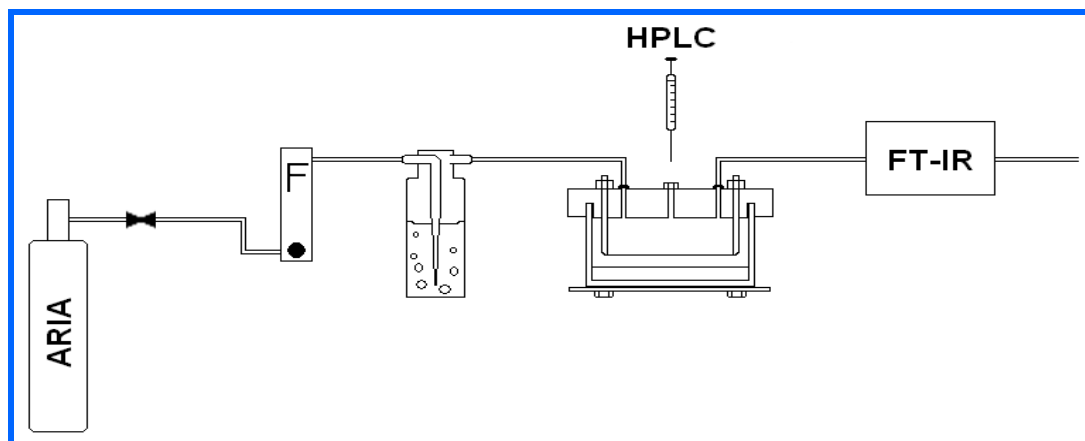


Figura 3.2. Schema della linea gas in cui è inserito il reattore.

L'aria "sintetica", ovvero una miscela di N_2 (80%) e O_2 ($20 \pm 1\%$), proveniente da una bombola esterna passa dapprima attraverso un flussimetro, dove viene regolata la portata che raggiunge il reattore, quindi attraverso un gorgogliatore contenente acqua milliQ, che ha la funzione di saturare l'aria di umidità per minimizzare l'evaporazione della soluzione contenuta nel reattore.

Il reattore è alimentato da una tensione alternata effettiva di 18 kV, con un massimo "picco-picco" di 52 kV, ed una frequenza di 50 Hz. Gli esperimenti sono stati realizzati mantenendo la potenza d'ingresso costante pari a 1.9 W.

3.3.2 Reattore n.2

Il reattore n.2, ha lo stesso principio di funzionamento del reattore n.1, dal quale differisce solamente per le dimensioni, i materiali di costruzione ed il numero di fili. Infatti esso è costituito da un contenitore di plexiglass di dimensioni $360 \times 149 \times 53$ mm (lunghezza \times larghezza \times altezza) munito di un coperchio ermetico anch'esso di plexiglass. I fili in acciaio inox presentano caratteristiche notevolmente differenti rispetto a quelli del reattore n.1: essi infatti sono 7, hanno lunghezza pari a 300 mm e distano 18 mm l'uno dall'altro. Essi sono sostenuti da un supporto in teflon, direttamente inserito nella parete di lunghezza minore del coperchio rettangolare, che può essere alzato ed abbassato per poter variare la distanza tra i fili e la superficie della soluzione da 11 a 15 mm.

Il volume effettivo del reattore è 2292 mL: 200 mL sono occupati dalla soluzione da trattare, che determina un'altezza di liquido pari a 5.0 mm, mentre i restanti 2092 mL sono occupati dall'aria. Il coperchio del reattore è fissato alla sua base di plexiglass

mediante sei viti di PEEK. In Figura 3.3 sono riportati lo schema e la foto del reattore n.2.

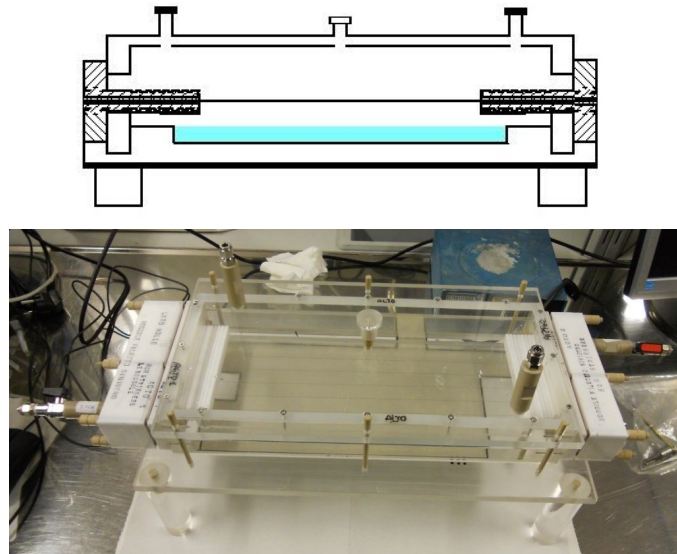


Figura 3.3. Schema e foto del reattore n. 2.

3.3.3 Alimentazione elettrica dei reattori

Per fornire energia al reattore è stato utilizzato un alimentatore ad alta tensione a 50 Hz. Lo schema del circuito di alimentazione è mostrato in Figura 3.4. Il circuito è composto dai seguenti componenti principali: un regolatore di tensione (Variac – TX1), un trasformatore isolante (TX2), un trasformatore elevatore di tensione (TX3) ed una resistenza limitatrice (R1), un filtro antidisturbi ed una gabbia di Faraday.

La funzione di TX1 è di regolare la tensione della presa a muro nel campo 0÷220 V.

Il trasformatore TX2, che ha un rapporto di trasformazione 1:1, ha lo scopo di separare galvanicamente il circuito dell’edificio dal circuito di prova e di limitare conseguentemente i disturbi trasferiti da un circuito all’altro.

Il trasformatore TX3, interamente inglobato in resina epossidica ed utilizzato per generare l’alta tensione, ha un rapporto di 1:300. Alimentato con una tensione di 100 V produce in uscita una tensione di 30 kV.

Il sistema di misura della tensione e della corrente di scarica è composto da un oscilloscopio (Tektronix TDS5032B, larghezza di banda 350 MHz, velocità di campionamento 5Gs/s), un divisore di tensione capacitivo-resistivo a rapporto 1000:1, e una sonda di corrente con resistenza pari a 25 Ω .

Tutto il circuito in alta tensione è stato posto all’interno di una gabbia di Faraday completamente sigillata e filtrata negli ingressi di alimentazione. Lo scopo della gabbia

è di limitare i disturbi impulsivi provenienti dall'ambiente esterno e consentire di conseguenza la misura dei soli segnali provenienti dall'esperimento.

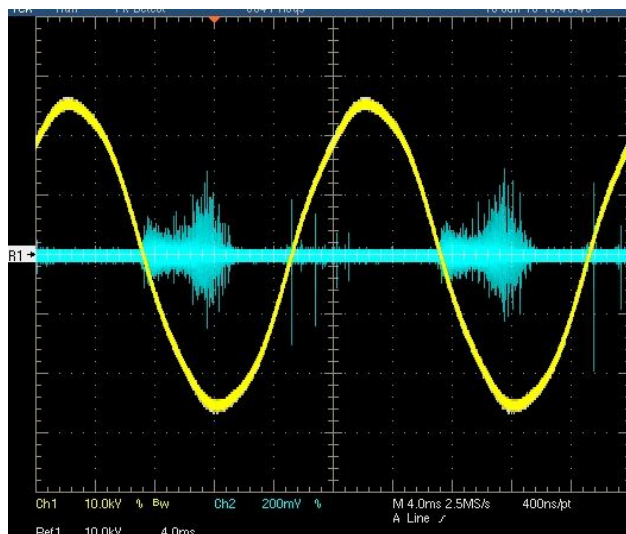
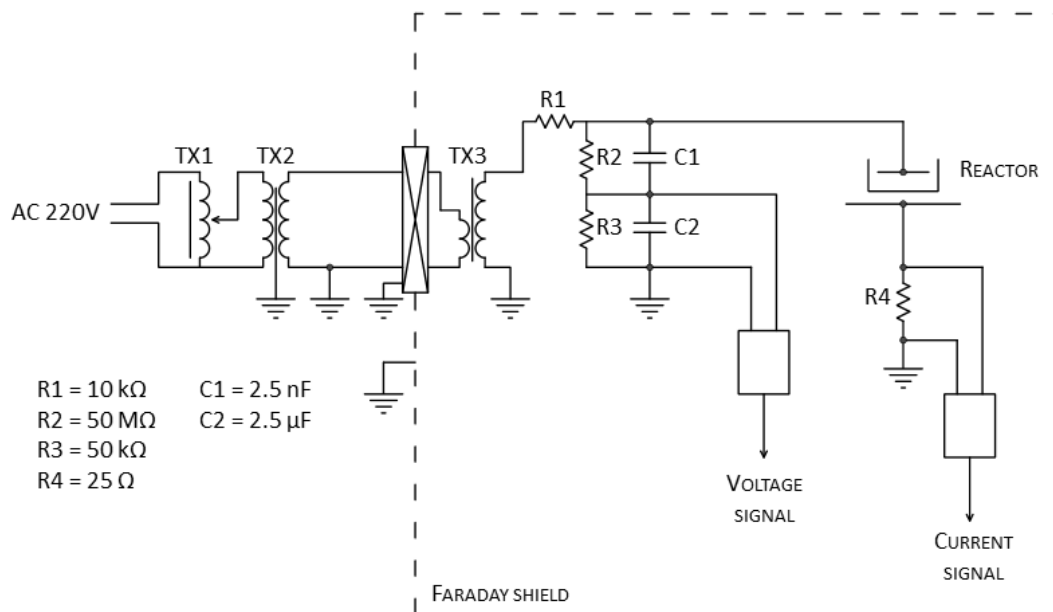


Figura 3.4. Schema del circuito dell'alimentazione elettrica e oscillogramma di tensione e corrente.

3.4. Procedure sperimentali

3.4.1. Determinazione dell'efficienza del processo

L'efficienza del processo viene determinata misurando la scomparsa dell'inquinante in funzione del tempo di trattamento. Queste misure sono state effettuate mediante analisi HPLC quantitativa di campioni della soluzione prelevati a diversi tempi di trattamento.

Le operazioni sperimentali utilizzate sono analoghe per i due reattori. Di seguito viene descritta in dettaglio la procedura utilizzata per esperimenti con il reattore n.1.

1. Assemblare il reattore, riporlo nella gabbia di Faraday e collegarlo alla linea del gas;
2. introdurre 70 mL della soluzione da sottoporre al trattamento al plasma;
3. condizionare il sistema per 20 minuti con un flusso d'aria di 200 mL/min;
4. abbassare il flusso d'aria a 30 mL/min;
5. effettuare il prelievo corrispondente al tempo zero (0.5 mL);
6. applicare tensione al reattore (18 kV);
7. prelevare campioni (0.5 mL) della soluzione a diversi tempi di trattamento;
8. analizzare i campioni.

Nel caso del reattore n.2 la procedura è la stessa salvo per le seguenti differenze:

2. introdurre 200 mL di soluzione di inquinante da trattare;
4. Abbassare il flusso d'aria a 100 mL/min;
5. Effettuare il prelievo corrispondente al tempo zero (1 mL);
6. Applicare tensione al reattore (23 kV);
8. Prelevare campioni (1 mL) della soluzione a diversi tempi di trattamento.

Generalmente, la durata complessiva del trattamento è di quattro ore.

Per effettuare un campionamento la scarica viene sospesa e viene quindi prelevato un volume di 0.5 mL o di 1 mL di soluzione utilizzando una siringa ed il setto in silicone teflonato posto al centro del coperchio del reattore. Il campione viene trasferito in un piccolo contenitore di vetro, tappato e sottoposto a congelamento (-20 °C) in attesa dell'analisi. La scarica viene quindi ripristinata. L'operazione richiede circa un minuto. I campioni prelevati a vari tempi di trattamento sono sottoposti ad analisi (HPLC, IC, GC, NMR) per determinare l'efficienza di decomposizione dell'inquinante, misurando

la sua conversione in funzione del tempo di trattamento, e monitorare gli intermedi e i prodotti formati nel processo.

La soluzione rimanente nel reattore al termine del trattamento viene trasferita in un becker per le misure di conducibilità e pH.

L'efficienza del processo di decomposizione viene determinata mettendo in grafico la frazione di inquinante residua, data dal rapporto tra le concentrazioni di inquinante al tempo di trattamento t e al tempo zero, in funzione del tempo di trattamento. I punti sperimentali approssimano molto bene un decadimento esponenziale del primo ordine e sono stati quindi interpolati secondo l'equazione:

$$[\text{inquinante}]/[\text{inquinante}]_0 = \exp(-k \cdot t)$$

dove $[\text{inquinante}]$ e $[\text{inquinante}]_0$ sono, rispettivamente, le concentrazioni dell'inquinante al tempo t e al tempo zero e t è il tempo di trattamento. L'efficienza del processo nelle diverse condizioni sperimentali viene quindi valutata in base alla costante cinetica k .

Come accennato in precedenza, la concentrazione di inquinante ai vari tempi viene determinata tramite l'analisi HPLC dei campioni di soluzione prelevati dal reattore durante gli esperimenti. L'area del segnale dell'inquinante ottenuta dall'analisi viene convertita in concentrazione per mezzo di una retta di taratura, precedentemente costruita. In Figura 3.5 si riporta, a titolo di esempio, una retta di taratura del fenolo. Per costruire la retta vengono preparate alcune soluzioni acquose a diversa concentrazione nota dell'inquinante, in questo caso cinque concentrazioni diverse di fenolo, e per ogni concentrazione l'analisi è stata ripetuta tre volte.

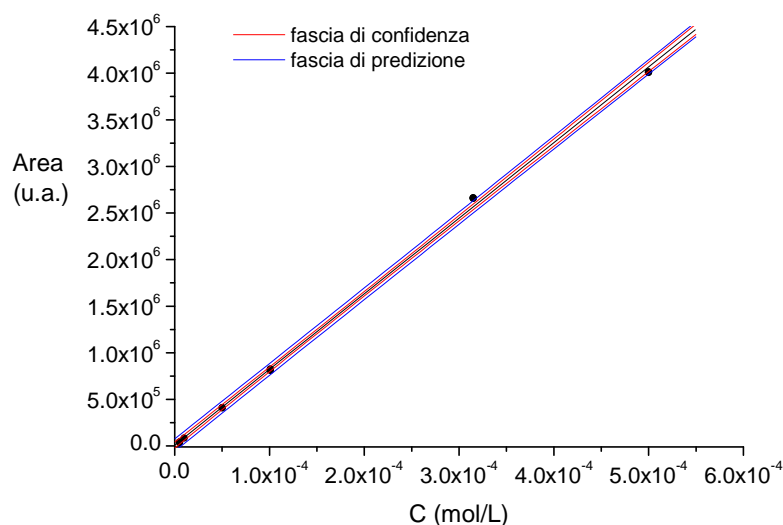


Figura 3.5. Retta di taratura del fenolo.

In Tabella 3.1 sono riportati i dati relativi alla retta di Figura 3.5. In particolare: $1-\alpha$ è il livello di confidenza, dove α è il livello di significatività; n è il numero totale di punti sperimentali della retta; $t_{\alpha, n-2}$ è il valore di Student tabulato per il livello di confidenza scelto e il numero di gradi di libertà del sistema, che sono $n-2$ perché vengono determinati due parametri. I parametri sono l'intercetta, a , e la pendenza, b , della retta. Infine S_a e S_b sono le deviazioni standard rispettivamente dell'intercetta e della pendenza e R il coefficiente di correlazione.

Tabella 3.1. Parametri della retta di taratura del fenolo mostrata nella Figura 3.5.

$y = a + bx$							
$1-\alpha$	n	$t_{\alpha, n-2}$	S_a	S_b	$a \pm t_{\alpha, n-2} \cdot S_a$	$b \pm t_{\alpha, n-2} \cdot S_b$	R^2
0.95	18	2.120	$1.5 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^7$	$(1.1 \pm 3.2) \cdot 10^4$	$(8.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$	0.999

3.4.2 Determinazione quantitativa della CO₂ prodotta nell'ossidazione degli inquinanti

Nella Tesi magistrale (Ceriani, 2010) è stata messa a punto una metodica per la determinazione quantitativa della CO₂ contenuta nel gas in uscita dal reattore n.1 attraverso misure di spettroscopia FT-IR. A questo scopo la procedura descritta per gli esperimenti di determinazione dell'efficienza del processo è stata adeguatamente modificata. Prima del punto 1 si collega il flussimetro mostrato in Figura 3.2 direttamente alla cella da gas dello spettrofotometro e si imposta un flusso d'aria di 200 mL/min per 1 ora oppure un flusso di 30 mL/min la sera precedente lasciandolo per tutta la notte, per condizionare il sistema di misura. Al punto 1 si collega insieme

al reattore anche il gorgogliatore con acqua mQ fresca. Seguono i punti 2-5. Si acquisisce lo spettro IR del segnale di fondo. Segue il punto 6 quindi, assieme al punto 7, si procede all'acquisizione di uno spettro IR ogni 3 minuti, che prosegue anche dopo l'interruzione della scarica, fino a scomparsa della CO₂. Infine si scollegano il reattore ed il gorgogliatore dal sistema e si pulisce la cella da gas impostando un flusso d'aria di 200 mL/min per 30 minuti.

La procedura descritta per gli esperimenti con il reattore n.1 vale anche per il reattore n.2, per il quale però cambia il flusso d'aria (100 mL/min anziché 30 mL/min), come descritto nel Paragrafo 3.4.1.

La scelta di attendere 3 minuti tra due acquisizioni successive dello spettro IR è motivata dal fatto che questo è il tempo necessario perché si abbia ricambio completo del gas all'interno della cella.

In ognuno degli spettri acquisiti, l'area della banda della CO₂ (Figura 3.6) è stata integrata (Figura 3.7 a) e convertita in un valore di concentrazione secondo la retta di taratura, che verrà descritta in seguito.

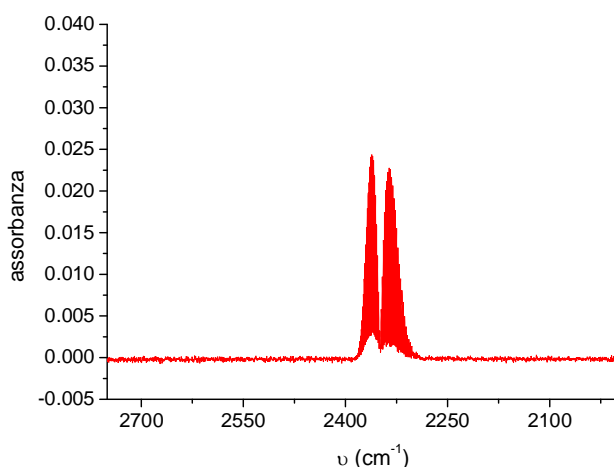


Figura 3.6. Segnale FT-IR della CO₂ nell'aria in uscita dal reattore.

I valori di concentrazione sono stati quindi rappresentati in un grafico in funzione del volume di gas che ha attraversato la cella (Figura 3.7 b). Tale volume è dato dal prodotto del tempo di trattamento per il flusso f:

$$V \text{ (L)} = t \text{ (min)} \cdot f \text{ (L/min)}$$

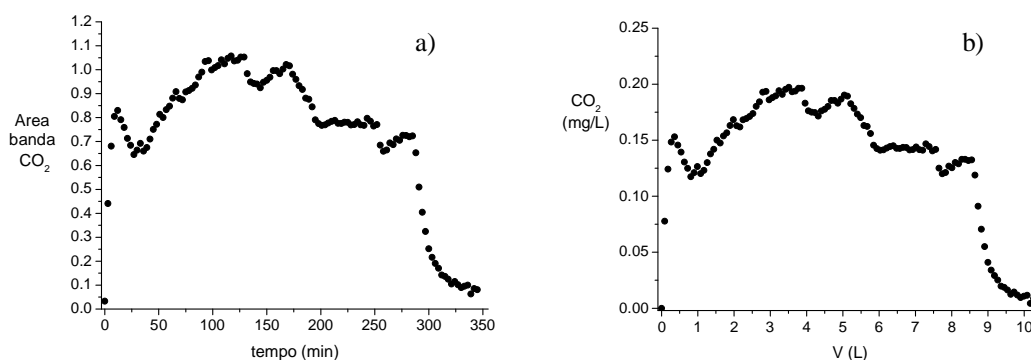


Figura 3.7. Grafico a) dell'area della banda di CO₂ in funzione del tempo e b) della concentrazione di CO₂ in funzione del volume di gas per un esperimento di determinazione della CO₂ prodotta dall'ossidazione mediante plasma di inquinanti organici.

L'area sottesa alla curva nel grafico della concentrazione in funzione del volume (Figura 3.7 b) è stata integrata, ottenendo la massa di CO₂ (in mg), secondo la regola del trapezio:

$$I = \frac{C_1 + C_2}{2} \cdot \Delta V + \frac{C_2 + C_3}{2} \cdot \Delta V + \dots + \frac{C_{N-1} + C_N}{2} \cdot \Delta V = \frac{(\sum_1^N C_i + \sum_2^{N-1} C_i)}{2} \cdot \Delta V$$

dove C_i corrisponde ad un punto della curva b in Figura 3.7 e ΔV è il volume di gas passato attraverso la cella tra due misure successive.

La retta di taratura e la verifica della procedura sono state eseguite utilizzando tre miscele commerciali a concentrazione nota di CO₂ in aria (49.2, 249.8, 498.5 ppm_v).

Per effettuare le misure è stata seguita la seguente procedura:

1. Una bombola di aria sintetica è stata collegata al flussimetro e questo alla cella da gas nello spettrofotometro;
2. La linea così costruita è stata condizionata per un'ora con un flusso d'aria di 200 mL/min;
3. Il flusso d'aria è stato abbassato a 30 mL/min;
4. È stato acquisito lo spettro IR dell'aria, che verrà automaticamente sottratto agli spettri acquisiti successivamente;
5. La bombola d'aria è stata sostituita con una bombola a concentrazione nota di CO₂;
6. È stato acquisito uno spettro IR ogni 3 minuti per almeno un'ora;
7. Dopo 60 o più minuti la bombola è stata chiusa, sostituendola nuovamente con la bombola d'aria;
8. È stato acquisito uno spettro IR ogni 3 minuti fino a scomparsa della CO₂;

9. Il flusso d'aria è stato aumentato a 200 mL/min per 30 minuti per pulire la cella;
10. È stato acquisito uno spettro IR per verificare lo stato della cella.

Per ognuna delle tre concentrazioni, le aree del segnale della CO₂ sono state messe in grafico in funzione del tempo durante il quale il gas è stato lasciato fluire (Figura 3.8).

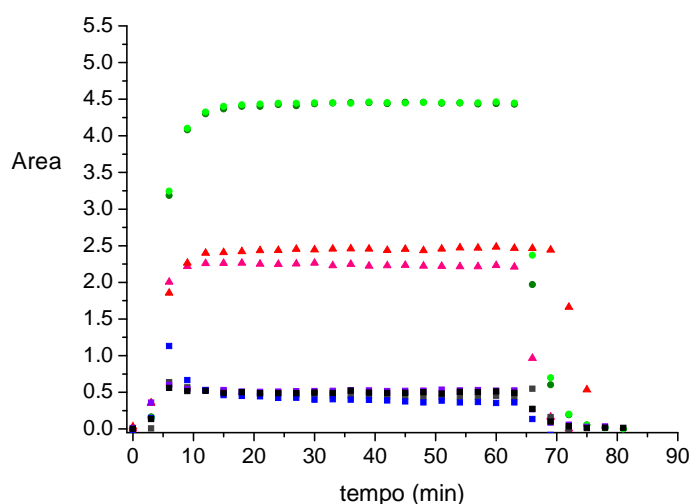
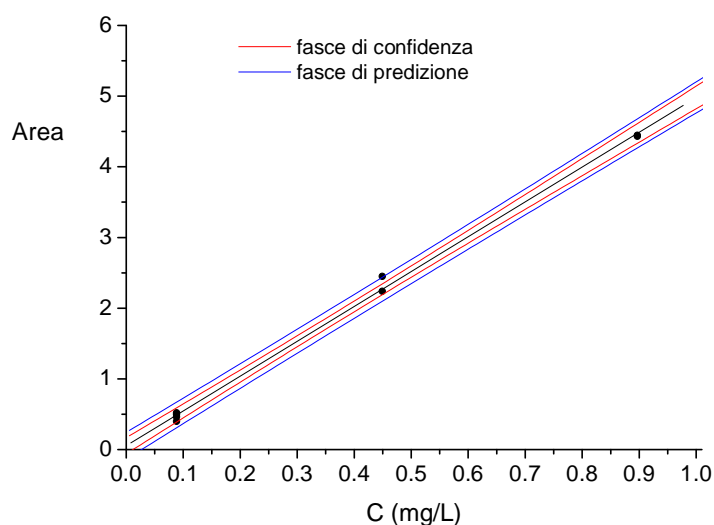


Figura 3.8. Grafico dell'area della banda di CO₂ in funzione del tempo di flusso della bombola a 498.5 ppm_v (●); 249.8 ppm_v (▲) e 49.2 ppm_v (■) di CO₂ in aria (Ad ogni concentrazione è assegnato un colore diverso; le diverse tonalità di un colore corrispondono a esperimenti ripetuti nelle stesse condizioni).

Si è scelto quindi l'intervallo di tempo in cui l'area risultava complessivamente più stabile, nel caso specifico compreso tra 15 e 60 min, ed è stata costruita la retta di calibrazione mettendo in grafico, per ciascun esperimento, la media delle aree in funzione della concentrazione (Figura 3.9). In Tabella 3.2 sono riportati i parametri della retta (per la descrizione cfr. pag. 61).

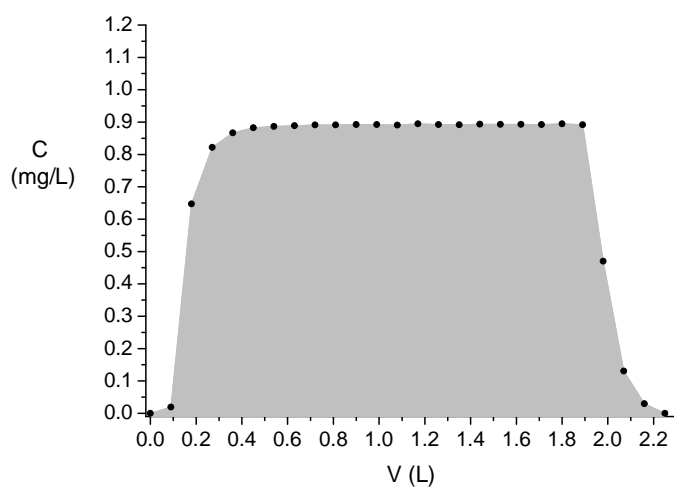
Figura 3.9. Retta di taratura della CO₂.Tabella 3.2. Parametri della retta di taratura della CO₂ mostrata nella Figura 3.9.

$y = a + bx$							
α	n	$t_{\alpha, n-2}$	Sa	Sb	$a \pm t_{\alpha, n-2} \cdot Sa$	$b \pm t_{\alpha, n-2} \cdot Sb$	R ²
95%	8	2.447	0.047	0.093	0.05 ± 0.11	4.93 ± 0.23	0.999

Le concentrazioni assolute di CO₂ (in mg/L) sono state ottenute per conversione delle concentrazioni in ppm_v, riportate sulle bombole, secondo la seguente formula:

$$\text{mg/L} = (\text{ppm}_v \cdot 44.01 \text{ g/mol}) / (24.465 \text{ L/mol} \cdot 1000)$$

Per verificare la validità della procedura analitica, le aree della banda di CO₂ sono state convertite in concentrazioni e messe in grafico in funzione del volume di gas (Figura 3.10).

Figura 3.10. Grafico della concentrazione della banda di CO₂ in funzione del volume di gas per la miscela di 498.5 ppm_v di CO₂ in aria.

Quindi l'area sottesa alla curva nel grafico della concentrazione in funzione del volume è stata integrata con la regola del trapezio sopra citata. Il valore ottenuto è stato confrontato con il valore teorico di CO₂ che ha attraversato la cella, calcolato nel seguente modo:

$$\text{massa teorica CO}_2 = C_m \cdot t$$

dove C_m è la concentrazione di CO₂ in mg/L nella miscela commerciale di CO₂ in aria e t il tempo totale di flusso della miscela in min.

La discrepanza tra il valore sperimentale e quello teorico è risultata contenuta nell'errore sperimentale (20%), stimato secondo le formule di propagazione degli errori, riportate di seguito, e ottenute secondo la teoria statistica di trattazione dei dati analitici (Miller, 2010; Otto, 2007; Ellison, 2009).

Come detto precedentemente, l'integrale che dà la massa in mg di CO₂ è ricavato dal grafico della concentrazione (mg/L) in funzione del V (L), secondo la regola del trapezio:

$$I = \frac{C_1 + C_2}{2} \cdot \Delta V + \frac{C_2 + C_3}{2} \cdot \Delta V + \dots + \frac{C_{N-1} + C_N}{2} \cdot \Delta V = \frac{(\sum_1^N C_i + \sum_2^{N-1} C_i)}{2} \cdot \Delta V$$

dove:

$$\Delta V = \frac{t \cdot f}{1000} = \frac{30 \text{ (mL} \cdot \text{min}^{-1}) \cdot 3 \text{ (min)}}{1000 \text{ (mL} \cdot \text{L}^{-1})} = 0.09 \text{ (L)}$$

$$\Delta V = 0.15 \text{ con } f = 50 \text{ mL/min; } 0.3 \text{ con } f = 100 \text{ mL/min; } 0.6 \text{ con } f = 200 \text{ mL/min}$$

Quindi secondo la teoria della propagazione degli errori, l'errore sull'integrale risulterebbe:

$$\delta I = \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{2}\right)^2 \cdot \left(\sum_1^N \delta C_i + \sum_2^{N-1} \delta C_i\right)^2 + \left(\frac{(\sum_1^N C_i + \sum_2^{N-1} C_i)}{2}\right)^2 \cdot (\delta \Delta V)^2}$$

Trascurando l'errore su ΔV e considerando uguali tutti gli errori sulle C_i:

$$\begin{aligned} \delta I &= \frac{\Delta V}{2} \cdot \left(2 \sum_2^{N-1} \delta C_i + \delta C_1 + \delta C_N\right) = \frac{\Delta V}{2} \cdot (2(N-2)\delta C_i + \delta C_1 + \delta C_N) = \frac{\Delta V}{2} \cdot 2(N-1)\delta C_i \\ &= \Delta V \cdot (N-1)\delta C_i = V_{tot} \delta C_i \end{aligned}$$

Dove:

$$\delta C_i = \frac{S_{res}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad S_{res} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}}$$

e a è l'intercetta e b la pendenza della retta di taratura della CO_2 ; m le misure ripetute per ogni bombola a concentrazione nota di CO_2 , infine n è il numero totale di dati per la costruzione della retta di taratura.

Al diminuire della quantità di CO_2 da rilevare, cioè per concentrazioni di CO_2 in aria inferiori al più basso punto sperimentale della retta di taratura, ci si attende un aumento dell'errore. L'ipotesi è stata confermata nel corso della ricerca da alcuni esperimenti nei quali la procedura appena descritta ha fornito una quantità di CO_2 superiore alla teorica prevista.

La retta riportata in Figura 3.6 è risultata inadeguata e quindi ne sono state costruite due nuove, con concentrazioni di CO_2 in aria tra 4 e 500 ppm_v e tra 4 e 50 ppm_v. Per regolare con molta precisione i flussi e ottenere concentrazioni di CO_2 in aria minori di 50 ppm_v sono stati utilizzati regolatori del flusso di massa del gas (Mass-flow controllers, MFC, Alicat Scientific, 16 series). Per raggiungere concentrazioni di CO_2 minori di 50 ppm_v, la miscela di CO_2 49.2 ppm_v in aria è stata diluita con azoto puro. Le rette sono riportate in Figura 3.11 e 3.12 e i dati sono riportati nelle Tabelle 3.3 e 3.4 rispettivamente.

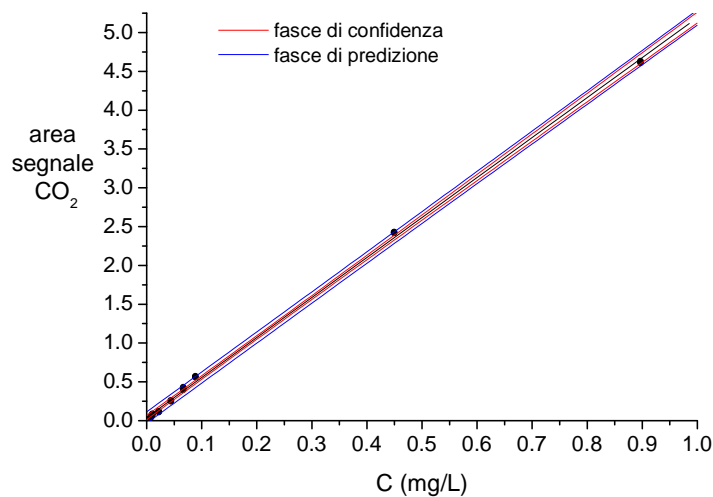


Figura 3.11. Retta di taratura della CO_2 da 4 a 498.5 ppm_v.

Tabella 3.3. Parametri della retta di taratura della CO_2 mostrata nella Figura 3.11.

$y = a + bx$							
α	n	$t_{\alpha, n-2}$	S_a	S_b	$a \pm t_{\alpha, n-2} \cdot S_a$	$b \pm t_{\alpha, n-2} \cdot S_b$	R^2
95%	18	2.120	0.013	0.037	$(4.0 \pm 2.7) \cdot 10^{-2}$	$(515.3 \pm 7.9) \cdot 10^{-2}$	0.999

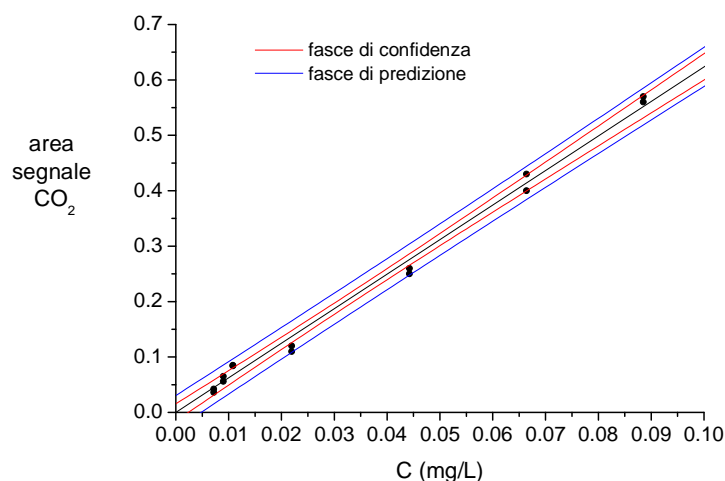


Figura 3.12. Retta di taratura della CO₂ da 4 a 49.2 ppm_v.

Tabella 3.4. Parametri della retta di taratura della CO₂ mostrata nella Figura 3.12.

$y = bx$					
α	n	$t_{\alpha, n-2}$	S_b	$b \pm t_{\alpha, n-2} \cdot S_b$	R^2
95%	14	2.160	0.095	$(62.4 \pm 2.1) \cdot 10^{-1}$	0.996

Grazie all'affinamento della taratura e all'utilizzo di regolatori di flusso ad alta precisione l'errore sperimentale è diminuito fino ad un massimo del 8%, nel caso di masse di CO₂ inferiori a 1 mg, e un minimo dell'1% nei restanti casi, anziché il precedente 20%.

3.4.3 Esperimenti di ozonizzazione

Per effettuare gli esperimenti di ozonizzazione è stato utilizzato un ozonizzatore commerciale della ditta Ozono Italia srl (GAIOFISH 100; alimentazione: 220V, 50 Hz; O₃ prodotto: 100 mg/h, 1 L/min; V_{max} trattato: 300 L), collegato al reattore n.1 secondo lo schema mostrato in Figura 3.13. I flussimetri F₁, F₂ e F₃ sono stati regolati in modo tale da ottenere la stessa concentrazione di ozono che si ottiene durante l'applicazione della scarica: in particolare F₁ è stato regolato in modo da ottenere la concentrazione di ozono desiderata, F₃ è stato fissato a 30 mL/min ed F₂ è stato lasciato completamente aperto per far defluire il flusso in eccesso.

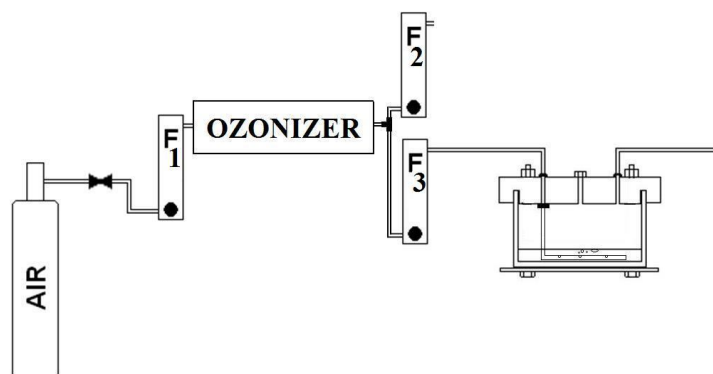


Figura 3.13. Schema dell'apparato usato per gli esperimenti di ozonizzazione.

Sono stati quindi effettuati due tipi di esperimenti: nel primo il flusso d'aria contenente ozono lambisce la soluzione mentre nel secondo è fatto gorgogliare nella soluzione attraverso un tubo di teflon con vari fori sommersi dal liquido. Il gas in uscita dal reattore è convogliato attraverso una cella da gas a flusso con finestre di NaCl e analizzato mediante spettrofotometria FT-IR. La concentrazione dell'ozono nella fase gas è stata determinata mediante integrazione della banda di assorbimento a circa 1000 cm^{-1} (Figura 3.14) e calibrazione mediante titolazione iodometrica (Marotta, 2011).

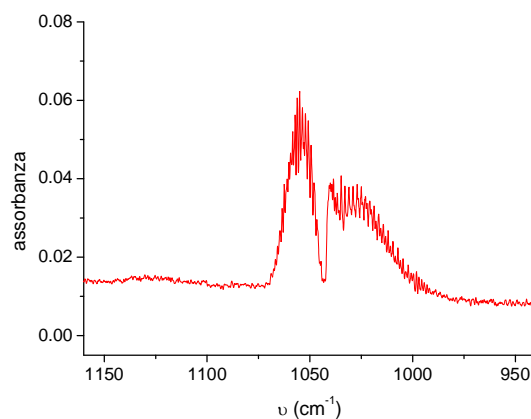


Figura 3.14. Segnale FT-IR dell'ozono nell'aria in uscita dal reattore.

Questa procedura di misura dell'ozono è stata adottata anche nel caso dell'applicazione della scarica *in situ*. Nello specifico, per l'intera durata dell'esperimento il gas in uscita dal reattore è fatto fluire attraverso due gorgogliatori posti in serie e contenenti ciascuno 150 mL di una soluzione 0.12 M di KI in tampone fosfato a pH 7. Successivamente si aggiungono 5 mL di H_2SO_4 4.5 M a ciascuna delle due soluzioni che infine si titolano separatamente con una soluzione

standardizzata di tiosolfato 0.1 M. Questa procedura è stata eseguita per diversi tempi di trattamento.

La concentrazione dell'ozono in acqua è stata determinata tramite il metodo dell'indaco (Bader, **1981**). Dopo lo spegnimento della scarica, il flusso dell'aria è aumentato a 250 mL/min per 2 min per eliminare l'ozono gassoso che può interferire con la misura. Si aggiungono 10 mL di una soluzione $4 \cdot 10^{-4}$ M di indaco trisolfonato in tampone fosfato 50 mM nel reattore attraverso il foro centrale per i prelievi, facendo attenzione ad immergere la punta della pipetta nella soluzione.

La soluzione risultante viene analizzata tramite spettrofotometria UV/Vis e l'assorbanza viene confrontata con quella di una soluzione di riferimento ottenuta aggiungendo 10 mL di una soluzione $4 \cdot 10^{-4}$ M di indaco trisolfonato in tampone fosfato 50 mM ad acqua non trattata. Da questa misura non risulta ozono disciolto in acqua, oppure, se presente, la concentrazione è minore del limite di rivelabilità. Questo risultato non è sorprendente data il ciclo di degradazione dell'ozono descritto nel Paragrafo 1.3.4.

3.5 Confronto dell'efficienza dei due reattori

Per confrontare l'efficienza dei due reattori al plasma ho eseguito una serie di esperimenti di trattamento del fenolo, scelto come inquinante modello, in concentrazione 0.5 mM in acqua mQ in diverse condizioni.

Per il reattore piccolo (reattore n.1) le condizioni di lavoro ottimali, determinate in studi precedenti al mio internato di tesi, corrispondono ad un flusso d'aria di 30 mL/min e ad una tensione di 18 kV. Ho deciso quindi di collaudare il reattore nuovo (reattore n.2) mantenendo la medesima tensione e variando il flusso d'aria.

I risultati sono riportati nella Figura 3.15 e in Tabella 3.5.

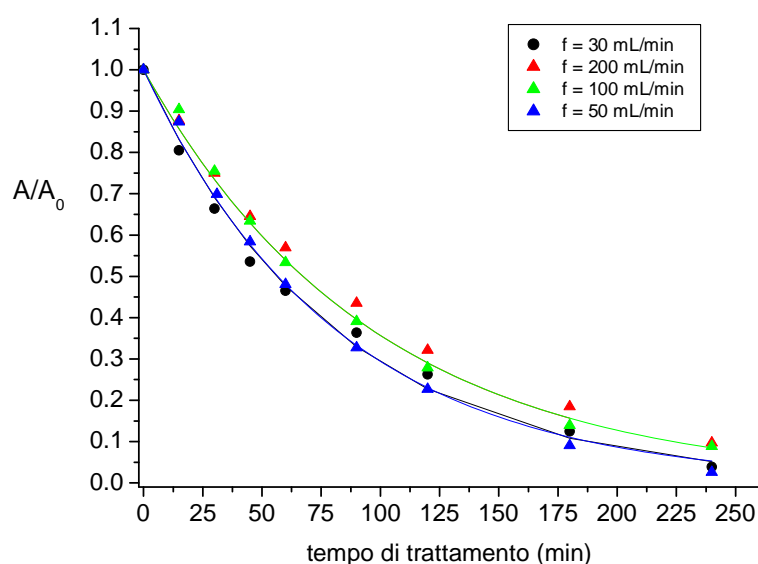


Figura 3.15. Curve di decomposizione del PhOH 0.5 mM in acqua milliQ mediante scarica DBD, alla tensione costante di 18 kV, con il reattore n.1 (●) e il reattore n.2 (▲).

Tabella 3.5. Costanti di pseudo primo ordine (k) ottenute per gli esperimenti di trattamento al plasma del PhOH (0.5 mM) in acqua milliQ. La durata complessiva del trattamento è stata sempre di 240 minuti.

reattore	Distanza fili-soluzione (mm)	Flusso d'aria (mL/min)	Tensione (kV)	k (min^{-1})
1	10	30	18	0.012
2	13	50	18	0.012
	13	100	18	0.010
	13	200	18	0.009
	13	100	23	0.015
	11	100	23	0.016

Alla medesima tensione di 18 kV e a flusso d'aria simile, i due reattori possiedono la medesima efficienza, sebbene la distanza tra l'elettrodo attivo (i fili) e l'elettrodo posto a potenziale di terra sia maggiore nel caso del reattore n.2. All'aumentare del flusso d'aria la costante di degradazione diminuisce perché diminuisce il tempo di

residenza delle specie reattive all'interno del reattore. Il flusso ottimale parrebbe quindi quello di 50 mL/min. Tuttavia, il volume d'aria contenuto dal reattore n.2 è pari a circa 2092 mL, 7 volte il volume d'aria del reattore n.1 (290 mL), quindi sarebbero necessari circa 42 minuti di flusso d'aria pari a 50 mL/min per ricambiare tutta l'aria contenuta nel reattore. Negli esperimenti di monitoraggio del gas in uscita dal reattore ciò comporta un aggiuntivo tempo di condizionamento prima dell'accensione della scarica e di monitoraggio dopo lo spegnimento pari a 80 minuti, che si somma all'usuale tempo di scarica di 240 minuti. Per ridurre i tempi totali dell'esperimento è stato deciso perciò di effettuare un ulteriore esperimento con un flusso di 100 mL/min aumentando la tensione a 23 kV. Da questo esperimento è stata ottenuta una costante di velocità pari a 0.015 min^{-1} , considerevolmente maggiore rispetto a tutte quelle determinate a 18 kV. E' quindi evidente che l'aumento di tensione è in grado di controbilanciare l'effetto avverso dell'aumento del flusso d'aria che comporta una diminuzione del tempo di residenza delle specie ossidanti nel reattore: la costante di velocità del processo è infatti aumentata del 25% rispetto a quella ottenuta a flusso di 50 mL/min e del 50% rispetto alla costante ottenuta allo stesso flusso ma a tensione di 18 kV.

Nel reattore n.2, a differenza del reattore n.1, è possibile variare di qualche mm la distanza tra l'elettrodo ad alto potenziale (i fili) e l'elettrodo posto a potenziale di terra. La distanza tra gli elettrodi è un parametro molto importante che può influenzare significativamente l'efficienza del processo d'ossidazione. Quindi in un ultimo esperimento gli elettrodi sono stati avvicinati alla superficie della soluzione riducendo la distanza da 13 a 11 mm, la minima distanza ottenibile per il reattore n.2. La costante è aumentata del 7% (0.016 min^{-1} anziché 0.015 min^{-1}). La tensione di 23 kV, il flusso d'aria di 100 mL/min e la minima distanza dei fili dalla soluzione sono stati scelti come parametri standard per tutti gli esperimenti effettuati col reattore n.2 e descritti di seguito.

Altrettanto importante della efficienza del processo è la sua selettività a CO_2 . Per valutare la tenuta e la pulizia del reattore n.2 ho quindi svolto degli esperimenti con monitoraggio della CO_2 . Innanzitutto ho collegato al reattore una bombola a concentrazione nota di CO_2 in aria, ho impostato il flusso e monitorato il composto nel flusso di gas in uscita dal reattore tramite spettroscopia FT-IR, a scarica spenta. I risultati sono riportati in Figura 3.16.

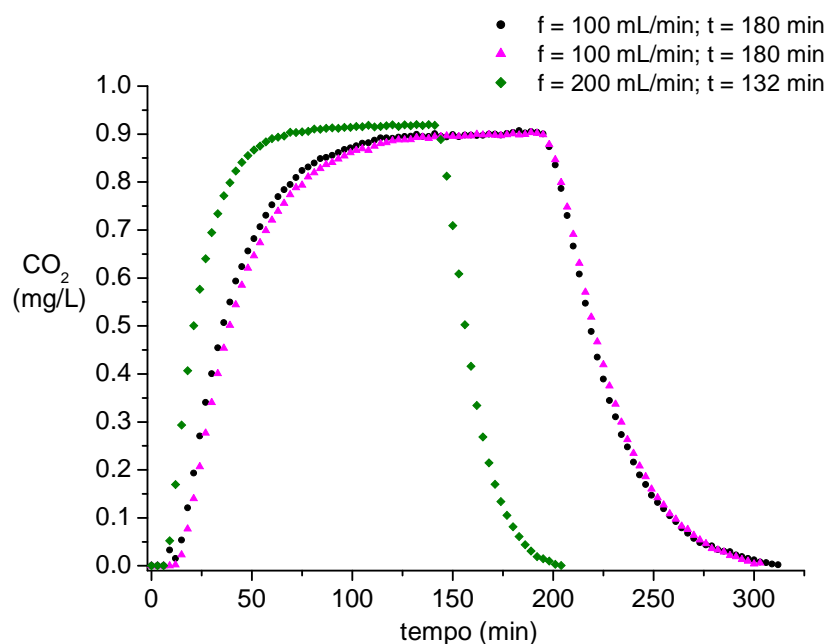


Figura 3.16. Andamento della CO₂ fatta fluire nel reattore n.2.

Tenendo in considerazione la concentrazione della CO₂ nella bombola ($C_{CO_2} = 498.5$ ppmv = 0.90 mg/L), la velocità del flusso e il tempo di erogazione dalla bombola, si può ricavare la massa totale teorica di CO₂ fatta fluire nel reattore e confrontarla con quella derivata mediante spettroscopia FT-IR. I dati sono riportati in Tabella 3.6.

Tabella 3.6. Quantità di CO₂ rilevata negli esperimenti di bianco con il reattore n.2.

Flusso (mL/min)	Tempo apertura bombola (min)	Massa teorica di CO ₂ (mg)	Massa misurata di CO ₂ (mg)
100	180	16.14	16.26
100	180	16.14	16.03
200	132	23.67	24.05

Come si vede dalla tabella, si ottiene un 1-2% di CO₂ in più/meno rispetto a quella teorica. Questa differenza è entro l'errore sperimentale e quindi la tenuta del reattore sembra essere buona.

Per ulteriore conferma abbiamo successivamente realizzato alcuni esperimenti di "bianco", con scarica accesa ma in assenza dell'inquinante organico, nei quali è stata monitorata la CO₂ liberata dal reattore sia vuoto che contenente solo acqua pura. I risultati sono mostrati nella Figura 3.17 e nella Tabella 3.7.

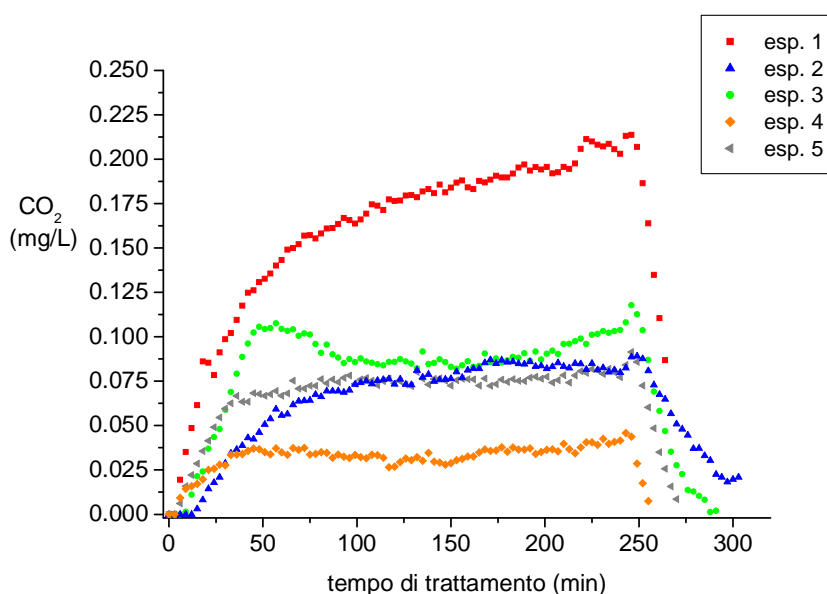


Figura 3.17. Andamento della CO₂ liberata nel reattore n.2 in esperimenti di “bianco” con applicazione della scarica.

Tabella 3.7. Quantità di CO₂ rilevata negli esperimenti di bianco con applicazione della scarica per 240 minuti al reattore n.2.

Esp.	Flusso (mL/min)	Tensione (kV)	Presenza H ₂ O	Massa misurata di CO ₂ (mg)
1	100	18	si	4.11 ± 0.18
2	100	18	no	1.88 ± 0.18
3	100	18	si	2.22 ± 0.20
4	200	18	si	1.71 ± 0.34
5	100	23	si	1.80 ± 0.18

A prescindere dal primo esperimento, che ha prodotto una quantità notevolmente maggiore di CO₂, in tutti gli esperimenti di “bianco” è stata prodotta in 240 minuti di scarica una quantità di CO₂ pressochè costante pari a 1.90 ± 0.22 mg. Il valore istantaneo della CO₂ nel reattore negli esperimenti n.2, 3 e 4 è circa 0.076 mg/L, 42 ppm_v, mentre nell’esperimento n.4 è pari a 0.035 mg/L, 19 ppm_v. La concentrazione media di CO₂ nell’aria del laboratorio è 390 ppm_v, molto maggiore di quella rilevata nel gas in uscita dal reattore. Questo valore conferma la buona tenuta del sistema implementato rispetto a contaminazioni esterne. La quantità di CO₂ più elevata misurata nel primo esperimento potrebbe essere imputata al fatto che la pulizia del reattore non fosse perfetta oppure che qualche parte del reattore sia stata oggetto di aggressione e ossidazione da parte delle specie altamente reattive del plasma.

Ho proceduto quindi a determinare la CO₂ liberata durante la decomposizione del fenolo in concentrazione 0.5 mM in acqua milliQ. I risultati sono mostrati nella Figura 3.18 e nella Tabella 3.8.

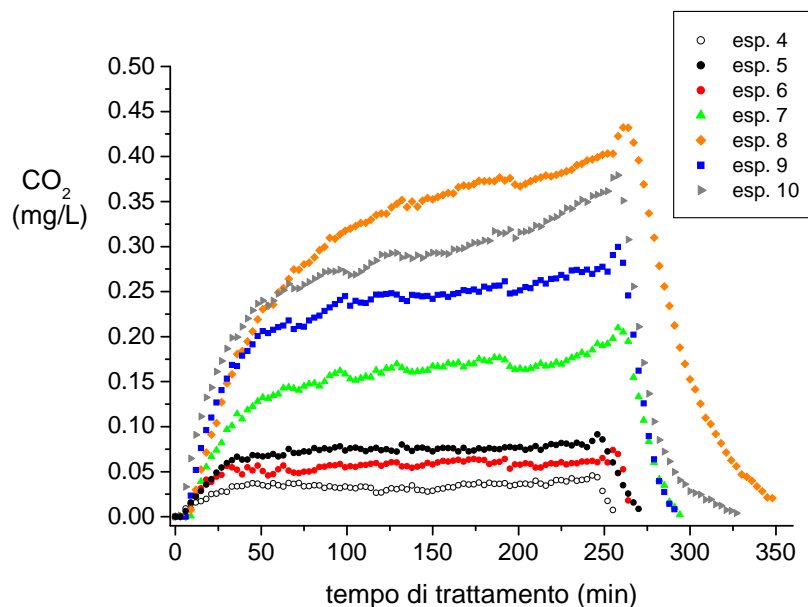


Figura 3.18. Andamento della CO₂ liberata durante il trattamento di soluzioni di fenolo 0.5 mM in acqua milliQ con il reattore n.2.

Tabella 3.8. Quantità di CO₂ rilevata negli esperimenti di trattamento del fenolo 0.5 mM con scarica DBD per 240minuti nel reattore n.2.

Esp.	Flusso (mL/min)	Tensione (kV)	Massa misurata di CO ₂ (mg)
6	200	18	2.86 ± 0.36
7	100	18	4.00 ± 0.19
8	50	18	4.51 ± 0.11
9	100	23	5.92 ± 0.19
10 ^a	100	23	7.37 ± 0.22

^a. in questo esperimento i fili ad alto potenziale sono stati avvicinati di 2 mm al controlettrodo.

Si nota che la quantità di CO₂ prodotta aumenta al diminuire del flusso d'aria (cfr. esp. 6, 7 e 8), e all'aumentare della tensione (cfr. esp. 9 e 7). Nell'esperimento n.10, infine, ho voluto verificare l'effetto della distanza tra gli elettrodi avvicinando i fili ad alto potenziale alla superficie della soluzione (11 mm anziché i consueti 13 mm). E' evidente come riducendo questa distanza la quantità di CO₂ prodotta, a parità di tutte le altre condizioni, sia significativamente maggiore: 7.37 mg anziché 5.92 mg. Con un flusso di aria di 100 mL/min ed una tensione di 18 kV la CO₂ liberata in assenza di fenolo (2.22 mg) è il 55% della CO₂ liberata in presenza del PhOH (4.00 mg), mentre con il medesimo flusso di aria ed una tensione di 23 kV la CO₂ liberata in assenza di

fenolo (1.80 mg) è il 24% della CO₂ liberata in presenza del PhOH (7.37 mg). Quest'ultimo dato sembra mostrare che le specie reattive del plasma degradano più facilmente l'inquinante in acqua rispetto a eventuali residui presenti nel reattore o a componenti del reattore stesso. Ciò nonostante, confrontata alla quantità ottenuta dal trattamento del fenolo, la quantità di anidride carbonica ottenuta con gli esperimenti di bianco è in ogni caso elevata. Non essendo riuscita ad identificare ed eliminare completamente la fonte estranea di CO₂, ho concluso che la determinazione della CO₂ rilasciata dal trattamento dell'inquinante in acqua con il reattore n.2 non è affidabile. La produzione di CO₂ in assenza di inquinante potrebbe essere dovuta ai materiali di costruzione del reattore n.2: le pareti e la base sono in PMMA (PLEXIGLAS®), poi ci sono parti in PEEK, FKM (Viton®), PTFE (Teflon®) e acciaio 316. Tutti questi materiali sono stati scelti in quanto dichiarati dai fornitori eccellenti per resistenza all'attacco dell'ozono. Ciò nonostante noi in particolare abbiamo riscontrato la rottura di alcune parti in PEEK e l'usura delle guarnizioni in FKM dopo due, tre mesi di uso continuato del reattore. Quindi qualsiasi esperimento di determinazione della CO₂ liberata dal processo di ossidazione degli inquinanti è stata determinata sempre con il reattore n.1.

Per quest'ultimo reattore era già stato precedentemente verificato che il rilascio di CO₂ in assenza dell'inquinante non è trascurabile ma significativamente minore rispetto al reattore n.2. In particolare dalle prove ripetute di "bianco", con scarica accesa in presenza di acqua pura, è risultata una quantità di CO₂ liberata pari ad almeno 0.11 ± 0.02 mg. Questa quantità è stata denominata "fondo" ed è stata sottratta da tutti gli esperimenti di quantificazione della CO₂ riportati nel Capitolo dei risultati.

3.6 Bibliografia

- (Bader, **1981**) Bader, H.; Hoigne, J. *Water Res.* **1981**, *15*, 449.
- (Ceriani, **2010**) Ceriani, E. *Studio della degradazione ossidativa del fenolo in un processo al plasma atmosferico*, Tesi di Laurea Specialistica, Università di Padova, **2010**.
- (Ellison, **2009**) Ellison, S. L. R.; Barwick, V. J.; Duguid Farrant, T. J. *Practical Statistics for the Analytical Scientist: a Bench Guide*, Royal Society of Chemistry, seconda edizione, **2009**.
- (Kuhn, **2002**) Kuhn, E. R. *LCGC ASIA PACIFIC* **2002**, *5*, 30.
- (Marotta, **2011**) Marotta, E.; Schiorlin, M.; Ren, X.; Rea, M.; Paradisi, C. *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8*, 867.
- (Miller, **2010**) Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Prentice Hall, sesta edizione, **2010**.
- (Otto, **2007**) Otto, M. *Chemometrics*, Wiley-VCH, 2nd edition, **2007**.

CAPITOLO 4.

RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Trattamento al plasma di fenolo

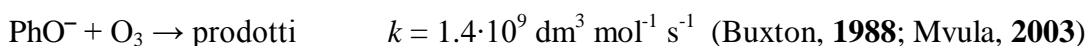
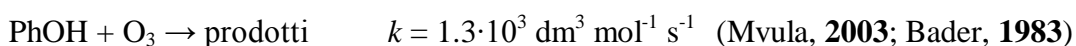
Il fenolo è stato utilizzato in molti studi quale inquinante di riferimento per la valutazione dell'efficienza di processi d'ossidazione avanzata (a titolo di esempio: Zazo, **2005**; Gimeno, **2005**; Esplugas, **2002**; scariche: Grabowski, **2005**; Brisset, **1997**; Hoeben, **1999**). Per questa ragione è stato adottato quale modello per il processo di ossidazione nei due reattori al plasma utilizzati in questa Tesi.

Studi condotti in precedenza (Marotta, **2011a**) hanno dimostrato che la degradazione del fenolo "attivata da plasma" segue un decadimento esponenziale dello pseudo-primo ordine, dal quale è possibile ricavare la costante cinetica della reazione, secondo l'equazione:

$$[\text{fenolo}]_t/[\text{fenolo}]_0 = \exp(-k \cdot t)$$

Questa costante è una misura dell'efficienza del processo di degradazione dell'inquinante e consente di valutare l'effetto di diverse condizioni sperimentali, riguardanti sia i parametri del reattore stesso, che le condizioni di flusso d'aria, che la matrice acquosa in cui l'inquinante è disciolto.

I prodotti di ossidazione del fenolo sono noti in letteratura e differiscono a seconda della specie ossidante impiegata. Nel caso di scariche in aria, come già discusso nel Cap. 1, gli ossidanti principali sono ozono e radicale ossidrilico. L'attacco dell'ozono può avvenire sia sul fenolo che sulla specie deprotonata: il fenato ha una reattività 6 ordini di grandezza maggiore rispetto al fenolo, come evidente dal confronto delle costanti di reazione del secondo ordine:



Il meccanismo di attacco dell'ozono segue il noto meccanismo di Criegee (Smith, **2012**), con formazione di due principali ozonuri. I relativi intermedi di ossidazione sono riportati in Figura 4.1 (Hoeben, **2000**).

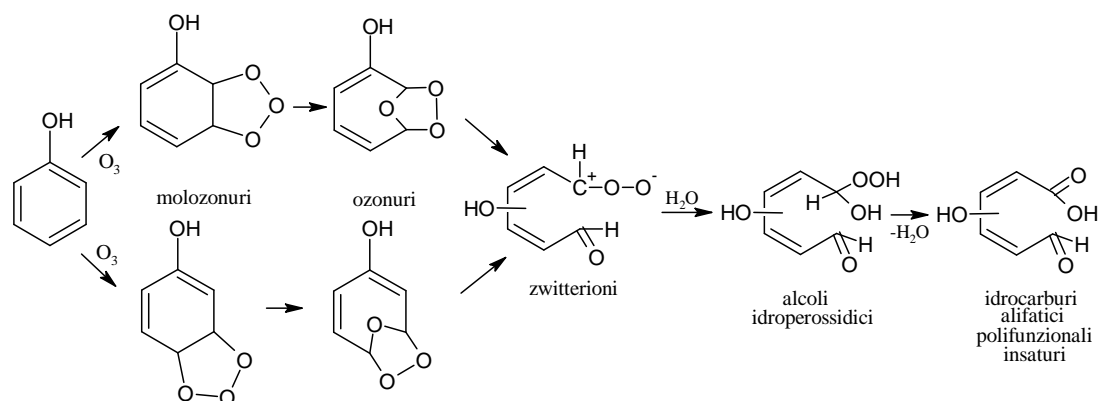


Figura 4.1. Meccanismo di ossidazione del fenolo attraverso l'attacco dell'ozono

Fenolo e fenato presentano invece velocità di reazione simili con il radicale OH:



L'attacco del radicale ossidrilico avviene principalmente in posizione orto e para rispetto al gruppo OH, poiché il radicale prodotto per attacco in posizione meta sarebbe molto meno stabile. Il primo intermedio generato è il radicale diidrossicicloesandienile (DHCHD), il quale viene in seguito convertito per attacco da parte dell'ossigeno nel radicale diidrossicicloesandienilperossile (DHCHDP) (l'ossigeno è molto solubile in acqua: la solubilità alla pressione parziale dell'O₂ pari a 1 atm, a 20 °C è pari a 1.4 mM (Sawyer, 2003; Haynes, 2012)). In seguito si possono formare l'idrochinone o il catecolo oppure, per reazione con l'ossigeno, i radicali endoperossidici. Il processo d'ossidazione può proseguire portando alla rottura dell'anello e a formazione di prodotti ossidati a breve catena carboniosa. Il meccanismo è riportato in Figura 4.2 (Hoeben, 2000).

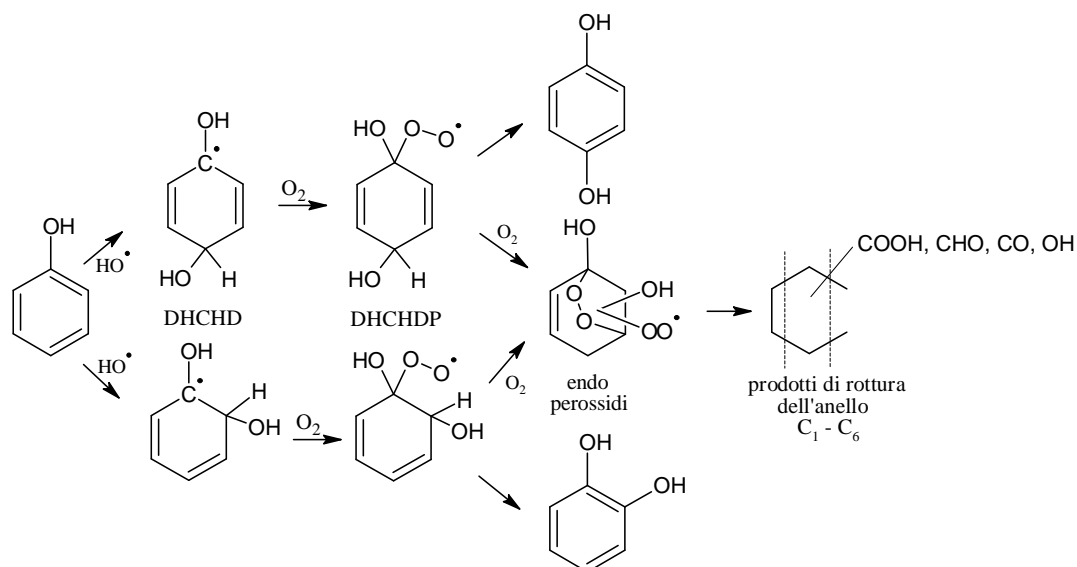


Figura 4.2. Meccanismo di ossidazione del fenolo attraverso l'attacco del radicale ossidrilico

4.1.1 L'effetto del pH e di sali

E' noto dalla letteratura che il processo di ossidazione del fenolo indotta da scariche elettriche è influenzato dal pH (Singer, **1983**; He, **2005**; Grabowski, **2006**). Come riportato nella sezione introduttiva del capitolo, fenolo e fenato presentano velocità di reazione simili con il radicale OH, mentre la velocità della reazione del fenato con ozono è sei ordini di grandezza maggiore rispetto a quella del fenolo. L'influenza del pH della soluzione è stata presa in considerazione in studi precedenti a questa Tesi (Marotta, **2012**), condotti con il reattore n.1, verificando che in acqua di rubinetto la velocità di decomposizione del fenolo è significativamente maggiore rispetto a quella in acqua milliQ, un effetto attribuito all'azione del bicarbonato che tampona il pH della soluzione attorno alla neutralità. Durante il trattamento del fenolo in acqua milliQ invece si rileva una diminuzione del pH di circa 3 unità, da un valore iniziale 5 ad un valore finale 2. Questo effetto è dovuto alla formazione di HNO₃, rilevabile all'HPLC a 210 nm e al cromatografo ionico sottoforma di ioni nitrato, che si origina per reazione di NO₂ con il radicale OH. L'NO₂, come altri NO_x, viene prodotto in fase gas in seguito all'applicazione della scarica in aria. Quando viene trattata una soluzione di fenolo in acqua di rubinetto l'acido nitrico viene neutralizzato dal bicarbonato ed il pH rimane stabile attorno a 7.

E' stato quindi esteso l'intervallo di pH utilizzando anche carbonato di sodio e acido solforico.

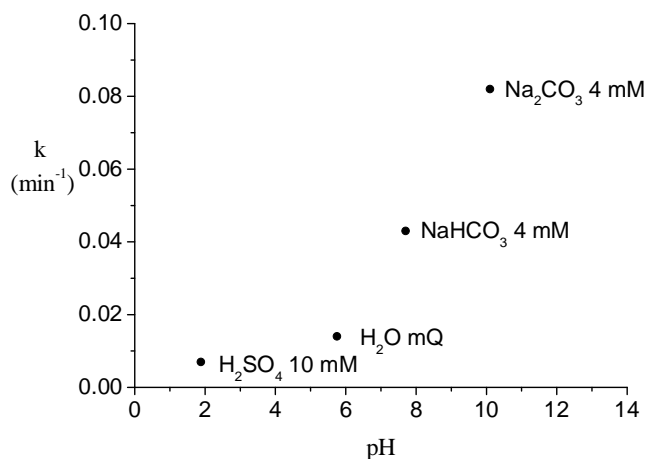
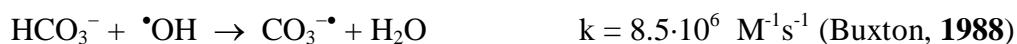


Figura 4.3. Andamento della costante di reazione di decomposizione del PhOH (0.05 mM) al variare del pH

I risultati degli esperimenti, condotti con il reattore n.1, mostrano che la velocità di decomposizione del fenolo aumenta significativamente all'aumentare del pH (Figura 4.3). Ciò potrebbe essere dovuto alla degradazione dell'ozono a radicale OH, favorita all'aumentare del pH. Infatti il radicale OH reagisce più velocemente dell'ozono con fenolo e fenato. Oppure potrebbe essere dovuto alla maggiore reattività del fenato rispetto al fenolo. D'altra parte occorre considerare che le specie del carbonato e del fosfato sottraggono radicali OH (Bader, **1976**), mediante le seguenti reazioni:



Dato che il radicale OH è una delle specie presumibilmente responsabili della decomposizione dei composti organici nel nostro sistema (Marotta, **2011b**), ci si aspetta che un calo della sua concentrazione abbia un effetto negativo sulla velocità di decomposizione del fenolo. D'altra parte bisogna considerare anche il ruolo del radicale anione $\text{CO}_3^{\cdot-}$ come efficace ossidante dei composti organici (Canonica, **2005**) ed in particolare del fenolo (Busset, **2007**). Sebbene la costante di velocità della reazione del fenolo con $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ($k = 1.6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Busset, **2007**) sia oltre due ordini di grandezza minore di quella con $\cdot\text{OH}$ ($k = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Bader, **1983**), essa è quattro ordini di grandezza maggiore di quella con O_3 ($k = 1.3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Mvula, **2003**; Bader, **1983**). Inoltre, come già sottolineato, la reazione di O_3 con lo ione fenato ha una costante cinetica ($k = 1.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Mvula, **2003**; Buxton, **1988**) di

sei ordini di grandezza maggiore rispetto a quella della reazione con fenolo. In acqua di rubinetto, in cui durante il trattamento il pH si mantiene attorno a 7, l'equilibrio di dissociazione del fenolo sarà più spostato verso la specie dissociata di quanto non sia in acqua milliQ, dove durante la scarica il pH scende a 2, a vantaggio della reazione sopra citata. Perciò, a seconda del pH e della concentrazione di O_3 , $\cdot OH$ e $CO_3^{\cdot -}$, l'ossidazione da parte del radicale anione carbonato può assumere un ruolo più o meno importante nella decomposizione del fenolo.

Ho voluto verificare che non vi fossero effetti specifici legati al tipo e concentrazione dei sali utilizzati per regolare il pH. Ho quindi condotto una serie di esperimenti aggiungendo ad una soluzione acquosa di fenolo diverse quantità di bicarbonato di sodio o tampone sodio diidrogeno e monoidrogeno fosfato e trattandola con il reattore n.1.

In Figura 4.4 è riportata la costante cinetica dell'ossidazione di fenolo 0.5 mM indotta da plasma in funzione della concentrazione e del tipo di sale presente in soluzione. Fra parentesi è stato riportato il pH misurato in ciascun esperimento. A fianco dei grafici è riportata la media di tutti i valori di pH e k degli esperimenti condotti in presenza di bicarbonato e fosfato rispettivamente. Nell'intervallo di concentrazioni esplorato la costante media per gli esperimenti condotti in presenza di bicarbonato è maggiore di quella ottenuta per gli esperimenti in presenza di fosfato. Questo risultato potrebbe essere dovuto al fatto che il pH nel caso del bicarbonato è maggiore, perché, come detto prima, la velocità di ossidazione del fenolo aumenta all'aumentare del pH. Invece, guardando solo il singolo sale i valori di k sembrano non seguire un andamento regolare al crescere della concentrazione, perciò non pare esserci alcuna correlazione evidente tra la concentrazione del sale e la costante di velocità dell'ossidazione del fenolo. La dispersione dei dati è probabilmente imputabile alla difficoltà di stabilizzare il valore di pH, soprattutto ai valori più bassi di concentrazione del sale.

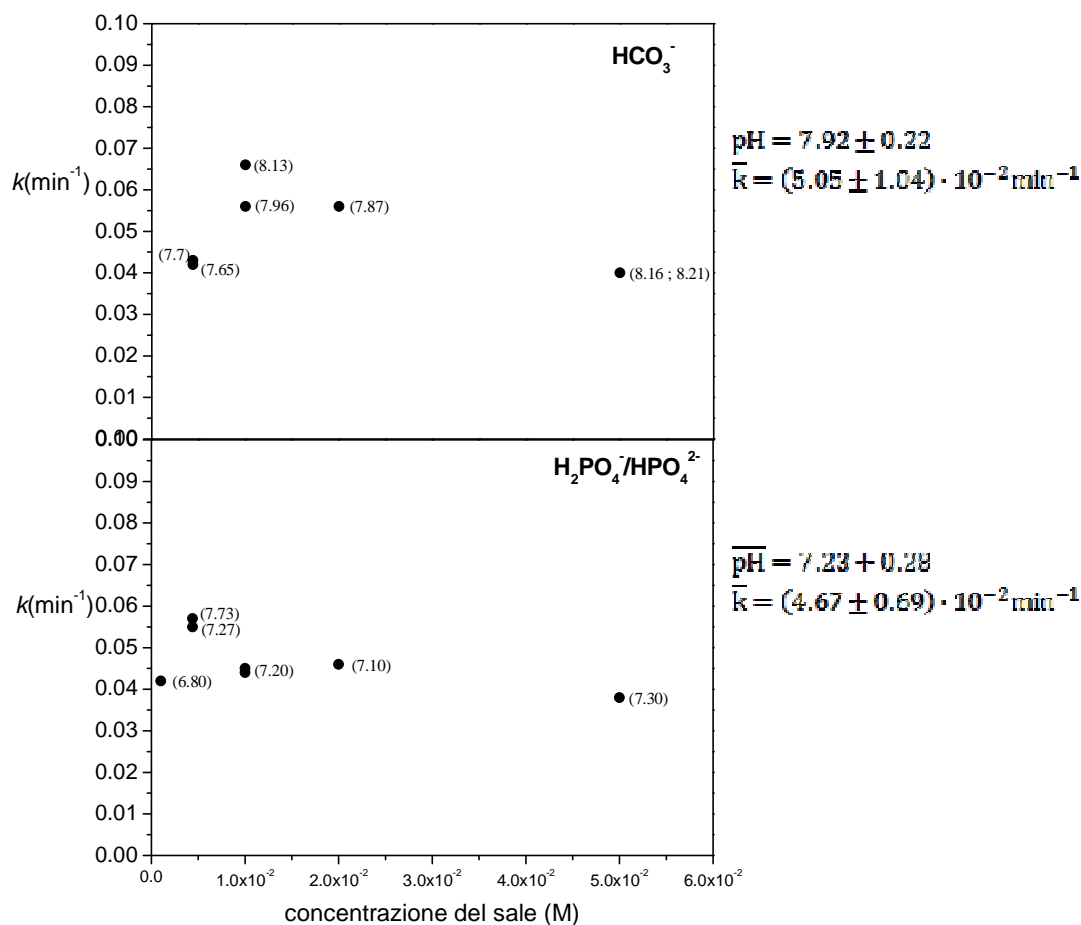


Figura 4.4. Andamento della costante di reazione di decomposizione del PhOH al variare della concentrazione di sale.

4.1.2 Intermedi di ossidazione e bilancio del carbonio

Come accennato nel paragrafo introduttivo numerosi intermedi vengono originati nel corso del processo di ossidazione del fenolo mediante plasma non-termico. Alcuni di questi intermedi sono stati identificati tramite HPLC accoppiata a rivelazione UV (Figure 4.5 e 4.6) e MS. Questi includono i fenoli idrossi-sostituiti (1,2-diidrossibenzene e 1,4-diidrossibenzene), e numerosi prodotti derivanti dalla rottura dell'anello benzenico: l'acido maleico, l'acido fumarico, gli acidi cis,cis- e cis-trans muconico.

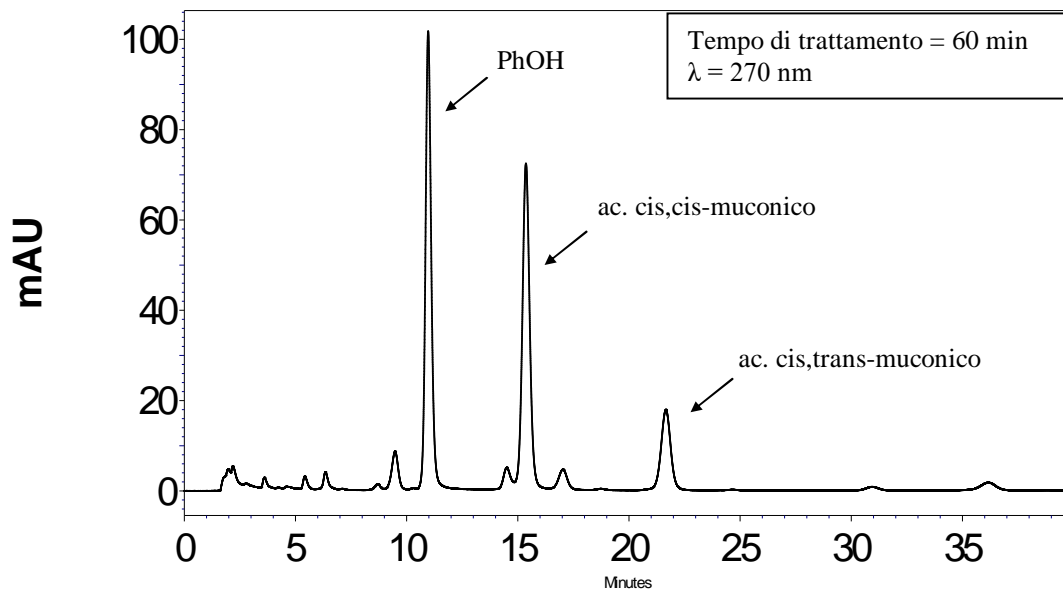


Figura 4.5. Cromatogramma HPLC-UV (270 nm) di una soluzione 0.5 mM di fenolo in acqua milliQ sottoposta a 60 min di trattamento al plasma.

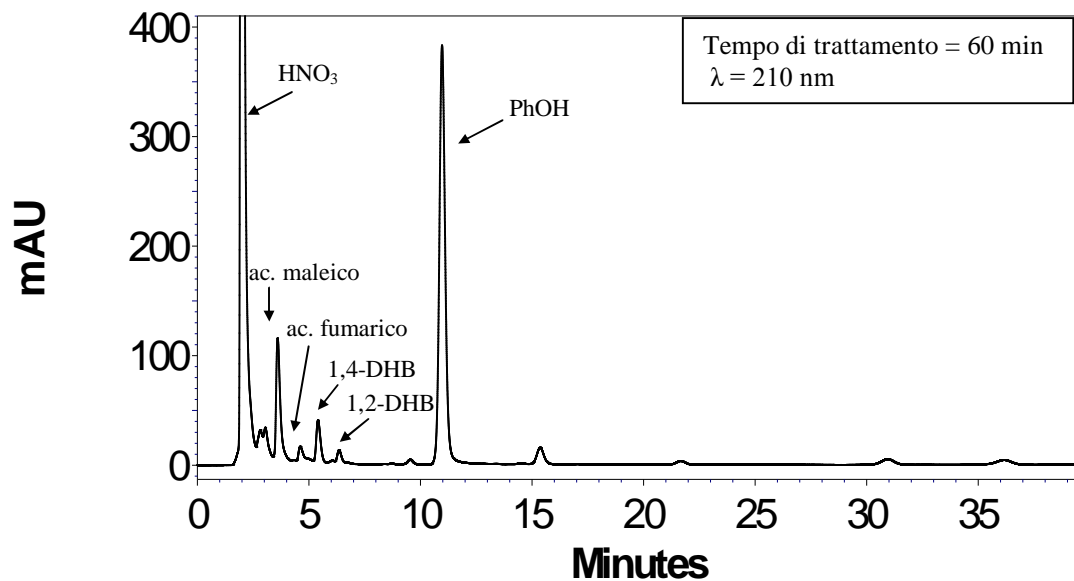


Figura 4.6. Cromatogramma HPLC-UV (210 nm) di una soluzione 0.5 mM di fenolo in acqua milliQ sottoposta a 60 min di trattamento al plasma.

Dalla letteratura è nota anche la formazione di acidi a breve catena carboniosa (Hoeben, 2000; Sano, 2005). La cromatografia ionica si è rivelata una tecnica utile per l'identificazione e quantificazione dell'acido formico, l'acido acetico e l'acido ossalico. Integrando così i dati provenienti dall'analisi tramite HPLC-UV e

cromatografia ionica ho potuto ottenere l'andamento della concentrazione dei principali intermedi identificati in funzione del tempo di trattamento (Figura 4.7). Unendo infine questi dati a quelli provenienti dal TOC (Total Organic Carbon) e dall'analisi FT-IR utilizzata per la determinazione quantitativa di CO_2 , il prodotto finale di ossidazione, ho ottenuto il bilancio del carbonio (Figura 4.8).

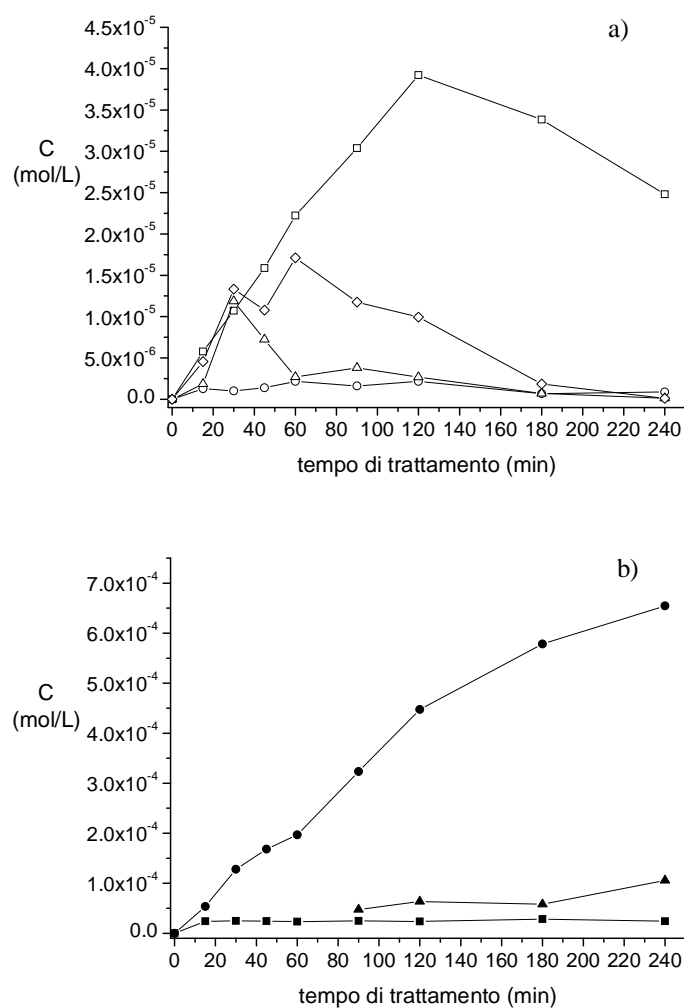


Figura 4.7. Andamento nel tempo degli intermedi di ossidazione del fenolo in acqua milliQ ottenuti mediante a) analisi HPLC-UV: acido maleico (□), acido fumarico (○), 1,2-diidrossibenzene (Δ), 1,4-diidrossibenzene (◇); b) analisi IC: acido formico (●), acido acetico (■), acido ossalico (▲).

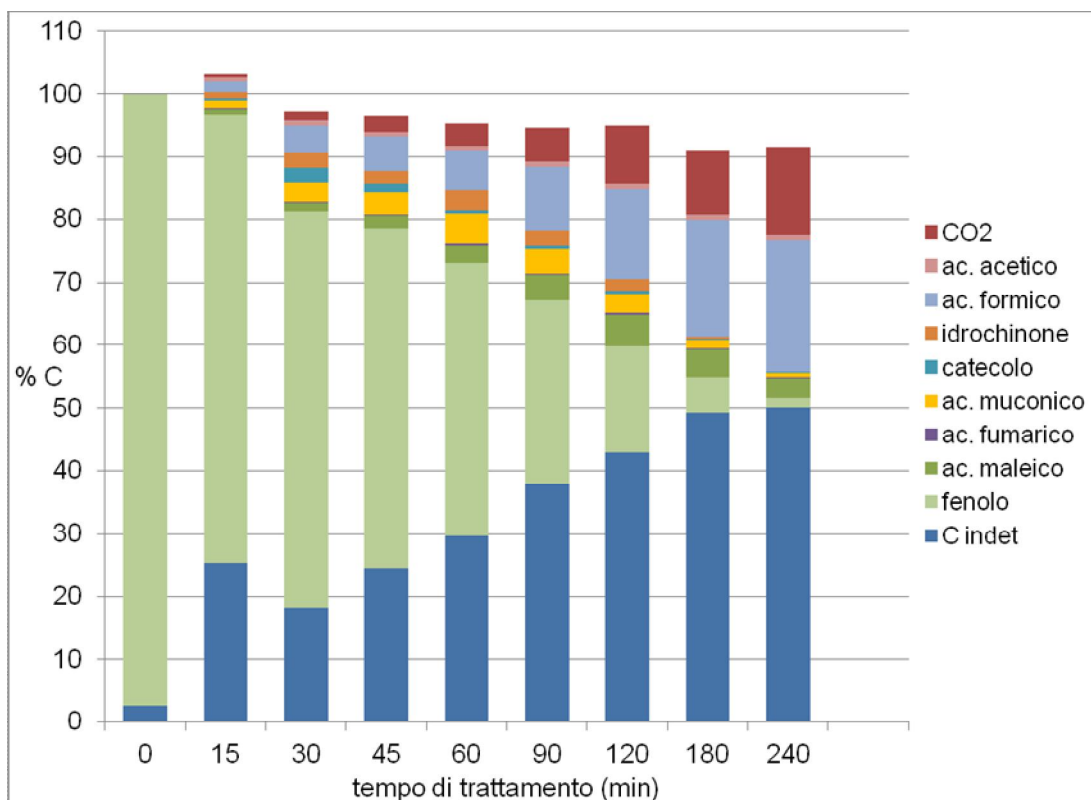


Figura 4.8. Bilancio del carbonio a diversi tempi di trattamento di PhOH (0.5 mM) in acqua mQ. Dati integrati dall'analisi HPLC, TOC, IC e FT-IR.

La formula utilizzata per il calcolo della frazione percentuale di carbonio non identificato è la seguente:

$$\%C_{\text{unknown}} = \frac{(C_{\text{tot}} - C_{\text{assigned}})}{C_{\text{tot}}} \times 100 = \left[1 - \frac{n_{\text{CO}_2} + \sum_i x_i \cdot n_i}{6 \cdot (n_{\text{PhOH}})_0} \right] \times 100$$

dove C_{tot} è il numero di moli totali di carbonio nell'esperimento, pari a 6 volte il numero di moli iniziali di fenolo, $(n_{\text{PhOH}})_0$; n_{CO_2} è il numero di moli di CO_2 quantificata mediante analisi FT-IR; n_i è il numero di moli della specie i -esima (fenolo e intermedi) e x_i è il numero di atomi di carbonio presenti nella specie i -esima.

Come si nota dal grafico di Figura 4.8, dopo 240 minuti di trattamento, nonostante il fenolo sia pressochè completamente scomparso, lo sviluppo di CO_2 è inferiore al 20% della quantità teorica attesa per la completa mineralizzazione del carbonio organico, mentre il carbonio non identificato è più del 40%. Interessante è inoltre notare come la percentuale di carbonio non identificato aumenti nel tempo. Ciò significa che si originano composti intermedi che sono più stabili rispetto al fenolo precursore. Gli intermedi di ossidazione a 6 e 4 atomi di carbonio sono sempre presenti in quantità molto piccole e vengono a loro volta decomposti in stadi successivi di ossidazione. In letteratura diversi autori sostengono che gli acidi a catena corta, in particolar modo gli

acidi formico, acetico e ossalico, siano gli intermedi più difficilmente ossidabili (Zazo, 2005; Sano, 2004). Come visibile in Figura 4.7, nel nostro caso l'acido acetico non si forma in quantità significative mentre l'ossalico e il formico sembrano accumularsi in soluzione.

4.1.3 Trattamento al plasma degli intermedi di ossidazione del fenolo

I risultati dell'analisi dei prodotti descritti nel paragrafo precedente indicano che l'ossidazione di fenolo è molto più lenta della formazione di CO₂ (Figura 4.9) e procede attraverso una serie complessa di intermedi di reazione.

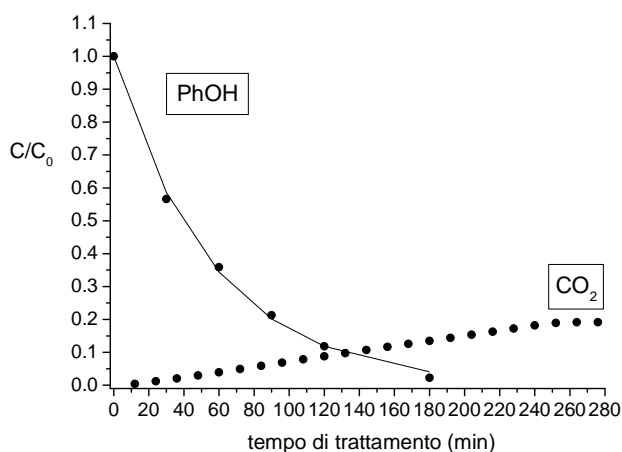


Figura 4.9. Dati sperimentali di decomposizione del fenolo (0.5 mM in acqua milliQ) e formazione di CO₂.

Lo studio della cinetica di degradazione degli intermedi è importante per la comprensione del meccanismo di degradazione ossidativa del fenolo. Ho effettuato quindi una serie di esperimenti per studiare, nelle stesse condizioni di trattamento utilizzate per il fenolo, la decomposizione di quei suoi intermedi di ossidazione che come accennato nel paragrafo precedente appaiono più difficilmente ossidabili (acidi formico, acetico, ossalico, maleico, gliossilico e malonico ed il gliossale). Ho misurato il prodotto ultimo, l'anidride carbonica, mediante spettroscopia FT-IR. I risultati di una prima serie di esperimenti condotti in acqua mQ impiegando il reattore n.1 sono riassunti nella Figura 4.10 e nella Tabella 4.1. Per confronto è stato incluso anche il dato riguardante il fenolo.

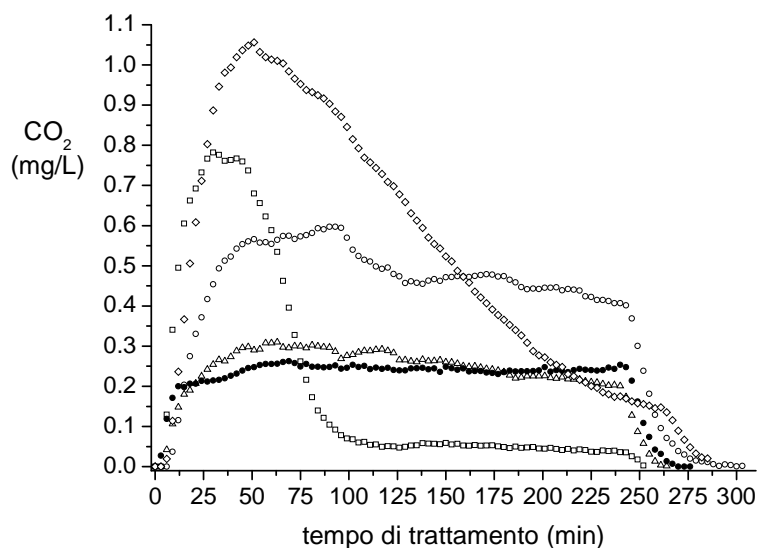


Figura 4.10. Misura FT-IR della CO₂ liberatasi dalla soluzione negli esperimenti di decomposizione di fenolo (●), acido formico (□), acido acetico (Δ), acido maleico (○) 0.5 mM, acido ossalico 0.7 mM (◇) in acqua milliQ.

Integrando l'area sottesa a questi grafici si ottengono le rese percentuali in CO₂ riportate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Percentuale di CO₂ rivelata all'IR dopo 240 minuti di trattamento e costante di velocità di formazione della medesima.

composto	% CO ₂ rivelata all'IR dopo 240 minuti di trattamento
fenolo	20
acido formico	103
acido acetico	59
acido ossalico	102
acido maleico	57

I dati in Figura 4.10 mostrano che negli esperimenti di degradazione del fenolo, dell'acido acetico e dell'acido maleico la CO₂ raggiunge rapidamente un valore massimo che si mantiene stabile durante tutta la durata della scarica. E' evidente come la reazione di mineralizzazione di questi acidi sia ancora incompleta dopo 240 minuti di trattamento. Nel caso dell'acido ossalico e dell'acido formico invece il profilo di rilascio della CO₂ mostra un picco per poi ritornare alla linea di fondo. L'integrazione della curva indica che la conversione di questi due composti a CO₂ è quantitativa.

Come descritto nel paragrafo 4.1.1, l'efficienza del processo di ossidazione del fenolo dipende fortemente dal pH della soluzione, il quale, se non controllato, tende a diminuire nel corso del trattamento per la produzione di acido nitrico derivante dalla scarica. Per eliminare questa variabile, gli esperimenti sono stati ripetuti in soluzione tamponata a pH 7 (tampone fosfato 10⁻² M). Oltre agli intermedi già studiati in acqua

mQ, sono stati inclusi per questa seconda serie di esperimenti anche l'acido gliossilico e malonico ed il gliossale. I valori di pKa riportati nella Tabella 4.2 mostrano che a questo pH tutti gli acidi monocarbossilici nonché l'acido ossalico sono completamente dissociati, mentre gli acidi maleico e malonico sono presenti come specie dianionica e monoanionica. Il fenolo invece è pressoché indissociato a pH 7. Va sottolineato inoltre il fatto che queste condizioni di pH rappresentano un modello migliore di quanto non sia l'acqua milliQ per le acque naturali il cui pH è controllato principalmente dai carbonati presenti in alta concentrazione.

Nella Figura 4.11 sono riportati per i vari composti studiati i profili di concentrazione di CO₂ misurata nel gas in uscita dal reattore n.1 in funzione del tempo di trattamento. Per ciascun composto è presentato il risultato di uno di due esperimenti, ripetuti per verificare la riproducibilità delle misure che è risultata molto soddisfacente (vedi Tabella 4.2). Le rese percentuali di mineralizzazione ottenute dopo un tempo di trattamento di 240 minuti sono riassunte nella Tabella 4.2 che riporta anche, per confronto, i risultati ottenuti negli analoghi esperimenti condotti in acqua milliQ.

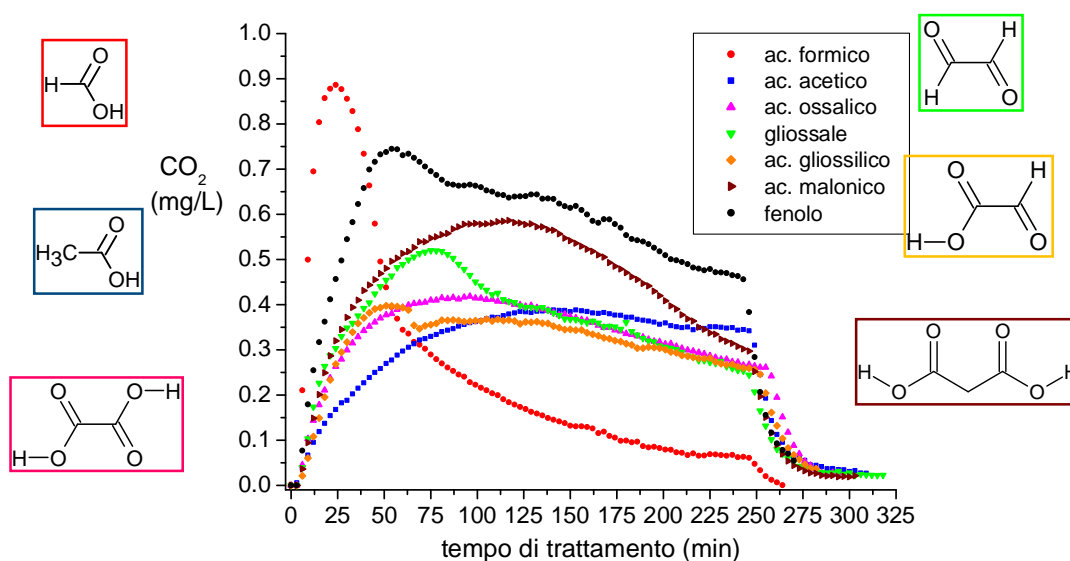


Figura 4.11. Misura FT-IR della CO₂ liberata dalle soluzioni durante il trattamento al plasma dei diversi inquinanti (0.5 mM) in soluzione acquosa tamponata a pH 7 (tampone fosfato 10⁻² M).

Tabella 4.2. Resa di mineralizzazione del fenolo e di alcuni suoi intermedi di ossidazione per trattamento al plasma nel reattore a scarica DBD n.1 in acqua milliQ e in tampone fosfato a pH 7.^a

Composto	pK ₁	pK ₂	Resa % CO ₂ ^b	
			Acqua mQ	Tampone fosfato (pH 7)
fenolo	9.9		20	46
acido formico	3.75		103	122.5±3.5
acido acetico	4.75		59	81±0
acido ossalico	1.2	4.2	102 ^d	93.5±7.5
acido maleico	1.9	6.3	57	/
gliossale			/	86±4
acido gliossilico	3.3		/	80.5±0.5
acido malonico	2.8	5.7	/	72±2

^aLa concentrazione del composto era 0.5 mM, salvo indicazioni contrarie, ed il tempo di trattamento 240 min. ^bDeterminata mediante analisi FT-IR. ^dLa concentrazione dell'acido ossalico in questo esperimento era 0.7 mM

Dai profili della Figura 4.11 sono stati ricavati i grafici riportati nella Figura 4.12, che descrivono l'andamento delle moli di CO₂ prodotte nel corso del trattamento. Su ciascun grafico è anche indicato con una linea tratteggiata il valore teorico di moli atteso per la mineralizzazione completa del composto trattato.

Come si può notare, l'unico intermedio che mineralizza completamente a CO₂ è l'acido formico. Gli altri intermedi hanno comunque un tasso di mineralizzazione elevato: tranne l'acido malonico che si degrada per un 70% circa, i restanti mineralizzano a CO₂ con una percentuale di resa compresa tra 80 e 90. La non completa degradazione è probabilmente dovuta alla formazione di ulteriori intermedi che sono più difficilmente ossidabili a CO₂. Nel caso dell'acido formico anche il profilo di rilascio della CO₂ è significativamente diverso rispetto agli altri composti: la CO₂ infatti raggiunge molto velocemente un picco per poi ritornare altrettanto rapidamente alla linea di fondo.

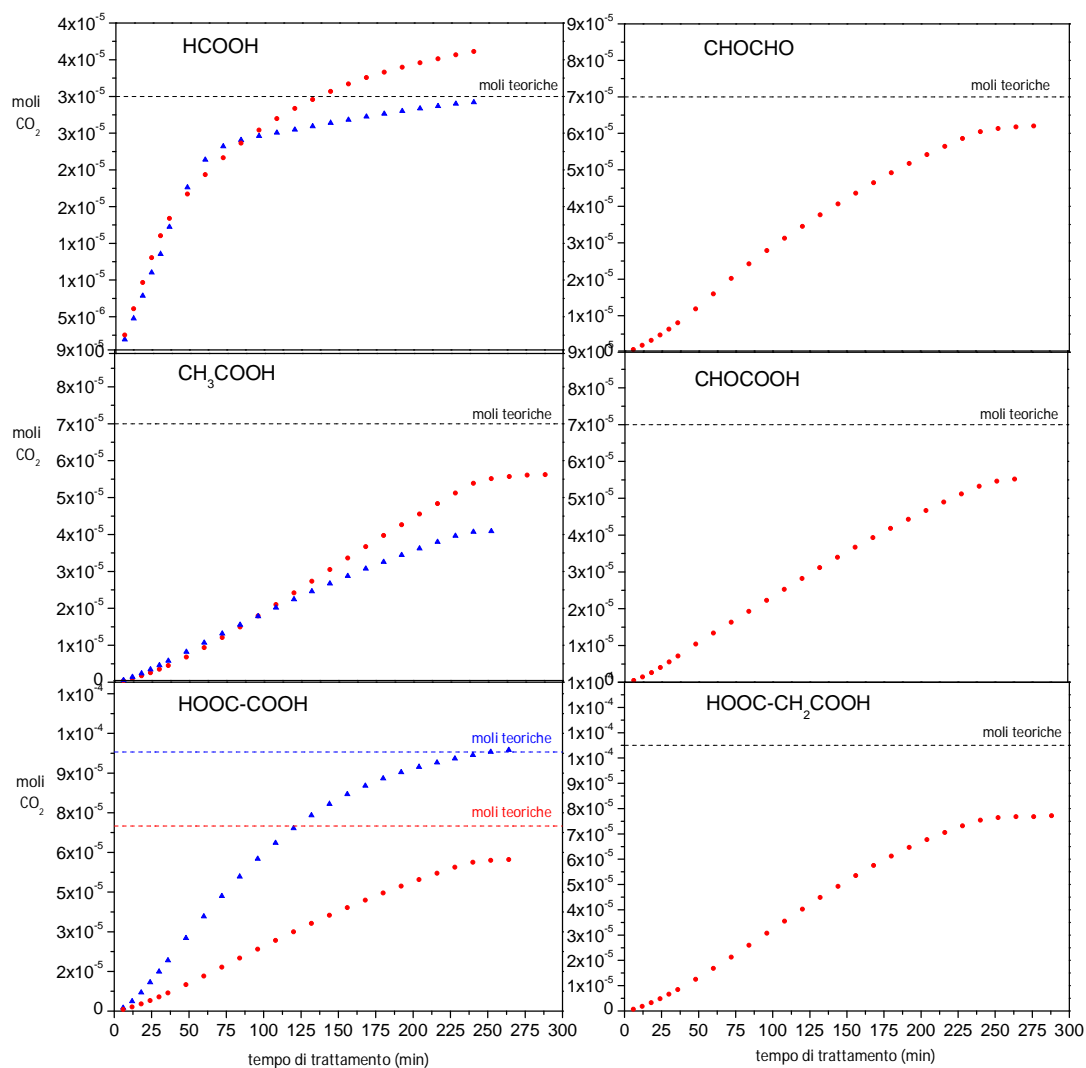


Figura 4.12. Andamento nel tempo delle moli di CO₂ liberate da ciascun intermedio di ossidazione del fenolo in acqua milliQ (▲) e in tampone fosfato a pH 7 (●) durante il trattamento nel reattore al plasma.

I dati ottenuti negli esperimenti con l'acido formico sia in acqua milliQ che in tampone fosfato sono stati rielaborati ricavando la concentrazione di CO₂ in funzione del tempo, quindi sono stati interpolati mediante un'equazione cinetica del primo-ordine (Figura 4.13).

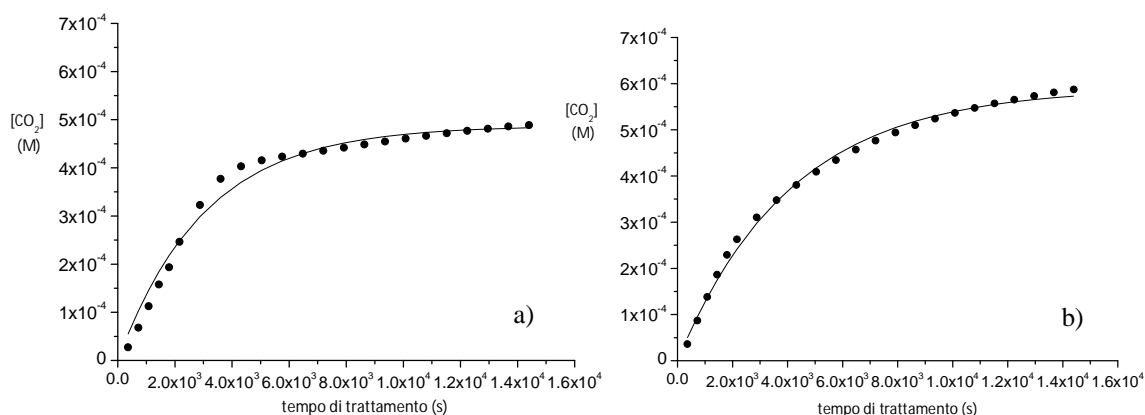
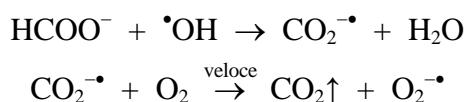


Figura 4.13. Interpolazione del profilo di concentrazione di CO₂ in funzione del tempo per l'acido formico in acqua mQ (a) e in tampone fosfato (b).

I dati approssimano bene la curva esponenziale e si ricavano i seguenti valori per la costante cinetica: $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in acqua mQ e $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in tampone fosfato, corrispondenti a valori di $t_{1/2}$ pari a 35 e 48 minuti rispettivamente. E' interessante confrontare la costante di velocità per la formazione di CO₂ dall'acido formico in tampone fosfato a pH 7 ($2.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) con quella della reazione di decomposizione del fenolo, nelle medesime condizioni ($7.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Le due costanti non sono molto differenti, mentre la percentuale di mineralizzazione del fenolo dopo 4 ore di trattamento è molto modesta, nonostante la sua degradazione sia completa già dopo circa 2-3 ore. Evidentemente uno o più intermedi della reazione di degradazione del fenolo risultano essere poco reattivi nelle condizioni del trattamento. Inoltre questo risultato ci porta a supporre che l'acido formico, oltre ad essere l'intermedio che si ossida più velocemente, sia per di più l'ultimo intermedio della ossidazione del fenolo a CO₂. Questa ipotesi è in accordo con il meccanismo di ossidazione dell'acido formico riportato in letteratura, che avviene mediante reazione con il radicale OH seguito dal veloce rilascio di CO₂ a seguito di trasferimento elettronico all'ossigeno molecolare (Wang, 2002; Yapsakli, 2004):



Nel caso del fenolo e di tutti gli altri suoi intermedi di ossidazione considerati in questo studio, il meccanismo di mineralizzazione procede attraverso più stadi consecutivi di reazione, con la complicazione anche di possibili reazioni parallele. Non

è quindi possibile ricavare direttamente dal profilo di rilascio della CO₂ nel tempo una costante di velocità.

Per quanto riguarda l'effetto del pH, pare evidente che il mantenimento della neutralità favorisca il processo di ossidazione rispetto alla situazione riscontrata in acqua milliQ dove il pH tende a diminuire nel corso del trattamento a causa dell'acido nitrico prodotto dalla scarica. Questo effetto può essere imputato al fatto che la decomposizione dell'ozono a dare radicali OH è favorita dalla reazione con HO⁻ ed è quindi rallentata in ambiente acido. Nella Tabella 4.3 ho raccolto dati reperiti in letteratura per le costanti di velocità delle reazioni con radicali OH (k_{OH}) e con ozono (k_{O₃}) dei diversi composti da me esaminati. Si nota come tutti gli acidi considerati siano molto più reattivi nei confronti del radicale OH la cui concentrazione aumenta in ambiente basico proprio per effetto della decomposizione dell'ozono. Si può anche notare come la k_{OH} per l'acido formico sia fra tutte quella più elevata, mentre quelle per gli altri acidi siano fra loro molto simili. I nostri risultati riportati in Tabella 4.2 sono coerenti con questi dati cinetici.

Tabella 4.3. Costanti di velocità reperite in letteratura per la reazione di acidi carbossilici con il radicale OH (k_{OH}) e con l'ozono (k_{O₃}).

composto	pK ₁	pK ₂	k _{OH} (L/mol·s)	k _{O₃} (L/mol·s)
acido acetico	4.75		k _{HA} = 1.6·10 ⁷ k _{A⁻} = 8.5·10 ⁷ k _{HA} = 1.7·10 ⁷ k _{A⁻} = 7·10 ⁷ 6.6·10 ⁻¹³ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹ 6.3±0.9·10 ⁻¹³ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	k _{HA} ≤ 3·10 ⁻⁵ k _{A⁻} ≤ 3·10 ⁻⁵
acido formico	3.75		k _{HA} = 1.3·10 ⁸ k _{A⁻} = 3.2·10 ⁹	k _{HA} = 5±5 k _{A⁻} = 100±20
acido malonico	2.85 2.8 2.83	5.69 5.7	k _{H₂A} = 2.0·10 ⁷ k _{H₂A} = 2.4·10 ⁷ k _{H₂A} = 1.6·10 ⁷ k _{HA⁻} = 6±1·10 ⁷ k _{A²⁻} = 3.0·10 ⁸ k _{A²⁻} = 2.4·10 ⁸	k _{H₂A} < 4 k _{HA⁻} = 7±2
acido ossalico	1.23 1.25	4.19 4.28	k _{H₂A} = 1.4·10 ⁶ k _{HA⁻} = 4.7·10 ⁷ k _{HA⁻} = 3.2·10 ⁷ k _{A²⁻} = 7.7·10 ⁶ k _{HA⁻} = (1.9±0.6)·10 ⁸ k _{A²⁻} = (1.6±0.6)·10 ⁸	k _{H₂A} < 0.01 k _{A²⁻} = 0.04 k _{A²⁻} = 4·10 ²
acido gliossilico	3.2			k _{HA} = 0.17±0.4 k _{A⁻} = 1.9±0.2
gliossale	3.3		k _{HA} = 6.6·10 ⁷	
fenolo	9.9		k _{HA} = 6.6·10 ⁹ k _{HA} = 1.4·10 ¹⁰ k _{HA} = 1.8·10 ¹⁰ k _{A⁻} = 9.6·10 ⁹	k _{HA} = 1.3±0.2·10 ³ k _{A⁻} = 1.4±0.4·10 ⁹

(Karpel vel Leitner, 1996; Butkovskaya, 2004; Ervens, 2003; Wang, 2009; Szabó, 2009; Mvula, 2003; Gurol, 1983; Hoigné, 1983)

4.1.4 Effetto della concentrazione iniziale sulla velocità e resa di mineralizzazione

E' noto da precedenti studi (Shapoval, 2012) che la velocità di degradazione del fenolo è inversamente proporzionale alla sua concentrazione iniziale. Ciò rende l'applicazione del plasma non termico un'interessante alternativa alle tradizionali tecniche di depurazione delle acque, che diventano troppo costose quando impiegate per la rimozione di più inquinanti a basse concentrazioni, come già accennato nel capitolo introduttivo. Auspicabilmente, inoltre, anche la velocità di reazione degli intermedi dovrebbe aumentare e determinare una maggiore selettività del processo a CO₂ fino alla quantitativa mineralizzazione dell'inquinante di partenza. Per verificare questa ipotesi è stato condotto un esperimento a concentrazione iniziale 0.01 mM, 50 volte minore a quella degli esperimenti descritti sopra, ed è stata monitorata la CO₂ originata dal processo. I risultati sono riportati nella Tabella 4.4 e in Figura 4.14. Una diminuzione della concentrazione iniziale di fenolo di 50 volte porta ad un aumento della costante cinetica di 11 volte, per cui il fenolo scompare in meno di mezz'ora e dopo 4 ore si ottiene la completa mineralizzazione dell'inquinante. Anche in queste condizioni comunque la scomparsa del fenolo è molto più veloce della formazione di CO₂ a conferma della formazione di intermedi più resistenti all'ossidazione dell'inquinante di partenza.

Tabella 4.4. Costanti di velocità e resa di mineralizzazione del fenolo a concentrazioni diverse in acqua mQ.

C ₀ (mM)	Tempo di trattamento (min)	Massa misurata di CO ₂ (mg)	% CO ₂ rivelata	k·10 ² (min ⁻¹)
0.5	240	1.36 ± 0.24	15	1.4
0.01	255	0.18 ± 0.04	100	15

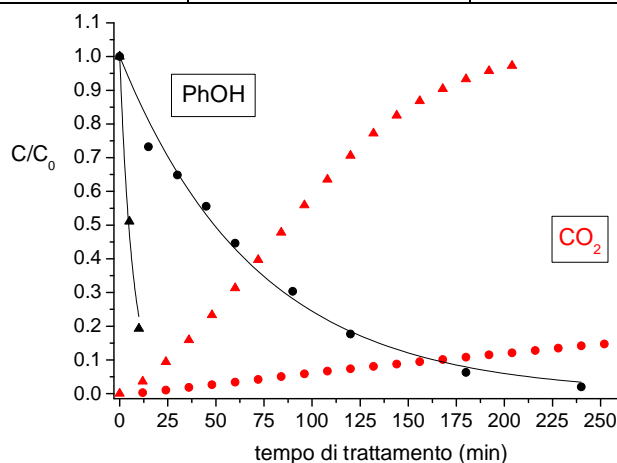


Figura 4.14. Dati sperimentali di decomposizione del fenolo (● 0.5 mM; ▲ 0.01 mM in acqua milliQ) e formazione di CO₂.

4.2 Studio delle specie reattive del plasma

Come trattato nell'introduzione le principali specie reattive e ossidanti del plasma sono il radicale OH e l'ozono.

Esse sono strettamente correlate (schema 1.1) ed è molto difficile distinguere, determinare e quantificare il loro contributo nell'ossidazione dei composti organici.

Nei prossimi paragrafi saranno illustrati una serie di esperimenti svolti, con il reattore n. 1, allo scopo di chiarire il loro relativo contributo nel processo di ossidazione degli inquinanti organici.

4.2.1 Confronto tra i processi di ossidazione del fenolo mediante ozonizzazione e plasma

L'ozonizzazione è un processo già ampiamente diffuso anche a livello commerciale per il trattamento dell'aria inquinata da VOC e si sta sviluppando fortemente anche nel campo del trattamento delle acque. Esplugas et al. hanno confrontato diversi processi di ossidazione avanzata per la degradazione del fenolo e concluso che l'ozonizzazione è la tecnica più efficiente (Esplugas, **2002**). Gli autori non hanno preso però in considerazione i processi indotti da scariche elettriche realizzate *in situ*. Ho voluto quindi effettuare degli esperimenti mirati a confrontare il processo di ossidazione del fenolo nel nostro reattore a scarica DBD con quello di ozonizzazione. Per effettuare gli esperimenti di ozonizzazione è stato utilizzato lo stesso reattore, n.1, ma con scarica "spenta", ed un ozonizzatore commerciale, modificando il sistema ed adottando la procedura come descritto nel Paragrafo 3.4.3, in modo tale da ottenere la medesima concentrazione di ozono in aria ottenuta con scarica *in situ*.

Innanzitutto sono stati comparati due tipi di esperimenti: nel primo il flusso d'aria contenente ozono lambisce la soluzione mentre nel secondo è fatto gorgogliare nella soluzione attraverso un tubo con vari fori sommersi dal liquido.

La Figura 4.15 mostra i risultati di una prima serie di esperimenti di ossidazione del fenolo 0.5 mM in acqua mQ in cui la concentrazione di ozono era di circa 870 mg/L negli esperimenti con l'ozonizzatore e di circa 1050 mg/L in quello con la scarica *in situ*. In questi esperimenti la decomposizione del fenolo indotta dalla scarica è risultata più efficiente rispetto all'ozonizzazione: le costanti di velocità sono

rispettivamente 0.012, 0.008 e 0.003 min^{-1} nel caso della scarica *in situ*, dell'ozono gorgogliato nella soluzione e dell'ozono flussato sopra la soluzione.

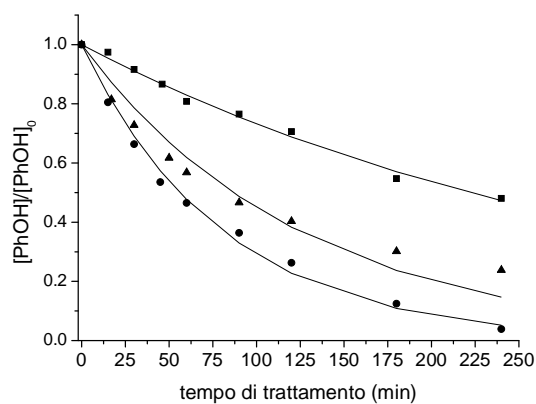


Figura 4.15. Curve di decomposizione del fenolo in esperimenti di scarica *in situ* (●) e ozonizzazione con flusso d'ozono sopra la soluzione (■) e gorgogliato nella soluzione (▲).

Parrebbe dunque che il processo con la scarica proceda più velocemente, ma questo risultato potrebbe essere dovuto alla concentrazione dell'ozono ottenuta con la scarica che è risultata essere leggermente superiore a quella dall'ozonizzatore (1050 contro 870 mg/L). Ho quindi eseguito due ulteriori esperimenti, uno con scarica, l'altro con ozonizzatore, in cui la concentrazione di ozono era pressoché identica. Per questi esperimenti ho utilizzato una soluzione di fenolo 0.5 mM in tampone fosfato 10^{-2} M a pH 7, piuttosto che in acqua milliQ, per eliminare l'influenza della variazione di pH dovuta alla formazione di acido nitrico. Inoltre nell'esperimento con l'ozonizzatore ho tenuto in agitazione la soluzione per simulare il fenomeno di increspatura della superficie della soluzione provocato dalla scarica *in situ*. I risultati di questi due esperimenti sono mostrati in Figura 4.16. Le costanti di velocità per i due processi sono pari a 0.045 min^{-1} nel caso della scarica *in situ* e 0.034 min^{-1} per l'ozonizzazione. Nonostante le costanti cinetiche dei due processi differiscano solo del 30%, si tratta comunque di una differenza ben maggiore della riproducibilità usuale in questi esperimenti, che è pari al 10%. Infine ho eseguito un esperimento di degradazione del fenolo con scarica *in situ* agitando la soluzione. Il risultato è mostrato in Figura 4.16. La costante di velocità è pari a 0.064 min^{-1} , del 40% maggiore rispetto a quella con scarica *in situ* senza agitazione, perciò anche la scarica *in situ* risente più che favorevolmente dell'agitazione della soluzione. La costante inoltre è quasi il doppio di quella ottenuta con ozonizzazione e agitazione della soluzione.

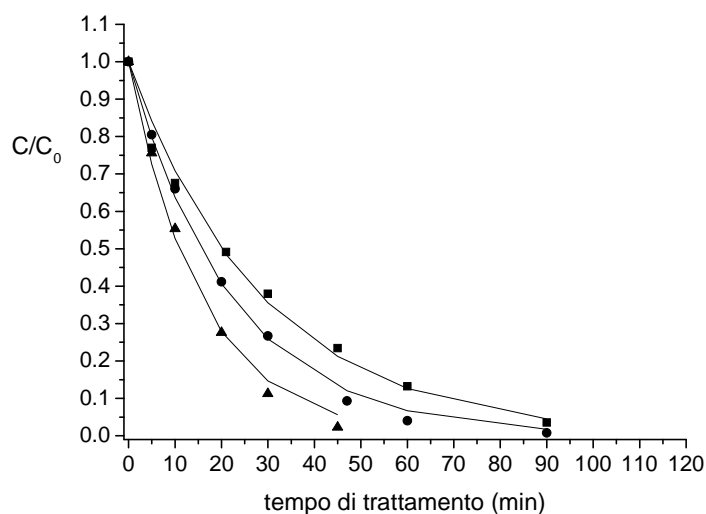


Figura 4.16. Curve di decomposizione del fenolo 0.5 mM in tampone fosfato 10^{-2} M a pH 7 ottenute mediante scarica *in situ* senza (●) e con agitazione della soluzione (▲), e ozonizzazione con agitazione della soluzione(■).

Questi risultati sembrano indicare che rispetto al trattamento con solo ozono il processo indotto da scarica beneficia dell'azione di altre specie più reattive dell'ozono.

4.2.2 Esperimenti con ter-butanolo per valutare il ruolo del radicale OH

Per ottenere evidenze sperimentali, seppure indirette, dell'intervento del radicale OH nell'ossidazione del fenolo nel nostro processo a scarica ho utilizzato come "scavenger" il ter-butanolo, un composto che reagisce molto velocemente con il radicale OH ma che è pressoché inerte nei confronti dell'ozono (Mvula, 2003; Grabowski, 2006; Acero, 2000). Le costanti di velocità riportate in letteratura per la reazione del t-BuOH con l'ozono e con il radicale OH sono infatti rispettivamente $1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Neta, 1988) e $6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Buxton, 1988). Come prima cosa ho effettuato due esperimenti di trattamento del ter-butanolo, uno con solo ozono e l'altro con la scarica, utilizzando per seguire la reazione l'analisi $^1\text{H-NMR}$ quantitativa di aliquote prelevate a diversi tempi ed il dimetilsolfossido come standard interno. Ho scelto questa tecnica di analisi in quanto gli idrogeni dei gruppi metilici del ter-butanolo sono uguali e danno un unico segnale a $\delta = 1.3$, e così vale anche per il DMSO i cui idrogeni danno un unico segnale a $\delta = 2.75$ (Figura 4.17 a). L'introduzione del DMSO nei campioni fa sì che si possano rapportare i due integrali e normalizzare l'area del tBuOH. I risultati (Fig. 4.17 b) confermano la reattività molto modesta dell'ozono nei confronti del ter-butanolo e rivelano invece un processo di decomposizione indotto

dalla scarica, seppure piuttosto lento ($k = 0.007 \text{ min}^{-1}$). La dispersione dei dati è imputabile all'errore sperimentale nell'integrazione dei picchi NMR.

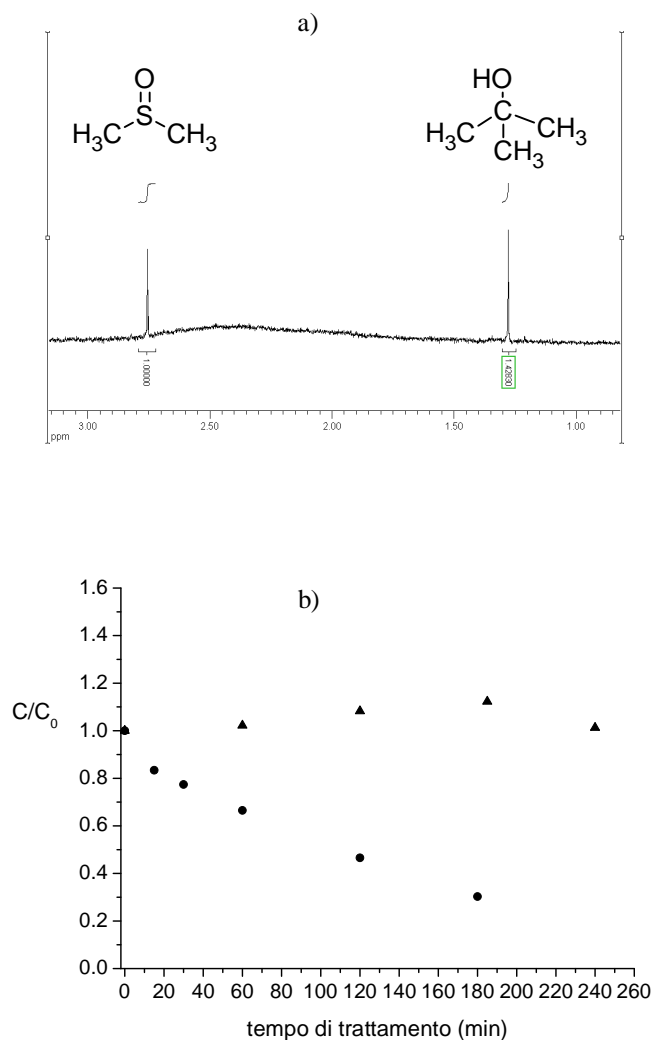


Figura 4.17. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del DMSO e t-BuOH (a) e andamento della concentrazione del t-BuOH durante il trattamento in acqua milliQ mediante scarica (●) e mediante ozonizzazione (▲) (b).

Ho condotto quindi un esperimento di trattamento con scarica del fenolo in concentrazione 0.05 mM in acqua milliQ in presenza di un forte eccesso di tBuOH (rapporto molare 100:1). I risultati illustrati in Figura 4.18 mostrano che la velocità di reazione del fenolo in presenza dell'alcool diminuisce significativamente, passando da 0.012 min^{-1} a 0.004 min^{-1} .

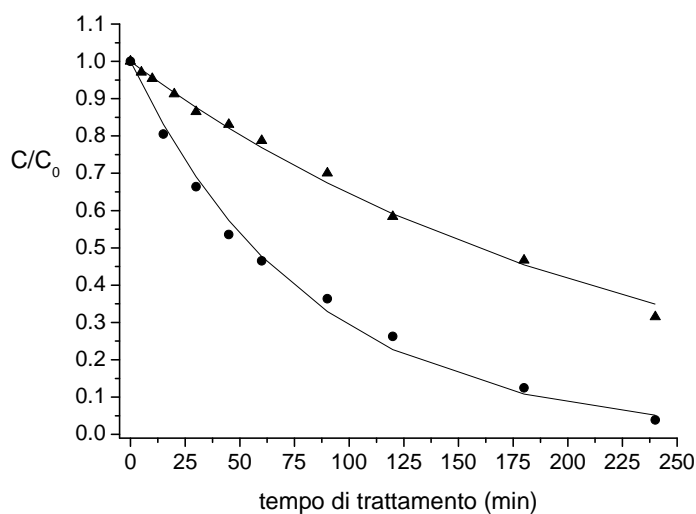


Figura 4.18. Curve di decomposizione del fenolo in presenza (▲) e in assenza (●) di tBuOH.

Ho quindi esteso ed approfondito lo studio della reattività del ter-butanolo effettuando esperimenti di ozonizzazione e di trattamento con scarica *in situ* in diverse condizioni di pH, con e senza agitazione della soluzione. Tutti questi esperimenti di confronto fra il trattamento al plasma e l'ozonizzazione sono stati effettuati in condizioni sperimentali tali da ottenere sempre la stessa concentrazione di ozono nel flusso di aria che, lambendo la soluzione, attraversa il reattore n.1 (concentrazione di ozono: ca. 1050 ppm; flusso: 30 mL/min). Nei primi due esperimenti ho voluto verificare se il trattamento del ter-butanolo con ozono in soluzione acquosa a pH 7 (tampono fosfato 10^{-2} M) anziché in acqua milliQ, e con agitazione della soluzione stessa per favorire il contatto con l'ozono, potesse portare ad un aumento di reattività. E' noto infatti che l'ozono non è molto solubile in soluzione acquosa, che la solubilità dipende dalla forza ionica e che la sua decomposizione a dare il radicale OH dipende dal pH, essendo favorita in mezzi alcalini (von Gunten, 2007; Andreozzi, 1996). I risultati, riportati in Figura 4.19 assieme ai precedenti, indicano che anche in queste condizioni di ozonizzazione il ter-butanolo non reagisce o, se reagisce, lo fa molto lentamente. L'insieme di questi risultati permette di trarre due importanti conclusioni: primo, che in soluzione acquosa a pH 7 la decomposizione dell'ozono per dare radicali OH è lenta e non è in grado di sostenere l'ossidazione del ter-butanolo; secondo, che la scarica *in situ* produce invece radicali OH in concentrazione sufficiente per ossidare il ter-butanolo in un processo decisamente più efficiente. Nel ripetere gli esperimenti e nell'estendere lo

studio dell'ozonizzazione anche a soluzioni acide (pH 2, H_2SO_4 10^{-2} M) e basiche (pH 10, Na_2CO_3 4.4 mM) è però risultato evidente che il metodo di analisi messo a punto ed adottato per determinare la concentrazione del ter-butanolo, basato sull'integrazione del segnale (singoletto a δ 1.3 ppm, 9H) nello spettro NMR protonico, non è in grado di fornire dati sufficientemente attendibili e riproducibili. Attraverso una laboriosa procedura di confronto dei risultati ottenuti mediante ripetute acquisizioni degli spettri e utilizzando diversi parametri di integrazione dei segnali, ho infatti verificato una variabilità del 20-40%. Le cause di tale variabilità sono da imputare alla bassa intensità del segnale e ad alterazioni della linea di base dovute al picco molto intenso dell'acqua.

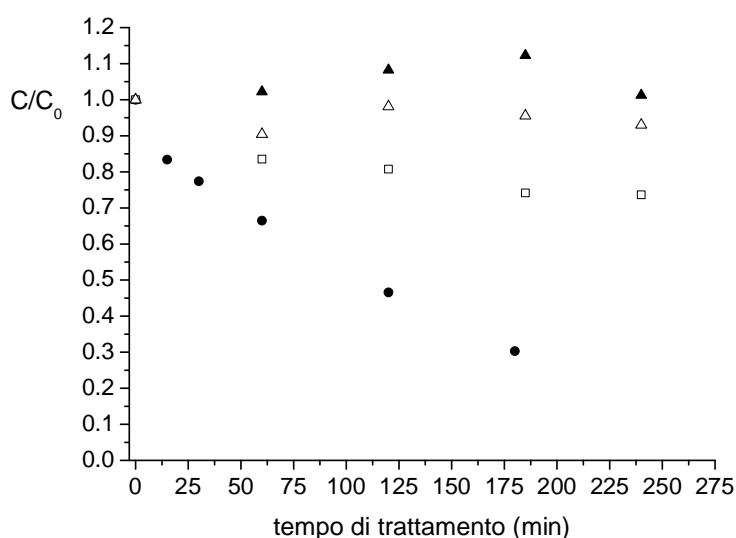


Figura 4.19. Andamento della concentrazione del t-BuOH ($C_0 = 0.5$ mM) durante il trattamento in acqua milliQ con scarica *in situ* (•) e con ozonizzazione (▲) ed in tampone fosfato mediante ozonizzazione con (□) e senza agitazione (△). Analisi effettuate mediante integrazione dei segnali nello spettro $^1\text{H-NMR}$.

Le curve di decomposizione del ter-butanolo ottenute in questa prima serie di esperimenti di ozonizzazione a diversi pH (2, 7 e 10) con o senza agitazione della soluzione sono riportate in Figura 4.20 a) che mostra anche le incertezze associate all'analisi $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 4.20 b). Le incertezze sono state ottenute come deviazione standard dei rapporti tra la media di quattro valori di area del segnale del t-BuOH e della media di quattro valori di area del segnale dello standard, DMSO, ottenuti con diversi parametri di integrazione. E' evidente che, nonostante i dati indichino con chiarezza che in tutte le condizioni di ozonizzazione adottate il ter-butanolo è inerte o estremamente poco reattivo, il metodo di analisi utilizzato non consente valutazioni sufficientemente accurate.

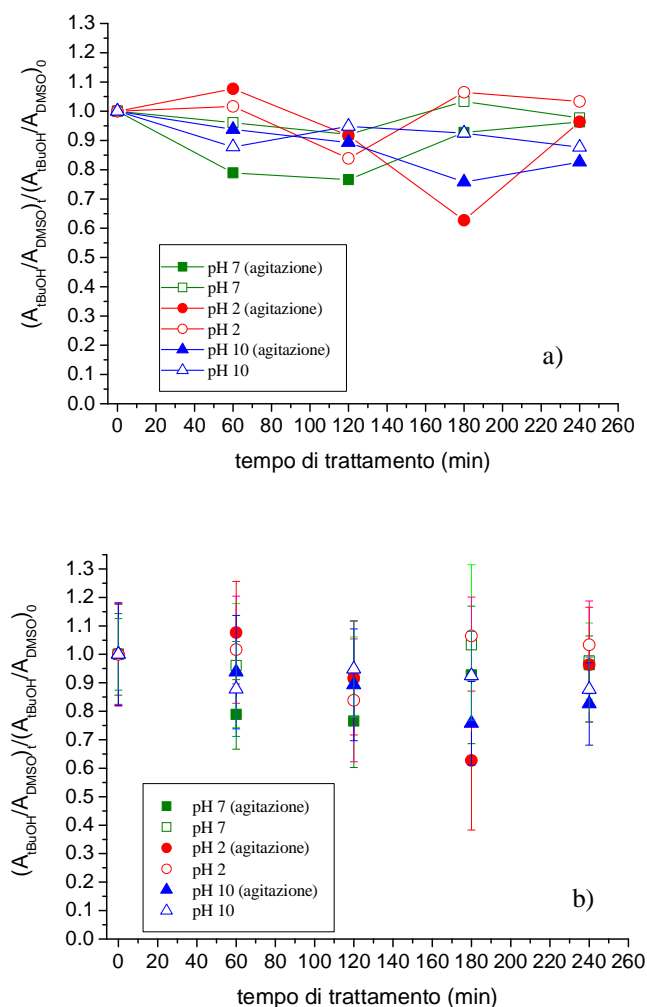


Figura 4.20. a) Curve di decomposizione del tBuOH in esperimenti di ozonizzazione in soluzione acquosa a diversi pH. b) Incertezze associate all'integrazione dei picchi negli spettri $^1\text{H-NMR}$

Ho quindi adottato e messo a punto un nuovo metodo di analisi dei campioni basato sull'analisi quantitativa per via gas cromatografica. Gli stessi campioni degli esperimenti riportati in Figura 4.20 sono stati quindi analizzati anche mediante gascromatografia utilizzando una colonna capillare di glicole polietilenico e 3-pentanolo come standard interno (Figura 4.21), riscontrando una riproducibilità decisamente migliore, sempre entro 5%.

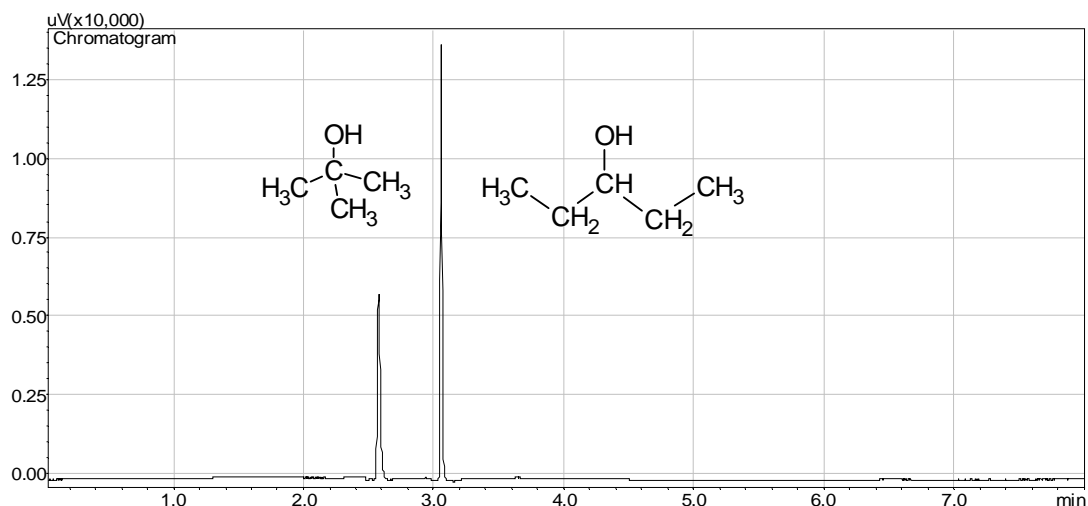


Figura 4.21. Gas cromatogramma di una soluzione di tBuOH e dello standard interno 3-pentanol.

Inoltre, sempre con lo scopo di migliorare la qualità dei risultati, nella seconda campagna di esperimenti ho eseguito ed analizzato un numero molto maggiore di prelievi ottenendo curve di decomposizione del ter-butanolo molto meglio definite. Questo miglioramento della procedura analitica è evidente nei dati presentati in Figura 4.22 che riassume i risultati di esperimenti di ozonizzazione e trattamento al plasma in diverse condizioni di pH con e senza agitazione della soluzione. I profili di concentrazione in funzione del tempo di reazione sono regolari e i punti sono interpolabili in modo soddisfacente con una funzione esponenziale del primo ordine. Le costanti di pseudo primo ordine ottenute da queste interpolazioni dei dati sperimentali sono riportate nella Tabella 4.5.

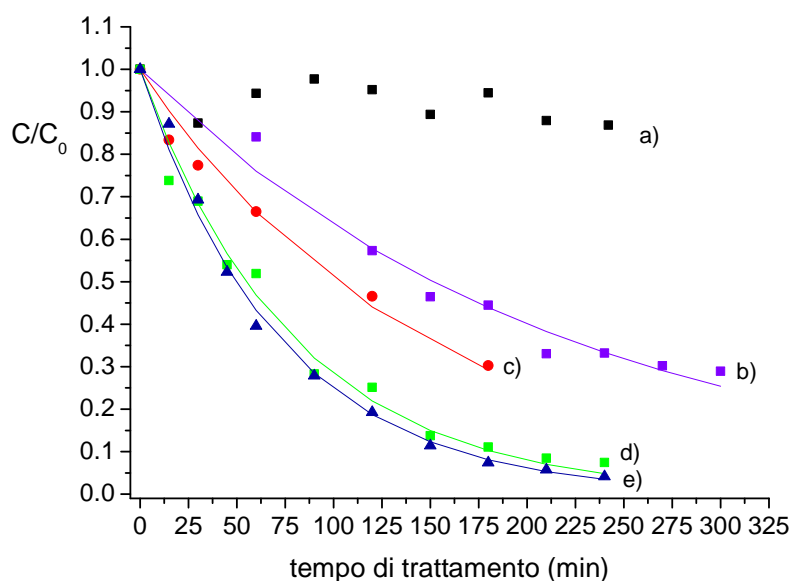


Figura 4.22. Curve di decomposizione del tBuOH mediante: ozonizzazione a) con agitazione della soluzione tamponata a pH 7; b) con agitazione della soluzione tamponata a pH 11; trattamento al plasma c) senza agitazione della soluzione in acqua milliQ, d) con agitazione della soluzione tamponata a pH 7 e e) con agitazione della soluzione tamponata a pH 11.

Tabella 4.5. Costanti di pseudo primo ordine (k_{oss}) ottenute per gli esperimenti di ozonizzazione e trattamento al plasma del tBuOH (0.5 mM) in diverse condizioni sperimentali.

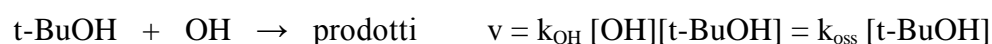
curva	Condizioni	pH iniziale	pH finale	k_{oss} (s^{-1})	$[\text{OH}]_{\text{ss}}$ (M)
a ■	agitazione O_3	7.23	7.17	/	
b ■	agitazione O_3	11.33	11.24	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-13}$
c ●	senza agitazione plasma	4.10	2.37	$1.2 \cdot 10^{-4}$	
d ■	agitazione plasma	7.14	6.81	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-13}$
e ▲	agitazione plasma	11.32	11.00	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-13}$

I risultati riassunti nella Figura 4.22 e nella Tabella 4.5 consentono di trarre alcune importanti conclusioni. In primo luogo confermano l'assenza di reattività del terbutanolo nel trattamento con ozono in soluzione a pH 7, indicando che a questo pH la decomposizione dell'ozono a formare radicali OH è lenta ed inefficace anche in condizioni di buon mescolamento della soluzione, (curva a). Nelle stesse condizioni sperimentali (soluzione tamponata a pH 7 e mantenuta sotto agitazione) il trattamento con scarica *in situ* è invece molto efficace e procede con un tempo di dimezzamento per il ter-butanolio di 52 min (curva d). Questo conferma la presenza in queste condizioni di reazione di radicale OH in quantità sufficiente da sostenere l'ossidazione del ter-butanolio: è inoltre evidente che i radicali OH in questo sistema non provengono dalla decomposizione dell'ozono, troppo lenta ed inefficace (vedi curva a), ma sono prodotti in altri processi indotti dalla scarica in aria umida come scritto

nell'introduzione. Il confronto fra le due curve di decomposizione a) e d) dimostra la validità del concetto che ha dato origine al mio progetto di tesi: l'applicazione della scarica *in situ* offre, rispetto all'applicazione *ex situ* tipica dei processi di ozonizzazione, il grosso vantaggio di poter sfruttare l'azione di specie a tempo di vita breve intrinsecamente molto più reattive dell'ozono.

La reattività del ter-butanolo nel processo di ozonizzazione cambia notevolmente passando in ambiente fortemente alcalino: a pH 11 (ottenuto con tampone fosfato 10^{-2} M) il ter-butanolo reagisce nel processo di ozonizzazione (curva b) con una velocità apprezzabile dovuta alla minore stabilità dell'ozono a questi valori di pH e ad una sua più efficiente decomposizione per formare radicali OH. È interessante notare che la velocità di ozonizzazione a pH 11 è simile a quella del processo indotto dalla scarica *in situ* in acqua milliQ (curva c), processo durante il quale il pH della soluzione passa da 4 a 2-3 per effetto della produzione di acido nitrico. Anche in questo caso la reazione del ter-butanolo è imputabile al radicale OH prodotto dalla scarica *in situ* e non dalla decomposizione dell'ozono che a questi valori di pH è evidentemente molto lenta (vedi curva a). Infine è interessante notare come la decomposizione del ter-butanolo indotta da scarica proceda più o meno con la stessa velocità a pH 7 e pH 11 (curve d ed e).

Nell'ipotesi che l'ossidazione del ter-butanolo sia dovuta esclusivamente alla reazione con il radicale OH, il decadimento esponenziale osservato sia nelle reazioni con ozono che con scarica *in situ* permette di utilizzare l'approssimazione dello stato stazionario per la specie reattiva ($[OH] = \text{costante}$) e trattare i dati cinetici come segue:



Utilizzando il valore di k_{OH} riportato in letteratura ($6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Buxton, **1988**) ed i valori di k_{oss} determinati sperimentalmente e riportati in Tabella 4.5, è possibile ricavare, per ciascun esperimento, la concentrazione stazionaria del radicale OH, $[OH]_{\text{ss}}$:

$$[OH]_{\text{ss}} = k_{\text{oss}}/k_{\text{OH}}$$

Negli esperimenti di ozonizzazione il radicale OH proviene solo dalla decomposizione dell'ozono, mentre in quelli di trattamento al plasma esso si forma sia per decomposizione dell'ozono che per altre vie attivate dalla scarica. Quindi per gli esperimenti di ozonizzazione vale che:

$$\text{ozonizzazione:} \quad [\text{OH}]_{\text{ss}} = [\text{OH}]_{\text{ozono}}$$

mentre per quelli di trattamento al plasma:

$$\text{scarica DBD:} \quad [\text{OH}]_{\text{ss}} = [\text{OH}]_{\text{ozono}} + [\text{OH}]_{\text{scarica}}$$

Dal momento che tutti gli esperimenti sia di ozonizzazione che di scarica sono stati condotti avendo cura che la concentrazione di ozono nell'aria fosse sempre la stessa, è ragionevole assumere che anche la quantità di radicali OH prodotti in soluzione per decomposizione di questo ozono lo fosse: quindi si può considerare in prima approssimazione che il termine $[\text{OH}]_{\text{ozono}}$ abbia lo stesso valore per ciascuna coppia di esperimenti di trattamento con plasma e con ozono condotti allo stesso valore di pH. Dal pH della soluzione dipende anche l'entità relativa dei due contributi, $[\text{OH}]_{\text{ozono}}$ e $[\text{OH}]_{\text{scarica}}$ negli esperimenti attivati dal plasma. Nel trattamento con scarica DBD a pH 7, ad esempio, si può escludere un contributo significativo dovuto alla decomposizione dell'ozono in quanto la reazione di ozonizzazione del ter-butanolo a questo pH procede ad una velocità del tutto trascurabile (curva a in Figura 1.4). E' lecito quindi concludere che tutto l'OH nella reazione del ter-butanolo attivata dalla scarica, corrispondente ad una concentrazione stazionaria di $3.7 \cdot 10^{-13}$ M, derivi da processi indotti dalla scarica stessa. A pH 11.3 c'è invece un contributo dovuto alla decomposizione dell'ozono: la concentrazione stazionaria di OH nella soluzione trattata con la scarica *in situ* ($4.4 \cdot 10^{-13}$ M, curva e) è notevolmente maggiore di quella determinata nell'esperimento di ozonizzazione ($1.4 \cdot 10^{-13}$ M, curva b) condotto allo stesso valore di pH. La differenza rappresenta l'apporto aggiuntivo di radicali OH formati direttamente dalla scarica. A differenza di quanto avviene per $[\text{OH}]_{\text{ozono}}$, il contributo di OH dovuto alla scarica, $[\text{OH}]_{\text{scarica}}$, non dovrebbe dipendere dal pH della soluzione. I dati a nostra disposizione permettono di confrontare i valori di $[\text{OH}]_{\text{scarica}}$ ricavati per i due esperimenti a pH 7 e a pH 11.3: $3.7 \cdot 10^{-13}$ M a pH 7 e $3 \cdot 10^{-13}$ M a pH 11.3 (calcolato come differenza fra $4.4 \cdot 10^{-13}$ M e $1.4 \cdot 10^{-13}$ M). E' necessario inoltre tenere conto dell'equilibrio di dissociazione acida del radicale OH che lo trasforma nella specie $\text{O}^{\bullet-}$, generalmente meno reattiva nei confronti di substrati organici (Buxton, 1988):



Dal valore di pKa risulta che a pH 7 la frazione di radicale OH convertita a $\text{O}^{\bullet-}$ è trascurabile mentre a pH 11.3 è pari a 0.8. Per realizzare in una soluzione a pH 11.3

una concentrazione $[\text{OH}]_{\text{scarica}}$ pari a $3 \cdot 10^{-13}$ M, l'apporto di radicali OH da parte della scarica deve dunque essere pari a $3.7 \cdot 10^{-13}$ M ($3 \cdot 10^{-13}/0.8$). Questo valore risulta essere pari a quello determinato per la scarica *in situ* a pH 7.

Un ultimo commento riguarda la scarsa reattività del ter-butanolo registrata in un esperimento di ozonizzazione condotto a pH 10 (vedi Figura 4.20a), un risultato in netto contrasto con la reazione relativamente veloce registrata in un analogo esperimento condotto a pH 11 (curva b in Figura 4.22). Questo risultato si spiega considerando che il pH 10 è stato ottenuto con un tampone carbonato mentre il pH 11 con un tampone fosfato. Il basso grado di degradazione ottenuto a pH 10 è appunto imputabile al carbonato, che è noto essere un buon sequestratore di radicali OH (Staehelein, 1985). La scarsa reattività del ter-butanolo riscontrata in tampone carbonato a pH 10 è quindi probabilmente imputabile al 'quenching' della specie reattiva, radicali OH, da parte del carbonato.

4.2.3 Esperimenti con scarica in argon

Le principali specie ossidanti del plasma sono, come già accennato, O_3 e OH. Entrambe le specie reagiscono con gli inquinanti ma con velocità e meccanismi diversi ed è spesso difficile distinguere e separare le loro reazioni. Sono stati quindi eseguiti alcuni esperimenti di trattamento al plasma effettuando la scarica in argon anziché in aria per eliminare il contributo dell'ozono, prodotto che si forma solo in presenza di ossigeno molecolare. Mentre in aria vi è l'azione contemporanea di ozono e radicale OH, i risultati ottenuti in argon sono quindi imputabili essenzialmente al solo radicale OH.

Innanzitutto è stato eseguito un esperimento di decomposizione del fenolo mediante plasma in argon, mantenendo la stessa concentrazione di inquinante (0.5 mM) e lo stesso flusso di gas (30 mL/min) attraverso il reattore utilizzati negli esperimenti condotti in aria. E' stato utilizzato un tampone fosfato a pH 7, per eliminare la possibile influenza di variazioni di acidità del mezzo, e la soluzione è stata mantenuta sotto agitazione per massimizzare il contatto con le specie reattive del plasma. La curva di degradazione ottenuta in questo esperimento è mostrata nella Figura 4.23 che riporta anche per confronto quelle ottenute con trattamento al plasma in aria con e senza agitazione della soluzione.

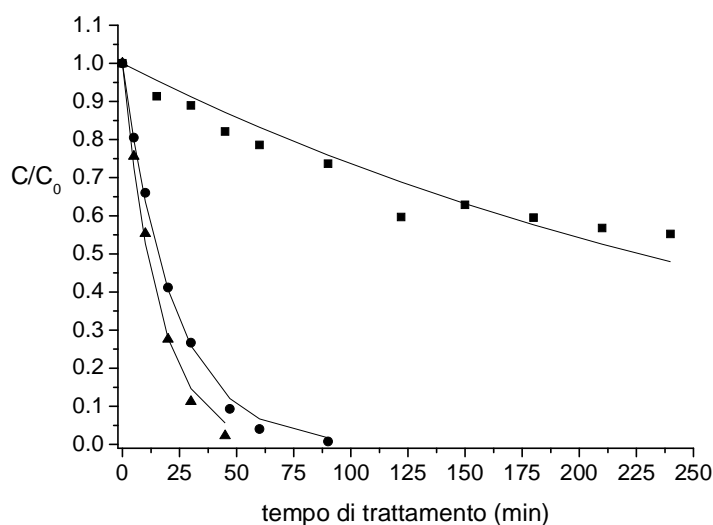


Figura 4.23. Curve di decomposizione del PhOH in tampone fosfato a pH 7 mediante scarica in aria con (▲) e senza agitazione della soluzione (●) e mediante scarica in argon con agitazione della soluzione (■).

La tensione mantenuta durante l'esperimento in argon era di 16 kV anziché 18 kV, il valore utilizzato negli esperimenti in aria, in quanto a tensione maggiore la scarica risultava fortemente instabile. Le diverse condizioni di scarica non permettono quindi di confrontare quantitativamente le curve di degradazione del fenolo in aria e in argon. Pare evidente comunque una minore efficienza del processo di ossidazione nel caso della scarica in argon, imputabile all'assenza delle specie reattive derivanti dall'ossigeno molecolare descritte nell'introduzione (O , O^{\bullet} , O_2^{\bullet} , O_3). Per quanto riguarda i prodotti dell'ossidazione, è interessante confrontare i cromatogrammi ottenuti dall'analisi HPLC delle soluzioni di fenolo trattate con plasma in aria ed in argon: il confronto riguarda due campioni in cui la conversione del fenolo è pari a circa il 45%, condizione raggiunta in 10 min di trattamento in aria e in 240 min di trattamento in argon. La Figura 4.24 riporta i due cromatogrammi rivelati a lunghezza d'onda di 270 nm. Sono evidenti alcune interessanti differenze che riguardano principalmente l'acido muconico, che corrisponde al picco a 15 min ca., che appare sdoppiato a causa del pH neutro: questo intermedio, che è presente in quantità molto maggiore nel campione trattato con plasma in aria, è noto derivare sia dall'attacco diretto dell'ozono sull'anello aromatico che dall'ossidazione del catecolo, generato dall'attacco al fenolo da parte del radicale OH (Zazo, 2005). L'acido muconico è rivelato quindi in maggior quantità nell'esperimento condotto con scarica in aria in cui

possono avvenire entrambi i processi descritti sopra per la presenza sia del radicale OH che dell'ozono.

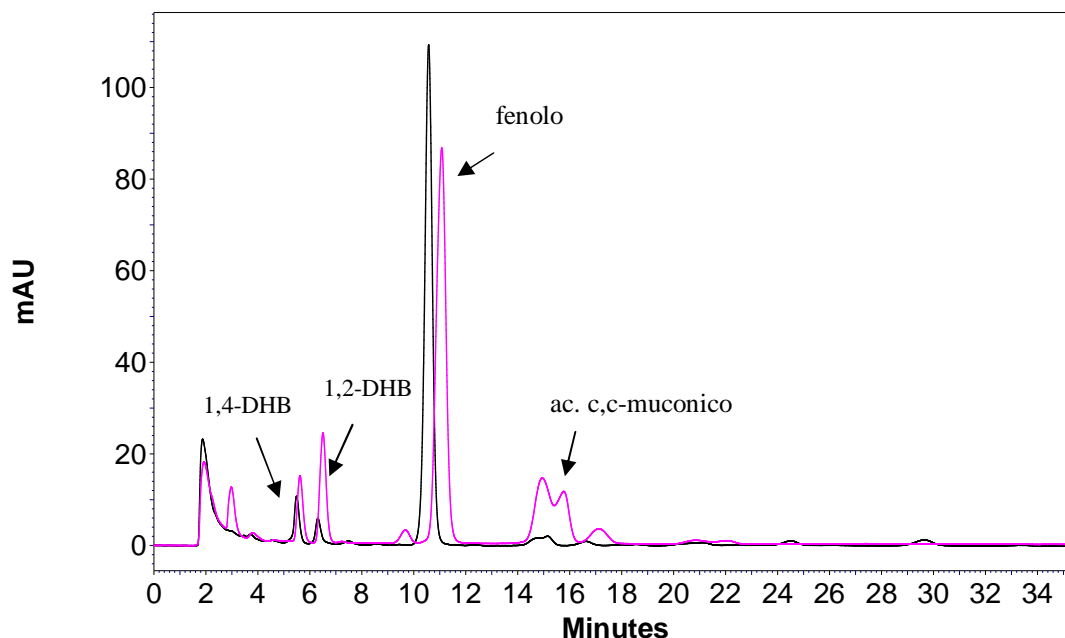


Figura 4.24. Cromatogrammi HPLC-UV (rivelati a 270 nm) di una soluzione 0.5 mM di fenolo in acqua milliQ sottoposta a 10 min di trattamento al plasma in aria (—), e a 240 min di trattamento al plasma in argon (—).

Successivamente ho effettuato il trattamento con scarica in argon di una soluzione, sempre in tampone fosfato a pH 7, contenente solo tBuOH alla medesima concentrazione del fenolo (0.5 mM). La curva di degradazione risultante è mostrata in Figura 4.25, che per confronto riporta anche la curva di decomposizione del fenolo trattato da solo con plasma in argon già mostrata in Figura 4.23. A causa molto probabilmente della scarsa stabilità della scarica in argon le curve di decomposizione non hanno un andamento sufficientemente regolare da consentire l'interpolazione dei punti sperimentali per ottenere delle costanti cinetiche. Nonostante l'analisi dei risultati sia quindi solo qualitativa, essa fornisce comunque informazioni di notevole interesse. Fenolo e ter-butanolo trattati singolarmente con un plasma in argon reagiscono pressoché alla stessa velocità.

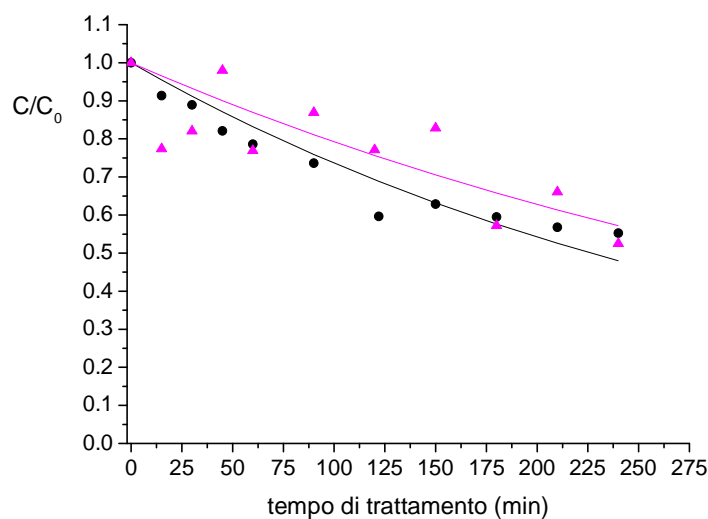


Figura 4.25. Curve di decomposizione mediante plasma in argon di soluzioni in tampone fosfato di: PhOH 0.5 mM (●) e tBuOH 0.5 mM (▲) trattati separatamente.

Se invece si confrontano il fenolo e il ter-butanolo trattati singolarmente con un plasma in aria (Figura 4.26) si nota come il fenolo sia considerevolmente più reattivo del ter-butanolo, per la presenza dell'ozono, col quale il ter-butanolo, come già accennato, reagisce molto lentamente.

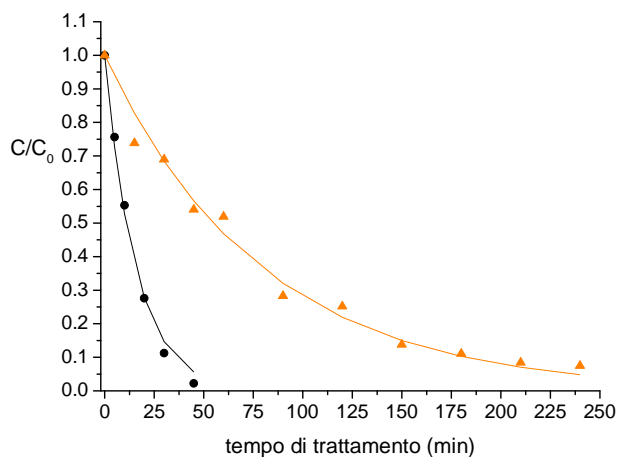


Figura 4.26. Curve di decomposizione mediante plasma in aria di soluzioni in tampone fosfato di: PhOH 0.5 mM (●) e tBuOH 0.5 mM (▲) trattati separatamente.

Infine è stata trattata con plasma in argon una soluzione contenente PhOH (0.5 mM) ed un largo eccesso di tBuOH (50 mM). I risultati sono presentati nella Figura 4.27, che per confronto riporta anche la curva di decomposizione del fenolo trattato da solo già mostrata in Figura 4.25.

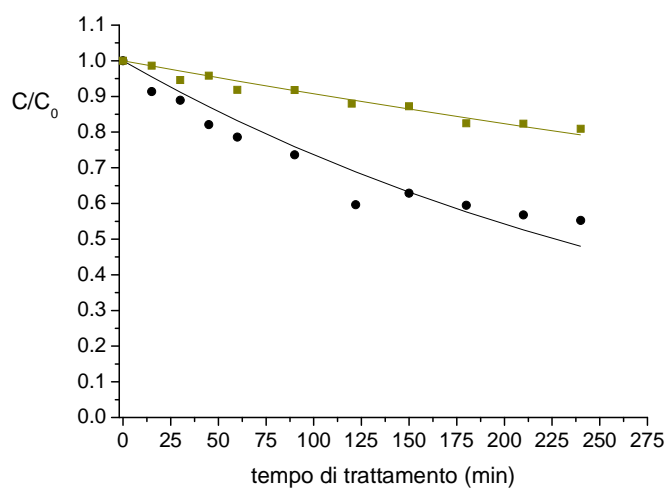


Figura 4.27. Curve di decomposizione mediante plasma in argon di soluzioni in tampone fosfato di: PhOH 0.5 mM (●) e PhOH 0.5 mM in presenza di tBuOH 50 mM (■).

Come si può notare la decomposizione del PhOH in presenza di un forte eccesso di ter-butanolo appare rallentata rispetto al trattamento in cui esso si trova presente come unico substrato organico: questo risultato può essere attribuito al tBuOH che agisce come “sequestratore” di radicali OH.

4.3 Trattamento al plasma di inquinanti organici emergenti delle acque: carbamazepina, idroclorotiazide e atenololo

Molti farmaci sono catalogati quali contaminanti organici emergenti (Emerging Organic Pollutants): la loro presenza nelle acque superficiali è documentata da ormai 20 anni in molti paesi europei ed è stata rilevata addirittura nelle acque di falda e potabili (Ferrari, **2011**; Huerta-Fontela, **2011**).

Le principali sorgenti di questi inquinanti sono gli impianti di trattamento delle acque di scarico della rete domestica, degli istituti ospedalieri, degli impianti chimici industriali, delle aziende zootecniche e agricole.

Come già specificato nel Capitolo I, il rischio potenziale dell'esposizione a questi contaminanti non è ancora ben conosciuto e l'investigazione degli effetti è difficile. Dal punto di vista legislativo, quindi, i farmaci non sono ancora inclusi tra i composti da monitorare.

In Italia un gruppo di ricercatori (Zuccato, **2000**) ha identificato un insieme di potenziali contaminanti da monitorare, selezionati sulla base delle vendite annuali in Italia, stimate dai dati forniti dall'industria farmaceutica e da quelli delle prescrizioni ufficiali, del ministero della salute o di altri enti amministrativi.

Tra tutte le fonti idriche italiane nelle quali vengono rilasciati inquinanti di vario genere, il più grande e il più importante è il bacino del Po, una vasta regione importante dal punto di vista agricolo, industriale e turistico.

Secondo lo studio di un gruppo ricercatori di Piacenza e Fidenza tutti i sedimenti delle acque superficiali del Po mostrano per la maggior parte dei farmaci monitorati concentrazioni maggiori di 0.01 µg/kg. Inoltre, nei campioni acquosi nella maggior parte dei casi le concentrazioni trovate eccedono il valore soglia stabilito dalla European Medicines Agency (EMA) per l'acqua (0.01 µg/kg) (Ferrari, **2011**).

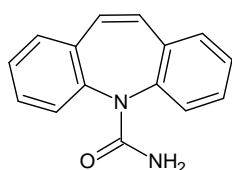
Sono stati scelti quindi tre composti appartenenti a tre classi terapeutiche diverse riscontrati in queste acque: la carbamazepina, un antiepilettico, l'atenololo, un β-bloccante e l'idroclorotiazide, un diuretico. Oltre ad essere elencati tra i farmaci presenti in maggior concentrazione nelle acque italiane (Zuccato, **2006**; Al Aukidy, **2012**), essi non vengono completamente eliminati dalle convenzionali tecniche di trattamento primario e secondario impiegate negli impianti di trattamento dei liquami (Sewage Treatment Plants) presenti sul territorio (Castiglioni, **2006**).

In particolare la carbamazepina, come descritto nel Paragrafo 1.2, è descritta come composto persistente.

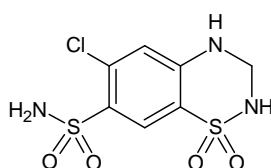
Sebbene i livelli riscontrati per ciascun farmaco non siano tali da porre un serio rischio per la salute umana, tuttavia sono necessari ulteriori studi perché le sorgenti d'esposizione potrebbero essere multiple e non si conoscono ancora gli effetti sinergici di miscele di diversi composti. Si rende ancora più stringente perciò la ricerca di tecniche avanzate di depurazione delle acque in grado di rimuovere completamente questi composti. Dato che studi recenti hanno mostrato che l'ozonizzazione è un buon approccio (Snyder, **2006**; Esplugas, **2007**), l'utilizzo di plasma non-termico nell'aria sopra l'acqua da trattare, per la presenza di ulteriori specie reattive oltre l'ozono, può costituire un processo ancor più efficace nella mineralizzazione dei composti farmaceutici.

4.3.1 Efficienza di ossidazione

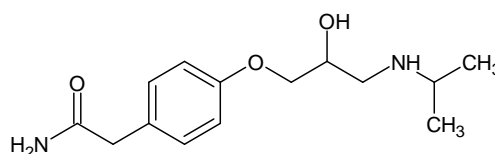
Tra i contaminanti organici emergenti vi sono numerosi farmaci rilasciati nelle acque da varie fonti tra cui allevamenti animali e acque di scarico domestiche, di impianti industriali e di istituti ospedalieri. Come già accennato ho deciso quindi di estendere la mia ricerca ad alcuni dei farmaci riscontrati nelle acque italiane (Zuccato, **2006**), in particolare la carbamazepina, un antiepilettico, l'idroclorotiazide, un diuretico e l'atenololo, un beta-bloccante.



carbamazepina



idroclorotiazide



atenololo

Come prima cosa ho voluto verificare la reattività di ciascuno di questi modelli rispetto al fenolo usato come riferimento. Ho effettuato quindi il trattamento al plasma nel reattore n.2 dei singoli farmaci in tampone fosfato a pH 7 per simulare le condizioni di un'acqua naturale. I risultati delle prove, messi a confronto con quelli di un analogo esperimento di trattamento del PhOH, sono mostrati in Tabella 4.6 e in Figura 4.28.

Tabella 4.6. Costanti di velocità determinate nel trattamento con il reattore n.2 dei farmaci (0.5 mM in tampone fosfato a pH 7).

Composto	$10^2 \cdot k(\text{min}^{-1})$	$10^2 \cdot \bar{k}(\text{min}^{-1})$
fenolo	● 0.045	4.5
carbamazepina	● 0.019 ^(a)	3.1 ± 0.1
	● 0.032	
	● 0.031	
idrocortiazide	● 0.006	0.6 ± 0.2
	● 0.008	
	● 0.005	
atenololo	● 0.007	0.6 ± 0.1
	● 0.006	

^(a) Questo dato è stato scartato per le ragioni indicate nel testo.

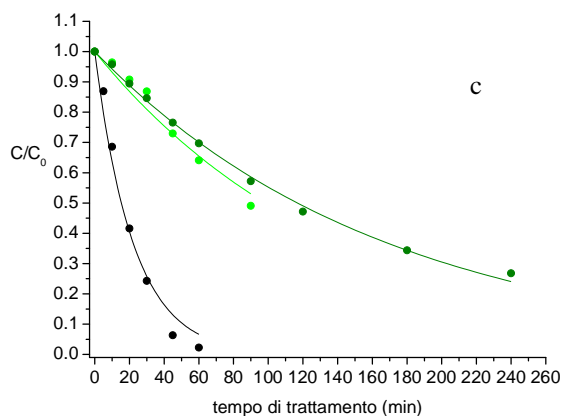
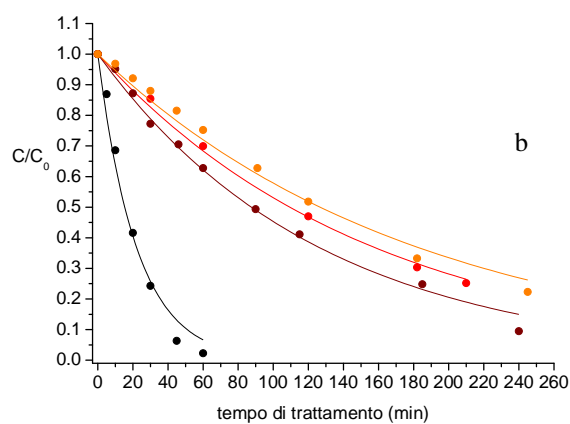
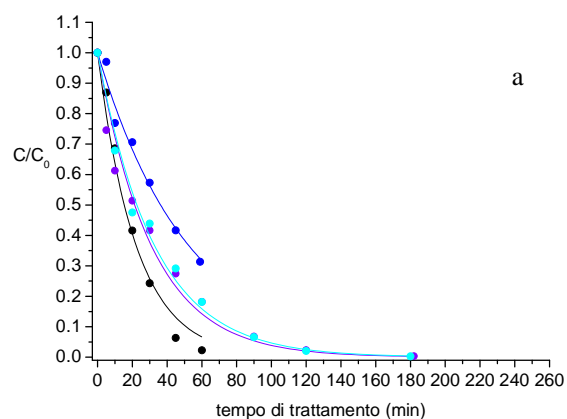


Figura 4.28. Curve di decomposizione della carbamazepina (a), dell'idrocortiazide (b) e dell'atenololo (c) 0.5 mM in tampone fosfato a pH 7 confrontate con la curva di decomposizione del fenolo (●). Ad ogni farmaco è assegnato un colore diverso; le diverse tonalità di un colore corrispondono a esperimenti ripetuti nelle stesse condizioni (cfr. Tabella 4.6).

Il primo valore della costante di velocità per la carbamazepina è significativamente differente dagli altri. La causa di questa differenza è stata attribuita ad instabilità della scarica apparentemente dovuta ad una non perfetta posizione piana del reattore. Nel calcolo del valore medio il primo dato è stato quindi trascurato. Come si può vedere i farmaci sono più resistenti all'ossidazione del fenolo, ad eccezione della carbamazepina che ha reattività simile.

4.3.2 Efficienza di mineralizzazione

Per aumentare la velocità del processo di ossidazione e verificare la possibilità di ottenere completa mineralizzazione a CO₂, ho diminuito la concentrazione iniziale dei farmaci da 0.5 mM a 0.1 mM e ho utilizzato il reattore n.1 anziché il n.2, applicando una tensione di 18 kV e un flusso d'aria di 30 mL/min. Nella Figura 4.29 sono riportati per i vari composti studiati i profili di concentrazione di CO₂ misurata nel gas in uscita dal reattore in funzione del tempo di trattamento e la curva di degradazione del farmaco comparata alla resa di mineralizzazione. I valori delle costanti di velocità e le rispettive percentuali di anidride carbonica, calcolate secondo la procedura riportata nel Paragrafo 3.4, sono riportati nella Tabella 4.7.

Come atteso, riducendo la concentrazione iniziale da 0.5 mM a 0.1 mM la velocità di degradazione dei farmaci aumenta significativamente, ciononostante la percentuale di mineralizzazione, seppure migliorata, rimane ancora insoddisfacente per un trattamento protratto a 5 ore. Ho quindi deciso di ridurre ulteriormente la concentrazione di dieci volte (0.01 mM). Le curve di decomposizione e l'andamento dell'anidride carbonica, confrontati con quelli del fenolo alla medesima concentrazione iniziale, sono riportati in Figura 4.30. I dati ottenuti sono riportati nella Tabella 4.8.

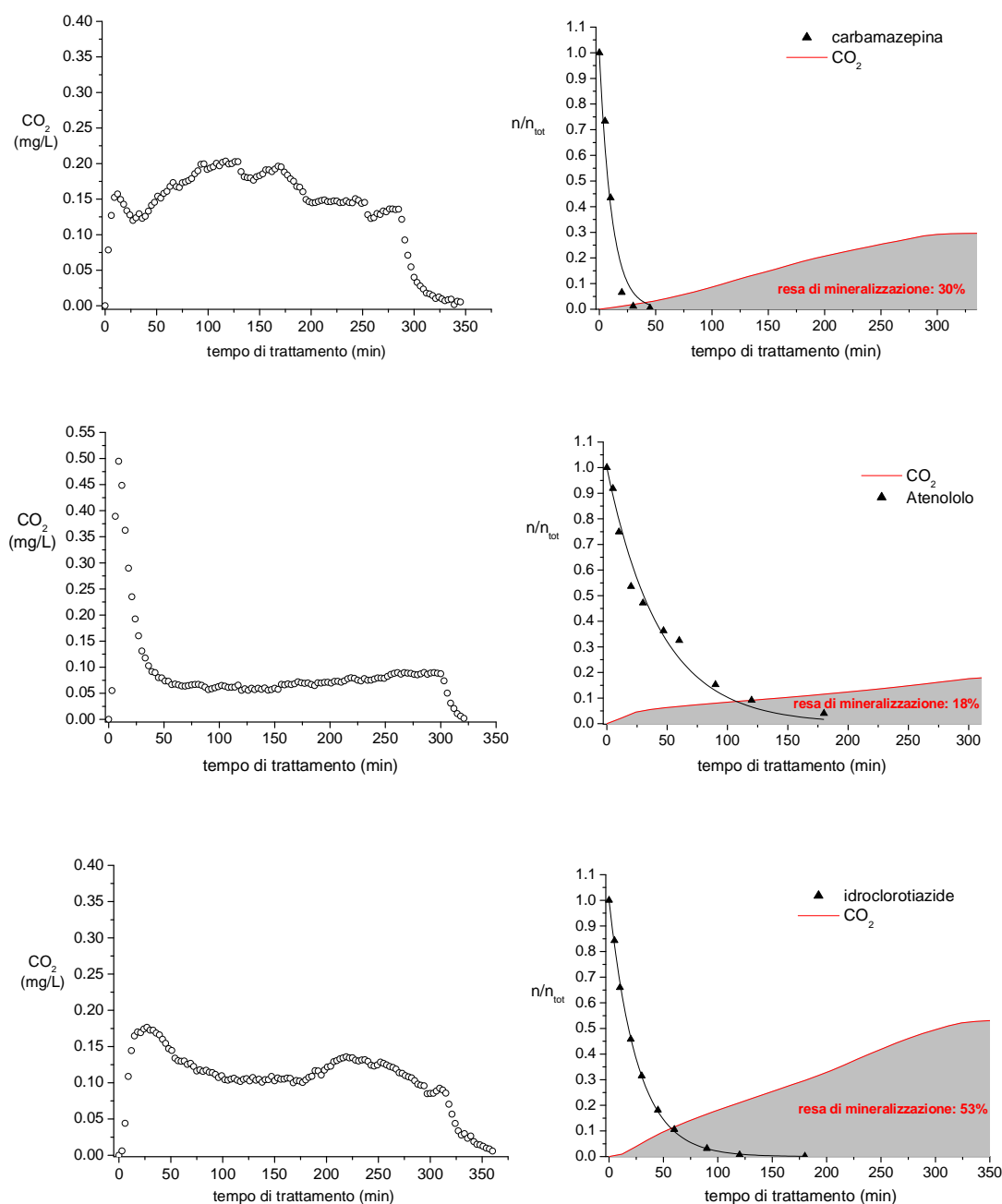


Figura 4.29. Misura FT-IR della CO_2 liberata dalle soluzioni durante il trattamento al plasma dei diversi inquinanti (0.1 mM) in acqua mQ.

Tabella 4.7. Costanti di velocità e resa di mineralizzazione degli esperimenti di trattamento dei farmaci 0.1 mM in acqua mQ con il reattore n.1.

Composto	Tempo di scarica (min)	Massa di CO_2 liberata	Resa % CO_2	$k \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Carbamazepina	285	1.28 ± 0.09	28	9.1
Atenololo	300	0.73 ± 0.09	15	2.3
Idroclorotiazide	300	1.01 ± 0.09	47	3.9

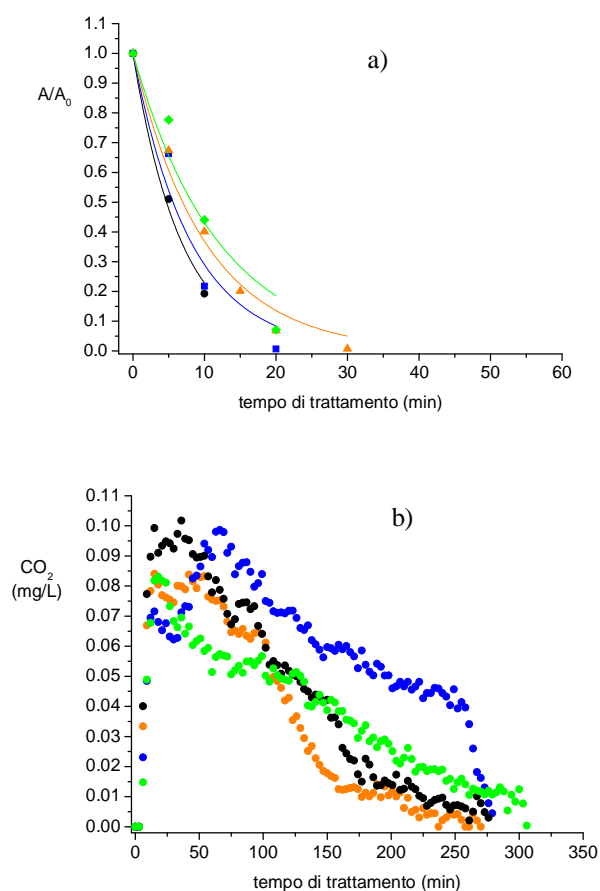


Figura 4.30. a) Curve di decomposizione del fenolo (●), della carbamazepina (●), dell'idroclorotiazide (●) e dell'atenololo (●); b) misura FT-IR della CO_2 liberata dalle soluzioni durante il trattamento al plasma dei diversi inquinanti (0.01 mM) in acqua mQ con il reattore n.1.

Tabella 4.8. Costanti di velocità e resa di mineralizzazione degli esperimenti di trattamento dei farmaci 0.01 mM in acqua mQ con il reattore n.1.

Composto	Tempo di trattamento (min)	Massa di CO_2 (mg) liberata	Resa % CO_2	$k \cdot 10^2$ (min^{-1})
Fenolo	255	0.18 ± 0.04	100 (●)	15
Carbamazepina	242	0.36 ± 0.04	78 (●)	12
Atenololo	285	0.24 ± 0.04	56 (●)	8
Idroclorotiazide	285	0.20 ± 0.04	95 (●)	10

Come si può notare tutti i farmaci sono pressoché degradati entro mezz'ora e anche la percentuale di mineralizzazione risulta notevolmente migliorata. Nel caso dell'idroclorotiazide è pressoché quantitativa e raggiunge il 78% nel caso della carbamazepina.

L'elevato grado di mineralizzazione dei farmaci ottenuto in questi esperimenti è un risultato molto promettente considerando che le concentrazioni da noi utilizzate sono comunque ancora circa diecimila volte maggiori di quelle riscontrate nelle acque

naturali (cfr. Tabella 4.9) e che al diminuire della concentrazione dell'inquinante aumenta l'efficienza di decomposizione (Marotta, **2011a**).

Tabella 4.9. Concentrazioni dei farmaci studiati nelle acque italiane e del mondo.

composto	Concentrazione (ng/L)			
	Nel fiume Po		negli impianti di trattamento delle acque di scarico	
	Valore massimo ^a	Valore medio ^a	Valore medio di 9 impianti italiani ^a	Intervallo negli impianti nel mondo ^b
carbamazepina	34.2	23.1	291.1	2-19800
atenololo	41.7	17.2	466.0	10-73000
idrocortiazide	24.4	4.6	439.1	679-11000

a. (Zuccato, **2006**); b. (Al Aukidy, **2012**)

Se da una parte diminuire la concentrazione iniziale dell'inquinante ci permette di porci in condizioni più prossime a quelle reali ed aumentare l'efficacia del processo, dall'altra ci conduce a dover misurare quantità di anidride carbonica molto basse ed aumentare così la probabilità di un aumento dell'errore sulla misura. In effetti confrontando le quantità di CO₂ rivelate all'IR e i corrispondenti errori in Tabella 4.7 e 4.8 si nota che al diminuire della quantità di CO₂ quantificata aumenta l'errore sulla misura. In particolare gli errori sulle quantità di CO₂ ottenute per i composti a concentrazione 0.01 mM sono maggiori di circa l'8% rispetto a quelli ottenuti a concentrazione 0.1 mM.

La composizione dell'idrocortiazide suggerisce una via alternativa per verificare il grado della sua decomposizione. Questa molecola infatti contiene oltre al carbonio anche il cloro e lo zolfo. Innanzitutto ho pensato di verificare la possibile formazione di anidride solforosa mediante analisi FT-IR del gas in uscita dal reattore, ma questa analisi non è stata possibile a causa dell'interferenza data dalle intense bande dell'acqua (Figura 4.31)

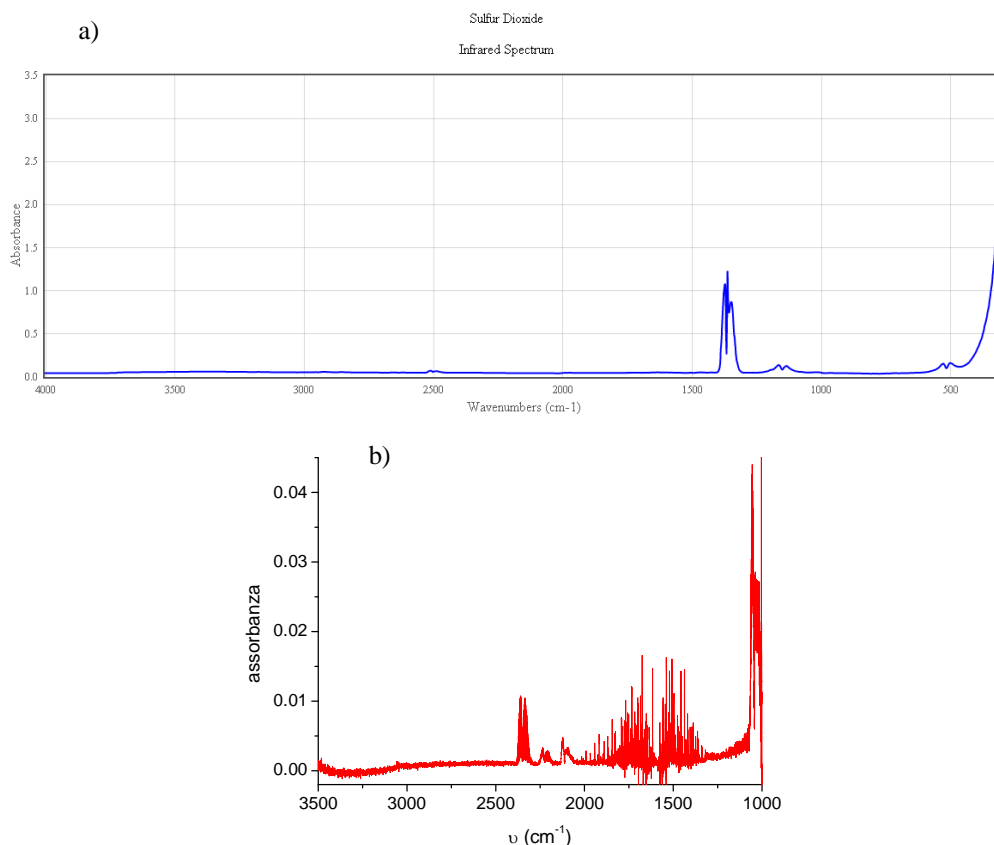


Figura 4.31. a) spettro infrarosso dell'anidride solforosa (NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>); b) spettro infrarosso del gas in uscita dal reattore n.1 durante il trattamento dell'idroclorotiazide.

E' stato quindi deciso di analizzare la soluzione trattata con la cromatografia ionica. Questa tecnica mi ha permesso di verificare che cloro e zolfo si ritrovano in soluzione sotto forma di ioni cloruro e solfato.

Nel caso della soluzione di idroclorotiazide 0.01 mM, la quantità di ioni inorganici rilevata conferma l'ottenimento della pressoché completa mineralizzazione, mentre nel caso dell'inquinante in concentrazione 0.1 mM nel cromatogramma sono presenti altri picchi, dovuti probabilmente ad anioni organici, che confermano la parziale conversione del composto originale. I risultati sono riportati in Figura 4.32 e nella Tabella 4.10

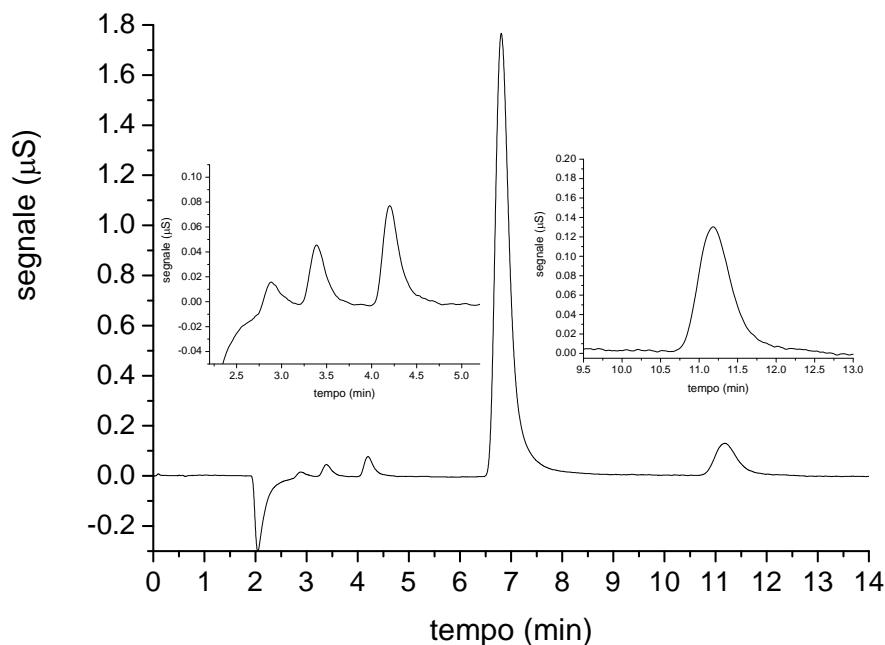


Figura 4.32. Cromatogramma ionico della soluzione di idroclorotiazide 0.1 mM dopo un trattamento di 5 ore nel reattore n.1.

Tabella 4.10. Rese percentuali di anidride carbonica, di cloruro e di solfato ottenute negli esperimenti di trattamento dell'idroclorotiazide nel reattore n.1.

concentrazione idroclorotiazide (mM)	%CO ₂	%Cl ⁻	%SO ₄ ²⁻
0.1	47	62	61
0.01	95	97	92

Riguardo la reattività dei composti, la carbamazepina risulta essere l'inquinante più reattivo dopo il fenolo, mentre l'atenololo è l'inquinante meno reattivo. L'atenololo e l'idroclorotiazide mostrano una simile risposta dell'efficienza di decomposizione alla variazione di concentrazione iniziale: diminuendo la concentrazione di dieci volte (da 0.1 a 0.01 mM) la costante di velocità aumenta di 3.5 e 2.6 volte rispettivamente. Nel caso della carbamazepina invece per una concentrazione dieci volte minore si ha solo un incremento della costante di velocità di 1.3 volte.

In letteratura sono riportati pochi studi di degradazione di farmaci nelle acque con scariche elettriche (Krause, 2009; Gerrity, 2010; Magureanu, 2010; Magureanu, 2011; Magureanu, 2013), in due dei quali è studiata la carbamazepina (Krause, 2009; Gerrity, 2010). Tuttavia sono presenti studi sull'ozonizzazione di acque contenenti i farmaci selezionati (Tay, 2011; McDowell, 2005; Andreozzi, 2002; Real, 2010). Per la reazione con ozono, per la carbamazepina, a differenza degli altri farmaci, la costante di velocità del secondo ordine non dipende dal pH (Ikehata, 2006). Per l'atenololo e l'idroclorotiazide, invece, la costante di velocità aumenta col pH.

L'ammina protonata infatti è meno reattiva della specie neutra. Da pH 7 a pH 8 si ha un incremento della costante di velocità dell'atenololo di 10 volte. A pH 7 l'idroclorotiazide reagisce 3 volte più velocemente che a pH 5, e a pH 9 reagisce 5 volte più velocemente che a pH 5 (cfr. Tabella 4.11).

Per quanto riguarda la reazione con il radicale ossidrilico, la costante di velocità è molto alta per tutti i composti e diminuisce nell'ordine: carbamazepina, atenololo e idroclorotiazide.

Secondo le costanti dello pseudo-primo ordine determinate per il trattamento al plasma nei miei esperimenti, come già detto la reattività dei composti decresce nell'ordine: carbamazepina, idroclorotiazide e atenololo. Visti i valori di k_{OH} riportati in letteratura (Tabella 4.11), la maggiore reattività della carbamazepina può indicare che la specie reagente principale nel mio processo sia il radicale ossidrilico. Per quanto riguarda l'idroclorotiazide, potrebbe essere significativo un contributo da parte dell'ozono.

Tabella 4.11. Costanti di velocità del secondo ordine per la reazione di O_3 e $\cdot OH$ con i composti indagati.

composto	pK	k_{O_3} ($M^{-1} s^{-1}$)	pH o specie reagente	k_{OH} ($M^{-1} s^{-1}$)	Rif.																												
carbamazepina	13.9	$3.0 \cdot 10^5$		$8.8 \cdot 10^9$	Huber, 2003 Andreozzi, 2002																												
		$7.81 \cdot 10^4$				atenololo	9.6	$1.1 \cdot 10^2$	protonato	$(8.0 \pm 0.5) \cdot 10^9$	Benner, 2008	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^3$	7	$1.6 \cdot 10^4$	8	$6.3 \cdot 10^5$	deprotonato	idroclorotiazide	7.9	$9.13 \cdot 10^{10}$	3	$(5.7 \pm 0.3) \cdot 10^9$	Real, 2010	$8.03 \cdot 10^{10}$	5	$5.11 \cdot 10^{12}$	7	$1.64 \cdot 10^{13}$	9	fenolo	9.9	$1.3 \cdot 10^3$	PhOH
atenololo	9.6	$1.1 \cdot 10^2$	protonato	$(8.0 \pm 0.5) \cdot 10^9$	Benner, 2008																												
		$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^3$	7																														
		$1.6 \cdot 10^4$	8																														
		$6.3 \cdot 10^5$	deprotonato																														
idroclorotiazide	7.9	$9.13 \cdot 10^{10}$	3	$(5.7 \pm 0.3) \cdot 10^9$	Real, 2010																												
		$8.03 \cdot 10^{10}$	5																														
		$5.11 \cdot 10^{12}$	7																														
		$1.64 \cdot 10^{13}$	9																														
fenolo	9.9	$1.3 \cdot 10^3$	PhOH	$1 \cdot 10^{10}$	Bader, 1983 Mvula, 2003																												
		$1.4 \cdot 10^9$	PhO ⁻																														

4.3.3 Rilevazione e identificazione degli intermedi di ossidazione

Per gli esperimenti di trattamento dei farmaci ad alta concentrazione (0.5 mM) in soluzione tampone a pH 7, svolti con il reattore n.2, per i quali non abbiamo ottenuto la completa conversione degli inquinanti ad anidride carbonica, ho deciso di procedere alla identificazione degli intermedi mediante HPLC accoppiata alla spettrometria di massa.

Innanzitutto ho costruito l'andamento, in funzione del tempo di trattamento, dell'intensità dei principali picchi ottenuti dall'analisi di cromatografia liquida con rivelatore UV. A titolo d'esempio in Figura 4.33a è riportato il cromatogramma, registrato con rivelatore UV a 270 nm, di un campione di carbamazepina (concentrazione iniziale 0.5 mM) dopo 59 minuti di trattamento con scarica nel reattore n.2. Il picco a tempo di ritenzione 17.5 minuti corrisponde alla carbamazepina non reagita, gli altri a intermedi d'ossidazione. In Figura 4.33b è quindi mostrato l'andamento dei principali intermedi identificati in base al tempo di ritenzione cromatografico.

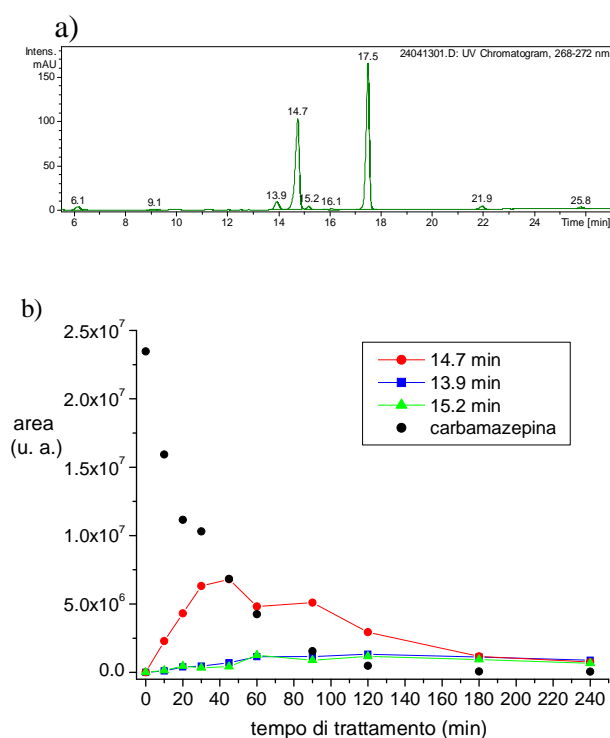


Figura 4.33. a) cromatogramma UV-Vis a 270 nm e b) andamento dei principali picchi ottenuti dall'analisi cromatografica del campione 59 minuti dell'esperimento di trattamento della carbamazepina 0.5 mM.

Successivamente ho selezionato per ogni farmaco il campione corrispondente al tempo di trattamento al quale i picchi dovuti ad intermedi di reazione presentavano intensità maggiore e l'ho sottoposto ad analisi di massa. La cromatografia liquida ad alta prestazione accoppiata alla spettrometria di massa con sorgente di ionizzazione elettrospray mi ha permesso quindi di ottenere per ogni componente della miscela di reazione il valore della massa molecolare. Inoltre da esperimenti di spettrometria di massa tandem (MS/MS), ho ottenuto preziose informazioni sulla struttura delle

molecole attraverso l'analisi dei frammenti ionici. Tali informazioni non derivano solo dalla frammentazione in sé ma dal confronto con le vie di frammentazione riportate in letteratura.

Nel caso della carbamazepina gli spettri di massa degli ioni positivi sono risultati più informativi rispetto a quelli degli ioni negativi.

L'intermedio principale, con tempo di eluizione di 14.7 minuti, fornisce gli spettri MS e MS/MS riportati nelle Figure 4.34 a e b.

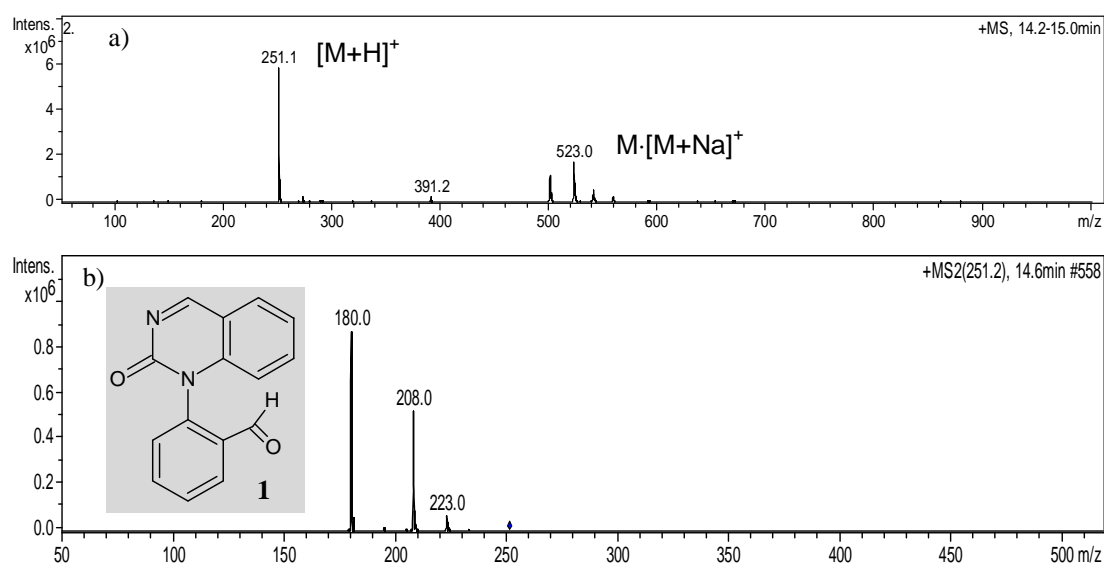


Figura 4.34. Spettro di massa ESI+ del picco a 14.7 minuti del campione a 59 minuti di trattamento della carbamazepina 0.5 mM con il reattore n.2.

Nello spettro di massa è presente lo ione $[M+H]^+$ (m/z 251.1), il dimero $M\cdot[M+H]^+$ (m/z 501.1) e anche l'addotto $M\cdot[M+Na]^+$ (523.0) (Figura 4.34 a). I principali picchi di frammentazione sono a m/z 180.0, 208.0 e 223.0 (Figura 4.34 b). A questo intermedio è attribuita la struttura **1**, in accordo con la letteratura (McDowell, **2005**). La frammentazione dello ione con m/z 251 è coerente con la perdita di HCN+H, H-NCO e HNCO+CO.

La formazione di questo intermedio è coerente con un attacco dell'ozono sull'anello centrale del farmaco, secondo il ben noto meccanismo di Criegee (Smith, **2012**), mostrato in Figura 4.35, per dare un intermedio contenente un gruppo aldeidico e un gruppo ammidico. Questi possono dare reazione intramolecolare e in seguito liberare una molecola d'acqua, con conseguente formazione del composto chinazolinico **1** avente massa di 250 uma, pari alla massa individuata nello spettro del picco a 14.7 minuti del cromatogramma.

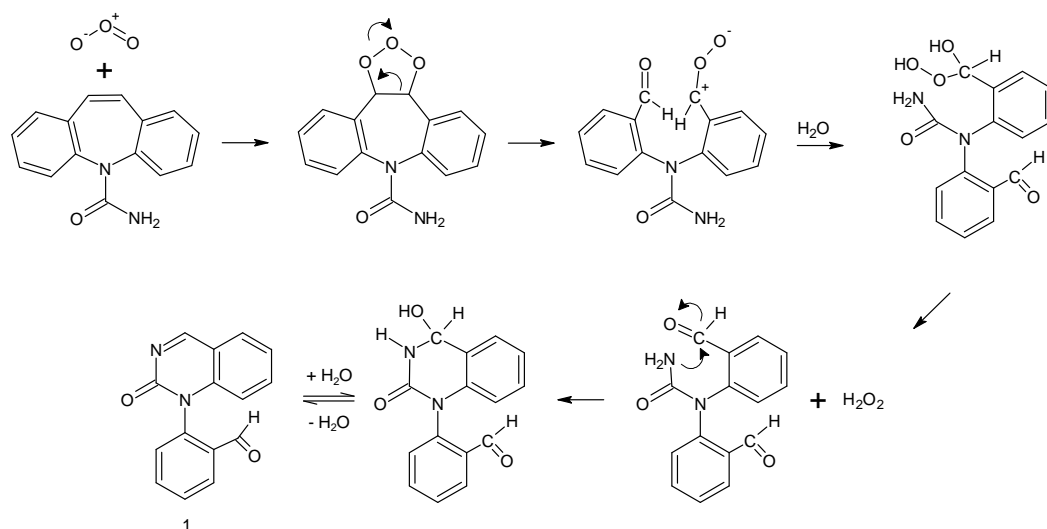


Figura 4.35. meccanismo di Criegee per l'attacco dell'ozono alla carbamazepina 0.5 mM.

A 13.9 minuti è stato identificato un altro intermedio d'ossidazione chinazolinico di massa 266 uma (composto **2** in Fig. 4.36 b). Nello spettro è presente lo ione $[M+H]^+$ (m/z 267.0) e anche il dimero $M \cdot [M+H]^+$ (m/z 532.7) (Figura 4.36 a). Il principale picco di frammentazione è a m/z 249 (Figura 4.36 b).

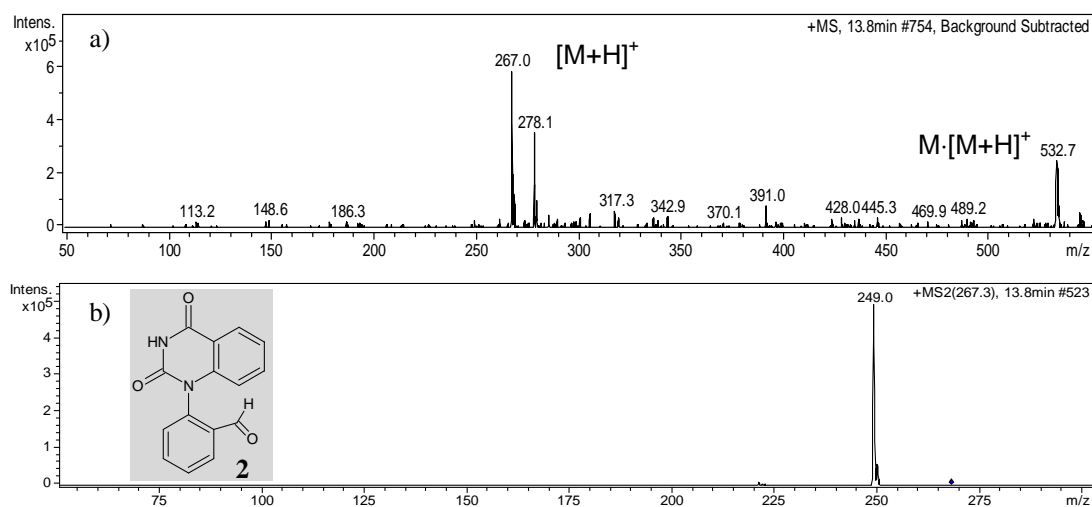


Figura 4.36. Spettro di massa ESI+ del picco a 13.9 minuti del campione a 59 minuti di trattamento della carbamazepina 0.5 mM.

Nel caso dell'idroclorotiazide, invece, si è rivelata particolarmente informativa l'analisi degli spettri di massa degli ioni negativi. Il cromatogramma UV a 270 nm del campione prelevato dopo 210 minuti di trattamento dell'idroclorotiazide (concentrazione iniziale 0.5 mM) mostra la presenza di numerosi intermedi di degradazione (Figura 4.37). Il picco con tempo di ritenzione di 9.4 minuti corrisponde all'idroclorotiazide non reagito.

A 5.2 minuti è stato identificato un intermedio d'ossidazione a tre anelli avente massa molecolare, M, pari a 277 uma (composto **3** in Fig. 4.38 b). Nello spettro è presente lo ione $[M-H]^-$ (m/z 275.8) e anche il dimero $M \cdot [M-H]^-$ (552.8) (Figura 4.38 a). I principali picchi di frammentazione sono a m/z 258.7, 210.8 e 193.8 (Figura 4.38 b), e corrispondono alla perdita in sequenza di 17 uma (OH), di 48 uma (SO) e 17 uma (OH).

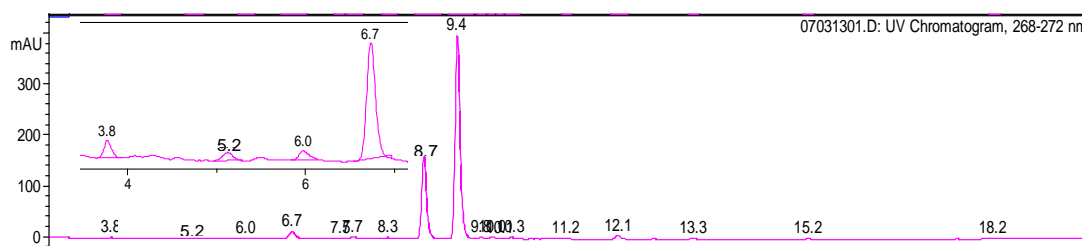


Figura 4.37. Cromatogramma UV a 270 nm del campione a 210 minuti di trattamento dell'idroclorotiazide 0.5 mM con il reattore n.2.

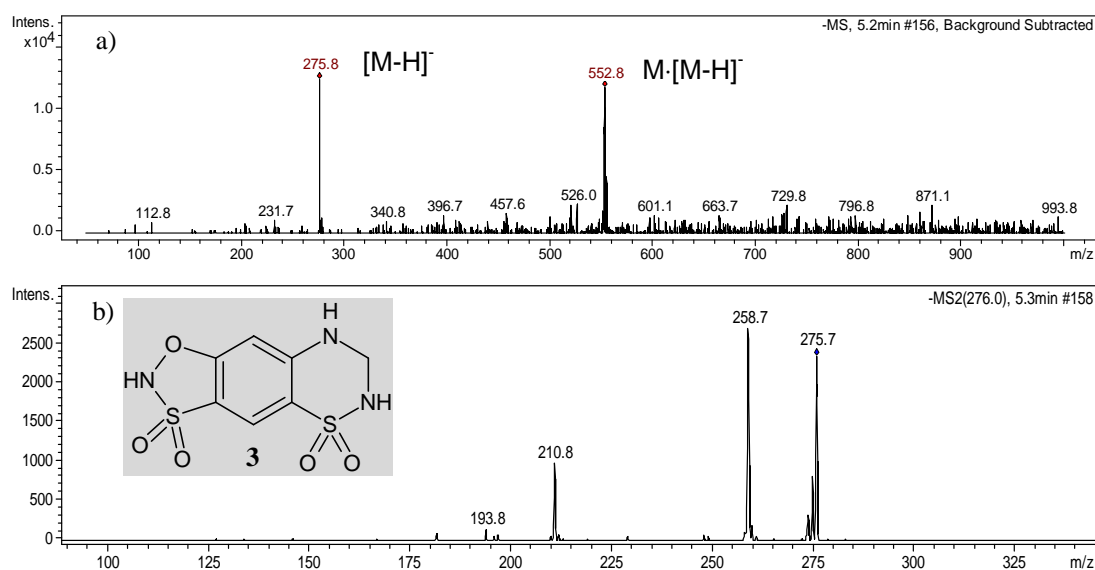


Figura 4.38. Spettro di massa ESI- del picco a 5.2 minuti del campione a 182 minuti di trattamento dell'idroclorotiazide 0.5 mM.

A 8.7 minuti è stato identificato un altro intermedio d'ossidazione di massa 295 uma (composto **4** in Fig. 4.39 b). Nello spettro è presente lo ione $[M-H]^-$ (m/z 293.8) e anche il dimero $M \cdot [M-H]^-$ (m/z 588.7) (Figura 4.39 a). Nello spettro MS/MS dello ione avente m/z 294 è presente uno ione a m/z 277.1 corrispondente alla perdita di 17 uma (OH) (Figura 4.39 b).

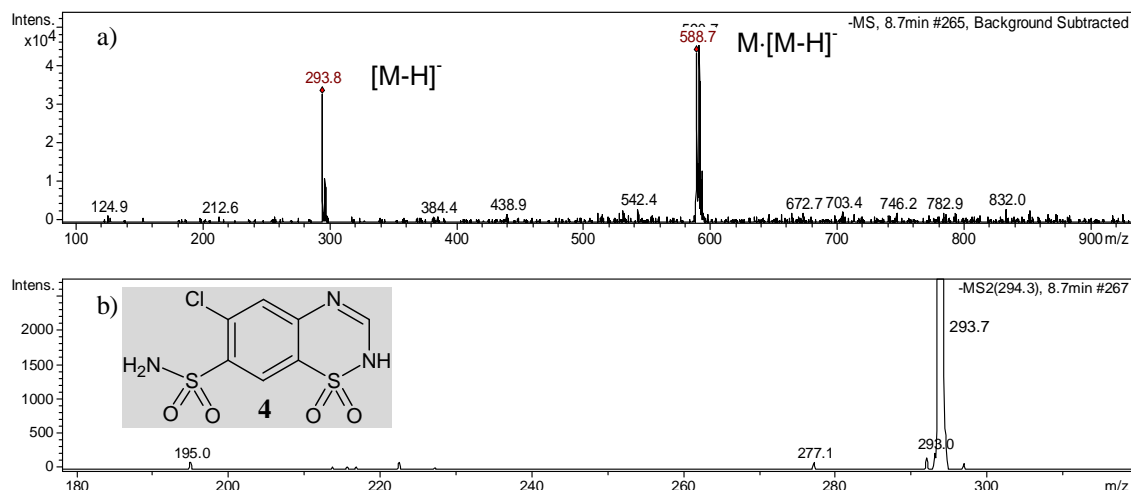


Figura 4.39. Spettro di massa ESI- del picco a 8.7 minuti del campione a 182 minuti di trattamento dell'idroclorotiazide 0.5 mM.

Per l'atenololo è stata più informativa l'analisi LC-ESI in modalità ioni positivi. In Figura 4.40 è mostrato il cromatogramma ottenuto a 270 nm per il campione corrispondente ai 240 minuti di trattamento dell'atenololo 0.5 mM. Il picco più intenso a 9.7 minuti è l'atenololo.

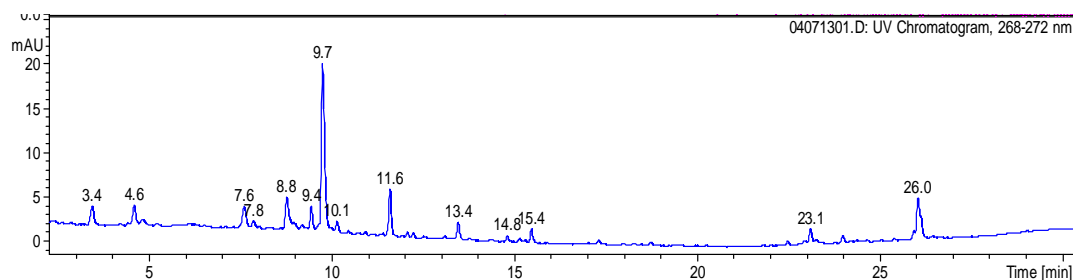


Figura 4.40. cromatogramma UV a 270 nm del campione a 240 minuti di trattamento dell'atenololo 0.5 mM.

A 11.6 minuti è stato identificato un intermedio di massa 237 uma, che nello spettro di massa dà un segnale dovuto allo ione $[M+H]^+$ (m/z 238.1) (Figura 4.41 a). I principali picchi di frammentazione sono osservati a m/z 220.1, 196.0, 161.0, 133.0. Per semplicità ho indicato le attribuzioni di struttura a questi frammenti sullo spettro stesso (Figura 4.41 b). Sulla base delle frammentazioni osservate e di quanto riportato dalla letteratura (Tay, **2011**), ho attribuito a questo intermedio la struttura **5** mostrata in Fig. 4.41 b).

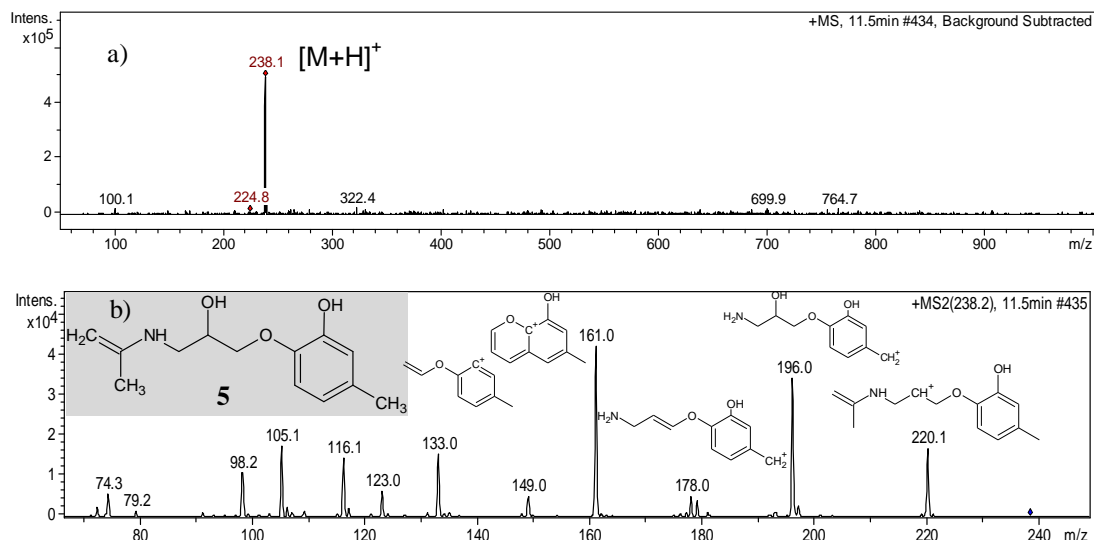


Figura 4.41. Spettro di massa ESI+ del picco a 11.6 minuti del campione a 240 minuti di trattamento dell'atenololo 0.5 mM con il reattore n.2.

A 9.4 e a 10.1 minuti sono stati identificati altri due intermedi entrambi di massa 280 uma (composti **6** e **7**). Nello spettro di massa di entrambi è presente lo ione $[M+H]^+$ (m/z 281.2) (vedi ad es. Figura 4.42a, che si riferisce all'isomero con tempo di ritenzione 9.4 minuti). I principali picchi di frammentazione si differenziano nei due casi (Figura 4.42 b e c). Per semplicità, le principali attribuzioni sono state riportate direttamente sugli spettri.

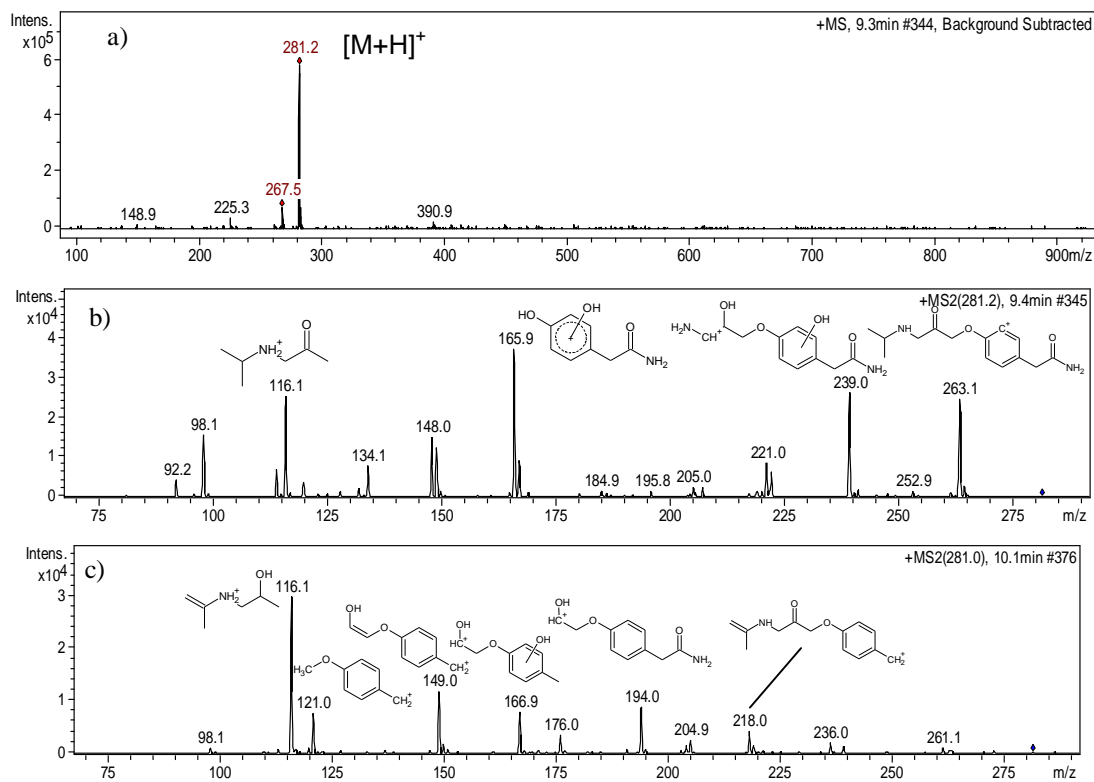
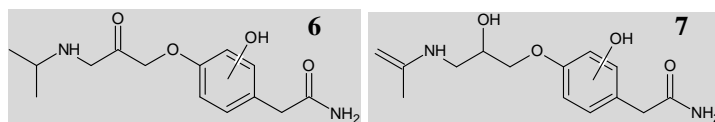


Figura 4.42. spettri di massa dei picchi a 9.4 e 10.1 minuti del campione a 240 minuti di trattamento dell'atenololo 0.5 mM.



Per il picco a 13.4 minuti si ottiene lo spettro riportato in Figura 4.43, attribuito a **8**. Nello spettro di massa è presente lo ione $[M+H]^+$ (m/z 221.0) (Figura 4.43 a). Il principale picco di frammentazione ha m/z 176.0 (Figura 4.43 b), dovuta a perdita del gruppo ammidico $[M-CONH_2]$.

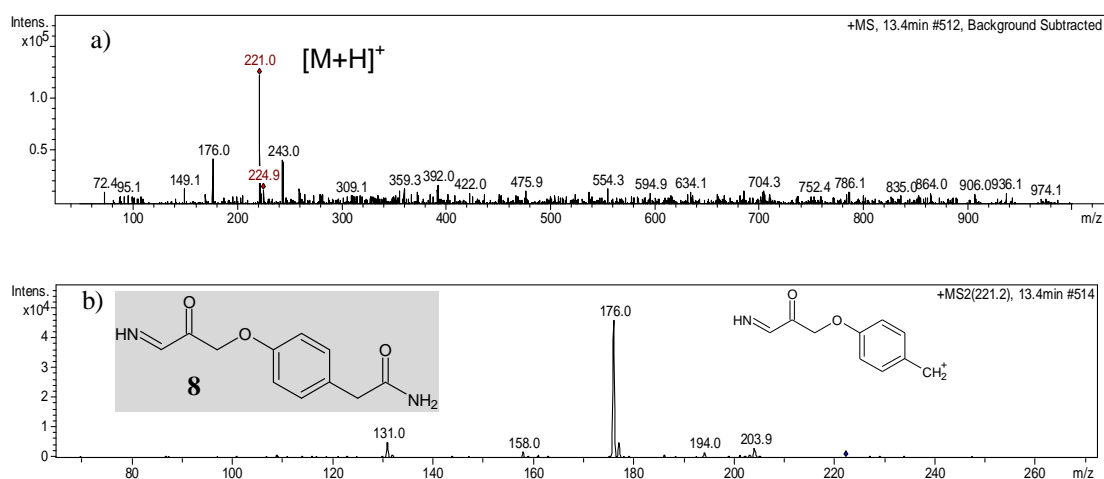


Figura 4.43. Spettro di massa del picco a 13.4 minuti del campione a 240 minuti di trattamento dell'atenololo 0.5 mM.

Un gran numero di intermedi, che durante l'analisi cromatografica escono a tempi di ritenzione elevati e quindi ad alte concentrazioni di solvente organico, possiede massa superiore a quella del composto di partenza, fino addirittura a 400-500 uma. Come già accennato, è stato dimostrato in precedenti studi che all'aumentare della concentrazione dell'inquinante di partenza diminuisce la velocità di ossidazione per un effetto di inibizione dovuta ai sottoprodotti, ma allo stesso tempo diminuisce anche il grado di mineralizzazione. In letteratura è riportato per la reazione di Fenton che questa minore velocità di mineralizzazione è dovuta alla formazione di intermedi aromatici stabili, in particolare prodotti di reazione di accoppiamento di radicali aromatici (es. bifenili, difenil eteri etc.), favorita appunto da alti rapporti molari analita/ossidante (Poerschmann, **2009**). Questo tipo di intermedi potrebbero ragionevolmente formarsi anche nel trattamento ossidativo al plasma. Purtroppo la sola analisi degli spettri di massa rende difficile l'attribuzione della struttura degli intermedi più complessi, che necessiterebbe di standards di riferimento.

4.4 Bibliografia

- (Acero, **2000**) Acero, J. L.; Stemmler, K.; von Gunten, U., *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 591.
- (Al Aukidy, **2012**) Al Aukidy, M.; Verlicchi, P.; Jelic, A.; Petrovic, M.; Barcelò, D. *Sci. Total Environ.* **2012**, *438*, 15.
- (Andreozzi, **1996**) Andreozzi, R.; Caprio, V.; Ermellino, I.; Insola, A.; Tufano, V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1467.
- (Andreozzi, **2002**) Andreozzi, R.; Marotta, R.; Pinto, G.; Pollio, A. *Water Res.* **2002**, *36*, 2869.
- (Bader, **1976**) Bader, H.; Hoigné, J. *Water Res.* **1976**, *10*, 377.
- (Bader, **1983**) Bader, H.; Hoigné, J. *Water Res.* **1983**, *17*, 185.
- (Benner, **2008**) Benner, J.; Salhi, E.; Ternes, T.; von Gunten, U. *Water Res.* **2008**, *42*, 3003.
- (Brisset, **1997**) Brisset, J. L. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 179.
- (Busset, **2007**) Busset, C.; Mazellier, P.; Sarakha, M.; De Laat, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *185*, 127.
- (Butkovskaya, **2004**) Butkovskaya, N. I.; Kukui, A.; Pouvesle, N.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7021.
- (Buxton, **1988**) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W.P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
- (Canonica, **2005**) Canonica, S.; Kohn, T.; Mac, M.; Real, F. J.; Wirz, J.; Von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9182.
- (Castiglioni, **2006**) Castiglioni, S.; Bagnati, R.; Fanelli, R.; Pomati, F.; Calamari, D.; Zuccato, E. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 357.
- (Ervens, **2003**) Ervens, B.; Gligorovski, S.; Herrmann, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1811.
- (Esplugas, **2002**) Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M. *Water Res.* **2002**, *36*, 1034.
- (Esplugas, **2007**) Esplugas, S.; Bila, D. M.; Krause, L. G. T.; Dezotti, M. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 631.
- (Ferrari, **2011**) Ferrari, F.; Gallipoli, A.; Balderacchi, M.; Ulaszewska, M. M.; Capri, E.; Trevisan, M. *J. Toxicol.* **2011**, *1*.
- (Gerrity, **2010**) Gerrity, D.; Stanford, B. D.; Trenholm, R. A.; Snyder, S. A. *Water Res.* **2010**, *44*, 493.

- (Gimeno, **2005**) Gimeno, O.; Carbajo, M.; Beltran, F. J.; Javier Rivas, F. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *B119*, 99.
- (Grabowski, **2005**) Grabowski, L.R.; van Veldhuizen, E. M.; Rutgers, W. R. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2005**, *8*, 142.
- (Grabowski, **2006**) Grabowski, L. R.; van Veldhuizen, E. M.; Pemen, A. J. M.; Rutgers, W. R. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2006**, *26*, 3.
- (Gurol, **1983**) Gurol, M. D.; Singer, P. C. *Water Res.* **1983**, *17*, 1173.
- (Haynes, **2012**) Haynes, W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd edition, CRC Press, **2012**.
- (He, **2005**) He, Z.; Liu, J.; Cai, W. *Journal of Electrostatics* **2005**, *63*, 371.
- (Hoeben, **1999**) Hoeben, W. F. L. M.; vanVeldhuizen, E. M.; Rutgers, W. R.; Kroesen, G. M. W. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, *32*, L133.
- (Hoeben, **2000**) Hoeben, W. F. L. M.; van Veldhuizen, E. M.; Rutgers, W. R.; Cramers, C. A. M. G.; Kroesen, G. M. W. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**, *9*, 361.
- (Hoigné, **1983**) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.* **1983**, *17*, 185.
- (Huber, **2003**) Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.Y.; Von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1016.
- (Huerta-Fontela, **2011**) Huerta-Fontela, M.; Galceran, M. T.; Ventura, F. *Water Res.* **2011**, *45*, 1432.
- (Ikehata, **2006**) Ikehata, K.; Naghashkar, N. J.; Gamal El-Din, M. *Ozone Sci. Eng.* **2006**, *28*, 353.
- (Karpel Vel Leitner, **1996**) Karpel Vel Leitner, N.; Dore, M. *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *99*, 137.
- (Krause, **2009**) Krause, H.; Schweiger, B.; Schuhmacher, J.; Scholl, S.; Steinfeld, U. *Chemosphere* **2009**, *75*, 163.
- (Yapsakli, **2004**) Yapsakli, K.; Can, Z. S. *Water Qual. Res. J. Canada* **2004**, *39*, 140.
- (Magureanu, **2010**) Magureanu, M.; Piroi, D.; Mandache, N.B.; David, V.; Medvedovici, A.; Bradu, C.; Parvulescu, V.I. *Water Res.* **2010**, *44*, 3445.
- (Magureanu, **2011**) Magureanu, M.; Piroi, D.; Mandache, N.B.; David, V.; Medvedovici, A.; Bradu, C.; Parvulescu, V.I. *Water Res.* **2011**, *45*, 3407.
- (Magureanu, **2013**) Magureanu, M.; Dobrin, D.; Mandache, N. B.; Bradu, C.; Medvedovici, A.; Parvulescu, V. I. *Plasma Process. Polym.* **2013**, *10*, 459.
- (Marotta, **2011a**) Marotta, E.; Ceriani, E.; Shapoval, V.; Schiorlin, M.; Ceretta, C.; Rea, M.; Paradisi, C. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2011**, *55*, 13811.

- (Marotta, **2011b**) Marotta, E.; Schiorlin, M.; Ren, X.; Rea, M.; Paradisi, C. *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8*, 867.
- (Marotta, **2012**) Marotta, E.; Ceriani, E.; Shapoval, V.; Schiorlin, M.; Ceretta, C.; Rea, M.; Paradisi, C. *Water Res.* **2012**, *46*, 6239.
- (McDowell, **2005**) McDowell, D. C.; Huber, M. M.; Wagner, M.; Von, Gunten, U.; Ternes, T. A. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8014.
- (Mvula, **2003**) Mvula, E.; von Sonntag, C. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1749.
- (Neta, **1988**) Neta, P.; Huie, R. E.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, *17*, 1027.
- (Poerschmann, **2009**) Poerschmann, J.; Trommler, U. *J. Chromatog. A* **2009**, *1216*, 5570.
- (Real, **2010**) Real, F. J.; Acero, J. L.; Benitez, F. J.; Roldán, G.; Fernández, L. C. *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 72.
- (Sano, **2004**) Sano, N.; Fujikawa, J.; Yamamoto, D.; Kanki, T.; Toyoda, A. *Chem. Eng. Technol.* **2004**, *27*, 548.
- (Sano, **2005**) Sano, N.; Yamamoto, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2982.
- (Sawyer, **2003**) Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, 5th edition, McGraw-Hill, **2003**.
- (Shapoval, **2012**) Shapoval, V. *Atmospheric plasma processes for environmental applications*, Tesi di dottorato, Università di Padova, **2012**.
- (Singer, **1983**) Singer, P. C.; Gurol, M. D. *Water Res.* **1983**, *17*, 1163.
- (Smith, **2012**) Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*. Hoboken: Wiley, 7 ed., **2012**.
- (Snyder, **2006**) Snyder, S. A.; Wert, E. C.; Rexing, D. J.; Zegers, R. E.; Drury, D. D. *Ozone Sci. Eng.* **2006**, *28*, 445.
- (Staehelin, **1985**) Staehelin, J.; Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 1206.
- (Szabó, **2009**) Szabó, E.; Tarmoul, J.; Tomas, A.; Fittschen, C.; Dóbbé, S.; Coddeville, P. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *96*, 299.
- (Tay, **2011**) Tay, K. S.; Rahman, N. A.; Abas, M. R. B. *Microchem. J.* **2011**, *99*, 312.
- (von Gunten, **2007**) von Gunten, U. *Water Sci. Technol.* **2007**, *55*, 25.
- (Wang, **2009**) Wang, Y.; Chen, J.; Li, X.; Zhang, S.; Qiao, X. *QSAR Comb. Sci.* **2009**, *28*, 1309.
- (Wang, **2002**) Wang, S.; Shiraishi, F.; Nakano, K. *Chem. Eng. J.* **2002**, *87*, 261.
- (Zazo, **2005**) Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9295.
- (Zuccato, **2000**) Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R. *Lancet* **2000**, 355, 1789.

(Zuccato, **2006**) Zuccato, E.; Castiglioni, S.; Fanelli, R.; Reitano, G.; Bagnati, R.; Chiabrando, C.; Pomati, F.; Rossetti, C.; Calamari, D. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2006**, *13*, 15.

CAPITOLO 5.

CONCLUSIONI

Questa tesi riporta e discute i risultati di uno studio sull'applicazione di plasma non-termico per la depurazione delle acque da inquinanti organici.

Il plasma viene generato da una scarica a barriera di dielettrico nell'aria sopra la soluzione da trattare. Questo tipo di scarica permette di ottenere un plasma a pressione atmosferica e temperatura ambiente, non necessita quindi di sistemi da vuoto e impiega l'aria, un gas poco costoso. Le condizioni operative costituiscono quindi il primo vantaggio di questa tecnica.

Le specie reattive del plasma si trasferiscono nella fase acquosa dove reagiscono direttamente con i contaminanti organici o vengono convertite in altre specie reattive, o alternativamente possono reagire anche alla superficie dell'acqua.

Le due principali specie reattive ossidanti sono l'ozono e il radicale OH. L'ozono viene generato dalla scarica in aria, mentre l'OH può venir generato in aria dalla scarica o in acqua dalla decomposizione dell'ozono. Gli studi condotti in questa tesi forniscono alcune importanti conoscenze riguardo la reattività di questi due ossidanti e il meccanismo di ossidazione indotta da plasma di alcuni inquinanti organici (il fenolo e i farmaci carbamazepina, atenololo e idroclorotiazide).

Il processo di ossidazione del fenolo, scelto come primo inquinante modello, mediante plasma non-termico procede, attraverso la formazione di numerosi intermedi, fino alla mineralizzazione del composto. L'influenza del pH è importante e in particolare l'ossidazione del fenolo è molto favorita in ambiente basico. Non si riscontra invece alcuna correlazione evidente fra la velocità di reazione e la natura e concentrazione del tampone utilizzato (carbonato e fosfato).

Il prodotto finale dell'ossidazione, la CO₂, è stato monitorato e quantificato nel gas in uscita dal reattore mediante FT-IR, mentre i vari intermedi organici sono stati determinati mediante cromatografia HPLC/UV, HPLC/ESI e IC. L'integrazione di tutti questi dati, uniti all'analisi del carbonio organico totale, determinato mediante analizzatore TOC, hanno permesso di ottenere il bilancio del carbonio. Da queste analisi risulta innanzitutto evidente che la velocità di formazione della CO₂ è molto minore della velocità di scomparsa del fenolo, per la formazione di intermedi di

reazione che sono più resistenti all'ossidazione del fenolo. Lavorando con basse concentrazioni iniziali dell'inquinante il processo è molto più efficiente ed è possibile ottenere la conversione completa del fenolo a CO₂ in tempi ragionevoli di trattamento. Per la comprensione del meccanismo di ossidazione degli inquinanti in acqua è importante individuare il contributo di ciascuna delle principali specie reattive ossidanti, nella fattispecie l'ozono e il radicale ossidrilico. Un primo risultato utile è venuto dal confronto tra la scarica applicata *ex situ*, come nel caso dell'ozonizzazione, e la scarica applicata *in situ*, direttamente sopra la soluzione da trattare. L'ossidazione del fenolo è significativamente più veloce nel secondo caso, ad indicare che l'ozono non è l'unica specie coinvolta nel processo. L'altra specie reattiva importante è il radicale OH ed il suo ruolo nel processo è stato investigato utilizzando come composto modello il ter-butanolo. Quest'ultimo è stato una sonda meccanicistica utilissima in quanto reagisce solo con il radicale OH e non con l'ozono. Posto in eccesso in una soluzione di fenolo, ne ha rallentato l'ossidazione, agendo da sequestratore di radicali OH e confermando così il loro importante ruolo come iniziatore del processo di ossidazione. Trattato singolarmente, il terbutanolo ha consentito quindi di determinare la concentrazione di radicali OH presenti in soluzione nei diversi tipi di trattamento e ai diversi pH sperimentati. Il risultato più importante è stato la verifica sperimentale della maggiore efficienza della scarica *in situ* rispetto al trattamento con solo ozono, attribuibile alla produzione di radicali OH attraverso altre possibili vie di reazione attivate dalla scarica. È stato inoltre verificato che anche la scarica in argon, che non è in grado di produrre ozono, determina l'ossidazione sia del fenolo che del ter-butanolo: a differenza di quanto avviene in aria, le due reazioni procedono con velocità simili a supporto della conclusione che in argon la sola specie reattiva è il radicale OH.

In seguito l'attenzione è stata rivolta a nuovi tipi di inquinanti organici che recentemente hanno iniziato a destar preoccupazione, i cosiddetti Emerging Organic Contaminants. Tra questi vi sono i farmaci, ritrovati in tracce addirittura in acque potabili e di falda. Sono stati scelti quindi, per esser sottoposti a trattamento al plasma non-termico, tre farmaci tra quelli più presenti nelle acque italiane: carbamazepina, idroclorotiazide e atenololo. Tutti tre vengono degradati dal plasma non-termico, sebbene con velocità minori di quella del fenolo. Lo studio dell'effetto della concentrazione iniziale ha consentito di concludere che alle basse concentrazioni

presenti nell'ambiente, l'ossidazione indotta da scarica *in situ* porta alla completa mineralizzazione dei farmaci. Attraverso analisi LC-ESI sono stati identificati numerosi intermedi di ossidazione che nel corso del trattamento subiscono a loro volta degradazione ossidativa.

Anche la geometria e configurazione del reattore hanno un ruolo importante nel processo. E' stato collaudato un nuovo reattore di dimensioni maggiori rispetto al primo prototipo utilizzato. Tuttavia l'incremento delle dimensioni, utile ai fini di una possibile applicazione a livello industriale, non altera negativamente le prestazioni del reattore.

In conclusione il trattamento al plasma si è rivelato efficiente nell'ossidazione avanzata di composti organici disciolti nelle acque conducendo alla loro mineralizzazione. L'impiego di scariche elettriche a scopi ambientali è un ambito complesso che coinvolge molte discipline scientifiche. La conoscenza dei processi fisici e delle caratteristiche della scarica in gas e liquidi ha fatto recentemente notevoli progressi e ha indirizzato gli sforzi alla progettazione di apparati efficienti dal punto di vista energetico. Molto meno avanzate sono invece le conoscenze delle reazioni chimiche attivate dalle scariche ed in particolare del meccanismo di degradazione degli inquinanti in acqua. Spesso viene commesso l'errore di valutare solo la scomparsa dell'inquinante di partenza tralasciando l'analisi degli intermedi in cui viene trasformato e la valutazione del grado di mineralizzazione, che dovrebbe invece costituire il principale obiettivo del processo. Questa tesi ha voluto dare un contributo alla caratterizzazione del processo chimico, determinando non solo l'efficienza ma anche intermedi e prodotti della reazione. Dimostra infatti l'importanza di porre la massima attenzione ai diversi parametri da considerare per valutare il processo, in particolare l'efficienza e la selettività.

Contrariamente alle tecniche tradizionali, questi processi sono vantaggiosi nel caso in cui gli inquinanti siano in bassa concentrazione, per cui il loro impiego si prospetta particolarmente conveniente se combinato alle tecniche di depurazione attualmente in uso.

Ringraziamenti

Ritengo che questa pagina sia in fondo la più importante di tutta la tesi di dottorato.

Non avrei ottenuto questo risultato e non sarebbe stata un'esperienza così importante senza coloro che a vario titolo, direttamente o indirettamente, hanno condiviso con me questi tre anni.

Non riesco davvero a racchiudere in poche parole tutto ciò che ho ricevuto da ciascuno di loro, dal punto di vista professionale e umano.

Un profondo e sincero grazie a:

prof.ssa Cristina Paradisi e prof. Mario Zoratti

dott.ssa Ester Marotta e dott. Andrea Sartorel

dott. Milko Schiorlin

ing. Claudio Ceretta

Stefano Mercanzin, Roberto Inilli, Vincenzo Afelbo, Gianni Marin, Mauro Meneghetti, Giulio Purgato, Claudio Comaron, Alberto Doimo, Lorenzo Dainese, Alberto Toniolo, Elena Campadello

dott.ssa Silvia Schiavon, dott.ssa Claudia Crema, dott. Fabio Marini, dott.ssa Agata Giardina, dott. Devis Berto, dott. Alberto Bizzotto, dott. Edoardo Battistel, dott.ssa Valentina Di Stefano,

dott. Marco Scapinello, dott. Shapoval Volodymyr, dott.ssa Erica Gazza, dott. Bruno Mena Cadorin

dott. Andrea Mattarei, dott. Massimo Carraro, dott.ssa Lucia Biasutto, dott. Matteo Romio

dott.ssa Gloria Modugno, dott.ssa Francesca Di Sarra, dott.ssa Giulia Fiorani, dott.ssa Irene Bazzan, dott. Antonio Soraru, dott. Omar Saoncella, dott. Simone Silvestrini

...e tanti altri!

Un grazie del tutto speciale a Riccardo, Nadia, Chiara, Giorgia, p. Massimo, Elena e Diego con Filippo e Tommaso e Anna, Rita, p. Davide, Massimo e Lisa con Pietro e Agnese, Stefano ed Elisa con Raffaele e Giuseppe, Francesco e Michela con Giovanni, Francesco e Alessandra con Lorenzo e Sofia...

*“Quando vedo i tuoi cieli, opera delle tue dita,
la luna e le stelle che tu hai fissato,
che cosa è mai l'uomo perché di lui ti ricordi,
il figlio dell'uomo, perché te ne curi?
Davvero l'hai fatto poco meno di un dio,
di gloria e di onore lo hai coronato.” (Salmo 8, 4-6)*

Elisa