



Fondo Sociale Europeo - FSE
Programma Operativo Nazionale 2000/06
"Ricerca, Sviluppo tecnologico ed Alta Formazione
nelle regioni dell'Obiettivo 1" - Misura 1.1 (F.S.E)



Università degli Studi della Calabria

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Tesi

**Sintesi, caratterizzazione ed utilizzo di materiali
microporosi inorganici ed organici per il processo di
WHPCO delle acque di vegetazione**

Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/27 – Chimica Industriale e Tecnologica

Supervisor

Ch.mo Prof. Girolamo GIORDANO

Dott.ssa Andrea KATOVIĆ

Candidato

Teresa Granato

Ciclo XIX

Il Coordinatore del Corso di Dottorato

Ch.mo Prof. Rosario AIELLO

A.A. 2005-2006

INDICE	Pag.
INTRODUZIONE	1
CAPITOLO I	
Le acque di vegetazione	
1.1 L'olio d'oliva	3
1.2 Le acque di vegetazione	7
1.3 Caratteristiche delle acque di vegetazione	10
1.4 Quantità di acque di vegetazione prodotte	13
1.5 Richiami normativi	14
Appendice: Legge n°574 / 11-Novembre-1996	17
Bibliografia	21
CAPITOLO II	
Tecniche di smaltimento delle acque di vegetazione	
2.1 Introduzione	23
2.2 Lo scarico in laghetti	24
2.3 Lo spandimento su terreno	24
2.4 La decolorazione	25
2.5 Il trattamento con calce	25
2.6 L'incenerimento	25
2.7 La produzione di mangimi	26
2.8 I trattamenti biologici	26
2.9 Il recupero di sostanze di pregio	28
2.10 Il compostaggio	29
2.11 Le tecniche di ossidazione	29
2.11.1 La wet air oxidation	37
2.11.2 La wet peroxide oxidation	40
2.11.3 La reazione di Fenton	42
2.11.4 L'ossidazione mediante ozono	46
2.11.5 La foto-catalisi	46

	Pag.
2.12 Scopo del lavoro	47
Bibliografia	49
CAPITOLO III	
Cenni su zeoliti e MOF	
3.1 Introduzione	52
3.2 Le zeoliti	52
3.3 I MOF	61
Bibliografia	65
CAPITOLO IV	
La reazione WHPCO: stato dell'arte	
4.1 La reazione di WHPCO del fenolo	66
4.2 Il fenolo	67
4.3 Il perossido di idrogeno	70
4.4 Meccanismo di reazione	72
4.5 Ossidazione del fenolo con catalizzatori contenenti rame	75
4.6 Ossidazione del fenolo con H ₂ O ₂	77
4.7 WHPCO del fenolo con catalizzatori contenenti rame	80
4.8 Trattamento di acque di vegetazione	82
Bibliografia	83
CAPITOLO V	
Parte sperimentale: materiali e metodi	
5.1 Introduzione	86
5.2 Sintesi delle zeoliti	86
5.2.1 Introduzione	86
5.2.2 Zeoliti tipo ZSM5	87
5.2.3 Zeoliti tipo FAU	88
5.2.4 Trattamenti pre-sintesi	88
5.3 Sintesi dei MOF	89

	Pag.
5.4 Caratterizzazione dei campioni	89
5.4.1 Diffrazione a raggi X (XRD)	89
5.4.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	94
5.4.3 Analisi chimica elementare (ICP-MS)	97
5.4.4 Analisi termogravimetrica (TG-DTG-DSC)	100
5.4.5 Area specifica superficiale (BET)	101
5.5 Trattamenti post-sintesi	103
5.5.1 Calcinazione	103
5.5.2 Scambio ionico Na ⁺ -H ⁺	104
5.6 Test catalitici	104
5.6.1 Condizioni operative	104
5.6.2 Metodi analitici	105
5.6.2.1 Metodo 4-AAP	105
5.6.2.2 Metodo iodometrico modificato	106
5.6.2.3 Misura del TOC	106
5.6.2.4 Misura del COD	107
5.6.2.5 Misure in HPLC	107
5.6.2.6 Misura dei poli-fenoli totali (metodo di Folin)	108
5.7 Test di stabilità	109
Bibliografia	110
CAPITOLO VI	
Risultati e discussione	
6.1 Reazione senza catalizzatore	111
6.2 Reazione in fase omogenea	112
6.3 Catalizzatori zeolitici	114
6.4 La zeolite MFI	115
6.4.1 Caratterizzazione del catalizzatore C1	115
6.4.2 Prova di reazione con il catalizzatore C1 (<i>Prova Bianco senza Cu</i>)	115
6.5 Il catalizzatore Cu-MFI	116
6.5.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo Cu-MFI	116

	Pag.
6.5.2 Reazione senza perossido di idrogeno (<i>Prova Bianco</i>)	118
6.5.3 Effetto della quantità di catalizzatore	119
6.5.4 Effetto della quantità di ossidante	120
6.5.5 Condizioni di reazione	121
6.5.6 Effetto del trattamento pre-sintesi di invecchiamento	122
6.5.7 Effetto del trattamento post-sintesi di scambio ionico	123
6.5.8 Conclusioni sul catalizzatore Cu-MFI	127
6.6 Il catalizzatore Cu-Silicalite-1	127
6.6.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo Cu-Silicalite-1	128
6.6.2 Confronto catalizzatori tipo Cu-MFI e Cu-Silicalite-1	130
6.6.3 Effetto del tenore di Cu nel gelo per la Cu-Silicalite-1	131
6.6.4 Grado di leaching del catalizzatore C4a	132
6.6.5 Effetto della fonte di silice	134
6.6.6 Effetto del trattamento post-sintesi di scambio ionico	138
6.7 Test di decomposizione dell'ossidante	141
6.8 Reazione con il catalizzatore Cu-FAU	143
6.8.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo Cu-FAU	143
6.8.2 Attività catalitica dei materiali tipo Cu-FAU	145
6.9 Zeoliti tipo ZSM-5 contenenti Cu ed altri metalli	149
6.9.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo ZSM-5	149
6.9.2 Attività catalitica dei materiali tipo ZSM-5	153
6.10 Valutazione del fenolo convertito a CO ₂	154
6.11 Il catalizzatore Cu-MOF	157
6.11.1 Caratterizzazione del materiale Cu-MOF	157
6.11.2 Attività catalitica del Cu-MOF (Sample-a)	159
6.12 Test catalitici su acque di vegetazione	167
6.12.1 Caratterizzazione della AV	167
6.12.2 Test di ossidazione delle AV	168
Bibliografia	172
CONCLUSIONI	173
Ringraziamenti	

INTRODUZIONE

L'inquinamento delle acque provocato dall'inesistente o inadeguato smaltimento dei rifiuti provenienti dalle attività industriali, agricole, zootecniche e domestiche necessita di provvedimenti sempre più urgenti. La scelta del più appropriato trattamento di abbattimento degli effluenti inquinanti dipende dalla natura, organica o inorganica, degli inquinanti, dalla loro concentrazione e tossicità. Esistono delle valide alternative ai processi tradizionali (incenerimento e trattamenti biologici) e, in particolare, grande attenzione è rivolta allo studio dei trattamenti di ossidazione in fase liquida mediante aria (wet air oxidation - WAO) e mediante perossido di idrogeno (wet hydrogen peroxide oxidation -WHPO).

Di fondamentale importanza risulta essere il trattamento delle acque di vegetazione (AV) derivanti dalla produzione dell'olio d'oliva, produzione che è massicciamente presente nell'area del Mediterraneo. Le AV rappresentano un importante problema ambientale poiché hanno elevati valori di sostanze organiche (che portano ad un'alta domanda chimica di ossigeno, COD) e contengono poli-fenoli, poli-alcol, zuccheri, tannini, peptine e lipidi. Il trattamento biologico diretto delle AV risulta inappropriato per via dell'elevato carico inquinante, del carattere stagionale della produzione, ma soprattutto per via della presenza di poli-fenoli, che sono composti biotossici.

Il processo di WHPO, che è una delle tecniche di ossidazione più innovative, se viene operato in presenza di catalizzatori (**WHPCO**), comporta un fabbisogno energetico relativamente limitato, viste le condizioni operative blande necessarie per fare avvenire la reazione ($T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ – $P = 0.1\text{-}0.5 \text{ MPa}$). La presenza del catalizzatore aumenta l'efficienza e la selettività del processo di ossidazione e favorisce la decomposizione dei prodotti intermedi a basso peso molecolare, la cui formazione rallenta, fino anche a bloccare, l'ossidazione completa dei composti organici presenti negli effluenti inquinanti. L'uso del perossido di idrogeno (H_2O_2) come agente ossidante risulta particolarmente interessante per il fatto che esso non da origine a sottoprodotti

indesiderati ed è ecologicamente “pulito” e non tossico. Sebbene l’H₂O₂ sia un reagente relativamente costoso (0.6-0.7 €/kg per usi industriali), i costi operativi del processo di WHPCO sono controbilanciati dai bassi costi fissi di tale processo.

Particolare attenzione va rivolta allo sviluppo del catalizzatore. Le caratteristiche del catalizzatore che bisogna ritenere di interesse al fine di poter considerare il materiale idoneo all’utilizzo nella reazione di WHPCO dei poli-fenoli contenuti nelle AV o in reflui civili ed industriali sono:

- l’elevata attività catalitica nel tempo in termini di abbattimento dell’inquinante;
- il basso consumo di perossido di idrogeno connesso con il processo di ossidazione;
- l’elevata selettività in termini di inquinante convertito a CO₂;
- l’elevata stabilità del catalizzatore nelle condizioni di temperatura e di pH caratteristiche del processo in esame.

La stabilità del catalizzatore, in particolare, deve considerarsi di estrema importanza, in quanto cruciale per il riutilizzo del materiale per più cicli di reazione consecutivi.

Lo studio in oggetto ha, dunque, riguardato la sintesi di materiali microporosi, sia inorganici che organici, da adoperare come catalizzatori nella reazione di ossidazione dei poli-fenoli contenuti nelle AV mediante perossido di idrogeno come agente ossidante. Nel primo capitolo sono riportate indicazioni sulle caratteristiche delle AV e sulle quantità di AV prodotte nel mondo annualmente. Sono, inoltre, forniti cenni sulla normativa vigente in Italia. Nel secondo capitolo sono presentati i principali metodi di smaltimento delle AV, sia tradizionali che innovativi. Nel capitolo III sono riportati cenni sulle principali caratteristiche delle zeoliti e dei metal-organic framework (MOF), che sono le due tipologie di materiali adoperati per la sperimentazione condotta nel presente studio. Il capitolo IV contiene notizie sui lavori presenti in letteratura che trattano di smaltimento di acque reflue mediante la WHPCO in presenza di catalizzatori contenenti rame (che è il metallo promotore la catalisi da noi scelto). I capitoli V e VI illustrano rispettivamente i materiali e metodi usati per la sperimentazione e i risultati ottenuti.

CAPITOLO I

LE ACQUE DI VEGETAZIONE

1.1 L'OLIO D'OLIVA

L'antico detto "il Mediterraneo comincia e finisce con l'olivo" testimonia il legame intimo tra la pianta ed un'area geografica, un mondo ed un modo di vivere distinti e lontani dalle province fredde e umide del Nord e dalle zone desertiche e aride dell'Africa.

Quella dell'olivo è una storia lunghissima, che inizia quasi seimila anni fa e che ha accompagnato lo sviluppo di tutte le civiltà mediterranee. La sua coltivazione ha profondamente segnato il paesaggio e l'olio è da millenni il prodotto più caratteristico e importante dei paesi affacciati sul Mar Mediterraneo.

Legno da opera e da bruciare, frutto per alimento, olio come fonte di luce e sostanza per curare i malati, l'olivo, fonte preziosa di risorse, porta con se un ampio bagaglio di miti e di simboli: leggende sacre e profane, riti religiosi e simbolici, raffigurazioni mitologiche che ne hanno fatto simbolo di pace, di gloria, di vittoria, di legame con la terra, d'onore. La mitologia greca rimanda l'olivo a un dono fatto agli uomini: nella contesa fra Poseidone che aveva creato il cavallo e Atena che piantò semplicemente un olivo e ne insegnò l'uso e la cultura, Zeus decretò che la creazione più utile fosse proprio quest'ultima. Il culto si trasmise ai romani che usavano ramoscelli d'olivo intrecciati per premiare i cittadini meritevoli della patria. Nella Bibbia si narra che fu proprio con un ramoscello d'olivo che ritornò la colomba inviata da Noè dopo il diluvio per comunicare che le acque si erano ritirate e che la pace era tornata sulla terra. Nella cultura ebraica l'olio d'oliva viene usato per santificare e consacrare l'Arca dell'Alleanza, gli arredi di culto e i sacerdoti. [1]

L'olivo esiste in numerose varietà (oltre 700 tipi) chiamate *cultivar* ed è diffuso in tutta la fascia costiera mediterranea, che offre il clima temperato necessario alla sua coltivazione [2].

La produzione mondiale di olio di oliva è di circa 2 milioni di tonnellate (circa il 4 % della produzione totale di olio vegetale) [3]. I maggiori produttori di olio d'oliva sono Spagna, Italia, Grecia e paesi Maghrebini, ma a causa dell'aumento della popolarità della dieta mediterranea, nella quale l'olio d'oliva è il più importante condimento, il suo consumo si è esteso anche ai paesi che non lo producono, come Stati Uniti, Canada e Giappone.

In Italia due milioni e mezzo di tonnellate di olive sono annualmente destinate alla produzione di olio d'oliva, che ammonta a circa cinquecentomila tonnellate, cioè al 25 % dell'intera produzione mondiale [4].

L'industria italiana dell'olio d'oliva è costituita da quasi seimila frantoi [5] di tipologia medio – piccola dispersi in tutto il territorio. Le regioni a più elevata presenza di frantoi sono la Puglia (20 % dei frantoi nazionali) e la Calabria (18 % dei frantoi nazionali) [5].



Figura 1 La distribuzione delle coltivazioni d'olivo in Italia. [6]

A seconda delle sue proprietà chimiche ed organolettiche, l'olio d'oliva può essere classificato secondo diversi gradi, che, tra l'altro, servono da guida nella scelta da parte del consumatore. In molti paesi produttori, l'ammontare di olio extra vergine d'oliva prodotto è appena del 10 %.

L'abbondanza di acido oleico (acido grasso mono-insaturo) è la caratteristica che rende l'olio d'oliva diverso da tutti gli altri oli vegetali. In particolare, l'acido oleico

varia fra il 56 e l'84 % degli acidi grassi totali, mentre l'acido linoleico (l'acido grasso poli-insaturo essenziale e più abbondante nella nostra dieta) varia tra il 3 e il 21 % [3].

I fenoli nell'olio d'oliva ammontano fino a 1 g/kg e i più rappresentativi sono: l'idrossitirosolo (3,4-diidrossi-feniletanolo), il tirosolo, l'oleuropeina, gli acidi caffeico, vanillico, siringico, protocatechico e *p*-idrossi-fenilacetico [3]. In Figura 2 è riportato il cromatogramma ottenuto mediante la tecnica HPLC (High-Performance Liquid Chromatography) riguardante la frazione fenolica di un olio vergine di oliva.

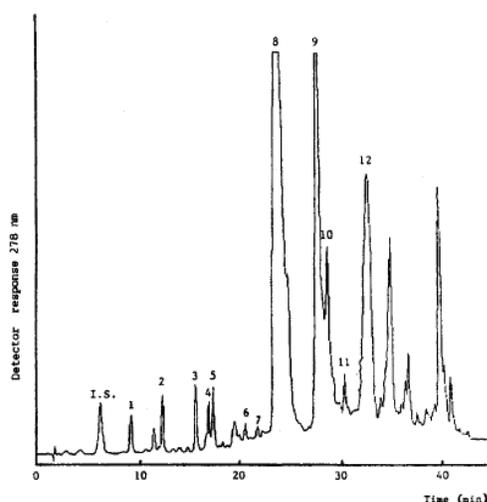


Figura 2 Cromatogramma HPLC della frazione fenolica di un olio vergine di oliva (*cultivar*: Moraiolo). I picchi corrispondono a: (I.S.) acido gallico; (1) idrossitirosolo; (2) tirosolo; (3) acido vanillico; (4) acido caffeico; (5) acido siringico; (6) acido *p*-cumarico; (7) acido ferulico; (8) isomeri dell'oleuropeina aglicone; (9) forma dialdeica dell'acido elenolico legato all'idrossitirosolo; (10) forma dialdeica dell'acido elenolico legato al tirosolo; (11) acido cinnamico; (12) non identificato. [3]

La concentrazione assoluta di fenoli nell'olio d'oliva è il risultato di un'interazione complessa tra diversi fattori tra cui la *cultivar*, il grado di maturazione del frutto ed il clima. Di solito, tale concentrazione diminuisce con una iper maturazione delle olive, sebbene ci siano alcune eccezioni a tale regola [3]. Ad esempio, le olive che crescono in climi più caldi, sebbene vadano incontro ad una rapida maturazione, danno un olio più ricco in fenoli.

La componente fenolica dell'olio vergine di oliva deriva dalla trasformazione biochimica e dal successivo trasferimento di una parte dei componenti fenolici dell'oliva nell'olio durante il processo di estrazione meccanica. In Tabella 1 sono riportate le diverse classi di fenoli idrofili specifici dell'olio extravergine di oliva [7].

Tabella 1 Fenoli idrofili specifici dell'olio extra-vergine di oliva.

Acidi fenolici e derivati	Vanillico, Siringico, <i>p</i> -Cumarico, <i>o</i> -Cumarico, Gallico, Caffaico, Protocatechico, <i>p</i> -Idrossibenzoico, Ferulico, Cinnammico, Benzoico, 4-(acetossietil)-1,2-diidrossibenzene
Idrossi-isocromani	
Alcoli Fenolici	(3,4-Diidrossifenil)-etanolo (3,4 DHPEA), <i>p</i> -(Idrossifenil)-etanolo (<i>p</i> -HPEA), (3,4-Diidrossifenil)-etanolo-glucoside
Lignani	(+)-1-Acetossipinoresinolo, (+)-Pinoresinolo
Flavonidi	Apigenina, Luteolina
Secoiridoidi	Forma dialdeidica dell'acido decarbossimetil elenolico legato al 3,4-DHPEA (3,4 DHPEA-EDA), Forma dialdeidica dell'acido decarbossimetil elenolico legato al <i>p</i> -HPEA (<i>p</i> -HPEA-EDA), Oleuropeina, Oleuropeina aglicone (3,4 DHPEA-EDA), Ligustroside aglicone, Forma dialdeidica dell'oleuropeina aglicone, Forma dialdeidica del ligustroside aglicone

Molti fenoli conferiscono un gusto amaro e pungente all'olio d'oliva. Gli acidi fenolici, come il fenolo o l'acido cinnamico, sono i responsabili di quella sensazione pungente che si sente nelle zone laterali e posteriore della lingua e delle elevate stabilità e proprietà organolettiche dell'olio [3]. Gli oli privi o con un basso contenuto di fenoli danno una sensazione dolciastria al gusto. Si è riscontrata una relazione lineare tra il contenuto di fenoli e la stabilità ossidativa dell'olio vergine d'oliva [3]. La rimozione di ioni metallici che promuovono l'ossidazione aumenta la stabilità di qualunque substrato lipidico, come l'olio d'oliva, nel quale tracce di metalli di transizione possono causare una parziale degradazione dei fenoli presenti.

I composti fenolici sono presenti in tutti i cibi vegetali e possono agire nel corpo umano come anti-ossidanti, preservando l'ossidazione di agenti protettivi quali l'acido ascorbico e gli acidi grassi insaturi [8]. Nel valutare l'attività anti-ossidante di un composto fenolico, tuttavia, va considerato: qual è la molecola che deve essere protetta dall'ossidazione, il meccanismo d'azione della molecola anti-ossidante, le condizioni del sistema che garantiscono le proprietà anti-ossidanti della sostanza [4].

Tra i potenziali effetti dei fenoli dell'olio d'oliva sulla salute umana si riscontra una bassa incidenza delle malattie coronariche nell'area Mediterranea.

L'olio d'oliva rappresenta una piccola parte dell'intero mercato degli oli vegetali, ma il suo utilizzo sta aumentando, tanto che i produttori stanno cercando di migliorarne qualità e stabilità selezionando appropriate *cultivar* ed ottimizzando ciascuno stadio di produzione, dalla raccolta alla estrazione. Il raggiungimento di una effettiva ottimizzazione del processo di estrazione è, però, in qualche maniera limitato

dall'elevato numero di coltivatori e di frantoi, ciascuno che adopera il proprio metodo tradizionale.

1.2 LE ACQUE DI VEGETAZIONE

Le acque di vegetazione (AV) sono il principale sottoprodotto della lavorazione delle olive e si originano dalla somma dell'acqua propria della drupa (oliva), che di norma è pari al 50 % in peso delle olive trattate, dell'acqua impiegata per diluire la pasta di olive e dell'acqua di lavaggio delle olive stesse (pari al 5 % in peso) e delle macchine (pari al 5-10 % in peso) [9]. Oltre alle AV, le altre due fasi prodotte da un impianto di produzione di olio d'oliva (frantoio), sia esso di tipo tradizionale-discontinuo o moderno-continuo, sono l'olio d'oliva e un residuo solido, detto sansa. Le quantità di olio, di sansa e di AV prodotte rispetto al peso delle olive trattate dipendono dal tipo di frantoio adoperato.

I frantoi possono, dunque, essere sostanzialmente di due tipi: il processo tradizionale a pressa a ciclo discontinuo (schematizzato in Figura 3) ed il sistema innovativo a ciclo continuo che opera mediante centrifuga continua di una miscela di olive macinate e acqua calda.

Il processo tradizionale discontinuo prevede l'aggiunta dopo la macinazione di 40-120 l-acqua (a temperatura ambiente)/100 kg-olive macinate e produce sansa con il 50 % di umidità circa e acque di vegetazione ad elevata carica inquinante, dovuta all'alto contenuto di sostanza organica, di sali minerali e di fenoli e al pH compreso fra 4.5 e 5 [2].

Il processo ad estrazione centrifuga a ciclo continuo, dopo la prima fase di macinazione delle olive, prevede la valutazione dell'umidità della pasta olearia ottenuta. Per valori di umidità della pasta olearia inferiori al 50 %, si aggiungono 10-20 kg-acqua/100 kg-olive macinate e si procede all'estrazione a due fasi, l'olio e la sansa. L'unico sottoprodotto di scarto così ottenuto, la sansa, presenta un elevato valore di umidità (58-62 %), che, quindi, rende difficoltosa l'estrazione con solvente dell'olio ritenuto nella sansa stessa [4]. Quando, invece, il valore di umidità della pasta olearia supera il 50 %, la pasta presenta proprietà tali da dare un buon rendimento della fase di estrazione senza necessitare dell'aggiunta di acqua e si procede, perciò, al frazionamento

in tre fasi, l'olio, la sansa con un valore di umidità accettabile (48-54 %) ed una elevata quantità di AV [2].

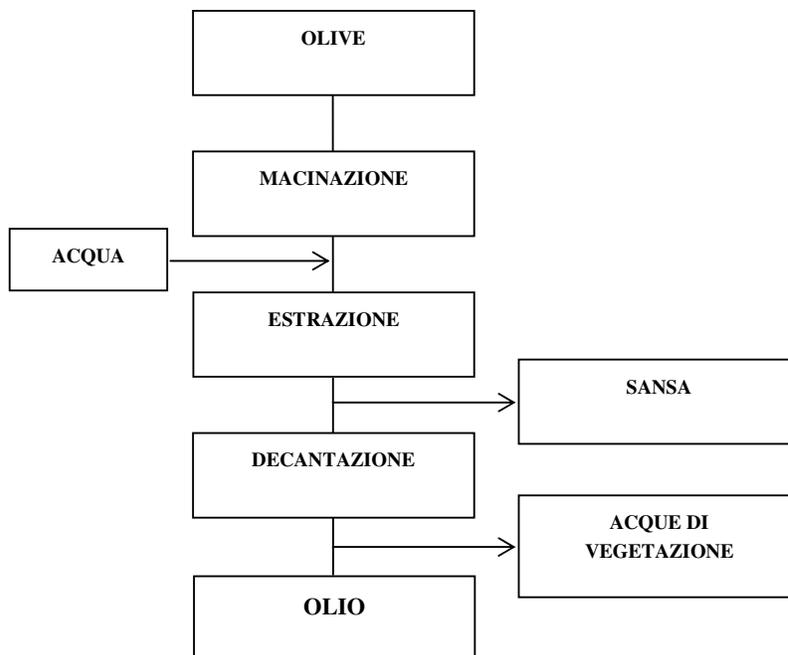


Figura 3 Schematizzazione del processo tradizionale a pressa a ciclo discontinuo.

Riassumendo, da un bilancio di massa nei tre processi di estrazione dell'olio d'oliva si ha una produzione di AV pari a: 1) 80-110 kg-AV/100 kg-olive trattate, nel processo tradizionale discontinuo; 2) 33-35 kg-AV/100 kg-olive trattate, nel processo estrazione centrifuga a ciclo continuo a tre fasi; 3) nulla nel processo ad estrazione centrifuga a ciclo continuo a due fasi [2].

Le AV rappresentano un refluo difficilmente trattabile con i metodi usuali di smaltimento di acque reflue, a causa del loro caratteristico carico organico elevato e delle stagionalità tipica della lavorazione delle olive, che concentra notevoli quantità di scarichi in un periodo di tempo estremamente limitato (90 – 150 giorni). Gli scarti della lavorazione delle olive presentano, inoltre, una variabilità nella quantità emessa e nella loro composizione a seconda del tipo di impianto utilizzato per l'estrazione dell'olio e della qualità dell'oliva stessa.

L'elevato potenziale inquinante delle AV è dovuto, sostanzialmente, alla grande quantità di composti organici *recalcitranti* (COD = 45 – 139 g/l; BOD = 35 – 100 g/l), di sali (conducibilità elettrica = 8-22 dSm⁻¹) [9], all'elevata concentrazione di solidi (60 –

120 g/l), di oli (3 – 20 g/l) e di composti fenolici (0.5 – 5 g/l) [10]. La tossicità delle AV, che si manifesta sia come bio-tossicità che come fito-tossicità, è soprattutto dovuta alla presenza di fenoli e di acidi grassi. I fenoli, in particolare, inibiscono la crescita di alcuni micro-organismi, specialmente dei batteri [11]. Per fenoli, generalmente, si intendono quei composti che hanno un anello aromatico con uno o più gruppi ossidrilici (OH^-) sostituenti e catene funzionali laterali [12]. Con il termine *recalcitrante*, inoltre, si indicano quei composti organici che sono refrattari a successiva ossidazione per via chimica una volta che si sono formati. In genere, si tratta di cloro-alcani a catena corta (tetracloroetano, tricloroetano), n-paraffine [13] e di acidi carbossilici a basso peso molecolare, tipo acido acetico [14], ossalico, formico, maleico. Questi ultimi composti sono dei ben noti metaboliti primari [13], che agiscono nei cicli energetici di molti organismi viventi. La loro formazione durante un processo di ossidazione chimica, perciò, non deve preoccupare nel caso in cui tale processo sia integrato con un trattamento biologico tradizionale, poiché, oltre ad avere distrutto i componenti bio-inibitori, si sono generati prodotti prontamente biodegradabili.

Un'AV, per essere scaricata in un corso d'acqua naturale, necessita di un fattore di diluizione minimo di 1:5000 [15], cosa che di norma non è possibile realizzare.

La qualità delle olive lavorate può essere valutata in base al rapporto fra i fenoli totali nella AV prodotta e i fenoli totali nell'olio d'oliva ottenuto. Olive che portano ad un valore di tale rapporto compreso tra 45 e 30 (circa) si considerano di buona qualità, mentre se tale rapporto è compreso tra 110 e 55 (circa) le olive si ritengono di qualità mediocre [16]. Nel caso dei sistemi moderni a centrifugazione continua il suddetto rapporto è sempre più basso che nel caso di sistemi tradizionali discontinui, per via della differenza di temperatura a cui operano i due processi e dei tempi di contatto ridotti durante la centrifugazione tra la pasta di olive e l'acqua di diluizione aggiunta. Adoperando olive molto mature il rapporto fenoli totali-AV / fenoli totali-olio risulta sempre maggiore rispetto al caso di olive meno mature.

1.3 CARATTERISTICHE DELLE ACQUE DI VEGETAZIONE

I reflui liquidi industriali o agro-alimentari generalmente vengono caratterizzati rispetto ad alcuni parametri significativi: la domanda chimica di ossigeno (Chemical Oxygen Demand – COD), i solidi sospesi totali (Total Suspended Solids – TSS), i solidi sospesi volatili (Volatile Suspended Solids – VSS), l'azoto totale (N), il fosforo totale (P), la tossicità, la domanda biochimica di ossigeno (Biochemical Oxygen Demand – BOD), la frazione di COD rapidamente biodegradabile (Rapidly Biodegradable COD – RBCOD) e quella lentamente biodegradabile (Slowly Biodegradable COD – SBCOD), il carbonio organico totale (Total Organic Carbon – TOC).

Per valutare la trattabilità di un refluo di norma ci si riferisce ai rapporti tra i parametri globali, quali $COD_{SOLUBILE}/COD_{TOTALE}$, BOD/COD_{TOTALE} , COD/N , COD/P , $N_{AMMONIACALE}/N_{TOTALE}$.

Generalmente, una AV contiene: 83-94 % in peso di acqua, 4-16 % in peso di materia organica, 1-2 % in peso di sali minerali. La materia organica è costituita da: olio (1-14 % in peso), polisaccaridi (13-53 % in peso), proteine (8-16 % in peso), acidi organici (3-10 % in peso), poli-alcol (3-10 % in peso), fenoli (2-15 % in peso) [9].

Possono essere rilevati più di 50 diversi fenoli, molti alcol, aldeidi e composti a basso peso molecolare. Fra tutti questi costituenti, quelli a natura fenolica meritano una speciale attenzione poiché influenzano tre delle principali proprietà di una AV: gli effetti antibatterico e fito-tossico e il colore scuro.

Gli acidi fenolici che inquinano maggiormente le AV sono: il caffeico (acido 3,4-diidrossi-cinnamico), il *p*-cumarico (acido trans-4-idrossi-cinnamico), il siringico (acido 4-idrossi-3,5-dimetossi-benzoico), il vanillico (acido 4-idrossi-3-metossi-benzoico), il 3,4,5-trimetossibenzoico, il veratrico (acido 3,4-dimetossi-benzoico), il *p*-idrossibenzoico e il protocatechico (acido 3,4-diidrossi-benzoico) [17].

I sali minerali contenuti in una AV sono carbonati (21 % in peso), fosfatici (14 % in peso), potassici (47 % in peso) e sodici (7 % in peso) [9].

In Tabella 2 sono messe a confronto le caratteristiche chimico fisiche medie delle AV derivanti da un processo di estrazione continuo e da un processo tradizionale discontinuo [2].

Si riscontra, osservando i parametri più rappresentativi, che per i processi operati in continuo le AV presentano maggiori valori di COD, di sostanze azotate, di zuccheri,

di sostanze minerali e di fenoli rispetto alle AV derivanti da un processo operato secondo il metodo tradizionale discontinuo a pressatura. Di contro, però, la quantità di AV generata, sia rispetto alle olive macinate che all'olio prodotto, è sensibilmente più bassa nel caso dei moderni processi continui a centrifugazione. Riguardo ai fenoli, in particolare, gli oli che sono stati ottenuti mediante centrifugazione ne hanno un più basso contenuto, probabilmente poiché tale processo prevede l'uso di grandi quantità di acqua calda, che dilava i fenoli dall'olio trasferendoli nella fase acquosa di scarto (AV) [3].

Le sostanze secche ottenute dopo esposizione dell'AV a 105 °C sono costituite dall'80-90 % di materiale organico, mentre la restante parte è di natura inorganica.

Il pH acido è da addebitarsi alla presenza di acidi carbossilici, quali, ad esempio, l'acido acetico, fumario, lattico, ossalico.

Tabella 2 Caratteristiche chimico fisiche delle AV.

Parametri	Unità	Processo continuo	Processo discontinuo
pH	-	5.4	5.4
Densità [18]	g/cm ³	1.01	1.03
EC ₂₅ [19]	dS/m	22	8
Acqua	%	86.4	93.5
Composti organici	%	12	5.2
Sostanze grasse	%	0.5	1.3
Sostanze azotate	%	1.8	0.3
Zuccheri	%	4.5	1.5
Acidi organici	%	0.9	Tracce
Polialcoli	%	1.1	1.1
Pectine, mucillagini, tannini	%	1.5	0.37
Glucosidi	%	Tracce	Tracce
Polifenoli	%	1.7	0.63
Sostanze minerali a 550 °C	g/l	1.5	0.4
P ₂ O ₅	%	0.21	0.06
CO ₂	%	0.3	0.08
SO ₃ , SiO ₂ , FeO, MgO	%	0.09	0.02
CaO	%	0.09	0.02
K ₂ O	%	0.71	0.19
Na ₂ O	%	0.1	0.03
Solidi Sospesi	%	0.1	0.9
Sostanze secche a 105 °C	g/l	13.6	6.5
COD	g/l	208	49.5
BOD ₅	g/l	90.2	28.7
AV	m ³ /ton-olive	0.4	1.1
AV	m ³ /ton-olio	2	5.5

Il caratteristico colore rosso-bruno è dovuto alla polimerizzazione dei fenoli a basso peso molecolare, che da origine ai tannini, ed è chimicamente legato ai derivati della lignina [11].

L'odore di un'AV appena prodotta ricorda quello delle olive, mentre con il passare del tempo fenomeni di fermentazione naturale portano le AV ad avere un odore fetido [9].

Rispetto ai liquami urbani, le AV hanno una minore pericolosità igienico-sanitaria, perché prive di carica microbica patogena e di composti clororganici. D'altro canto, il loro smaltimento in depuratori di reflui urbani, operanti per ossidazione biologica con fanghi attivi, può causare l'arresto dell'attività biologica di degradazione, il rigonfiamento dei fanghi, che alleggeriti e disgregati galleggiano sull'acqua e fuoriescono dall'impianto con i reflui trattati [4].

Nel terreno l'immissione massiccia delle AV svolge azione fitotossica ed erbicida sia per l'elevato contenuto di fenoli che di sali, che possono causare la morte delle piante per plasmosi [9].

La sansa, che, come già accennato, è il residuo solido di scarto della lavorazione delle olive contenente principalmente la buccia e il nocciolo delle olive, può essere trattata inizialmente con solventi per estrarne l'olio residuo (olio di sansa), in modo da evitare la putrefazione del materiale. Il materiale esausto (sansa esausta) così ottenuto può dunque essere compattato in pellets ed usato come combustibile solido (di norma venduto ad 1.50-8.50 €/quintale).

I moderni processi continui di estrazione dell'olio d'oliva lasciano una frazione di olio molto piccola nella sansa e perciò il processo di recupero mediante estrazione con solventi risulta anti-economico.

Le sanse prodotte da un processo di estrazione tradizionale e da uno continuo, agli esami preliminari, non mostrano sostanziali differenze nel potere calorifico, nel contenuto di ceneri e nella composizione [18].

1.4 QUANTITÀ DI ACQUE DI VEGETAZIONE PRODOTTE

Si stima che la produzione annua mondiale di AV sia al di sopra di 30 milioni di tonnellate [17]. L'Europa produce intorno a 5.5 milioni di m³ di AV, caratterizzate da un elevato COD (10-60 kg-O₂/m³) e da un elevato contenuto di poli-fenoli (fino a 80 g/l) [20].

Lo smaltimento delle AV sta diventando un problema particolarmente critico per i paesi del Mediterraneo, dove la produzione totale ammonta a 10-12·10⁶ m³/anno ed è concentrata in un breve periodo di tempo (novembre – marzo).

In Italia si stima che la produzione di AV vari fra 8·10⁵ [3] e 3·10⁶ m³/anno [18], raggiungendo quindi punte superiori al 50 % del totale annuo prodotto in tutto il Mediterraneo.

La Spagna (dove si indicano le AV con il termine *alpechin*) produce più di 2.5·10⁵ ton/anno, con picchi che arrivano fino al 50 % delle AV del bacino del Mediterraneo [9]. La Giordania arriva a produrre intorno a 0.5 ton/anno di AV.

Tradizionalmente la produzione di olio d'oliva avviene in un grande numero di piccoli frantoi e gli effluenti raramente raggiungono i corsi d'acqua causando i loro effetti negativi nell'intorno del frantoio stesso.

La quantità di AV prodotta in un processo varia fra 0.5 e 2 l/kg di olive trattate, a seconda del tipo di sistema di estrazione dell'olio adoperato [9]. La composizione chimica di una AV è molto variabile a seconda di diversi fattori: la varietà di olive; il sistema di coltivazione; il grado di maturazione del frutto; la procedura di estrazione dell'olio.

1.5 RICHIAMI NORMATIVI

La legislazione spagnola per lo smaltimento degli effluenti impone come massime concentrazioni allo scarico 300 mg/l per il BOD e 500 mg/l per il COD [9].

In Italia la norma di riferimento è rappresentata dalla Legge n°574 / 11-Novembre-1996 / “Nuove norme in materia di utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione e di scarichi dei frantoi oleari” [21], che è riportata integralmente in Appendice.

Per come riportato dall’art. 1, le AV alle quali non è stato aggiunto alcun additivo possono essere smaltite mediante spandimento controllato su terreni adibiti ad usi agricoli e cioè vengono adoperate per usi agronomici. Nell’art. 4 si specifica che lo spandimento deve essere effettuato con modalità che garantiscano una distribuzione uniforme del carico idraulico sull’intera superficie del terreno, in modo da evitare fenomeni di ruscellamento.

Riguardo alle quantità da poter smaltire per spandimento, i limiti fissati nell’art. 2 sono di 50 e 80 m³/ha/anno, rispettivamente per AV provenienti da frantoi a ciclo tradizionale e da frantoi a ciclo continuo.

I terreni adibiti allo spandimento devono essere ad almeno trecento metri dalle aree di salvaguardia delle captazioni di acque destinate al consumo umano, ad almeno duecento metri dai centri abitati, non devono avere colture orticole in atto, devono essere privi di falde e non devono essere gelati, innevati, saturi d’acqua o inondati.

È previsto lo stoccaggio per non più di trenta giorni in silos o cisterne appositamente adibite.

I controlli di attuazione della legge sono demandati all’agenzia nazionale per la protezione dell’ambiente e le agenzie regionali per la protezione dell’ambiente, laddove esistenti.

Le norme della Legge n°574 si applicano anche alle sanse umide.

Riguardo alla sostanza organica, le dosi mediamente tollerate sono di 5 ton/ha.

Quando i reflui da frantoi non possono essere utilizzati per usi agronomici, vanno smaltiti mediante processi di depurazione. In tal caso, le AV vere e proprie (fase liquida del refluo) sono soggette alla norma sulla tutela delle acque (D.lg. n°152 dell’11 maggio 1999 recante “Disposizioni sulla tutela delle acque dall’inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della

direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole”), mentre la sansa (fase solida del refluo) è soggetta al D.lg. n. 99 del 27 gennaio 1992 (“Attuazione della direttiva 86/278/CEE concernente la protezione dell’ambiente, in particolare del suolo, nell’utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura”) e alla legge n. 748/84 che disciplina i fertilizzanti. [2]

In Tabella 3 [22] sono riportati i parametri di riferimento ai quali occorre sottostare per rimanere entro i termini legali del D.lg. n°152 dell’11 maggio 1999 in merito alla tutela delle acque dall’inquinamento.

Riguardo al saggio di tossicità acuta, esso è obbligatorio ed in caso di esecuzione di più test di tossicità va considerato il risultato peggiore. Il risultato positivo della prova di tossicità obbliga all’approfondimento delle indagini analitiche e alla ricerca delle cause di tossicità e la loro rimozione. Nel caso di acque superficiali, il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore al 50 % del totale; per fognature, invece, il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore all’80 % del totale.

Tabella 3 Parametri di riferimento stabiliti nella norma sulla tutela delle acque.

Parametri	Unità	ACQUE SUPERFICIALI	FOGNATURA	SUOLO
pH		5.5-9.5	5.5-9.5	6-8
SAR				10
Temperatura (1)	°C	(1)	(1)	
Colore		Non percettibile con diluizione 1:20	Non percettibile con diluizione 1:40	
Odore		Non deve essere causa di molestie	Non deve essere causa di molestie	
Mat. Grossolani		Assenti	Assenti	Assenti
Mat. Sosp. Tot (2)	mg/l	80	200	25
BOD ₅ (2)	“	40	250	20
COD (2)	“	160	500	100
Azoto totale	“			15
Alluminio Al	“	1	2	1
Berillio	“			0.1
Arsenico As	“	0.5	0.5	0.05
Bario Ba	“	20	-	10
Boro B	“	2	4	0.5
Cadmio Cd	“	0.02	0.02	
Cromo III Cr	“	2	4	1
Cromo VI Cr	“	0.2	0.2	0.05
Ferro Fe	“	2	4	2
Manganese Mn	“	2	4	0.2
Mercurio Hg	“	0.005	0.005	
Nichel Ni	“	2	4	0.2

Piombo Pb	“	0.2	0.3	0.1
Rame Cu	“	0.1	0.4	0.1
Selenio Se	“	0.03	0.03	0.002
Stagno Sn	“	10	-	3
Vanadio	“			0.1
Zinco Zn	“	0.5	1	0.5
Cianuri totali Cn	“	0.5	1	
Cloro attivo C12	“	0.2	0.3	0.2
Solfuri H ₂ S	“	1	2	
Solfiti SO ₃	“	1	2	0.5
Solfati SO ₄ (3)	“	1.000	1.000	500
Cloruri Cl (3)	“	1.200	1.200	100
Fluoruri F	“	6	12	1
Fosforo totale P (2)	“	10	10	2
Azoto amm. NH ₃ (2)	“	15	30	5
Azoto nitroso N (2)	“	0.6	0.6	
Azoto nitrico N (2)	“	20	30	
Idrocarburi totali	“	5	10	
Fenoli tot. C ₆ H ₅ OH	“	0.5	1	0.1
Aldeidi H-CHO	“	1	2	0.5
Solv. Org. Aromatici	“	0.2	0.4	
Compos. Org. Aroma.	“			0.01
Totale				
Parametri	Unità	ACQUE SUPERFICIALI	FOGNATURA	SUOLO
Solv. Org. Azotati (4)	“	0.1	0.2	
Tensioattivi totali	“	2	4	0.5
Pesticidi fosforati	“	0.1	0.1	
Pesticidi totali	“	0.05	0.05	
Aldrin	“	0.01	0.01	
Tensioattivi	“	2	4	
Endrin	“	0.002	0.002	
Isodrin	“	0.002	0.002	
Solventi clorurati (5)	“	1	2	
Escherichiacoli (6)		Ufc/100 ml		Ufc/100 ml

- (1) Per i corsi d'acqua la variazione massima tra temperature medie di qualsiasi sezione del corso d'acqua a monte e a valle del punto di immissione non deve superare i 3 °C. Su almeno metà di qualsiasi sezione a valle tale variazione non deve superare 1 °C. Per i laghi la temperatura dello scarico non deve superare i 30 °C e l'incremento di temperatura del corpo recipiente non deve in nessun caso superare i 3 °C oltre 50 metri di distanza dal punto di immissione. Per i canali artificiali, il massimo valore medio della temperatura dell'acqua di qualsiasi sezione non deve superare i 35 °C, la condizione suddetta è subordinata all'assenso del soggetto che gestisce il canale. Per il mare e per le zone di foce di corsi d'acqua non significativi, la temperatura dello scarico non deve superare i 35 °C e l'incremento di temperatura del corpo recipiente non deve in nessun caso superare i 3 °C oltre i 1000 metri di distanza dal punto di immissione. Deve inoltre essere assicurata la compatibilità ambientale dello scarico con il corpo recipiente ed evitata la formazione di barriere termiche alla foce dei fiumi.
- (2) Per gli scarichi di acque reflue industriali recapitanti in zone sensibili la concentrazione di fosforo totale e di azoto totale deve essere rispettivamente di 1 e 10 mg/l.
- (3) Tali limiti non valgono per lo scarico in mare, in tal senso le zone di foce sono equiparate alle acque marine costiere, purché almeno sulla metà di una qualsiasi sezione a valle dello scarico non vengano disturbate le naturali variazioni della concentrazione di solfati o di cloruri.
- (4) Sono inclusi in questo parametro PCB e PCT.
- (5) Esclusi i composti come i pesticidi clorurati.
- (6) All'atto dell'approvazione dell'impianto per il trattamento di acque reflue urbane, da parte dell'autorità competente andrà fissato il limite più opportuno in relazione alla situazione ambientale e igienico sanitaria del corpo idrico recettore e agli usi esistenti. Si consiglia un limite non superiore ai 5000 UFC/100ml.

APPENDICE: LEGGE N°574/ 11 NOVEMBRE 1996

“Nuove norme in materia di utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione e di scarichi dei frantoi oleari”

Art. 1.

Utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione e delle sanse umide

1. Le acque di vegetazione residue dalla lavorazione meccanica delle olive che non hanno subito alcun trattamento né ricevuto alcun additivo ad eccezione delle acque per la diluizione delle paste ovvero per la lavatura degli impianti possono essere oggetto di utilizzazione agronomica attraverso lo spandimento controllato su terreni adibiti ad usi agricoli.
2. Ai fini dell'applicazione della presente legge le sanse umide provenienti dalla lavorazione delle olive e costituite dalle acque e dalla parte fibrosa di frutto e dai frammenti di nocciolo possono essere utilizzate come ammendanti in deroga alle caratteristiche stabilite dalla legge 19 ottobre 1984, n. 748, e successive modificazioni. Lo spandimento delle sanse umide sui terreni aventi destinazione agricola può avvenire secondo le modalità e le esclusioni di cui agli articoli 4 e 5. Le norme di cui alla presente legge relative alle acque di vegetazione di cui al comma 1 si estendono anche alle sanse umide di cui al presente comma ad esclusione di quanto previsto dall'articolo 6.

Art. 2.

Limiti di accettabilità

1. L'utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione ai sensi dell'articolo 1 è consentita in osservanza del limite di accettabilità di cinquanta metri cubi per ettaro di superficie interessata nel periodo di un anno per le acque di vegetazione provenienti da frantoi a ciclo tradizionale e di ottanta metri cubi per ettaro di superficie interessata nel periodo di un anno per le acque di vegetazione provenienti da frantoi a ciclo continuo.
2. Qualora vi sia effettivo rischio di danno alle acque, al suolo, al sottosuolo o alle altre risorse ambientali, accertato a seguito dei controlli eseguiti ai sensi del comma 2 dell'articolo 3, il sindaco con propria ordinanza può disporre la sospensione della distribuzione al suolo oppure ridurre il limite di accettabilità.

Art. 3.

Comunicazione preventiva

1. L'utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione è subordinata alla comunicazione da parte dell'interessato al sindaco del comune in cui sono ubicati i terreni, almeno entro trenta giorni prima della distribuzione, di una relazione redatta da un agronomo, perito agrario o agrotecnico o geologo iscritto nel rispettivo albo professionale, sull'assetto pedogeomorfologico, sulle condizioni climatiche e sulle caratteristiche in genere dell'ambiente ricevitore, con relativa mappatura, sui tempi di spandimento previsti e sui mezzi meccanici per garantire un'adeguata distribuzione.
2. L'autorità competente può, con specifica motivazione, chiedere ulteriori accertamenti o disporre direttamente controlli e verifiche.

Art. 4.

Modalità di spandimento

1. Lo spandimento delle acque di vegetazione deve essere realizzato assicurando una idonea distribuzione ed incorporazione delle sostanze sui terreni in modo da evitare conseguenze tali da mettere in pericolo l'approvvigionamento idrico, nuocere alle risorse viventi ed al sistema ecologico.
2. Lo spandimento delle acque di vegetazione si intende realizzato in modo tecnicamente corretto e compatibile con le condizioni di produzione nel caso di distribuzione uniforme del carico idraulico sull'intera superficie dei terreni in modo da evitare fenomeni di ruscellamento.

Art. 5.

Esclusione di talune categorie di terreni

1. È vietato in ogni caso lo spandimento delle acque di vegetazione e delle sanse, ai sensi dell'articolo 1, sulle seguenti categorie di terreni: a) i terreni situati a distanza inferiore a trecento metri dalle aree di salvaguardia delle captazioni di acque destinate al consumo umano ai sensi dell'articolo 4 del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 236; b) i terreni situati a distanza inferiore a duecento metri dai centri abitati; c) i terreni investiti da colture orticole in atto; d) i terreni in cui siano localizzate falde che possono venire a contatto con le acque di percolazione del suolo e comunque i terreni in cui siano localizzate falde site ad una profondità inferiore a dieci metri; e) terreni gelati, innevati, saturi d'acqua e inondatai.

Art. 6.

Stoccaggio

1. Lo stoccaggio delle acque di vegetazione deve essere effettuato per un termine non superiore a trenta giorni in silos, cisterne o vasche interrate o sopraelevate all'interno del frantoio o in altra località, previa comunicazione al sindaco del luogo ove ricadono.
2. Restano ferme le disposizioni in materia di edificabilità dei suoli.

Art. 7.

Competenze delle regioni e delle province autonome

1. Le regioni e le province autonome possono redigere un apposito piano di spandimento delle acque di vegetazione con l'indicazione di ulteriori precisazioni tenuto conto delle caratteristiche dell'ambiente ricevitore, della presenza di zone di captazione di acqua potabile, minerale e termale e dei limiti di concentrazione delle sostanze organiche.
2. Il piano, redatto sulla base della valutazione delle diverse situazioni territoriali, deve riguardare comprensori omogenei, individuati con riferimento alle caratteristiche della produzione olivicola, alla distribuzione ed intensità degli oliveti nonché alla collocazione territoriale ed alle dimensioni degli impianti di molitura.
3. Copia del piano viene inviata al Ministero delle risorse agricole, alimentari e forestali e al Ministero dell'ambiente.

Art. 8.

Sanzioni

1. Chiunque proceda allo spandimento di acque di vegetazione senza procedere alla preventiva comunicazione di cui all'articolo 3 è punito con la sanzione amministrativa pecuniaria da lire cinquecentomila a lire un milione.
2. La stessa sanzione di cui al comma 1 si applica a chiunque proceda allo spandimento di acque di vegetazione con inosservanza dei modi di applicazione di cui all'articolo 4, comma 2. Se la violazione riguarda la mancata osservanza delle precauzioni previste dal comma 1 dello stesso articolo 4, si applica la sanzione amministrativa da lire un milione a lire tre milioni, salvo che il fatto non sia previsto dalla legge come reato.
3. A chiunque proceda allo spandimento delle acque di vegetazione con inosservanza del limite di accettabilità di cui all'articolo 2 si applica la sanzione amministrativa da lire un milione a lire tre milioni, aumentabile sino ad un terzo in caso di violazione di particolare gravità del suddetto limite di accettabilità.
4. Chiunque proceda allo spandimento delle acque di vegetazione in violazione dei divieti di cui all'articolo 5 è punito con la sanzione amministrativa da lire un milione a lire cinque milioni.
5. Per l'accertamento delle violazioni previste nel presente articolo e per l'irrogazione delle relative sanzioni è competente l'autorità comunale, salve le attribuzioni affidate dalla legge ad altre pubbliche autorità.

Art. 9.

Controlli

1. L'Agenzia nazionale per la protezione dell'ambiente e le agenzie regionali per la protezione dell'ambiente, laddove esistenti, procedono alla verifica periodica delle operazioni di spandimento delle acque di vegetazione a fini di tutela ambientale.
2. Ogni tre anni a partire dalla data di entrata in vigore della presente legge, il Ministro delle risorse agricole, alimentari e forestali, sentito il Ministro dell'ambiente per le parti di competenza, trasmette, entro il 31 dicembre, al Parlamento una relazione sulla applicazione della presente legge, sullo stato delle acque, del suolo, del sottosuolo e delle altre risorse ambientali venute a contatto con le acque di vegetazione, nonché sulle più recenti acquisizioni scientifiche in materia di utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione e di scarichi dei frantoi oleari.

Art. 10.

Disposizioni finali

1. L'utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione ai sensi dell'articolo 1, non è subordinata all'osservanza da parte dell'interessato delle prescrizioni, dei limiti e degli indici di accettabilità previsti dalla legge 10 maggio 1976, n. 319, e successive modificazioni.
2. È abrogato il decreto-legge 26 gennaio 1987, n. 10, convertito, con modificazioni, dalla legge 24 marzo 1987, n. 119.
3. Restano validi gli atti ed i provvedimenti adottati e sono fatti salvi gli effetti prodottisi ed i rapporti giuridici sorti sulla base dell'articolo 4, commi 2 e 3, dei decreti-legge 29 aprile 1995, n. 140, 28 giugno 1995, n. 256, 28 agosto 1995, n. 358, 27 ottobre 1995,

- n. 445, 23 dicembre 1995, n. 546, 26 febbraio 1996, n. 81, 26 aprile 1996, n. 217, 25 giugno 1996, n. 335, e 8 agosto 1996, n. 443.
4. Non sono punibili per i fatti commessi in data anteriore a quella di entrata in vigore della presente legge in violazione della legge 10 maggio 1976, n. 319, e successive modificazioni, coloro che abbiano adempiuto agli obblighi previsti dai commi 1, 2 e 5 dell'articolo 1 e dal comma 2-bis dell'articolo 2 del decreto-legge 26 gennaio 1987, n. 10, convertito, con modificazioni, dalla legge 24 marzo 1987, n. 119, e successive modificazioni.
 5. La presente legge entra in vigore il giorno stesso della sua pubblicazione nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Pizzoni F. (Agosto 2006). Radici antiche. *Case & Country Class*, **155**, 12-16.
- [2] Ciancabilla F., Bonoli A. e Goldoni S. Il recupero e la gestione delle acque di vegetazione dei frantoi oleari. DICMA, Facoltà Ingegneria, Università di Bologna.
- [3] Visioli F. and Galli C. (1998). Olive oil phenols and their potential effects on human health. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 4292-4296.
- [4] De Martino A. (2000). Recupero della frazione polimerica dalle acque di vegetazione: caratterizzazione chimica, biologica e applicazioni biotecnologiche. Tesi di Dottorato. Università degli Studi di Napoli "Federico II".
- [5] Grimaldi D., Di Lauro A., Cataudella R., Pollero T., Piromalli W., Beggiato M., Marini A., Amelio M., Vigo F. e Carozzi S. (2005). Analisi ambientale di comparto produttivo: L'olio d'oliva. APAT-ARPAL. Disponibile on-line su http://www.apat.gov.it/Media/cicli_produttivi/Olio_oliva/Olio.htm
- [6] www.cittadelloolio.it
- [7] Gucci R., Perri E. and Servili M. (2004). Il miglioramento delle caratteristiche organolettiche tipiche degli oli extra vergini di oliva rispetto alle esigenze di mercato. UNAPROL - Roma. <http://www.unaprol.it/Pubblicazioni/ORGANOLETTICHE.pdf>
- [8] Montanari L., Perretti G., Patella F., Guidi A. and Fantozzi P. (1999). Organic and phenolic acids in beer. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, **32**, 535-539.
- [9] Cabrera F., Lòpez R., Martinez-Bordiù A., Dupuy de Lome E. and Murillo J.M. (1996). Land treatment of olive oil mill wastewater. *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, **11**, 215-225.
- [10] Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslis A. and Sakellaropoulos G. (1996). Evaluation of various pre-treatment methods for olive oil mill wastewaters. *Europ. Water Poll. Control*, **6**, 10-16.
- [11] Flouri F., Sotirchos D., Ionnidou S. and Balis C. (1996). Decolorization of olive oil mill liquid wastes by chemical and biological means. *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, **11**, 189-192.
- [12] Ramos-Cormenzana A., Juárez-Jiménez B. and Garcia-Pareja P. (1996). Antimicrobial activity of olive oil mill waste-waters (alpechin) and biotransformed olive oil mill wastewater. *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, **11**, 283-290.
- [13] Chamorro E., Marco A. and Esplugas S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Res.*, **35**-4, 1047-1051.
- [14] Centi G., Perathoner S., Torre T. and Verduna M.G. (2000). Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today*, **55**, 61-69.
- [15] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O. and Frades J (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1873-1880.
- [16] Vacca A. (2004). Recupero e valorizzazione dei reflui agro-industriali. Tesi di Dottorato. Università degli Studi di Cagliari.
- [17] Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., Acero J.L. and Pinilla M.L. (1997). Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewater from olive oil mills. *Ind. Eng. Chem Res.*, **36**, 638-644.
- [18] Vitolo S., Petarca L. and Bresci B. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Biores. Technol.*, **67**, 129-137.

- [19] Sierra J., Martí E., Montserrat G., Cruañas R. and Garau M.A. (2001). Characterization of soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Sci. Tot. Environ.*, **279**, 207-214.
- [20] Centi G., Perathoner S. and Romeo G. (2001). Fe/MFI as a new heterogeneous Fenton-type catalyst in the treatment of wastewater from agroindustrial processes. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 5156-5163.
- [21] Legge 11 novembre 1996, n. 574, "Nuove norme in materia di utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione e di scarichi dei frantoi oleari", Pubblicata nella Gazzetta Ufficiale, n. 265 del 12 Novembre 1996. Disponibile on-line: <http://www.parlamento.it/parlam/leggi/96574l.htm>
- [22] Azienda G.O.S.T. Gruppo Operatori Sistemi Tecnologici. <http://www.gost.it/analisiacque.html>

CAPITOLO II

TECNICHE DI SMALTIMENTO DELLE ACQUE DI VEGETAZIONE

2.1 INTRODUZIONE

Il trattamento delle acque di scarico, come già evidenziato precedentemente, è divenuto un grave problema sociale, tecnologico, economico e politico. La moderna legislazione impone regolamentazioni ambientali ed elevati standard qualitativi che diventano sempre più restrittivi.

Tre strategie generali, definibili come obiettivi a breve – medio termine, possono essere adottate per conformarsi con le limitazioni imposte dalle normative vigenti: 1. minimizzare la produzione di scarichi sviluppando nuove tecnologie “pulite” che sostituiscano quelle esistenti; 2. aumentare la performance delle tecnologie ed unità esistenti implementando nuovi metodi avanzati per la protezione ambientale; 3. costruire sistemi industriali chiusi con riciclo interno dell’acqua di processo senza scarichi di acque reflue [1].

Per il trattamento delle acque di vegetazione (AV) sono stati proposti diversi processi: scarico in laghetti o per spandimento su terreno; incenerimento; concentrazione per evaporazione; ultrafiltrazione/osmosi inversa; digestione anaerobica o aerobica; trattamenti chimici ed elettro-chimici; preparazione di cibi per animali; trattamento integrato chimico-biologico.

Il trattamento integrato chimico – biologico, in particolare, attraverso il pre-trattamento chimico consente di ottenere l’eliminazione della fito-tossicità in modo da poter smaltire il refluo mediante irrigazione sui campi oppure di eliminare la biotossicità del refluo in modo da poterlo successivamente smaltire mediante trattamento biologico classico.

La scelta del tipo di trattamento da adoperare per lo smaltimento delle AV deve tener conto delle diverse situazioni locali esistenti nei vari paesi. Di norma si possono trovare due realtà nettamente diverse tra loro: zone ad elevatissima produzione in cui i

singoli agricoltori portano le olive da trattare presso grandi frantoi consortili; zone, invece, a più modesta produttività dove si punta soprattutto sulla produzione di olio d'oliva ad elevatissima qualità.

2.2 LO SCARICO IN LAGHETTI

Alcuni stati negli anni '80 hanno vietato lo scarico delle AV nei fiumi, sovvenzionando la costruzione di laghetti dove immagazzinare gli scarichi durante la lavorazione e smaltirli per evaporazione (naturale o forzata) durante l'estate. Questo sistema presenta seri problemi di cattivi odori, disturbo al paesaggio, proliferazione di insetti, perdite ed infiltrazioni nel terreno.

2.3 LO SPANDIMENTO SU TERRENO

L'uso dei terreni come metodo di smaltimento dei reflui è uno dei sistemi più antichi ed è basato sulla elevata capacità bio-degradante del terreno, visto come un sistema bio-digestivo gigante sviluppatosi durante milioni di anni, capace di degradare biologicamente rifiuti animali e vegetali e renderli parte del terreno stesso. L'uso di tale tecnica consente di raggiungere due obiettivi: lo smaltimento dei rifiuti e il riciclo dei loro componenti [2]. L'utilizzo delle AV quali ammendanti vegetali liquidi, essendo esse ricche di sostanza organica ed elementi nutritivi, può svolgere, infatti, l'utile funzione di arricchire suoli che si vanno via via degradando per effetto delle coltivazioni intensive.

I terreni sottoposti a spandimento controllato delle AV possono mostrare un miglioramento della porosità, con riduzione di formazione della crosta superficiale che limita l'infiltrazione d'acqua causando fenomeni di erosione, ed una maggiore stabilità degli aggregati. La somministrazione di AV offre migliori risultati se effettuata nel periodo primaverile ed il primo effetto che normalmente si osserva è un temporaneo aumento della ritenzione idrica da parte del terreno. I terreni con conducibilità idrica inferiore a 5 mm/h potrebbero dar luogo a fenomeni di ruscellamento, con conseguente inquinamento delle acque superficiali [3]. Devono, perciò, essere sottoposti a somministrazioni di bassi volumi di AV.

La presenza dei composti fenolici è la più pesante controindicazione all'uso di AV per spandimento, poiché la loro azione antimicrobica ostacola sensibilmente la naturale riduzione del carico inquinante dei reflui ed inibisce i fenomeni di germinazione, crescita e sviluppo di diverse piante erbacee.

2.4 LA DECOLORAZIONE

Come già detto, il colore scuro delle AV è un importante fattore indicante la presenza di prodotti di polimerizzazione dei fenoli a basso peso molecolare. La decolorazione è dunque un obiettivo importante nella ricerca di un metodo per eliminare le proprietà inquinanti di una AV [4]. Potenziali sostanze capaci di rimuovere il colore di una AV sono il solfato di alluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), la calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e il perossido di idrogeno (H_2O_2). Quest'ultimo è il più efficace e consente una decolorazione proporzionale alla sua concentrazione.

2.5 IL TRATTAMENTO CON CALCE

I trattamenti con calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) consentono di abbattere sia le sostanze azotate che gli oli e i grassi, con rendimenti anche dell'80 %. I fenoli volatili vengono rimossi non oltre il 30 %. Aktas *et al.* [5] hanno osservato, adoperando il metodo della decantazione con calce, che: le sostanze con un doppio gruppo fenolico nella molecola vengono completamente rimosse; i composti contenenti sia un gruppo fenolico che un gruppo carbossilico vengono rimossi parzialmente; i composti ad unico gruppo fenolico o unico gruppo carbossilico non vengono rimossi affatto.

I principali inconvenienti di tale tipo di trattamento sono l'elevata produzione di fanghi, nonché il fatto che tali fanghi, sebbene stabilizzati, contengono comunque frazioni bio-recalcitranti.

2.6 L'INCENERIMENTO

L'incenerimento è stato largamente investigato ma ha portato a scarsi risultati dovuti al basso potere calorifico e all'elevato contenuto di acqua delle AV, che può

arrivare fino al 60 %, rendendo la combustione impossibile da sostenere senza un pre-trattamento di essiccamento [6]. Tale metodo è, infatti, tecnicamente efficiente ed economicamente accettabile solo se il potere calorifico del materiale da incenerire è superiore a $1.1 \cdot 10^4$ kJ/kg di refluo [7], valore che non viene raggiunto neanche dai reflui ad elevato carico organico come le sanse.

L'incenerimento è adatto ad effluenti aventi COD superiore a 100 g/l [8], è penalizzato dai costi energetici, dai problemi di corrosione delle strumentazioni e dalla percezione ecologica negativa associata ad un processo che può disseminare polveri nell'atmosfera.

Una alternativa all'incenerimento classico è il co-incenerimento con carbone in letti fluidizzati, metodo che risulta efficiente, a basso costo e a basso rischio [6], consente di trattare il refluo e, contemporaneamente, di generarne energia. Aggiungendo al carbone un 10 % di AV si osservano minori emissioni di monossido di carbonio (CO) rispetto al caso con 100 % di carbone, poiché la presenza dell'AV migliora la combustione in alcune zone del letto fluidizzato.

2.7 LA PRODUZIONE DI MANGIMI

Non tutti gli animali possono assimilare i componenti dei residui agro-alimentari. Ad esempio, l'elevato contenuto di potassio dei reflui impedisce di assimilare le proteine concentrate recuperate dalle acque di lavaggio della frutta. Il residuo della lavorazione delle olive, in particolare, non è raccomandato a causa della sua bassa digeribilità, probabilmente per via dell'elevato contenuto di lignina [7]. Le AV disidratate somministrate ai ruminanti provocano diarree a causa dell'alta concentrazione di sodio e di componenti fenolici, inconvenienti che possono essere superati fermentando le AV con le sanse [9].

2.8 I TRATTAMENTI BIOLOGICI

I trattamenti biologici sono altamente efficaci per la rimozione della maggior parte degli inquinanti, ma nonostante il loro successo e la loro economicità, i processi di bio-degradazione sono intrinsecamente lenti, non forniscono elevati gradi di rimozione,

non sono adatti per reflui con COD superiore a 10 g/l [8] e per reflui contenenti componenti tossici per i micro-organismi. Ad esempio, i composti aromatici quali i fenoli sono considerati tossici per i microbi a concentrazioni superiori a 70-200 mg/l [1].

Il fango formato durante i trattamenti biologici deve essere smaltito mediante spandimento sul terreno o mediante incenerimento e questo comporta problemi ambientali addizionali. È perciò evidente che ci sono forti limitazioni sull'uso del trattamento biologico su reflui industriali e agro-alimentari ad elevato COD e contenenti composti bio-tossici.

I trattamenti biologici di tipo aerobico comprendono i processi a fanghi attivi ed i filtri percolatori e si basano sul principio della trasformazione dei composti contaminanti in elementi minerali non inquinanti e bio-massa microbica sedimentabile.

I processi anaerobici sono invece caratterizzati dalla trasformazione microbica dei reflui, in assenza di ossigeno molecolare, con l'ottenimento di una miscela combustibile (biogas) costituita prevalentemente da metano ed anidride carbonica.

La digestione anaerobica delle AV presenta più vantaggi del trattamento aerobico, poiché, ad esempio, si genera un minor quantitativo di fanghi e nello stesso tempo si produce energia sottoforma di biogas. Si possono, inoltre, ottenere riduzioni del COD fino all'80 %, ma il processo risulta instabile a causa dell'effetto inibitore dei fenoli, della mancanza di ammoniaca e della bassa alcalinità [10].

Si è provata la diluizione con acqua (che però porta a dover trattare maggiori volumi di effluente), ad aggiungere urea come fonte di azoto supplementare e ad aggiustare l'alcalinità aggiungendo NaHCO_3 , NaOH o Ca(OH)_2 , ma l'aggiunta di sostanze chimiche non è favorevole né dal punto di vista economico né da quello ambientale. Un metodo per trattare tali effluenti è la codigestione, cioè il trattamento simultaneo di diversi tipi di scarico.

I funghi bianchi parassiti del legno degradano la lignina, il fenolo e vari inquinanti ambientali. Se i funghi vengono incubati nella AV non diluita, a causa dell'elevato COD e della presenza dei fenoli, non vanno incontro ad alcuna crescita. L'agitazione del sistema a 50-200 rev/min porta alla desiderata bio-degradazione, ma con tempi dell'ordine di 6 giorni [11].

L'AV può essere sottoposta ad un processo di evaporazione, con produzione di un residuo ad elevata concentrazione del carico organico inquinante ed un liquido relativamente libero da inquinanti ottenuto dai vapori condensati, che può essere mandato all'impianto di purificazione biologica. Vitolo *et al.* [12] hanno mostrato come il valore del COD dei vapori condensati è assolutamente compatibile con la possibilità di operare un trattamento biologico (Tabella 1).

Tabella 4 Valori del COD dei vapori condensati. [12]

Pressione di evaporazione	Concentrazione dell'AV, %	COD, mg/l	
		Campione da processo discontinuo	Campione da processo continuo
50 mmHg	80	4280	875
	90	3840	830
Atmosferica	80	4600	1050
	90	4375	980

Vista la stagionalità dei flussi e la tossicità biologica intrinseca del refluo, la gestione del trattamento delle AV mediante le tecniche biologiche risulta alquanto difficile presso i comuni impianti di depurazione delle acque urbane. L'implementazione di tali tipi di impianti per impieghi su base stagionale, d'altro canto, risulterebbe assolutamente antieconomica.

2.9 IL RECUPERO DI SOSTANZE DI PREGIO

L'idea del recupero di componenti di pregio presenti nelle AV si rivolge soprattutto alla possibilità di adoperare: le sostanze antiossidanti (quali i fenoli) nella chimica preservativa [13], gli zuccheri per produzioni artigianali od industriali, come la pasticceria o il settore conserviero, gli aminoacidi nell'industria farmaceutica.

È chiaro, però, che la separazione e il recupero di composti ad alto valore aggiunto ha economicamente senso nel caso di realtà ad elevata produzione di AV in periodi di tempo lunghi.

2.10 IL COMPOSTAGGIO

Il trattamento alle acque di vegetazione mediante compostaggio consiste nella combinazione del residuo oleario con residui ligno-cellulosici in rapporto di 3:1 e nella successiva ossidazione tipica del compostaggio. I primi esperimenti con questo tipo di processo effettuati su acque di vegetazione e sanse controllavano la stabilizzazione in cumuli statici areati con controllo di temperatura. Una volta stabilita la possibilità di utilizzare questo metodo, la ricerca si è spostata all'accorciamento dei tempi (3/6 mesi) [14].

Il supporto applicato alle acque di vegetazione, costituito da legno tenero come pioppo e tiglio, deve essere compatibile con gli scambi gassosi delle reazioni biologiche; dopo massimo otto ore la miscela viene trasferita in impianti di compostaggio a bireattori aperti. Questo tipo di processo permette il trattamento di matrici organiche anche ad elevata umidità per l'ottenimento di *compost* di qualità. Un impianto di compostaggio attualmente opera a Staranzano (GO) [14]. Questo tipo di processo deve presentare controlli su vari parametri (temperatura, umidità, pH e fito-tossicità). La resa in *compost* è circa del 60 % e questo tipo di processo fornisce un prodotto al 35 % di umidità, vendibile a circa 50.00 €/m³. Il *compost* è, invece, venduto a circa 28.00 €/m³ [14]. Sono stati riscontrati effetti positivi dallo spargimento del *compost* su terreni poiché ne aumenta la bio-fertilità.

2.11 LE TECNICHE DI OSSIDAZIONE

Come già detto in precedenza, le acque di scarico prodotte in molti processi agro-industriali contengono composti organici che non sono trattabili mediante l'ossidazione biologica diretta tradizionale. Poiché, però, il processo biologico è considerato un metodo a basso impatto ambientale e relativamente economico [15], il potenziale utilizzo di un **Processo Integrato** OSSIDAZIONE CHIMICA/TRATTAMENTO BIOLOGICO, grazie al quale i composti bio-recalcitranti vengano parzialmente ossidati ad intermedi trattabili mediante successiva ossidazione biologica, è di grande interesse.

L'ossidazione chimica di reflui industriali e agro-alimentari è un metodo molto interessante, soprattutto poiché i reagenti adoperati sono economici. Tale processo, però,

potrebbe risultare antieconomico se adoperato per ottenere la completa ossidazione di tutti gli inquinanti presenti nel refluo.

L'idea di utilizzare un processo integrato, in cui, come già detto, operare una parziale ossidazione degli inquinanti organici a composti intermedi trattabili mediante metodo biologico tradizionale, consentirebbe di ottenere un grande risparmio economico rispetto all'ossidazione completa.

La catalisi gioca un ruolo di fondamentale importanza nell'abbattimento degli inquinanti presenti nelle correnti gassose e nella protezione ambientale. Anche nel caso del trattamento di acque di scarico i processi catalitici offrono molti vantaggi, poiché possono essere operati in condizioni di temperatura e pressione blande e possono essere rivolte all'abbattimento di un singolo inquinante o un gruppo di inquinanti simili, sfruttando la selettività del processo di ossidazione catalitica.

Un processo promettente per applicazioni di smaltimento di reflui è, dunque, l'ossidazione chimica in presenza di un catalizzatore che promuova minori tempi di reazione e condizioni operative più blande e che modifichi la selettività del processo verso intermedi più prontamente biodegradabili. La catalisi omogenea, specialmente con sali di rame, è in generale più efficace di quella eterogenea, ma necessita di uno stadio di separazione mediante precipitazione o uso di membrane al fine di rimuovere gli ioni del metallo catalizzatore dall'effluente finale [16].

La prima valutazione sull'efficacia dell'ossidazione catalitica in fase liquida come potenziale tecnologia di trattamento di acque di scarico fu effettuata da Katzer *et al.* nel 1976 [17]. I metodi di ossidazione catalitica diventano economicamente ragionevoli solo con concentrazioni di carico organico elevate che forniscono sufficiente calore per un processo auto-sufficiente. Gli elevati costi di investimento da sostenere per lo sviluppo di un catalizzatore ed un processo catalitico efficienti vengono generalmente compensati dall'elevata efficienza economica del sistema progettato.

Riguardo alle analisi da effettuare durante un processo di ossidazione, va osservato che la semplice misura dei parametri di bulk, quali il TOC, non fornisce informazioni sufficientemente dettagliate e può portare a conclusioni erranee riguardo l'efficienza di un catalizzatore in un trattamento integrato.

Una buona conoscenza degli intermedi di reazione prodotti durante il processo di ossidazione, effettuata mediante l'analisi HPLC, consente di operare un approccio

sistematico per valutare il grado di ossidazione chimica necessaria a convertire le sostanze organiche iniziali in composti biodegradabili e per la scelta del catalizzatore più adatto. Per verificare la bontà dei risultati ottenuti mediante l'analisi HPLC, si può effettuare un confronto fra il TOC e il carbonio organico totale calcolato (TCOC), che è dato dalla somma dei contributi del carbonio organico di ciascun intermedio rilevato.

Il rapporto BOD/COD è un parametro che quantifica i miglioramenti in termini di biodegradabilità di una corrente di scarico dopo un trattamento di ossidazione. Valori del rapporto BOD/COD maggiori di 0.50 corrispondono ad effluenti facilmente biodegradabili [18,19,20]. La biodegradabilità non è un parametro ben definito e la sua valutazione richiede esperimenti con colture biologiche acclimatate. I dati di biodegradabilità reperibili dalla letteratura esistente per diversi composti presenti come intermedi di reazione di reflui ossidati sono riportati in Tabella 2 [21].

Tabella 5 Valutazione della biodegradabilità di sostanze inquinanti presenti in reflui agro-alimentari basata su una indagine bibliografica [21].

Compound	Bio-degradability	Reference
<i>p</i> -Coumaric acid	Inhibitor	Borja <i>et al.</i> , 1993
Phenol	Readily	Kennes and Lema, 1994
Hydroquinone	Yes	Jain <i>et al.</i> , 1994
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	Yes	Middelhoven <i>et al.</i> , 1992
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde	Yes	Buchert and Neimela, 1991
<i>p</i> -Hydroxybenzyl alcohol	Yes	Hollender <i>et al.</i> , 1994
<i>p</i> -(1-Hydroxyethyl) phenol	?	—
Oxalic acid	Yes	Kuan and Tien, 1993
Oxaloacetic acid	Yes	Tipton, 1993
Formic acid	Yes	Axley <i>et al.</i> , 1991

In Figura 1 [1] è rappresentato quantitativamente lo stato di sviluppo di vari approcci tecnologici atti a ridurre gli inquinanti pericolosi presenti nei reflui industriali e agro-alimentari adoperando tecniche catalitiche di abbattimento. Si può osservare come la maggior parte delle ricerche scientifiche è rivolta allo studio e all'ottimizzazione dei processi di ossidazione, che attualmente vengono adoperati in tutto il mondo in più di 200 impianti di trattamento di acque reflue.

L'ossidazione in fase umida mediante aria (wet air oxidation – WAO) è una tecnologia già consolidata che prevede l'ossidazione in fase liquida dei composti organici disciolti o dei composti inorganici ossidabili mediante una fonte gassosa di ossigeno (generalmente l'aria) ad elevate temperatura (200-350 °C) e pressione (70-230

atm), condizioni queste che influiscono enormemente sull'economia del processo. Con le suddette condizioni operative, la solubilità e la diffusione dell'ossigeno nel refluo risultano accresciute e così la gran parte degli inquinanti vengono ossidati. Il processo WAO diventa termicamente auto-sostenuto quando il COD della corrente alimentata supera i 20 g/l [1] e per valori di COD sufficientemente alti si può avere una produzione netta di energia. La tecnica WAO richiede grandi investimenti per le apparecchiature ad elevata pressione e prevede elevati costi di esercizio.

L'efficienza della ossidazione in condizioni supercritiche (supercritical water oxidation – SCWO), che prevede l'ossidazione degli inquinanti a temperature al di sopra del loro punto critico, generalmente intorno a 500 °C e 276 atm, può essere più alta di quella del processo WAO, ma questa elevata efficienza va soppesata rispetto all'elevato costo dell'unità supercritica.

Le tecniche di ossidazione umida in fase liquida sono, in generale, processi circoscritti che hanno interazioni molto limitate con l'ambiente e che sono adatti a scarichi aventi COD variabili fra 10 e 100 g/l [8]. Un'alternativa potrebbe essere rappresentata dall'ossidazione chimica a temperatura ambiente mediante forti ossidanti, quali cloro o ozono. In tal caso è, però, possibile trattare reflui con concentrazioni di inquinante non molto elevate.

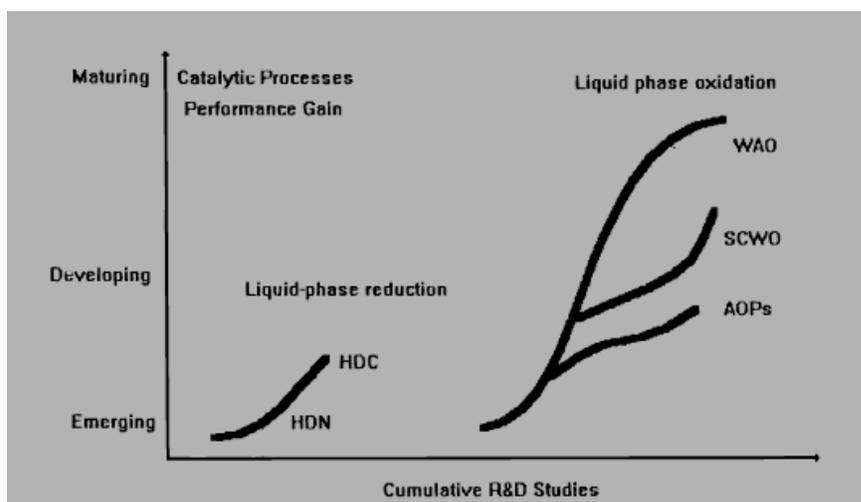


Figura 4 Maturità delle tecniche di abbattimento catalitico esistenti per il trattamento di acque reflue. (HDN: idro-denitrificazione; HDC: idro-declorinazione; AOPs: Processi di ossidazione avanzati; SCWO: ossidazione in condizioni supercritiche; WAO: ossidazione in fase umida mediante aria) [1].

L'uso di catalizzatori solidi nei metodi di distruzione ossidativa degli inquinanti organici migliora la velocità di reazione, consente di operare il processo a temperature e tempi di residenza minori e può seguire uno schema di reazione ottimizzato, soprattutto dal punto di vista della selettività ed altrimenti difficile da ottenere.

In qualsiasi processo catalitico particolare attenzione va rivolta alla possibile formazione di prodotti di ossidazione parziale, che possono a loro volta essere tossici. Le ossidazioni non-catalitiche in fase acquosa richiedono lunghi tempi di residenza (1 h) e condizioni relativamente drastiche di temperatura (200-450 °C) e pressione (70-250 atm). I processi di ossidazione catalitica potrebbero, invece, essere troppo costosi se usati per ottenere la completa ossidazione a CO₂ ed H₂O di tutte le sostanze organiche presenti nel refluo. In alternativa, l'ossidazione parziale del substrato organico potrebbe essere sfruttata per rendere il refluo maggiormente trattabile mediante altri metodi più economici (tipicamente i metodi biologici). Gli ossidanti possono essere aria o ossigeno molecolare, perossido d'idrogeno disciolto, oppure ozono.

Un catalizzatore per le ossidazioni in fase acquosa dovrebbe possedere le seguenti proprietà: mostrare una elevata velocità di ossidazione; essere fisicamente e chimicamente stabile in soluzioni acide calde; mantenere una elevata attività per un uso prolungato ad elevate temperature e non andare incontro ad avvelenamento nella corrente trattata; possedere elevata resistenza meccanica e all'attrito.

Gli agenti catalitici convenzionali adoperati nelle reazioni di ossidazione possono essere divisi in tre classi: metalli, ossidi di metalli e sali di metalli e loro complessi. I sistemi catalitici omogenei, quali quelli in cui si adoperano sali solubili di metalli di transizione, sono generalmente più efficienti rispetto ai sistemi in cui si utilizzano catalizzatori solidi, ma i catalizzatori disciolti sono in molti casi tossici e bisogna perciò prevedere degli stadi aggiuntivi atti alla loro separazione dalla soluzione trattata a fine ciclo di ossidazione.

Il legame tra l'attività catalitica e le proprietà fisico-chimiche di un materiale fornisce delle importanti informazioni preliminari necessarie per la scelta del catalizzatore e consente di ipotizzare una possibile performance catalitica. Gli ossidi di metalli, ad esempio, sono caratterizzati da elevata mobilità elettronica e stati di ossidazione positivi. Essi possono essere classificati in base alla stabilità dell'ossido: gli ossidi più stabili ($\Delta H^\circ_{298} > 15.5$ kJ/mol of O) sono quelli dei metalli Ti, V, Cr, Mn, Zn e

Al; gli ossidi con stabilità intermedia ($\Delta H^\circ_{298} = 9.6-15.5$ kJ/mol of O) includono quelli dei metalli Fe, Co, Ni e Pb. Gli ossidi con elevato stato di ossidazione che sono instabili ($\Delta H^\circ_{298} < 9.5$ kJ/mol of O) includono quelli dei metalli nobili come Pt, Pd, Ru, Au e Ag. L'utilità di tale criterio per la classificazione degli ossidi di metalli è che probabilmente i metalli che non formano ossidi stabili nel bulk della miscela di reazione (ad es. i metalli nobili) rimangono nel loro stato metallico ridotto durante le reazioni di ossidazione a temperature moderate. Un'altra conseguenza di questa classificazione è che esiste una sorta di forza ottimale di interazione metallo-ossigeno in un ossido di metallo. La sua attività catalitica è inversamente proporzionale alla forza di chemi-adsorbimento dei reagenti (sostanze organiche volatili e ossigeno), a condizione che il loro adsorbimento sia sufficientemente forte da ottenere un'elevata copertura superficiale.

Le proprietà catalitiche degli ossidi sono, inoltre, in accordo con la loro conducibilità elettrica. Gli isolanti, ad esempio, hanno una mobilità elettronica molto bassa e, quindi, generalmente non sono attivi come catalizzatori ma vengono adoperati come supporti catalitici. In molti studi i materiali sono stati catalogati in base alla loro reattività. Sebbene questo tipo di classificazione dipenda dal composto trattato (inquinante) e dalle condizioni operative, rimane comunque un buon metodo. Gli ossidi di metalli sono generalmente meno attivi dei metalli nobili supportati, ma sono più resistenti all'avvelenamento.

Il ben noto svantaggio dell'ossidazione catalitica omogenea in fase liquida, cioè il fatto di immettere nel refluo da trattare direttamente un metallo (specie cataliticamente attiva), che è, a fine processo, un ulteriore inquinante e che, perciò, va necessariamente separato, può essere aggirato caricando il metallo stesso su un materiale di supporto.

Il supporto deve avere tre importanti funzioni nel sistema catalitico: - deve fungere da matrice atta ad aumentare la dispersione del metallo o dell'ossido di metallo sotto forma di piccole particelle; - deve inibire la sinterizzazione del materiale catalitico attivo ed aumentarne l'idrofobicità e la stabilità termica, chimica e all'idrolisi; - deve avere una buona stabilità, poiché questo è un fattore critico che governa il tempo di vita utile del catalizzatore. Nel caso, quindi, di ossidazione catalitica eterogenea, la disattivazione del catalizzatore può avvenire per avvelenamento dell'agente catalitico, per riduzione della superficie catalitica dovuta a fenomeni di sinterizzazione o per eluizione (*leaching*) della specie cataliticamente attiva in soluzione.

Un'importante causa di disattivazione del catalizzatore solido nei processi di ossidazione in fase liquida è l'esposizione alla soluzione acquosa calda e acida, che promuove la solubilizzazione del metallo. Il grado di leaching del componente attivo può dipendere anche dalla configurazione del reattore e può diventare un serio problema non solo a causa della perdita di catalizzatore, ma anche per via di nuovo della presenza di ioni metallici tossici in soluzione.

Il leaching del metallo in soluzione, in particolare, è importante per tre ragioni: - gli ioni metallici disciolti possono essere responsabili di reazioni catalizzate omogeneamente e quindi bisogna considerare il sistema reattivo come di tipo omogeneo – eterogeneo e non puramente eterogeneo; - potrebbe essere necessario un trattamento addizionale di separazione, per rimuovere il catalizzatore metallico rilasciato in soluzione qualora questo sia tossico oppure qualora sia previsto un trattamento biologico a valle del pre-trattamento chimico ossidativo; - un continuo leaching del metallo potrebbe portare ad una disattivazione progressiva del catalizzatore eterogeneo.

Gli ossidi di metalli riescono ad innescare la formazione dei radicali liberi secondo due meccanismi suggeriti: - attivazione diretta delle molecole di reagenti che ne facilita la decomposizione in radicali; - accelerazione della decomposizione in radicali, con gli idro-perossidi già presenti nel sistema o che si formano lentamente attraverso il primo meccanismo [1].

La reazione di ossidazione dei composti aromatici può essere di tipo elettrofilo (attivazione dell'ossidante) o nucleofilo (attivazione delle molecole di idrocarburo). La reazione di apertura dell'anello benzenico, inoltre, avviene durante l'ossidazione di composti aromatici secondo un meccanismo a radicali liberi (omolitico) o un meccanismo ionico (eterolitico). Si ritiene che la reazione avvenga con una iniziazione a radicali liberi sulla superficie del catalizzatore, una propagazione omogenea ed un processo di terminazione sia omogeneo che eterogeneo [1].

Quando si parla di ossidazione catalitica di reflui liquidi inquinanti bisogna effettuare una serie di considerazioni ingegneristiche al fine di rendere il processo catalitico efficiente ed economicamente conveniente. Il progetto del reattore, le limitazioni al trasferimento di massa, l'energetica di processo e i flussi del sistema sono i principali elementi da ottimizzare.

Molti dei dati riguardanti l'ossidazione del fenolo, di altri composti aromatici o dei composti alifatici, con catalizzatori aventi pochi millimetri di diametro, indicano tempi dell'ordine di 10-60 minuti per avere conversioni accettabili e sono, quindi, limitati dalla diffusione nei pori del catalizzatore. Quest'ultima può essere eliminata adoperando catalizzatori omogenei che però sono difficili da separare e riciclare. I catalizzatori eterogenei possono essere adoperati sotto forma di piccoli grani (polveri) o di fibre. Per le polveri può essere difficile la separazione per sedimentazione, mentre le fibre per molte applicazioni possono risultare troppo costose.

Le reazioni che seguono un meccanismo a radicali liberi dipendono dal peso del catalizzatore e dal volume della fase liquida presenti nel reattore. Le reazioni omogenee (come le polimerizzazioni) risultano amplificate nei reattori aventi un elevato rapporto liquido/solido (reattori tipo slurry), perciò si ha una non corrispondenza fra le rimozioni di TOC e di sostanze organiche rimosse [1]. Nel caso di reattori con basso rapporto liquido/solido (reattori tipo trickle-bed), invece, le reazioni di polimerizzazione sono completamente soppresse e si ha, perciò, una proporzionalità tra la conversione del TOC e quella dell'inquinante [22]. In Figura 2 è riportato un confronto fra la rimozione percentuale del TOC ottenuta in un reattore tipo slurry ed in un reattore tipo trickle-bed, nel caso specifico del fenolo come inquinante abbattuto [1].

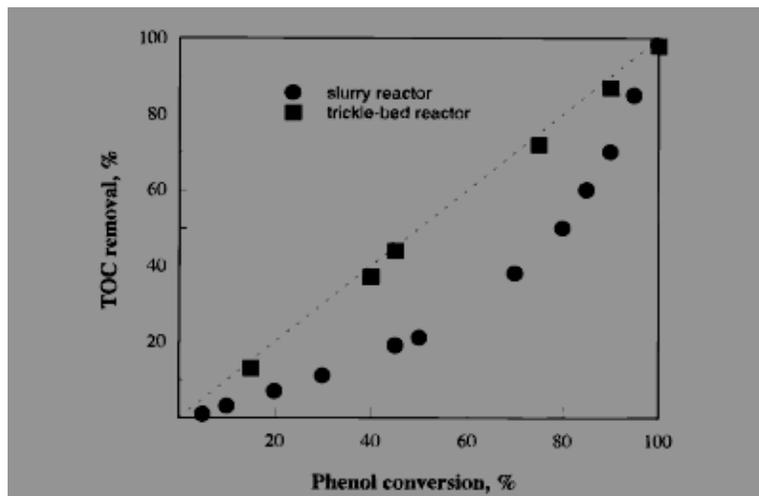


Figura 5 Confronto della rimozione del TOC rispetto alla conversione del fenolo in un reattore tipo slurry e in uno tipo trickle-bed [1].

L'ossidazione del fenolo e di altri composti organici può essere condotta solo ad elevate temperature. La necessità di riscaldare la corrente da trattare aggiunge un costo

di processo. Un modo per ovviare a tale inconveniente potrebbe essere quello di separare l'inquinante a basse temperature e decomporlo in una soluzione concentrata, adoperando l'adsorbimento e la successiva rigenerazione catalitica ossidativa del materiale adsorbente.

Nella scelta di un processo di trattamento di un'acqua di scarico tra i metodi biologico, chimico, WAO e SCWO (sia non che catalizzate) bisogna considerare la tossicità e la concentrazione degli inquinanti e la natura della corrente di scarico. I bio-processi sono adatti per inquinanti non tossici a basse concentrazioni in correnti che possono contenere elevate quantità di solidi sospesi. I metodi di distruzione chimica, per essere termicamente auto-sufficienti, devono trattare correnti con concentrazioni degli inquinanti elevate. I metodi catalitici, che sono applicabili ad un elevato numero di tipi di inquinanti, vanno adoperati su correnti che siano quasi del tutto prive da solidi sospesi [8].

2.11.1 La wet air oxidation

Il principio del processo di ossidazione mediante aria in fase umida (WAO) è quello di aumentare il contatto fra l'ossigeno molecolare e la materia organica da ossidare. Le elevate condizioni di temperatura consentono di convertire la materia organica in CO₂ ed acqua. La fase liquida viene mantenuta mediante l'applicazione di una elevata pressione, che, inoltre, aumenta la concentrazione di ossigeno disciolto favorendo la velocità di ossidazione.

Le condizioni tipiche sono 200-325 °C, 50-150 bar e 1 h di tempo di residenza. Il processo può trattare qualsiasi tipo di scarico: da attività industriali, da processi fisico-chimici, biologici, ecc. ed è una delle poche tecniche che non trasforma l'inquinante da una forma in un'altra, ma lo abbatta realmente. In condizioni più blande può essere adoperato per aumentare la biodegradabilità di fanghi e acque di scolo biologiche.

La WAO convenzionale consente di ottenere un diverso grado di ossidazione dei vari composti presenti nello scarico da trattare. In Figura 3 [8] è riportato un confronto fra i gradi di ossidazione ottenuti mediante la tecnica WAO su sostanze presenti in reflui agro-industriali, tipo le AV, operando alla temperatura di 260 °C, con una P_{O₂} pari a 20 bar e un t_{residenza} di 1 h. Come si vede in Figura 3, l'ossidazione di composti organici bio-recalcitranti mediante aria in fase umida presenta come stadio limitante la

decomposizione degli acidi carbossilici a catena corta che si sono formati come intermedi di reazione dai composti organici originari.

È, dunque, impossibile ottenere la completa mineralizzazione della corrente di scarico mediante la tecnica WAO, poiché appunto alcuni composti ossigenati a basso peso molecolare (specialmente gli acidi acetico e propionico, il metanolo, l'etanolo e l'acetaldeide) sono resistenti all'ossidazione. La rimozione dell'acido acetico, ad esempio, è solitamente trascurabile a temperature inferiori a 300 °C [18].

Poiché la gran parte di tali acidi a catena corta è facilmente biodegradabile, come già osservato in precedenza, un'ovvia alternativa all'uso dell'ossidazione chimica per la completa conversione degli organici a CO₂ è rappresentata da un processo chimico-biologico integrato, in modo da convertire chimicamente molecole biologicamente recalcitranti in intermedi (quali gli acidi carbossilici a catena corta) che siano trattabili mediante degradazione biologica.

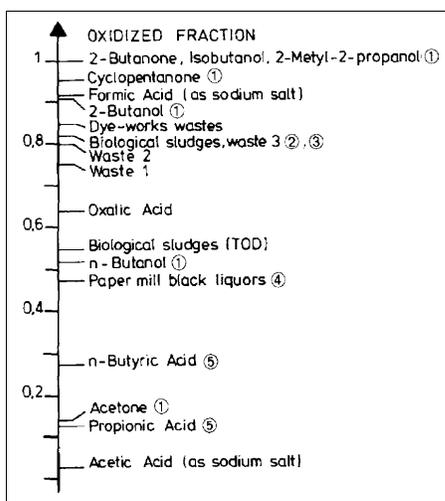


Figura 6 Grado di ossidazione di vari composti in condizioni WAO standard (T=260 °C, P_{O₂}=20 bar, t_{residenza}=1 h). In Debellefontaine *et al.* (1995) [8].

Nella *hydrogen-peroxide-promoted* WAO, oltre ad adoperare l'ossigeno come ossidante, viene aggiunto dell'H₂O₂ in basse dosi al fine di promuovere le reazioni radicaliche. L'aggiunta dell'H₂O₂ accorcia il periodo di start-up della reazione di ossidazione e consente di ottenere buone efficienze già a 160 °C, trasformando il processo da sistema ad elevata pressione in uno a pressione media. Gli acidi ossalico e formico vengono ossidati prima della fine della reazione, mentre la totale ossidazione

dell'acido acetico necessiterebbe condizioni più drastiche. Questo metodo consente perciò di ridurre i costi di capitale senza aumentare di molto i costi di esercizio [8].

Attualmente sono operativi diversi impianti per lo smaltimento di acque reflue mediante la tecnica WAO sia non che catalizzata, la gran parte atti al trattamento di scarti dalle industrie petrolchimiche, chimiche e farmaceutiche. Un grande sforzo si sta compiendo nello studio di catalizzatori che possano fornire sostanziali guadagni in termini di temperatura, pressione e tempi di residenza. L'uso di catalizzatori risulta inoltre benefico poiché si ottiene l'ossidazione dei composti refrattari (tipo l'acido acetico) a temperature molto più basse di quelle previste nei processi non catalizzati. Di seguito si riporta una breve panoramica di diversi sistemi di ossidazione catalitica in fase umida mediante aria (wet air catalytic oxidation – WACO) [18].

Il primo brevetto fu presentato dalla Du Pont nel 1950 e riguardava un catalizzatore a base di ossidi di Mn, Zn, Cr per eseguire la WACO a temperature di 120-200 °C [23].

Il processo Ciba-Geigy, invece, prevede l'uso di un sale di rame separato per filtrazione come copper-sulfide e riciclato al reattore, che è rivestito da titanio per evitarne la corrosione [24].

Il processo LOPROX (low pressure wet oxidation) sviluppato dalla Bayer AG [24], opera in condizioni relativamente blande ($T < 200$ °C, $P = 0.5-2.0$ MPa) ed è catalizzato da ioni Fe^{2+} con tempi di reazione di 1-3 h. A 150 °C, una concentrazione di circa 10 g-COD/l-effluente è sufficiente per garantire l'autotermicità del processo. I costi operativi per il trattamento di fanghi mediante il processo LOPROX sono stati stimati dalla Bayer AG in 125-175 €/ton di materia secca [25].

Il processo di ossidazione mediante perossido di idrogeno in fase umida (wet peroxide oxidation – WPO), derivato dal classico reagente di Fenton, fornisce elevate efficienze di ossidazione (fino al 98 %) in condizioni blande (90-130 °C, 0.1-0.5 MPa), adoperando H_2O_2 come ossidante e catalizzato da ioni Fe^{2+} in soluzione a pH 3. Questo processo, operato in Spagna nel 1992 su due diversi siti in una unità dimostrativa, con una portata di reflu in entrata pari a 5 m³/h, ha fornito efficienze di rimozione del COD di almeno il 95 %. Recentemente, è stato adoperato un catalizzatore Fe-Cu-Mn omogeneo, atto al trattamento dei sottoprodotti refrattari all'ossidazione, quali acido

acetico e acidi bicarbossilici (ossalico, succinico, ecc.) e recuperato a fine trattamento per precipitazione a pH 9 e filtrazione [18].

Il processo ORCAN [18] è un processo WPO modificato, nel quale gli scarichi refrattari vengono pre-trattati a 120 °C e 0.3 MPa con aria. L'ossidazione viene catalizzata da ioni Fe^{2+} in presenza di H_2O_2 , con un rapporto $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ pari a 0.20. La prima unità ORCAN commerciale è stata messa in moto nel 1996 su una industria tessile (portata in ingresso del refluo da trattare 4 m³/h, COD 7-10 g/l) [18].

I fanghi sono il più importante sottoprodotto del trattamento delle acque di scarico, la cui destinazione finale deve essere gestita dal punto di vista della protezione ambientale. La produzione attuale di fanghi nell'Unione Europea è all'incirca di 6.5 milioni di tonnellate di solidi secchi all'anno, ma l'implementazione della Urban Wastewater Treatment Directive (91/171/EEC) aumenterà sostanzialmente il volume di fanghi da trattare, poiché alcune tecniche di smaltimento e di riutilizzo attuali saranno proibite o messe in discussione.

L'acido acetico, che come detto è molto refrattario all'ossidazione, è l'intermedio limitante nella rimozione del COD. Gli ioni Cu^{2+} in soluzione o l'ossido di rame supportato sono i catalizzatori più efficaci ed hanno come principale effetto quello di accelerare le reazioni a catena che trasformano i composti organici in acido acetico [26]. Dopo la reazione il catalizzatore viene perso come ossido di rame/carbonato precipitato all'interno della matrice dei solidi residui. L'ossidazione dei fanghi porta ad emissioni di gas (CO , NO_x e VOCs) trascurabili. Il processo ATHOS[®] [27] è stato messo in funzione nel 1998 a Toulouse (Francia) per trattare un fango con una portata in ingresso di 3 m³/h, un pH mantenuto a 7.5-8 mediante aggiunta di idrossido di sodio a 235 °C e 4 MPa. Le fasi liquida e solida vengono separate mediante sedimentazione. Durante un run-test di 30 h condotto nell'ottobre del 1998, è stato raggiunto l'obiettivo del 75 % di rimozione del COD operando a 220 °C. Rispetto all'ossidazione in fase umida mediante aria convenzionale, la WAO catalizzata richiede minore energia e porta ad efficienze di ossidazione molto più elevate [18].

2.11.2 La wet peroxide oxidation

L'ossidazione mediante perossido di idrogeno in fase umida (wet peroxide oxidation – WPO) adopera un ossidante liquido (H_2O_2).

L'utilizzo dell' H_2O_2 come ossidante sta emergendo come alternativa realizzabile, anche perché fra i suoi principali vantaggi si rileva che esso non forma sottoprodotti dannosi o intrusivi ed è un composto chimico ecologicamente "pulito" e non tossico [28]. Al contrario del processo WAO che è ad alta intensità di capitale, la tecnica WPO[®] necessita capitali limitati ma genera più elevati costi d'esercizio [8].

Nella WPO il meccanismo di reazione è di tipo radicalico e i radicali $\text{HO}\bullet$ possono ossidare le specie organiche, ma possono anche reagire tra di loro formando ossigeno molecolare inattivo (secondo la reazione di disproporzione: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) [28]. L'efficienza del processo di ossidazione della sostanza organica dipende fortemente dalla concentrazione dei radicali $\text{HO}\bullet$. Questa ultima potrebbe essere, ad esempio, mantenuta costantemente di poco al di sotto della concentrazione della sostanza organica aggiungendo l' H_2O_2 step-by-step ed in questo modo si potrebbe cercare di limitare la perdita di ossidante per dissociazione in ossigeno molecolare ed acqua.

Al fine di pianificare uno sviluppo industriale del processo, è importante testarne l'abilità per il trattamento di diverse classi di inquinanti (molecole modello). In Figura 4 [8] è riportato un confronto dell'efficienza di rimozione del carbonio organico totale (TOC) ottenuta operando a $T=120\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_2=1.2\text{ H}_2\text{O}_2(\text{STECHEIOMETRICO})$, $t_{\text{residenza}}=1\text{ h}$ ed in presenza di ioni Fe^{2+} come catalizzatore in concentrazione pari a 30 mg/l. Come si può osservare gli acidi carbossilici e gli idrocarburi alifatici risultano difficili da ossidare.

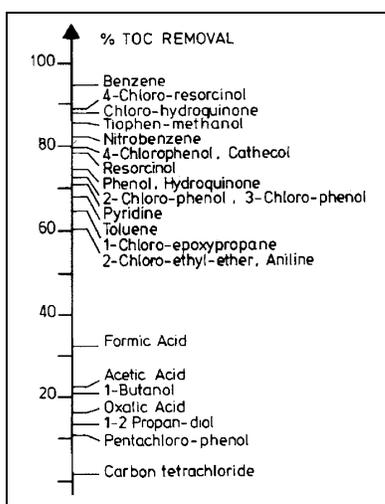


Figura 7 Rimozione percentuale del TOC per vari composti mediante la WPO ($T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.2\text{ H}_2\text{O}_2(\text{STECHEIOMETRICO})$, $\text{Fe}^{2+} = 30\text{ mg/l}$, $t_{\text{residenza}}=1\text{ h}$). In Debellefontaine *et al.* (1995) [8].

L'H₂O₂ in soluzione acquosa al 50 % in peso è commercialmente disponibile a 650 US\$/ton [8]. Nel 1992 in Spagna, è stato costruito e messo in funzione un impianto pilota da 5 m³/h di capacità, trasportabile, energeticamente indipendente ed operante a 125 °C e 4 bar di pressione con circa 5·10⁵ US\$ di costi di capitale [8]. I costi totali sono stati valutati essere pari a:

$$\text{PREZZO TOTALE (US\$/m}^3 \text{ trattati)} = 23 + 7 \cdot \text{COD (Kg/m}^3 \text{)}$$

Lo standard di 500 mg/l di COD, necessario per rendere la corrente trattabile mediante ossidazione biologica, è stato facilmente raggiunto durante tutto il periodo di esercizio [8].

Dati più recenti sul costo dell'H₂O₂, indicano che il costo corrente di tale composto per usi industriali è attorno a 0.6-0.7 €/Kg [29].

2.11.3 La reazione di Fenton

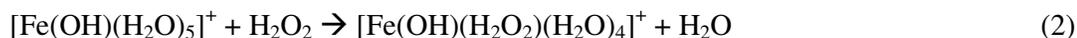
Molti processi di ossidazione avanzata (advanced oxidation process - AOP) per il trattamento delle acque di scarico si basano principalmente sull'elevatissimo potenziale ossidante del radicale libero ossidrilico (HO•). Tale radicale può essere generato da diversi tipi di ossidazione catalitica (omo- o etero-genea) in fase umida dove l'ossidante è l'H₂O₂. Il radicale ossidrilico è un forte agente ossidante ed infatti possiede un potenziale di ossidazione pari a 2.74 V, superiore anche rispetto a quello dell'ozono, che è di 2.07 V [30].

La reazione di Haber-Weiss è uno specifico esempio di reazione di Fenton e si riferisce alla reazione tra il perossido di idrogeno e i sali di Fe²⁺ per produrre una specie reattiva capace di ossidare una vasta varietà di substrati organici. La rappresentazione più semplice della reazione di Fenton è la seguente [16,31]:

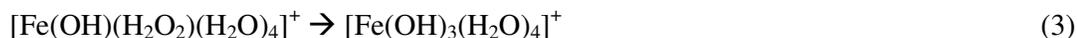


nella quale si ha un trasferimento elettronico iniziale senza formazione o rottura di legami e con la formazione di un radicale ossidrilico. Tale meccanismo di trasferimento elettronico tra Fe_{aq}²⁺ e H₂O₂ di tipo *outer-sphere* [32] non può aver luogo poiché la

formazione dell'intermedio H_2O_2^- è termodinamicamente sfavorita [33] e sicuramente il ferro non viene complessato nel modo riportato nella reazione (1). La reazione di Fenton termica ha una costante cinetica del 2° ordine ($60\text{-}80 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [33]. Risulta, invece, termodinamicamente favorita la formazione di un complesso monomero idrato $\text{Fe(II)-H}_2\text{O}_2$, con costante cinetica del 1° ordine ($\sim 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) [33]:



L'evidenza porta a considerare che avviene un lento meccanismo di trasferimento elettronico di tipo *inner-sphere* [32,33], che porta alla formazione di un raro complesso intermedio di Fe^{4+} (reazione 3), che può ulteriormente reagire portando alla formazione di radicali ossidrilici liberi e di un altro complesso Fe^{3+} (reazione 4) [33]:



Recenti ricerche sono volte a comprendere se la formazione di radicali ossidrilici secondo la reazione (4) non sia troppo lenta per competere con il trasferimento elettronico diretto tra il substrato da ossidare e le specie idrate di ferro ad elevata valenza (Fe^{4+} , reazione 3).

Nel caso di substrati come l'EDTA si possono formare complessi altamente stabilizzati idrossi-ferrosi (Fe^{2+}), come riportato nella reazione (5) in cui L è il substrato legante, che, oltre all'EDTA, può essere un fosfato o un qualsiasi chelante biologico.



Winterbourne [32] ha schematizzato i diversi modi in cui il complesso $\text{L-Fe(H}_2\text{O}_2)^{2+}$ può dissociarsi: - per dare il radicale ossidrilico, come nella reazione (6); - per formare un complesso di Fe^{4+} , come nella reazione (7); - proprio per ossidare direttamente un substrato (R), come schematizzato nella reazione (8).





L'importanza relativa delle reazioni (6)-(7)-(8) dipende dalla natura del chelante e anche per alcuni versi dal pH [32].

Nella gran parte dei sistemi che utilizzano la reazione di Fenton, identificare l'ossidante coinvolto non è semplice. Come regola generale, l'ossidazione iniziale del substrato genera un altro radicale e questo dà origine ad una sequenza a catena di reazioni radicaliche. L'aggiunta di tracce di ioni Cu^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} aumentano l'efficacia della reazione di Fenton [34].

I diversi prodotti di reazione dipendono dagli intermedi reattivi che si formano. Come riportato da Bossmann *et al.* [33], i radicali ossidrilici reagiscono con i composti organici per addizione di un doppio legame (cammino (1) Figura 5), per astrazione di un idrogeno da un gruppo alchilico o ossidrilico (cammino (2) Figura 5), per trasferimento elettronico (cammino (3) Figura 5).

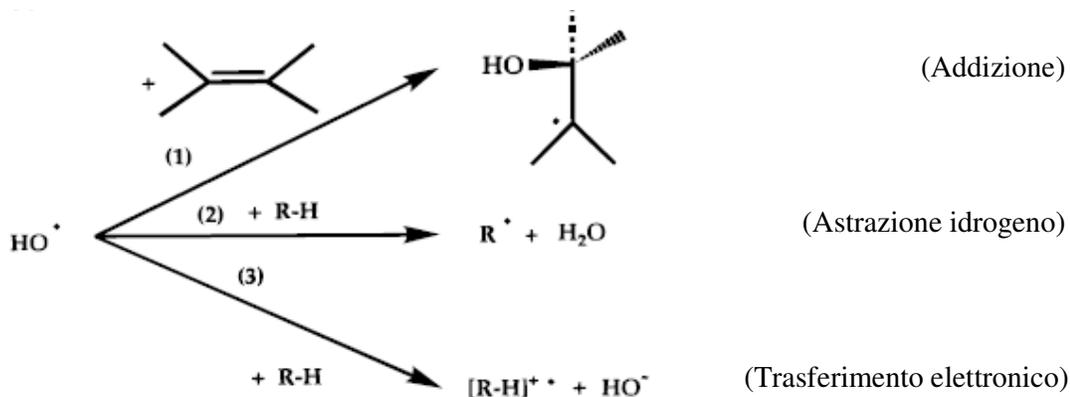
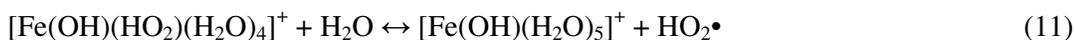
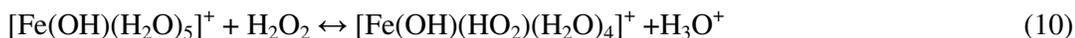


Figura 8 Possibili schemi di reazione che coinvolgono un radicale ossidrilico [33].

Al contrario, la reazione di un catione metallico, come ad esempio Fe^{4+} , con un idrocarburo alifatico o aromatico procede esclusivamente attraverso un meccanismo di trasferimento elettronico [33]:



Una reazione tipo-Fenton (ad esempio, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) procede secondo tre meccanismi consecutivi [33]: 1. formazione di un complesso idrato $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ (schema di reazione 10); 2. una reazione di trasferimento elettronico *inner-sphere* nel complesso che porta alla riduzione del Fe^{3+} a Fe^{2+} (schema di reazione 11); 3. una reazione di trasferimento elettronico *outer-sphere* a controllo diffusivo tra un complesso di Fe^{3+} $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e il radicale idroperossido ($\text{HO}_2\bullet$) formatisi nello step precedente con generazione di complessi di Fe^{2+} (schema di reazione 12).



Le reazioni (10) e (11) sono reazioni di equilibrio, mentre la reazione (12) è una reazione irreversibile.

Generalmente l'insieme di tali reazioni viene schematizzato più semplicemente come [16]:



Il maggior punto debole del reagente di Fenton è lo stretto controllo del pH richiesto per evitare la precipitazione dell'idrossido di ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), che avviene a pH superiori a 5. Durante l'ossidazione in fase umida di intermedi contaminanti, la distruzione degli acidi carbossilici a basso peso molecolare (acidi acetico, gly-ossalico e ossalico) è lo stadio controllante la velocità di reazione. A causa della loro resistenza all'ossidazione tendono ad aumentare nella miscela di reazione man mano che il processo di ossidazione va avanti.

Bisogna osservare che l' H_2O_2 adoperato nella reazione di Fenton molto spesso non viene completamente consumato. L' H_2O_2 residuo può interferire con la misura di controllo del COD eventualmente fatta alla fine del processo di ossidazione (in modo da verificare che sia stato ottenuto il desiderato abbattimento della sostanza organica inizialmente presente nel refluo). L' H_2O_2 residuo, infatti, reagisce con il dicromato

dando una lettura maggiorata per il COD. Si è osservata una dipendenza lineare, tale che per ogni mg/l residuo di H_2O_2 si genera un COD addizionale di 0.26 mg/l [30].

Nella reazione di Fenton e di tipo-Fenton l'utilizzo di sali di metalli come catalizzatori determina la presenza di un inquinante aggiuntivo (il metallo stesso) e sono, perciò, richiesti degli stadi addizionali sia prima che dopo la fase di ossidazione per il controllo del pH e per la precipitazione/separazione del catalizzatore.

Per aggirare questi svantaggi, si è iniziato ad esplorare la possibilità di adoperare un sistema di reazione tipo-Fenton supportato, in modo da ottenere la catalisi eterogenea degli inquinanti organici presenti nelle acque reflue. Gli sforzi della ricerca scientifica sono attualmente rivolti all'ottenimento di un catalizzatore eterogeneo che degradi efficientemente l'inquinante, promuovendo la decomposizione dell' H_2O_2 in radicali $HO\bullet$ senza produrre ossigeno molecolare inattivo e che non rilasci ioni metallici in soluzione durante la reazione.

Elevate decomposizioni dell' H_2O_2 e diminuzioni del TOC sono necessarie ma non sufficienti per considerare un materiale come un catalizzatore efficiente. La presenza di cationi metallici in soluzione deve essere evitata al fine di causare un inquinamento aggiuntivo e la parziale o totale disattivazione del materiale catalitico. L'elevata concentrazione del metallo rilasciato in soluzione fa prevalere il fenomeno della catalisi omogenea, che innesca reazioni secondarie non desiderate. Il leaching del metallo dipende fortemente dal pH della soluzione.

Anche la reazione secondaria di disproporzione dell' H_2O_2 a dare ossigeno ed acqua, problema che si riscontra di frequente, deve essere minima o nulla.

2.11.4 L'ossidazione mediante ozono

L'ozonazione, ben nota tecnologia di trattamento delle acque di scarico, risulta eccessivamente costosa se adoperata per trattare soluzione con valori medio-bassi di TOC (≤ 30 mg/l) [16], per via della limitata solubilità dell'ozono a pressione atmosferica e del suo breve tempo di vita.

2.11.5 La foto-catalisi

La fotolisi mediante radiazione UV dell' H_2O_2 porta alla formazione di radicali ossidrilici [33] secondo lo schema:



La necessità di una radiazione UV per tale sistema di ossidazione comporta dei costi operativi dovuti all'energia e al consumo delle lampade UV, che possono arrivare fino al 50-60 % del costo totale sostenuto per la purificazione dell'acqua [16]. L'H₂O₂ non assorbe al di sopra di 300 nm e assorbe debolmente nel range 200-300 nm, perciò il processo UV/H₂O₂ non è adatto per il trattamento di acqua di scarico con elevata assorbanza UV ed elevato TOC [35].

2.12 SCOPO DEL LAVORO

Alla luce di quanto esposto nei precedenti paragrafi, lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare un catalizzatore solido capace di operare efficientemente nelle condizioni di ossidazione previste per il trattamento di acque di vegetazione (AV) adoperando come ossidante il perossido di idrogeno. La tecnica di ossidazione prescelta come metodo di pretrattamento di un'AV è, dunque, l'ossidazione catalitica in fase umida mediante perossido di idrogeno (wet hydrogen peroxide catalytic oxidation – WHPCO).

La metodologia seguita è quella di studiare un sistema che consenta di operare in condizioni realistiche, considerando che l'obiettivo da raggiungere non è di portare a completa ossidazione i composti organici presenti nell'AV (cosa questa che renderebbe il sistema anti-economico), ma bensì di pre-trattare l'AV, in modo da renderla idonea per essere conferita ad impianti di trattamento di tipo biologico tradizionale. Si pensa cioè a sviluppare un sistema integrato di ossidazione chimica-trattamento biologico, che possa risultare efficiente ed economico.

Il materiale da adoperare come catalizzatore si è inteso debba avere come proprietà specifiche per il problema in esame: - elevata attività catalitica, soprattutto rispetto all'ossidazione dei composti bio-tossici e fito-tossici presenti nell'AV, cioè i fenoli; - necessità di condizioni di reazione adeguate per il processo in atto, cioè pressione atmosferica e temperatura il più possibile prossima a quella ambiente; - efficienza nell'attivazione dell'ossidante a dare radicali ossidrilici, minimizzandone la

perdita per reazione indesiderata di disproporzione; - resistenza alle condizioni di reazione, evitando fenomeni di *leaching* del metallo o di distruzione del materiale solido stesso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Matatov-Meytal Y.I. and Sheintuch M. (1998). Catalytic abatement of water pollutant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 309-326.
- [2] Cabrera F., Lòpez R., Martinez-Bordiù A., Dupuy de Lome E. and Murillo J.M. (1996). Land treatment of olive oil mill wastewater. *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, **11**, 215-225.
- [3] Ciancabilla F., Bonoli A. e Goldoni S. Il recupero e la gestione delle acque di vegetazione dei frantoi oleari. DICMA, Facoltà Ingegneria, Università di Bologna.
- [4] Flouri F., Sotirchos D., Ionnidou S. and Balis C. (1996). Decolorization of olive oil mill liquid wastes by chemical and biological means. *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, **11**, 189-192.
- [5] Aktas E.S., Imre S. and Ersoy L. (2001). Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater. *Water Res.*, **35**, 2336-2340.
- [6] Cliffe K.R. and Patumsawad S. (2001). Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a fluidised bed. *Waste Manag.*, **21**, 49-53.
- [7] Vacca A. (2004). Recupero e valorizzazione dei reflui agro-industriali. Tesi di Dottorato. Università degli Studi di Cagliari.
- [8] Debellefontaine H., Chakchouk M., Foussard J.N., Tissot D. and Striolo P. (1995). Treatment of organic wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. *Environmental Pollution*, **92**, 155-164.
- [9] De Martino A. (2000). Recupero della frazione polimerica dalle acque di vegetazione: caratterizzazione chimica, biologica e applicazioni biotecnologiche. Tesi di Dottorato. Università degli Studi di Napoli "Federico II".
- [10] Angelidaki I. and Ahring B.K. (1997). Codigestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation*, **8**, 221-226.
- [11] Yesilada O., Sik S. and Sam M. (1998). Biodegradation of olive oil mill wastewater by *Coriolus versicolor* and *Funalia trogii*: effects of agitation, initial COD concentration, inoculum size and immobilization. *World J. Microb. & Biotech.*, **14**, 37-42.
- [12] Vitolo S., Petarca L. and Bresci B. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Biores. Technol.*, **67**, 129-137.
- [13] Visioli F. and Galli C. (1998). Olive oil phenols and their potential effects on human health. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 4292-4296.
- [14] Impianti di depurazione. Disponibile on-line su <http://leonardodavinci.csa.fi.it>.
- [15] Mantzavinos D., Hellenbrand R., Livingston A.G. and Metcalfe I.S. (1996). Catalytic wet oxidation of *p*-coumaric acid: partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching. *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 379-396.
- [16] Centi G., Perathoner S., Torre T. and Verduna M.G. (2000). Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today*, **55**, 61-69.
- [17] Katzer J.R., Ficke H.H. and Sadana A. (1976). An evaluation of aqueous phase catalytic oxidation. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**, 920.
- [18] Luck F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. *Catal. Today*, **53**, 81-91.

- [19] Chamarro E., Marco A. and Esplugas S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Res.*, **35-4**, 1047-1051.
- [20] Pulgarin C., Peringer P., Albers P. and Kiwi J. (1995). Effect of Fe-ZSM-5 zeolite on the photochemical and biochemical degradation of 4-nitrophenol. *J. Molec. Catal. A: Chemical*, **95**, 61-74.
- [21] Mantzavinos D., Hellenbrand R., Metcalfe I.S. and Livingston A.G. (1996). Partial wet oxidation of *p*-coumaric acid: oxidation intermediates, reaction pathways and implication for wastewater treatment. *Water Research*, **30**, 2969-2976.
- [22] Alejandro A., Medina F., Fortuny A., Salagre P. and Sueiras J.E. (1998). Characterization of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Env.*, **16**, 53-67.
- [23] US Patent 2,690,425. 28 September 1954.
- [24] Debellefontaine H. and Foussard J.N. (2000). Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Management*, **20**, 15-25.
- [25] Bayer Technology Services. "The entire spectrum of environmental protection technology – safe, efficient and tailored to meet operational demands. Treatment of waste water and waste gas, waste incineration and landfilling".
Disponibile on-line su <http://www.bayertechnology.com>
- [26] Kochetkova R.P., Babikov A.F., Shiplevskaya L.I., Shiverskaya I.P., Eppel S.A. and Smidt F.K. (1992) Liquid-Phase Oxidation of Phenol. *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, **4**, 31.
- [27] Belkhodja M. (2003) ATHOS Wet Air Oxidation Process. Case Study: N-Brussels WWTP. OTV SA-VEOLIA Water Systems. Disponibile on-line su <http://www.cres.gr>
- [28] Fajerweg K. and Debellefontaine H. (1996). Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis. Fe-ZSM-5: a promising catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**, L229-L235.
- [29] Centi G. (2004). Nuovi processi catalitici eco-sostenibili basati sulla sintesi di H₂O₂ da H₂/O₂ e suo uso integrato in processi di ossidazione selettiva e depurazione di emissioni. Università di Messina. Programma di ricerca PRIN 2004. <http://www.ricercaitaliana.it>.
- [30] Lin S.H., Lin C.M. and Leu H.G. (1998). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.*, **33-7**, 1735-1741.
- [31] Barrault J., Tatiboüet J.M. and Papayannakos N. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *Chemistry*, **3**, 777-783.
- [32] Winterbourn C.C. (1995). Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction. *Toxicol. Letters*, **82/83**, 969-974.
- [33] Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L.Jr., Straub M., Wörner M. and Braun A.M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal treatment and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5542-5550.
- [34] Larachi F., Lévesque S. and Sayari A. (1998). Wet oxidation of acetic acid by H₂O₂ catalyzed by transition metal-exchanged NaY zeolites. *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 127-130.

- [35] Hu X., Lam F.L.Y., Cheung L.M., Chan K.F., Zhao X.S. and Lu G.Q. (2001). Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. *Catal. Today*, **68**, 129-133.

CAPITOLO III

CENNI SU ZEOLITI E MOF

3.1 INTRODUZIONE

Le prove di reazione per ossidare soluzioni di fenolo e acque di vegetazione reali sono state condotte adoperando due tipi di catalizzatori: zeoliti ZSM-5 e FAU; metal-organic framework (MOF). Come si vedrà in dettaglio nei capitoli successivi, tutti i catalizzatori adoperati sono stati sintetizzati in presenza di rame, scelto come metallo promotore la catalisi di composti organici non biodegradabili (nella fattispecie, i fenoli).

In questo capitolo, si vogliono dare, per completezza, cenni sulle caratteristiche principali delle zeoliti e dei MOF.

3.2 LE ZEOLITI

Le zeoliti sono minerali di origine vulcanica o sedimentaria a struttura cristallina che, per la loro elevata capacità di adsorbire e de-adsorbire l'acqua, vengono utilizzati spesso come deumidificanti. A partire dagli anni sessanta, per rispondere alle esigenze industriali che richiedevano migliori materiali adsorbenti, è iniziata la produzione delle zeoliti sintetiche, sostanze dotate di distinte proprietà specifiche appositamente individuate per la particolare applicazione in cui utilizzarle.

La prima zeolite, la stilbite, fu scoperta nel 1756 dal mineralogista svedese A. F. Cronstedt, che osservò che tale minerale perdeva velocemente l'acqua per riscaldamento e sembrava bollire: da qui il termine zeolite, che deriva dalle parole greche *zeo* (bollire) e *lithos* (pietra). La formula empirica rappresentativa di una zeolite è $[M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O]$, dove M è un catione scambiabile di valenza n [1]. In natura esistono almeno 40 forme di zeoliti diverse, ma il loro numero è stato di molto aumentato per via sintetica.

Le zeoliti secondo la descrizione generale sono alluminosilicati con struttura a base di tetraedri SiO_4 e AlO_4 , con cavità occupate da cationi e da anioni e da molecole di

acqua aventi una elevata libertà di movimento. Le zeoliti si presentano come un insieme regolare di gabbie (cavità interne) di forma e di dimensioni diverse secondo i vari tipi zeolitici, collegate tra loro e con l'esterno grazie ad una rete di canali, che permettono l'entrata di molecole di dimensioni inferiori ed escludono quelle che hanno dimensioni superiori e per questo motivo vengono chiamate setacci molecolari.

La struttura di base delle zeoliti sintetiche, quindi, è un cristallo costituito da tetraedri formati da atomi di alluminio o di silicio (atomi T) legati a quattro atomi di ossigeno (TO_4), come si vede dalla rappresentazione del tetraedro elementare riportata in Figura 1 [2]. Questa macromolecola è estremamente stabile ed è caratterizzata dal possedere degli spazi di diametro uniforme la cui dimensione dipende dai tipi di atomi presenti e dal numero di elementi base legati tra loro. Gli spazi formano un reticolo di pori e di canali interni occupati da ioni alcalini e da molecole d'acqua facilmente removibili perché legati da deboli forze elettrostatiche. In genere ogni poro è formato dall'insieme di 6, 8, 10 o 12 tetraedri, che formano diametri variabili tra 3 e 10 Å.

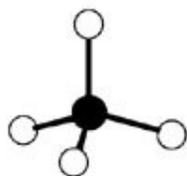
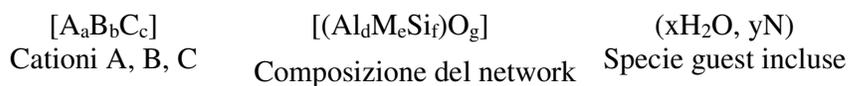


Figura 9 Tetraedro elementare. [2]

La formula generale secondo la IUPAC per una zeolite è:



Ciascuna specie zeolitica viene anche denotata da un codice di struttura a tre lettere che descrive la topologia del reticolo (connettività, dimensioni dei canali, ...). Alcuni esempi sono elencati in Tabella 1.

Tabella 6 Esempi di strutture zeolitiche.

Codice	Nome	Formula
AFI	AlPO ₄ -5	Al ₁₂ P ₁₂ O ₄₈
FAU	Faujasite	M ₂₄ [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₄₈].240H ₂ O (M = Na ₂ , Ca, Mg)
LTA	Linde tipo A	(Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈].27H ₂ O) ₈
MEL	ZSM-11	Na _n [Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂].16H ₂ O (n < 16)
MFI	ZSM-5	Na _n [Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂].16H ₂ O (n < 27)
SOD	Sodalite	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄].2NaCl

Le zeoliti sono normalmente sintetizzate idrotermicamente partendo da un gel di sintesi che viene posto a temperature tra i 60 e i 200 °C, sotto pressione autogena ed in presenza di un gran eccesso di acqua.

Molte delle zeoliti ad alto contenuto di silice sono ottenute in presenza di un composto organico che svolge un ruolo di *structure directing agent* (SDA), nel senso che, in funzione delle condizioni di sintesi (rapporti molarli tra i reagenti, temperatura, tempo di cristallizzazione,...) è in grado di favorire la formazione di due o più strutture zeolitiche diverse. Non vi è, di norma, una corrispondenza biunivoca tra la struttura porosa e la struttura dell'SDA. Il composto SDA può essere presente anche nella successiva fase cristallina. La struttura e le proprietà delle zeoliti dipendono fortemente dalla natura chimica e fisica dei reagenti utilizzati per preparare la miscela di reazione, dalla composizione chimica globale e dal tipo di catione o SDA adoperati nella sintesi ed infine dalle condizioni di temperatura, pressione e durata del trattamento termico. Molte delle zeoliti sintetiche sono prodotte in condizioni di non equilibrio e sono considerate in senso termodinamico delle fasi metastabili.

Nelle zeoliti spesso sono presenti difetti cristallini, dovuti alla presenza di ossigeni terminali (invece che a ponte), di siti vacanti e di grandi pori. È comune, però, che questi difetti contribuiscano alla reattività di tali materiali.

Nelle zeoliti il rapporto Si/Al può variare da uno a infinito; esiste cioè una condizione minima che impone che non vi siano legami Al-O-Al nella struttura (regola di Leowenstein); solo i legami Al-O-Si e Si-O-Si sono stabili (due tetraedri adiacenti contenenti alluminio comportano grosse repulsioni catione-catione). In base al rapporto Si/Al le zeoliti vengono di solito divise in due classi:

- zeoliti con basso o medio rapporto Si/Al (Si/Al < 5);
- zeoliti con alto rapporto Si/Al (Si/Al > 5).

Materiali con rapporti Si/Al molto alti (tendenti all'infinito) sono chiamati setacci molecolari silicei.

Rimuovendo dalla struttura cristallina gli atomi di alluminio e sostituendoli con atomi di silicio aumenta l'idrofobicità della zeolite, in quanto l'alluminio ha la tendenza a caricarsi elettricamente e ad attirare per questo le molecole d'acqua.

Le zeoliti contengono, dunque, sempre una certa quantità di molecole di acqua coordinate agli ioni incorporati nella struttura. Possono essere disidratate per riscaldamento oppure per trattamento di pressione sotto vuoto e questo le caratterizza come buoni *agenti essiccanti*.

Le zeoliti hanno la capacità di *scambiare in parte o tutti i loro cationi* (non di reticolo) per trattamento con una soluzione di un sale o con un sale fuso. Il carattere dell'equilibrio di scambio ionico tra la soluzione e la zeolite dipende da vari fattori, tra cui il tipo di catione scambiabile e i possibili siti di coordinazione cationica presenti nella zeolite. La massima capacità di scambio è determinata dal rapporto Si/Al.

Dato che le zeoliti disidratate hanno strutture porose aperte, possiedono elevate aree superficiali e sono in grado di adsorbire grandi quantità di sostanze oltre all'acqua. Per via di queste importanti proprietà le zeoliti possono essere utilizzate come *setacci molecolari* (termine coniato da McBain nel 1932) per purificare o separare sostanze. Grazie all'ausilio di programmi avanzati di dinamica molecolare è possibile simulare un processo di settacciamento molecolare, controllando se una molecola è in grado o meno di passare attraverso una finestra o un canale della zeolite. Gli atomi vengono rappresentati coi loro raggi di van der Waals. In Figura 2 [2], ad esempio, è mostrata la selettività di forma della ZSM-5: la cross-section del canale lineare è messa a confronto con dimensioni e forma di molecole di metanolo, 2,2-dimetilpentano, *p*-xilene. Dopo il loro utilizzo come setacci molecolari, le zeoliti possono essere rigenerate mediante riscaldamento o riflusso con gas puri. Durante il ciclo di rigenerazione le zeoliti non subiscono cambi strutturali e il loro reticolo non si decompone sino a temperature elevate.

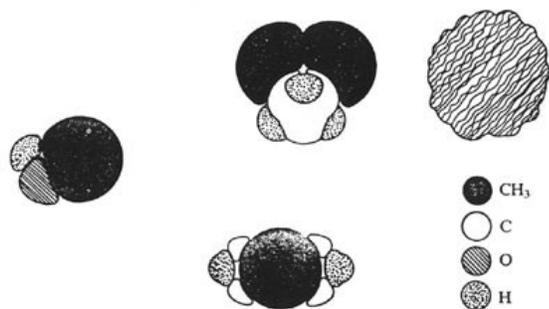


Figura 10 Selettività di forma di una ZSM-5. [2]

L'impalcatura (framework) di una zeolite è basata su una struttura tri-dimensionale in cui i siti tetraedrici sono legati mediante atomi di ossigeno a ponte. L'unità costituente primaria di una zeolite è l'unità tetraedrica individuale, che può arrangiarsi in un numero finito di specifiche combinazioni dette *secondary building unit* (SBU).

La chimica di inclusione delle zeoliti dipende dalla dimensione di canali e pori e dalla dimensione delle finestre d'accesso alle cavità. Nella sodalite, ad esempio, le gabbie sono accessibili solo attraverso finestre di anelli a quattro o a sei membri, di dimensioni troppo ridotte per poter far entrare la quasi totalità delle molecole ospiti. Diversi tipi di gabbie sono illustrate in Figura 3 [3], facendo riferimento alla struttura della zeolite LTA (Linde tipo A). La zeolite Linde A, basata su unità sodalitiche, presenta una topologia che origina gabbie (α -gabbie) con finestre costituite da anelli a 8 membri, che conferiscono alla struttura una architettura 3D a canali.

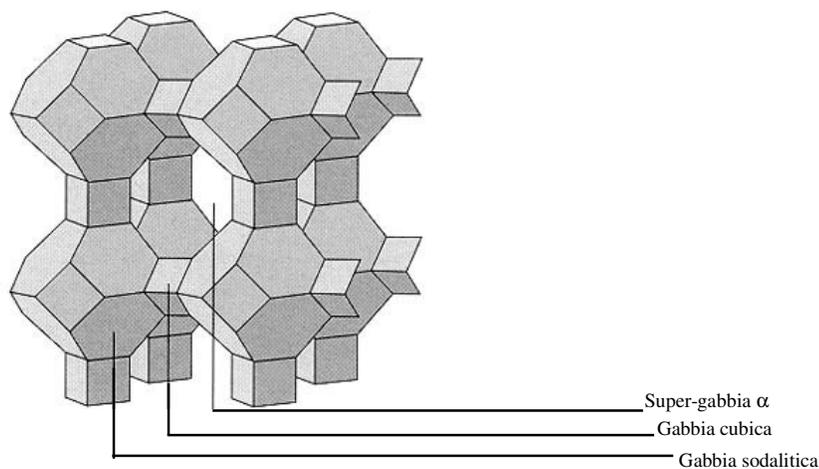


Figura 11 Diversi tipi di gabbie in una zeolite LTA. [3]

Nella faujasite, ad esempio, le gabbie sodalitiche sono disposte in modo tetraedrico, con grandi canali e un framework altamente poroso, ideale per funzionare da *host* per una varietà di reazioni catalitiche.

A differenza delle zeoliti SOD, LTA e FAV, quelle di tipo ZSM-5 e ZSM-11 non sono basate su motivi sodalitici e sono, infatti, caratterizzate dalla presenza di canali lineari a sezione ellittica e di canali a zigzag a sezione circolare nella ZSM-5 (Figura 4) [3] ed esclusivamente di canali lineari a sezione circolare nella ZSM-11. Le zeoliti a canali della classe MFI, di cui la ZSM-5 è un membro, sono in grado di promuovere trasformazioni su specie organiche non reattive per la presenza di siti super-acidi nei pori zeolitici. In queste zeoliti le cariche negative del network sono bilanciate solo da protoni, che popolano siti difettivi o risiedono su ossigeni a ponte. Nelle cavità della zeolite vuota il protone non è solvatato e quindi risulta molto reattivo.

La classe di zeoliti MFI, in particolare le ZSM-5 e ZSM-11 (dette anche *silicaliti* 1 e 2, rispettivamente), furono sintetizzate nella metà degli anni '70 presso i laboratori della compagnia petrolifera Mobil e sono caratterizzate da canali controllati da anelli a 10 tetraedri, con diametro di circa 5.5 Å.

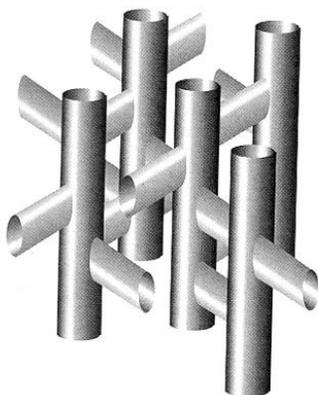


Figura 12 Framework dei canali di una zeolite ZSM-5. [3]

È possibile un controllo fine sull'apertura dei pori di una zeolite operando sui cationi presenti, in modo da consentire l'adsorbimento di molecole specifiche. La forma sodica della zeolite A, ad esempio, ha una dimensione di apertura circa 4 Å; scambiando il sodio con il potassio il diametro dei pori si riduce a 3 Å, mentre uno scambio con il calcio allarga i pori fino a 5 Å.

Un altro metodo usato per controllare in modo selettivo l'apertura dei pori è quello di variare il rapporto Si/Al. Un aumento della quantità di Si ha l'effetto di diminuire di poco la dimensione della cella e quindi quella delle cavità, riducendo il numero di cationi in modo da avere canali più liberi e da rendere la zeolite più idrofobica. Le zeoliti idrofobiche possono in linea di principio essere usate per rimuovere molecole organiche da soluzioni acquose con un uso potenziale in vari campi (rimozione di sostanze tossiche dal sangue, rimozione di alcol nella produzione di bevande analcoliche, produzione di caffè decaffeinato, ...).

L'applicazione forse più importante delle zeoliti è la *catalisi*. L'elevata area superficiale delle zeoliti consente, ad esempio, di trattare sino a cento volte la quantità di molecole che si possono assorbire su un catalizzatore amorfo tradizionale. L'alta riproducibilità della loro sintesi, consente alle zeoliti di non mostrare tendenza a variare l'attività catalitica in funzione della preparazione del catalizzatore. Inoltre, la possibilità di agire da setacci molecolari consente una selezione delle molecole che possono accedere ad un sito attivo (*shape selectivity*).

L'attività catalitica di zeoliti prive di cationi viene attribuita alla presenza di siti acidi che derivano dalle unità tetraedriche $[AlO_4]$ presenti nella struttura. Queste possono comportarsi da siti acidi di Brønsted o di Lewis [4]. Le zeoliti sono sintetizzate di solito con ioni Na^+ per bilanciare le cariche negative del reticolo; gli ioni Na^+ possono facilmente venire sostituiti da protoni per reazione di scambio ionico diretto con una soluzione acquosa, dando luogo alla formazione di siti acidi di Brønsted. Se si riscalda la zeolite si rimuove acqua dal sito acido di Brønsted lasciando uno ione Al^{3+} tri-coordinato con tipiche proprietà di accettore di coppie elettroniche (acido di Lewis). Lo schema di formazione di queste specie è mostrato in Figura 5. La superficie di una zeolite può quindi presentare siti acidi sia di Brønsted che di Lewis o entrambi.

Una delle prime applicazioni delle zeoliti nel campo della catalisi eterogenea (anni '60) è stata quella dell'uso di zeoliti sostituite da terre rare per processi di cracking delle frazioni pesanti del petrolio per dare benzine.

Quando le zeoliti sono impiegate come catalizzatori, devono essere trattate chimicamente o fisicamente, in modo da trasformare o introdurre siti attivi e per migliorarne la stabilità termica o chimica. Nella maggior parte dei casi per rendere una zeolite un buon catalizzatore è necessario scambiare gli ioni iniziali di tipo alcalino, in

particolare il sodio, con protoni, mediante scambio diretto in presenza di un acido (ad esempio HCl) o per scambio con lo ione ammonio (NH_4^+), che per calcinazione lascia un protone nella struttura zeolitica, con allontanamento di NH_3 .

Se si vuole produrre un catalizzatore a base di metallo oppure un catalizzatore a doppia funzione, in cui la funzione acida viene affiancata da un sito metallico che deve svolgere una azione idro-deidrogenante, bisogna introdurre nella zeolite un metallo di transizione (per scambio ionico o mediante sintesi idrotermale diretta) ed eventualmente ridurlo formando atomi neutri depositati nel reticolo cristallino della zeolite. Il materiale risultante mostra le proprietà di un catalizzatore metallico supportato, ma con una enorme dispersione del metallo.

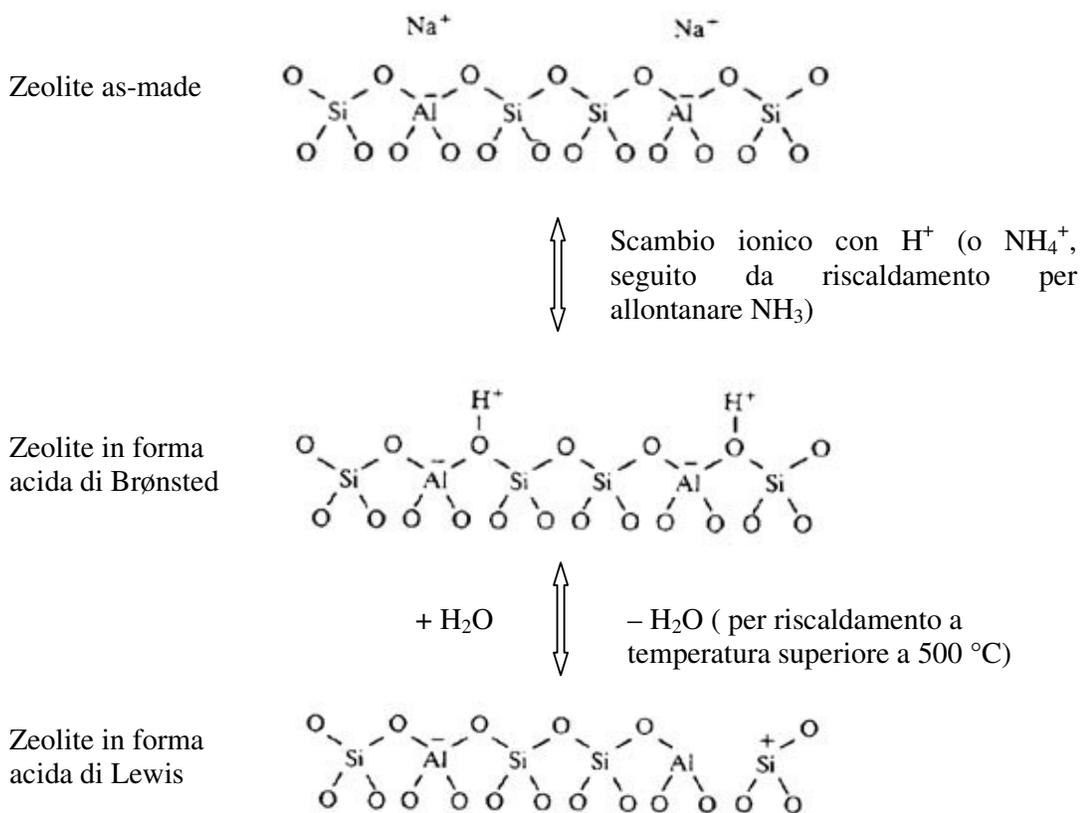


Figura 13 Schema per la generazione di siti acidi di Brønsted e di Lewis. [4]

Le zeoliti, dunque, sono degli ottimi catalizzatori per selettività di forma, catalisi questa che può avere luogo secondo tre tipologie di eventi [4,5]:

- *selettività sui reagenti* (Figura 6-a): solo le molecole con dimensioni più piccole di un valore critico possono entrare nei pori e raggiungere i siti attivi. Ad esempio, un idrocarburo lineare può venire assorbito mentre uno ramificato no;
- *selettività sui prodotti*: solo i prodotti di una certa dimensione possono lasciare i siti attivi e diffondere attraverso i canali. In Figura 6-b è riportato l'esempio dello xilene, che si può formare in tre diversi isomeri nelle cavità zeolitiche, ma solo la forma para è in grado di uscire;
- *selettività sullo stato di transizione*: alcune reazioni non avvengono in quanto lo stato di transizione (complesso attivato) richiede più spazio di quanto non sia disponibile nelle cavità della zeolite. Un esempio è quello illustrato in Figura 6-c, che riguarda la trans-alkilazione dei dialchilbenzeni.

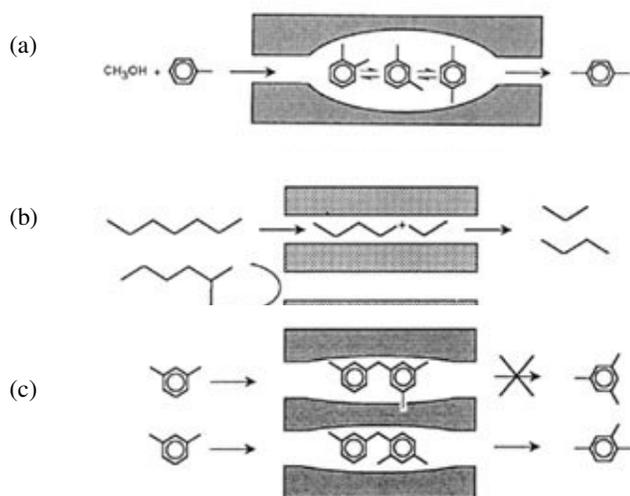


Figura 14 Esempi di catalisi per selettività di forma. [4,5]

Si possono distinguere tre gruppi di processi di produzione industriale delle zeoliti che differiscono prevalentemente per i materiali usati per la sintesi: 1. sintesi da alluminosilicati reattivi o idrogel; 2. sintesi da argille (in particolare da caolino); 3. sintesi da materiali naturali (silice naturale, soda caustica, ...).

3.3 I MOF

I metal-organic frameworks (MOFs) sono strutture molecolari basate su legami di coordinazione, in cui gli atomi metallici costituiscono i vertici, mentre le molecole organiche sono i legami. Come mostrato in Figura 7, la topologia del network dipende sia dalla coordinazione del metallo che dal linker organico [6]. Una geometria metallica a tetraedro ed un legante tridentato, ad esempio, portano ad ottenere strutture tri-dimensionali (Figura 7-c), con una topologia a diamante.

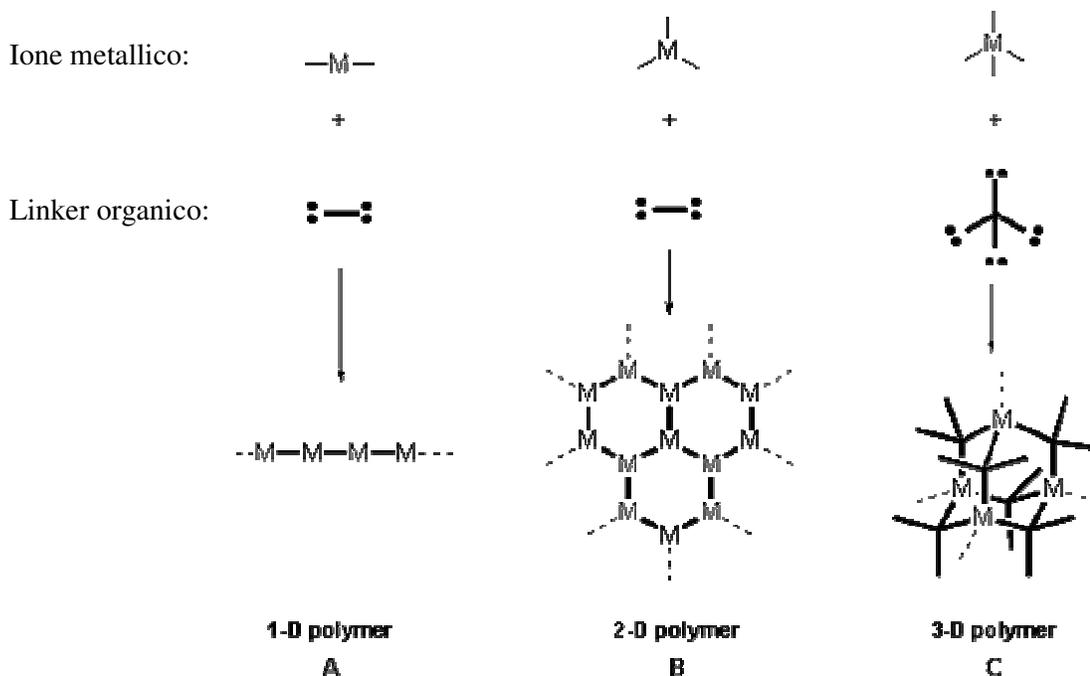


Figura 15 diversi tipi di network per MOF. [6]

A partire dal 1990 [7] i MOF hanno attratto molto interesse per via delle loro potenzialità nell'applicazione per immagazzinare gas, nell'ottica non-lineare e come sensori molecolari. Un'applicazione come immagazzinatori di idrogeno (da usare come

combustibile per autovetture) presenta i MOF come delle spugne cristalline, che adsorbono fisicamente (e non chimicamente) l'idrogeno e così il gas può essere immagazzinato e poi liberato con facilità, portando ad una riduzione dei costi del processo rispetto al caso in cui si adoperano materiali che adsorbono chimicamente il gas.

Le principali caratteristiche dei MOF, che li rendono candidati ideali per l'immagazzinamento e la separazione di gas, sono la loro bassa densità ($1.0 - 0.2 \text{ g/cm}^3$) [8] e l'elevata area superficiale ($270 - 4500 \text{ m}^2/\text{g}$) [9].

I MOF, inoltre, possono essere adoperati come catalizzatori e nelle separazioni selettive di forma/dimensione. Per quest'ultime applicazioni, il confronto con le zeoliti nasce spontaneo: il vantaggio dei MOF sta nella maggiore variabilità di coordinazione degli atomi metallici e nella più vasta possibilità di variare geometrie e dimensioni rispetto alle zeoliti. Un'altra promettente caratteristica dei MOF è quella di introdurre una chiralità nel network.

Attualmente il numero conosciuto di MOF stabili cataliticamente attivi è relativamente limitato, ma gli esempi esistenti mostrano un grande potenziale nel loro utilizzo come catalizzatori.

Uno dei linker organici adoperati per la sintesi di MOF è l'acido trimesico (acido 1,3,5-benzenetricarbossilico – TMA), la cui struttura molecolare è schematizzata in Figura 8 [10,11]. Tale molecola organica è in grado di dare numerose strutture estese mediante legami idrogeno attraverso i gruppi carbossilici o dopo ionizzazione formando complessi metallici come i MOF.

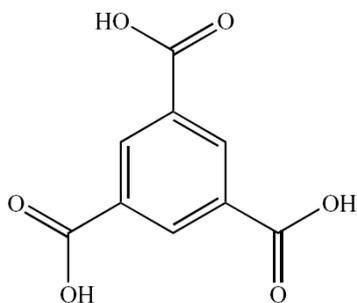


Figura 16 Struttura molecolare dell'acido trimesico (TMA). [10,11]

La cristallizzazione da acqua del TMA porta alla formazione di cristalli, costituiti da un'unità fondamentale rettangolare di quattro molecole di TMA [12], che ripetendosi porta ad un *host* bidimensionale contenente cavità rettangolari (Figura 9). Le unità rettangolari sono collegate nello stesso piano da legami idrogeno con molecole d'acqua. Gli strati sono sovrapposti esattamente formando così canali infiniti rettangolari, che possono ospitare molecole senza che queste abbiano interazioni specifiche con il MOF.

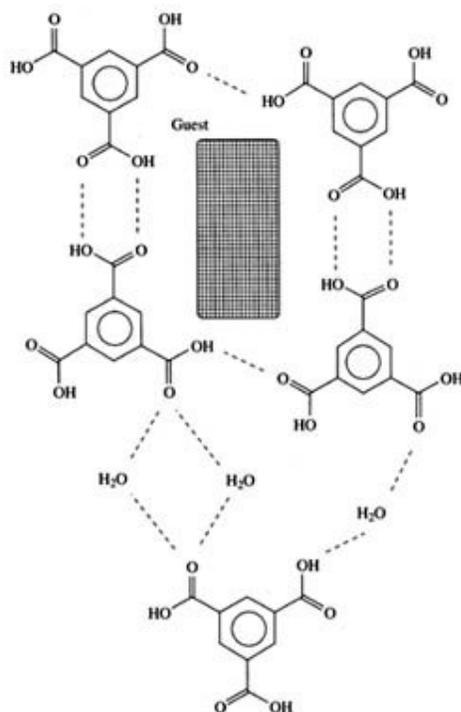


Figura 17 Host bidimensionale di TMA a cavità rettangolari. [12]

È stato osservato che, per la preparazione di strutture tridimensionali a porosità controllata, una completa de-protonazione del TMA (Figura 8 e Figura 10-a) potrebbe essere essenziale al fine di legare il metallo secondo diverse arrangiamenti, come mostrato in Figura 10-b,c,d [13]. Questo controllo degli arrangiamenti consente di ottenere strutture 3-D per le quali la stabilità termica e la rigidità del framework risultano migliorate. Le dimensioni di un MOF di tipo M-BTC (M=metallo) dipendono, inoltre, dal tipo di solvente adoperato nella sintesi e dalla forza della base usata per la de-protonazione del TMA [13].

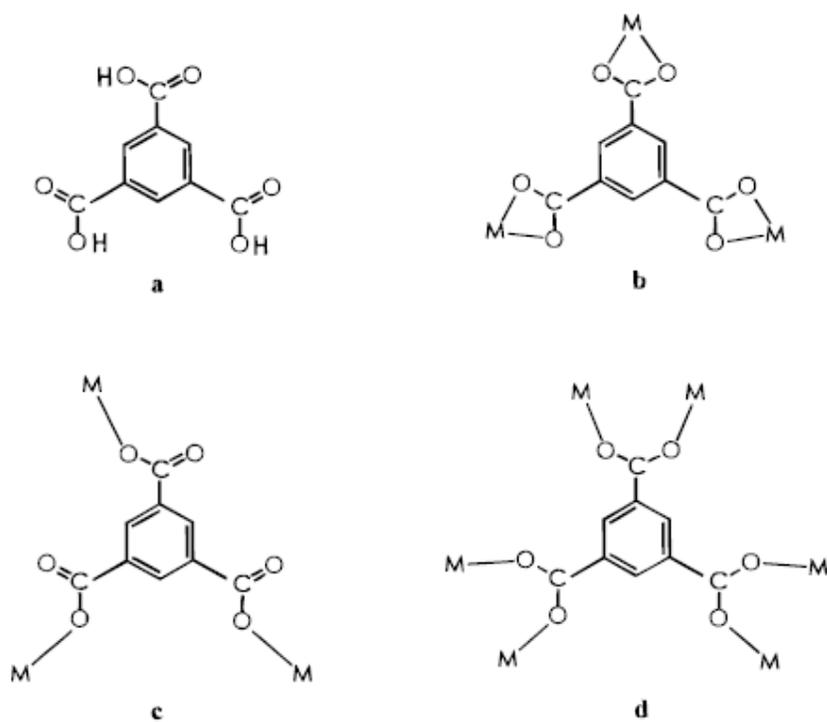


Figura 18 Struttura molecolare del TMA (a) e del TMA de-protonato e legato ad un metallo (b,c,d). [13]

BIBLIOGRAFIA

- [1] Flanigen E.M. (1991). Zeolites and molecular sieves. An historical perspective. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **58**, 13.
- [2] Gottardi G. and Galli E., Natural zeolites. Springer-Verlag, Heidelberg, 1985.
- [3] Iwamoto M. (1994). Zeolites in environmental catalysis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **84**, 1395.
- [4] Jacobs P.A. and Martens J.A. (1991). Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reaction. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **58**, 445.
- [5] Csicsery S.M. (1984). Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, **4**, 202.
- [6] Desiraju G.U., Crystal engineering: the design of organic solids. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [7] Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charmant J.P.H., Orpen A.G. and Williams I.D. (1999). A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, **283**, 1148-1150. www.sciencemag.org
- [8] Li H, Eddaoudi M., O'Keeffe M. and Yaghi O.M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **402**, 276-279. www.nature.com
- [9] Rowsell J.L.C. and Yaghi O.M. (2004). Metal-organic frameworks: a new class of porous materials (review). *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 3-14.
- [10] Murugavel R., Anantharaman G., Krishnamurthy D., Sathiyendiran M. and Walawalkar M.G. (2000). Extended metal-organic solids based on benzenepolycarboxylic and aminobenzoic acids. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **112-3**, 273-290
- [11] Rosseinsky M.J. (2004). Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility (review). *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 15-30.
- [12] Composti clatrati con host organici.
<http://dcssi.istm.cnr.it/CORSOIPERTESTUALE/Supramolecolare/indicecap5.htm>
- [13] Yaghi O.M., Davis C.E., Li G. and Li H. (1997). Selective guest binding by tailored channels in a 3-D porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2861-2868.

CAPITOLO IV

LA REAZIONE WHPCO: STATO DELL'ARTE

4.1 LA REAZIONE DI WHPCO DEL FENOLO

La molecola organica inquinante scelta come modello per testare l'attività catalitica dei diversi catalizzatori usati è il fenolo e l'ossidante adoperato è il perossido di idrogeno. I test catalitici, infatti, vengono effettuati svolgendo un'ossidazione in fase liquida, cioè la *wet hydrogen peroxide catalytic oxidation* (WHPCO) del fenolo. La reazione di ossidazione teorica del fenolo mediante H_2O_2 è:



e, quindi, il valore del rapporto molare di alimentazione (m) stechiometrico è pari a:

$$\frac{C_{H_2O_2}^0}{C_{Fenolo}^0} = 14. \quad (2)$$

Il fenolo è stato scelto come molecola modello nelle prove di reazione poiché è frequentemente presente nelle acque di scarico delle raffinerie, delle acciaierie e dell'industria chimica in genere [1] e poiché, essendo il più semplice della famiglia dei fenoli, ne è rappresentativo.

Il perossido di idrogeno, dal punto di vista chimico, è un energico reagente ossidante, poiché la specie chimica fondamentale generata durante le reazioni di ossidazione in cui è presente l' H_2O_2 è il radicale ossidrilico ($HO\bullet$), altamente reattivo [2], che, come riportato in Tabella 1, possiede un potenziale di ossidazione secondo solo al fluoro.

La reazione di WHPCO è dunque un processo più efficiente rispetto all'ossidazione in fase liquida mediante aria (WAO), poiché, come si vede in Tabella 1, le proprietà ossidanti dell' H_2O_2 sono più forti di quelle dell'ossigeno molecolare.

Adoperando l' H_2O_2 è possibile trattare grandi quantità di acque inquinate senza elevati consumi di energia [3], poiché si può lavorare in condizioni prossime a quelle ambiente (0.1-0.5 MPa, $T < 80\text{ }^\circ\text{C}$).

Tabella 7 Potenziali di ossidoriduzione (V) di alcune specie ossidanti. [2]

Agente ossidante	Condizioni acide	Condizioni alcaline
F_2	3.03	2.87
$\text{HO}\cdot$	2.74	1.90
O_3	2.07	1.24
H_2O_2	1.76	0.87
Cl_2	1.36	0.66
O_2	1.23	0.40

L'efficienza catalitica del processo può essere migliorata adoperando un catalizzatore solido che combini un supporto poroso e una fase attiva, al fine di aumentare la concentrazione di composti organici nelle vicinanze dei siti di attivazione dell' H_2O_2 , potenziando, quindi, sia la velocità di ossidazione che l'efficienza nell'uso dell'ossidante. Il problema chiave nello sviluppo di un sistema di ossidazione catalitica è la scoperta di un catalizzatore appropriato. Le soluzioni acquose acide e ad elevata temperatura da trattare possono promuovere la solubilizzazione di alcuni ossidi di metalli nel loro stato di ossidazione più elevato e conseguentemente disattivare il materiale [4].

4.2 IL FENOLO

Il fenolo (formula chimica: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; numero CAS: 108-95-2 [5]) è il più semplice composto esistente della classe dei composti aromatici derivati dal benzene che recano uno o più gruppi ossidrilici (-OH) direttamente legati all'anello aromatico. Tali composti prendono infatti il nome di fenoli.

Il fenolo puro si presenta sotto forma di cristalli bianchi che, per via dell'ossidazione dovuta all'ossigeno dell'aria, tendono col tempo ad assumere una colorazione gialla o rosa. Una sua soluzione di 50 g/l in acqua ha un pH pari circa a 5. È un acido molto debole e la sua costante di dissociazione acida a $20\text{ }^\circ\text{C}$ è $1.29 \cdot 10^{-10}$ [5]. In Figura 1 è riportata la struttura molecolare del fenolo.

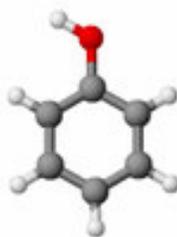


Figura 19 Struttura molecolare del fenolo.

In Tabella 2 sono riportate le principali proprietà del fenolo [6,7], che viene anche denominato con i nomi alternativi di benzenolo, monofenolo, idrossibenzene, ossibenzene [8]. I nomi commerciali sono acido carbonico, acido fenico e alcol fenico [8].

Benché posseggano un gruppo ossidrilico (-OH), i fenoli non si comportano come gli alcoli. A differenza di questi ultimi sono acidi, perché la carica negativa dell'anione fenolato ($C_6H_5O^-$) che si forma per dissociazione dell'idrogeno del gruppo ossidrilico viene stabilizzata per risonanza e la carica elettrica si disperde su tutto l'anello aromatico.

Tabella 8 Proprietà chimico-fisiche del fenolo. [6,7]

Aspetto	Incolore o leggermente rosato
Peso molecolare	94.11 g/mol
Densità	1.0576 g/cm ³ @ 20 °C (relativa alla densità dell'H ₂ O a 4 °C)
Acidità (pK _a)	9.95
Punto di ebollizione	181.75 °C
Punto di fusione	40.9 °C
Tensione di vapore	0.3513 torr @ 25 °C
Soglia di percezione dell'odore	47 ppb (150 µg/m ³)
Solubilità	86.0 ppm in acqua; molto solubile in alcol, carbonio-tetracloruro, acido acetico, SO ₂ liquido; solubile in cloroformio, etere etilico; scarsamente solubile in benzene.
Costante di Henry	3.97 · 10 ⁻⁷ ATM·m ³ /mol (25 °C)
Fattore di conversione	1 ppm = 3.85 mg/m ³
Δ _r H ⁰	-165.1 kJ/mol
Flash point	85 °C
Temperatura di auto-ignizione	595 °C
Limiti di esplosione	1.3 – 9.5 vol%

Il fenolo viene prodotto attraverso processi sia naturali che antropogenici, si trova in alcuni cibi, nei rifiuti umani ed animali e nei materiali organici in decomposizione e viene prodotto nell'intestino dal metabolismo degli aminoacidi aromatici.

La produzione mondiale annuale di fenolo nel 1996 è stata di $4.9 \cdot 10^6$ tons [9]. Per le sue proprietà antisettiche, il fenolo è usato come disinfettante; è una materia prima molto comune nella produzione di coloranti, di farmaci (ad esempio, l'aspirina), di polimeri (ad esempio, la bachelite ottenuta per polimerizzazione del fenolo con la formaldeide) [7]. Attualmente, il maggior utilizzo del fenolo si ha per la produzione di resine fenoliche, che vengono usate nella fabbricazione del legno compensato e degli adesivi e nell'industria di costruzioni, delle autovetture e degli elettrodomestici. Il fenolo viene, inoltre, usato nella produzione di fibre quali il nylon e per la sintesi di precursori di resine epossidiche quali il bisfenolo-A [8].

Per via dei suoi effetti anestetici, il fenolo viene adoperato in medicina per la preparazione di unguenti, di gocce per orecchie e naso, di pastiglie per la gola e di lozioni antisettiche.

La maggiore fonte di esposizione al fenolo si riscontra per gli operatori dei settori di produzione del fenolo stesso, ma si può andare incontro ad esposizione attraverso l'uso di prodotti e di alimenti contenenti fenolo. Il composto è stato inoltre rilevato nelle acque potabili. La disinfezione di quest'ultime mediante l'aggiunta di cloro può portare alla formazione di cloro-fenoli, che sono percepibili dall'odore e dal sapore spiacevole [10]. Esso può essere assorbito per inalazione, per via orale e attraverso l'epidermide; viene, quindi, completamente distribuito in tutto il corpo, sebbene i maggiori livelli di assorbimento si riscontrano in polmoni, fegato e reni [8] e comunque non si ha una forte tendenza all'accumulo nel corpo, ma viene eliminato principalmente attraverso le urine.

Le soluzioni acquose concentrate di fenolo causano bruciature alla pelle, ma questa azione è sfruttata in cosmetica nella produzione di preparati esfolianti, capaci di rimuovere gli strati superficiali della pelle.

L'ossidazione diretta del benzene a fenolo è la metodologia più economica [9], ma data la maggiore capacità ossidante del fenolo rispetto al benzene, la selettività di tale metodo è generalmente non molto elevata. Per questo motivo, attualmente si adoperano processi manifatturieri indiretti. Industrialmente, il fenolo è preparato per idrolisi dell'idroperossido di cumene, processo da cui si ottiene anche l'acetone.

Dal punto di vista della reattività chimica, il fenolo subisce molto facilmente reazioni di sostituzione elettrofila aromatica nelle posizioni *para* e *orto* (il gruppo -OH

come sostituente sul benzene è un cosiddetto gruppo *attivante*, in quanto rende l'anello più reattivo di quello del benzene).

4.3 IL PEROSSIDO DI IDROGENO

Il perossido di idrogeno (numero CAS: 7722-84-1), noto anche come acqua ossigenata, è il più semplice dei perossidi. La sua formula chimica è H_2O_2 . La sua molecola non è planare; i due legami O-H formano tra loro un angolo diedro di 111° , come mostrato in Figura 2.



Figura 20 Struttura molecolare del perossido di idrogeno.

In Tabella 3 sono riportate alcune delle proprietà chimico-fisiche dell' H_2O_2 [11].

Tabella 9 Proprietà chimico-fisiche dell' H_2O_2 . [11]

Aspetto	Liquido incolore
Peso molecolare	34.02 g/mol
Densità	1.24 g/cm ³ @ c.n.
Punto di ebollizione	150 °C
Punto di fusione	-0.4 °C
$\Delta_f H^\circ$	-187.8 kJ/mol

A temperatura ambiente è un liquido incolore viscoso e poco stabile, che può esplodere spontaneamente. Per questo non viene mai utilizzato puro, ma in soluzione acquosa in percentuali mai superiori al 60 %. Il pericolo di esplosione è dovuto alla facilità con cui si decompone convertendosi in acqua e ossigeno gassoso con reazione esotermica:



L'aumento della temperatura provocato dall'emissione di energia rende il sistema ancora meno stabile, provocando una reazione di dissociazione a catena. La decomposizione è inoltre catalizzata dalla presenza di ioni metallici, specialmente del ferro.

Industrialmente l' H_2O_2 viene prodotto con svariati processi. Il principale processo di produzione consiste nell'auto-ossidazione dell'idrochinone ($p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) o di suoi derivati [11]. Recenti ricerche [12] mostrano una nuova metodologia di produzione dell' H_2O_2 in fase gassosa mediante membrane tubolari contenenti palladio, che dovrebbe portare ad una diminuzione del costo del perossido di idrogeno. Tali membrane sono costituite da uno strato asimmetrico mesoporoso di α -allumina supportato su α -allumina macroporosa. Il palladio viene poi impregnato mediante deposizione-precipitazione o mediante electroless-plating sulla membrana. I test catalitici, condotti alimentando l' H_2 nel *lumen* della membrana e l' O_2 nello *shell* in condizioni blande (2-3 bar H_2 , 5-25 °C), hanno portato ad una buona produttività di H_2O_2 ($\sim 2 \text{ mmol g}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

In soluzione acquosa fino al 5 % viene usato come sbiancante o per schiarire i capelli, in soluzione ancora più diluita (3 %) è usato come disinfettante per escoriazioni e ferite. Trova impiego anche come propellente per razzi, sia singolarmente che come comburente, dove rappresenta un'alternativa più sicura da maneggiare rispetto all'idrazina. Viene, a tale scopo, pompato in una camera di reazione rivestita internamente di argento; l'argento ne catalizza la decomposizione e la miscela di ossigeno e vapore acqueo che si ottiene viene usata come tale per dare spinta al razzo oppure impiegata per bruciare un opportuno combustibile.

L'acqua ossigenata è normalmente commercializzata in soluzione al 3.6 % (che corrisponde a 12 volumi, cioè a 12 litri di ossigeno gassoso in condizioni normali che si sviluppano da un litro di soluzione).

4.4 MECCANISMO DI REAZIONE

Il meccanismo di reazione semplificato per l'ossidazione del fenolo mediante H_2O_2 [13], riportato in Figura 3, indica due differenti cammini: uno che prevede la formazione di catecholi e chinoni, che ulteriormente ossidati portano alla generazione di acidi carbossilici e infine di CO_2 ed H_2O ; l'altro che porta alla formazione di prodotti di polimerizzazione, che una volta formati non vengono ulteriormente ossidati.

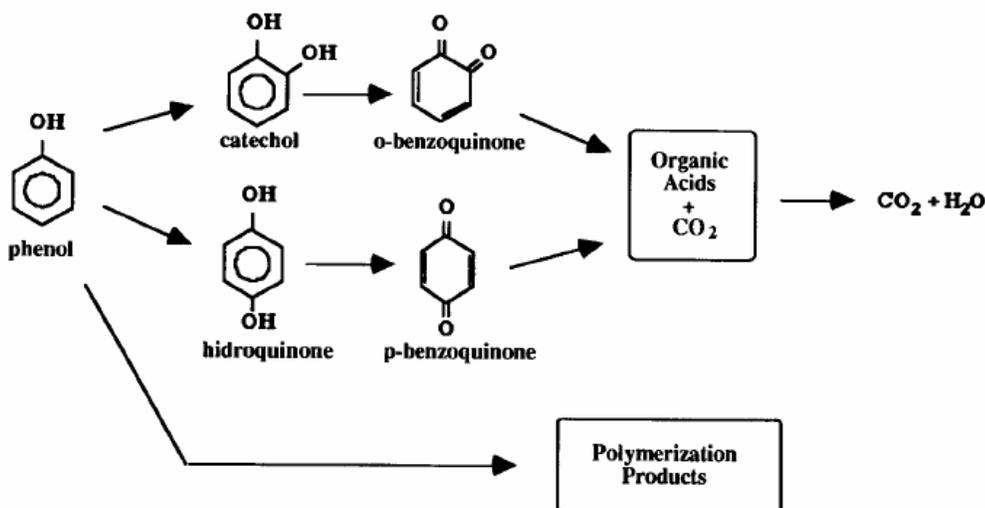


Figura 21 Meccanismo di reazione semplificato per l'ossidazione del fenolo mediante H_2O_2 . [13]

Barrault *et al.* [14], adoperando un catalizzatore di tipo (Al-Fe) pillared clay, hanno osservato che il catecolo e l'idrochinone sono i primi prodotti di reazione, mentre i chinoni e gli altri intermedi di reazione, che si formano in un secondo momento, vengono convertiti a acido ossalico e/o CO_2 . Gli stessi autori hanno, inoltre, riscontrato che la formazione di CO_2 non è dovuta alla decomposizione dell'acido ossalico, ma bensì all'ossidazione diretta dei primi intermedi di reazione formati (catecolo e idrochinone).

A pH basici, la decomposizione ionica dell' H_2O_2 è preponderante e produce ossigeno molecolare senza formazione di radicali ossidrilici [15]. Barrault *et al.* [3] per valori di pH compresi fra 3.5 e 5.5, adoperando pillared clays contenenti ferro o rame, hanno misurato i valori massimi di conversione del fenolo e del TOC. Ciò li ha portati a concludere che tali valori di pH comportano una bassa decomposizione dell' H_2O_2 e che, inoltre, ci si trova nella zona di stabilità dei complessi solubili $Fe^{III}(OH)^{2+}$ e $Cu^{II}(OH)^+$.

Molto spesso per la reazione di WHPCO del fenolo si osserva un andamento a sigmoide della conversione del fenolo nel tempo, con un primo periodo di induzione a bassissima se non nulla conversione del fenolo, seguito da una crescita esponenziale dell'abbattimento della molecola organica in soluzione. La lunghezza del periodo di induzione non dipende solo dalla natura dei siti attivi del catalizzatore, ma anche dalla dimensione dei suoi cristalli [15]. Ovviamente, per specie attive dello stesso tipo, minore è la dimensione dei cristalli, più breve è il periodo di induzione osservato. Il periodo di induzione è caratterizzato da una scarsa generazione di radicali, mentre lo stato stazionario a maggiore attività catalitica si contraddistingue per un regime di reazione a radicali liberi veloce [16].

Durante la reazione di WHPCO del fenolo in presenza di catalizzatore solido, può aver luogo un meccanismo di reazione eterogeneo-omogeneo a radicali liberi, secondo il quale i radicali liberi si formano sulla superficie solida del catalizzatore e vanno poi incontro a propagazione e terminazione in soluzione. Il catalizzatore solido può servire ad accelerare la decomposizione dell' H_2O_2 in radicali liberi, oppure può attivare direttamente la molecola del fenolo promuovendo la formazione di radicali fenolici [16]. Xiong *et al.* [15] propongono una schematizzazione di questi due possibili meccanismi, in presenza di un catalizzatore contenente Fe^{3+} , come riportato in Figura 4 e Figura 5. Secondo lo schema riportato in Figura 4, lo step di iniziazione della reazione è la formazione dei radicali $\text{HO}\cdot$ sulla superficie del catalizzatore e la propagazione delle reazioni radicaliche a catena avviene in soluzione. Il meccanismo con formazione di radicali fenolici sulla superficie del catalizzatore come step iniziale è, invece, riportato in Figura 5.

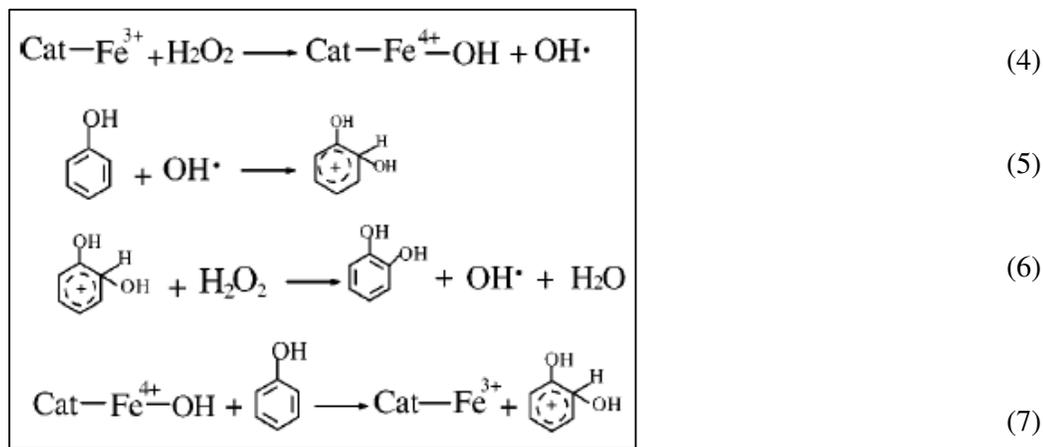


Figura 22 Schema per la reazione di WHPCO del fenolo, con attivazione dell' H_2O_2 . [15]

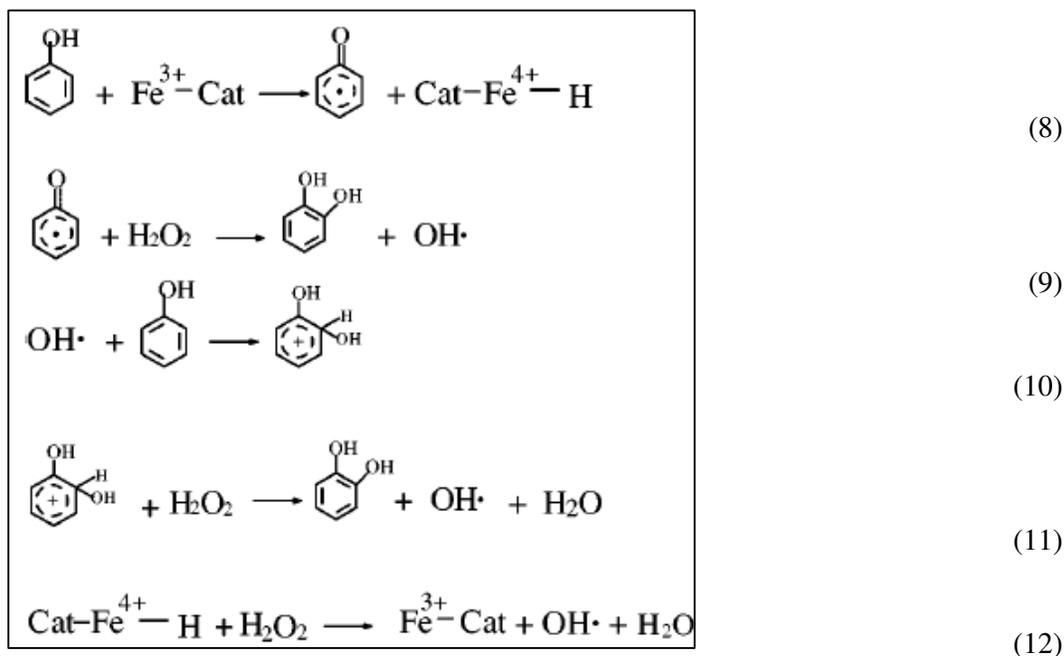


Figura 23 Schema per la reazione di WHPCO del fenolo, con attivazione del fenolo. [15]

Gli stessi autori [15] hanno proposto una metodologia sperimentale per comprendere quale meccanismo di reazione abbia luogo durante lo svolgimento di un test catalitico di WHPCO del fenolo.

Sulla base degli intermedi di reazione rilevati, Xiong *et al.* [15] suggeriscono come principale reazione secondaria la reazione che porta alla formazione di polimeri fenolici, schematizzata in Figura 6.

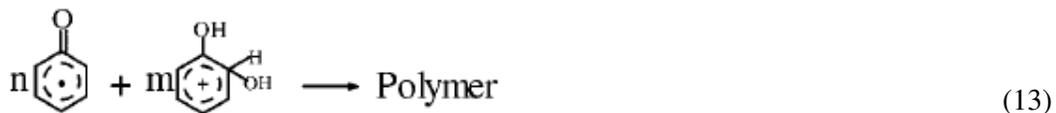


Figura 24 Schema per la principale reazione secondaria di polimerizzazione del fenolo. [15]

La spiegazione della natura delle specie ossidanti nelle reazioni di Fenton e di tipo-Fenton è sotto studio in maniera considerevole. Una particolare linea di ricerca si basa sullo studio delle velocità relative di ossidazione del substrato organico e dello ione Fe^{2+} e sul confronto dei risultati ottenuti con quelli di sistemi irradiati, nei quali i radicali ossidrilici ($\text{HO}\cdot$) si assume che siano gli agenti ossidanti attivi [17].

Una delle caratteristiche delle reazioni radicaliche a catena è l'esistenza di una soglia di concentrazione critica del catalizzatore: un leggero aumento rispetto a tale limite induce un forte cambio nella velocità del processo [16].

Il fenolo si ritiene venga adsorbito esclusivamente sui siti dello ione metallo nel suo stato di ossidazione più elevato e attraverso un ciclo redox superficiale ed una estrazione dell'idrogeno ossidrilico viene trasformato in radicale $C_6H_5O\cdot$ [4]. Questo è un processo di formazione di radicali liberi mediante una iniziazione omolitica con trasferimento di un elettrone.

L'ossidazione del fenolo procede principalmente attraverso la formazione di 1,4-benzene-diolo; sembra che un legame dell'anello benzenico in posizione para si rompa durante la formazione dei benzene-dioli (ad es., per via di un attacco elettrofilo dell'ossidante attivato). L'apertura dell'anello benzenico non è lo stadio limitante del processo, come invece sembra essere nel caso di reazione non catalizzata. La rilevazione di intermedi, quali 1,4- e 1,2-benzene-diolo, 2,5-cicloesadiene-1,4-dione e 3,5-cicloesadiene-1,2-dione (chinoni), che una volta formati si trasformano facilmente nei successivi prodotti a basso peso molecolare (soprattutto acidi carbossilici) e CO_2 , ne è la prova. La formazione di prodotti di polimerizzazione riduce notevolmente il grado di ossidazione totale raggiunto, con solo il 50-60 % del contenuto iniziale di carbonio convertito in CO_2 [16].

4.5 OSSIDAZIONE DEL FENOLO CON CATALIZZATORI CONTENENTI RAME

Il lavoro di ricerca è stato indirizzato allo studio di catalizzatori contenenti rame come metallo attivo promotore la catalisi. Tale scelta è stata fatta poiché il rame è il più attivo fra gli ossidi di metalli nell'ossidazione del fenolo [18,19], secondo la seguente scala di attività catalitica:



È stata, inoltre, studiata l'attività catalitica di materiali contenenti due metalli promotori la catalisi, visto che le miscele di ossidi di metalli frequentemente hanno mostrato maggiore attività catalitica dei singoli ossidi [16].

Lo ione Cu^+ in soluzioni acquose è un catalizzatore tipo-Fenton. I radicali ossidrilici possono essere generati adoperando il sistema reagente $\text{Cu}^+/\text{H}_2\text{O}_2$, che non è sensibile al pH [20], secondo il meccanismo generale riportato nella seguente reazione:



L'uso dei metallo-silicati ha dato un consistente sviluppo allo studio della catalisi eterogenea per la idrossilazione diretta di idrocarburi aromatici mediante H_2O_2 . L'attività di tali catalizzatori si è trovata che non dipende dalla loro acidità, ma dalle proprietà redox degli atomi isolati dei metalli di transizione presenti nel materiale [21].

La preparazione di zeoliti contenenti rame mediante le classiche procedure di impregnazione o di scambio ionico fa rilevare un consistente rilascio del metallo durante la reazione di ossidazione [22], fenomeno che innesca reazioni indesiderate catalizzate in fase omogenea. La sintesi idrotermale diretta di zeoliti in presenza di sali di Cu (procedura non convenzionale) dovrebbe generare Cu-zeoliti in cui le specie di rame sono più fortemente legate alla struttura zeolitica [22] e quindi probabilmente meno soggette al rilascio della fase attiva. Gli ioni di rame non poli-condensano insieme alle specie siliciche per dare un materiale poroso di tipo rame-silicato, infatti questi ioni non polimerizzano facilmente né acquistano le desiderate proprietà della coordinazione tetraedrica che favorirebbe la loro incorporazione nel framework zeolitico. Mediante la sintesi idrotermale diretta si ottengono dei materiali cristallini formati da un framework di (allumino-)silicato e da rame in vari stati strutturali.

Nel caso di supporto di tipo zeolitico, dunque, lo stato del rame può essere caratterizzato mediante diverse tecniche (ESR, XPS, FTIR Spectroscopy, MAS NMR, in situ EXAFS, XANES e TPD) e si possono osservare almeno tre specie di rame [23]: 1. ioni isolati che interagiscono con gli Al-framework, sia senza un legame extra-framework, sia con un legame O o OH extra-framework, e che sono caratterizzati da differente reattività; 2. catene polimeriche o specie multi-nucleari, spesso sottoforma di piccoli aggregati rame-ossigeno (ad es. Cu-O-Cu^{2+}) all'interno dei canali zeolitici; 3. particelle di ossidi sulla superficie esterna dei cristalli della zeolite. Mediante la tecnica ESR, ad esempio, è stato possibile osservare in una zeolite ZSM-5 l'esistenza di due

complessi isolati di Cu^{2+} , uno piramidale (square-pyramidal) e uno planare (square-planar) [23].

Alejandre *et al.* [24] hanno studiato l'attività catalitica di *ossidi di rame supportati su γ -allumina* per la reazione di ossidazione in fase umida mediante aria (WACO) di soluzioni acquose contenenti 5 g/l di fenolo. Le prove di reazione, condotte a 140 °C, hanno mostrato che tale tipo di catalizzatore, dopo un breve periodo di induzione, raggiunge un plateau di conversione del fenolo pari all'80 % e tale valore viene mantenuto per periodi più lunghi all'aumentare del contenuto di CuO. Dopo circa un giorno di utilizzo, il catalizzatore comincia a diminuire la propria attività catalitica, raggiungendo un nuovo plateau di conversione del 45 % circa. Tale fenomeno sembra correlato alla diminuzione del pH della miscela di reazione, poiché, infatti, all'aumentare dell'acidità della soluzione aumenta la solubilità di alcuni ossidi di metalli nel loro stato di ossidazione più elevato, che causa, perciò, la disattivazione del catalizzatore. Per circa 8 giorni, il leaching del rame osservato è stato di circa il 20 %, ma dopo 90 giorni di esercizio si è avuto un totale rilascio del rame dal catalizzatore. Test di reazione condotti con sali di rame hanno dato conversioni del fenolo non superiori al 4 %, portando perciò gli autori a concludere che l'attività catalitica riscontrata per i catalizzatori solidi è da ritenersi come risultato di catalisi eterogenea. Mediante l'XRD, gli autori hanno rilevato che durante la reazione si forma una nuova fase cristallina, la mooloolite ($\text{C}_2\text{CuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), che non è solubile quanto il CuO in condizioni acide. Per testare l'attività catalitica di tale tipo di composto del rame, un campione è stato trattato per tre giorni con acido ossalico. Al termine del trattamento, la mooloolite è stata individuata sulla superficie del catalizzatore. Il materiale così ottenuto ha mostrato una costante attività catalitica con conversione di fenolo del 40 %.

4.6 OSSIDAZIONE DEL FENOLO CON H_2O_2

Chamarro *et al.* [25] hanno ossidato una soluzione di fenolo (300 mg/l) mediante H_2O_2 in presenza di *ioni Fe^{2+} in fase omogenea*. Per valutare la biodegradabilità del fenolo hanno misurato i rapporti BOD_5/COD (standard a 5 giorni) e $\text{BOD}_{21}/\text{COD}$ (standard a 21 giorni), che sono risultati pari a 0.2 e 0.35 circa rispettivamente. Gli autori [25] hanno, inoltre, valutato il coefficiente stechiometrico della reazione di ossidazione,

cioè le moli di composto organico rimosso per mole di H_2O_2 , che è risultato pari a 0.506 (± 0.023). Un valore simile è stato, inoltre, misurato per soluzioni di 4-clorofenolo, 2,4-diclorofenolo e nitrobenzene, mentre per una soluzione di acido formico tale rapporto è risultato pari a 0.955. Questo risultato indica che, mentre per gli altri composti si ha l'ossidazione del componente principale e quella dei suoi intermedi, nel caso dell'acido formico, che è già altamente ossidato, è necessaria una piccola ossidazione successiva.

Yu *et al.* [26] hanno condotto la reazione di WHPCO del fenolo (~ 0.9 M), adoperando l'ossidante in forte difetto ($m \sim 1.1$) e un *catalizzatore a base di* $H_xV_2Zr_2O_9H_2O$ (5 g/l), generalmente adoperato nell'industria chimica per la sintesi di catecolo e idrochinone. Le prove di reazione sono state condotte a temperatura compresa fra 50 e 80 °C. Il massimo valore di conversione del fenolo ottenuto adoperando tale tipo di catalizzatore per 6 ore di reazione è stato pari a 28.4 %. Il materiale ha mostrato una attività catalitica costante per cinque cicli di reazione consecutivi, intervallati da rigenerazione del catalizzatore mediante calcinazione a 550 °C. Generalmente l'attività catalitica nell'ossidazione del fenolo è fortemente influenzata da diversi fattori: l'area superficiale del catalizzatore, il solvente adoperato (la conversione del fenolo aumenta con la polarità del solvente), il tempo e la temperatura di reazione, il rapporto molare H_2O_2 /fenolo (un forte eccesso di H_2O_2 porta ad un'ossidazione più spinta del fenolo, ma anche ad una maggiore decomposizione parassita dell' H_2O_2 stesso), la concentrazione di catalizzatore. Riguardo all'area superficiale del catalizzatore, quando essa aumenta, cioè per catalizzatori con cristalli piccoli, la reazione risulta avvantaggiata. Il fatto che si abbia una dipendenza positiva dall'aumento della temperatura di reazione, suggerisce che l'energia di attivazione per la decomposizione dell' H_2O_2 è minore che per la idrossilazione del fenolo.

Le titano-silicaliti (TS-1) sono catalizzatori generalmente adoperati nell'ossidazione del fenolo a idrochinone e catecolo adoperando H_2O_2 come ossidante e tale reazione risulta fortemente influenzata dalla natura del solvente. Solventi di tipo ROH (con R: H o CH_3) si ritiene che coordinino i centri Ti e che determinino la reattività delle specie Ti-OOH, che si considerano specie attive nelle reazioni di ossidazione. Atoguchi e Yao [27] hanno condotto la reazione di ossidazione del fenolo ($0.2 \text{ g}_{\text{FENOLO}}/\text{g}_{\text{SOLVENTE}}$) a 76 °C con H_2O_2 in concentrazione di $0.072 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{SOLVENTE}}$ e con $0.04 \text{ g}_{\text{CATALIZZATORE}}/\text{g}_{\text{SOLVENTE}}$ di una *zeolite TS-1 commerciale* (Si/Ti = 68) in un reattore

batch a pressione atmosferica. Adoperando come solvente una miscela di metanolo (CH_3OH) e acqua è stata misurata una conversione massima di fenolo del 70 % circa, mentre quando il solvente era una miscela di acetonitrile (CH_3CN) e acqua la conversione del fenolo si è attestata al 32 %.

Ovejero *et al.* [28] hanno studiato l'attività catalitica di diversi tipi di *catalizzatori contenenti ferro* (zeoliti Y, USY, ZSM-5, Silicalite-1 e TS-1) in un reattore batch in teflon miscelato meccanicamente (300 rpm) e mantenuto ad 1 MPa e a 100 °C. La soluzione di fenolo (1 g/l, TOC = 765 ppm) è stata ossidata con H_2O_2 ($m = 14$) in presenza di 0.6 g/l di catalizzatore solido. I materiali Fe-TS-1 ed Fe-Silicalite-1 (preparati per sintesi idrotermale diretta), dopo 2 ore di reazione, hanno portato ad un totale abbattimento del fenolo, ad una conversione del TOC pari a 66 e 79 % rispettivamente e con un rilascio di ferro in soluzione del 18 e 43 % circa rispettivamente. I materiali Fe-NaY, Fe-USY ed Fe-ZSM-5 (preparati per scambio ionico), dopo 2 ore di reazione, hanno portato ad un abbattimento del fenolo del 95 %, ad una conversione del TOC pari a 78, 67 e 55 % rispettivamente e con un rilascio di ferro in soluzione del 28, 58 e 74 % circa rispettivamente. I materiali a più alto contenuto iniziale di ferro, sono quelli che vanno incontro ad un maggiore leaching durante la prova di reazione. Effettuando il test catalitico con il materiale Fe-TS-1 a diverse temperature (60, 80, 100 °C), è risultato ottimale il valore di temperatura di 80 °C poiché, mantenendo inalterato l'abbattimento di fenolo e TOC, comporta un minor leaching del ferro in soluzione rispetto al caso a 100 °C.

Phu *et al.* [29] hanno sintetizzato catalizzatori *Fe-Silicalite-1* mediante la sintesi idrotermale diretta e li hanno adoperati in concentrazione di 0.2 g/l per ossidare una soluzione di fenolo (2.5 g/l) con H_2O_2 ($m = 21$). La conversione di fenolo ottenuta dopo due ore di reazione è stata dell'80 % circa. Gli autori hanno osservato che il Fe in posizione framework è più attivo di quello extra-framework, sia in termini di abbattimento di fenolo che di selettività del fenolo convertito a CO_2 (ossidazione completa).

Germain *et al.* [21] hanno studiato la dipendenza della lunghezza del periodo di induzione dal rapporto Si/Al in zeoliti commerciali tipo FAU (Y), osservando che il periodo di induzione diminuisce all'aumentare del rapporto Si/Al. Riguardo all'influenza dell'acidità del catalizzatore sull'attività catalitica riscontrata, gli autori [21] hanno

mostrato come una zeolite FAU trattata con una base debole (NaNO_3) rimanga attiva e si osserva un piccolo periodo di induzione (~ 10 min), mentre adoperando una base forte (Na_3PO_4) il catalizzatore perde totalmente la sua attività.

4.7 WHPCO DEL FENOLO CON CATALIZZATORI CONTENENTI RAME

Barrault *et al.* [30] hanno condotto la reazione di WHPCO del fenolo ($5 \cdot 10^{-5}$ M) in presenza di H_2O_2 in eccesso e di 5 g/l di un catalizzatore tipo *Cu-Al-Pillared clays* ($\text{Cu} < 1$ %), alla temperatura di 20 °C. La conversione del fenolo, dopo 6 ore di reazione, raggiunge un plateau del 50 %, dovuto alla completa conversione dell' H_2O_2 . Dopo 24 ore di reazione, la concentrazione di rame in soluzione è al di sotto di 2 mg/l.

Il processo di degradazione foto-chimica si basa sulle reazioni di ossidazione innescate dai radicali ossidrilici generati per fotolisi dell' H_2O_2 . Hu *et al.* [20] hanno ossidato una soluzione di fenolo (0.1 g/l) con H_2O_2 (0.79 g/l) a 20 °C e pressione atmosferica, con un catalizzatore solido di tipo *Cu/MCM-41* (1 g/l, rame incorporato nell'MCM-41 per impregnazione) in un foto-reattore cilindrico con luce UV a 365 nm. L'utilizzo della luce UV dovrebbe potenziare il sistema di ossidazione. La conversione del fenolo ottenuta dopo 90 minuti di reazione è stata del 70 % circa e si è riscontrata la presenza di Cu^+ e Cu^{2+} in soluzione (~ 5 ppm). Il medesimo catalizzatore adoperato senza l'ausilio della luce UV ha portato a valori di conversione del fenolo non apprezzabili.

Ovejero *et al.* [31] hanno studiato l'attività catalitica di diversi tipi di catalizzatori (*Cu caricato su zeoliti Y, USY e ZSM-5; CeO₂-ZrO₂-CuO; LaTi_{1-x}Cu_xO₃*) in un reattore batch in teflon miscelato meccanicamente (300 rpm) e mantenuto ad 1 MPa e a 100 °C. La soluzione di fenolo (1 g/l, TOC = 765 ppm) è stata ossidata con H_2O_2 (m = 14) in presenza di 0.6 g/l di catalizzatore solido. La rimozione del TOC con i catalizzatori zeolitici contenenti Cu dopo 150 minuti è arrivata anche al 90 % ma con un leaching del metallo in soluzione superiore al 70 %. Anche per il materiale $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$, all'elevata conversione del TOC (96 %) è corrisposto un altrettanto elevato rilascio di rame in soluzione (65 %). L'unico materiale che ha, invece, mostrato un minor leaching del rame (23 %) è stata la perovskite $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, fatto che indica che il Cu è più fortemente legato alla struttura cubica di tale materiale piuttosto che agli altri

catalizzatori adoperati. Riadoperando tale catalizzatore per un 2° ciclo di reazione gli autori [31] hanno misurato di nuovo una conversione del TOC del 90 % e un leaching del rame del 18.6 %.

Valange *et al.* [22] hanno ossidato soluzioni $0.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ di fenolo, a 20°C ed in presenza di H_2O_2 in eccesso, adoperando zeoliti di tipo ZSM-5 contenenti rame ed ottenute mediante sintesi idrotermale diretta. Gli abbattimenti di fenolo e di TOC ottenuti sono stati al massimo del 38 e del 29 %. Per sintetizzare i diversi materiali, gli autori [22] hanno adoperato tre diversi agenti mineralizzanti: 1. l' NH_4F , che porta ad un gel di sintesi neutro, nel quale, quindi, il rame si meschia ai cristalli di zeolite sotto forma di specie $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, che sono relativamente labili e possono essere parzialmente dilavate durante la procedura finale di risciacquo; 2. l' NaOH , che porta il rame ad essere quantitativamente presente sottoforma di specie polinucleari insolubili extra-framework di ossido di rame o di $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3. la metil-ammina (CH_3NH_2), che porta ad ottenere zeoliti con un contenuto di rame molto basso, ma le specie risultanti mostrano una forte interazione con la zeolite e sono ben disperse. Valange *et al.* [22], inoltre, riportano come non avvenga scambio ionico con una soluzione di ioni rame se si adopera una zeolite già contenente Cu dalla sintesi idrotermale diretta, facendo supporre che in questo caso l'accessibilità dei siti di scambio è ridotta.

L'utilizzo di zeoliti tipo Y [32] contenenti rame (Cu(2%)-YNa, Cu(5%)-YNa, Cu,Mn(4.6,2%)-YNa) nella reazione di WHPCO del fenolo, dopo 180 minuti di reazione, ha portato ad un abbattimento del TOC del 22, 29 e 70 % rispettivamente, ma con un leaching del rame del 100, 63 e 99 % rispettivamente.

Adoperando tali zeoliti Y in forma sodica e con Cu^{2+} (ottenute per scambio ionico) per ossidare soluzioni di acido acetico mediante H_2O_2 a 90°C [33], dopo 1 ora di reazione si è ottenuto un abbattimento del TOC del 18 %, con un rilascio di rame in soluzione $< 3 \text{ mg/l}$. Rimuovendo parzialmente gli ioni Na^+ dal catalizzatore, si è ottenuta una maggiore attività catalitica registrando un abbattimento del TOC del 56 %.

Particolare attenzione è rivolta all'ossidazione catalitica dell'acido acetico, poiché esso è un sotto-prodotto recalcitrante [16] ad ulteriore abbattimento una volta formatosi dalla decomposizione del fenolo e degli altri intermedi di reazione più complessi.

Harmankaya e Gündüz [34] hanno condotto la reazione WAO su soluzioni di fenolo (4 g/l) a 100 °C, adoperando catalizzatori (6 g/l) a base di CuO su Al₂O₃ (B) o su gel di silice (C), CuO-ZnO su Al₂O₃ (A), MnO₂ (D) e V₂O₅ (E) in un reattore batch. L'ordine in termini di attività catalitica rispetto al fenolo osservato (Cat.E > Cat.A > Cat.C > Cat.B > Cat.D) è diverso rispetto al periodo di induzione (Cat.B > Cat.D > Cat.A > Cat.C > Cat.E). Il periodo di induzione che, come già detto, è definito come il tempo necessario per raggiungere il regime di attività in stato stazionario, si è osservato che diminuisce all'aumentare del rapporto $c_{\text{fenolo}}^0/c_{\text{CAT}}$ e quasi si azzerava quando tale rapporto è ≥ 1.5 .

4.8 TRATTAMENTO DI ACQUE DI VEGETAZIONE

Rivas *et al.* [35] hanno condotto l'ossidazione di una AV, avente COD pari a 165 g/l e concentrazione di poli-fenoli pari a 5.7 g/l (espressa come fenolo), mediante WHPCO in presenza di ioni Fe(II). Investigando l'influenza delle condizioni operative, gli autori hanno osservato che risultano ottimali i valori di: $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0=0.5$ M, $c_{\text{Fe(II)}}=0.03$ M, $\text{pH}\approx 3$, $T=40-50$ °C. Considerando un fattore stechiometrico medio di 3 moli H₂O₂/moli COD degradato, gli autori hanno stimato un costo finale per un impianto da 4 m³ di circa $3.2 \cdot 10^{-3}$ US\$ per m³ di AV trattata e per mg/l di COD rimosso.

Benitez *et al.* [36] hanno ossidato una AV mediante la generazione di radicali ossidrilici per l'azione combinata di una radiazione singola UV e di ioni Fe²⁺, ottenendo rimozioni del COD fino al 76 %.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Debellefontaine H., Chakchouk M., Foussard J.N., Tissot D. and Striolo P. (1995). Treatment of organic wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation[®]. *Environmental Pollution*, **92**, 155-164.
- [2] Gregor K.H., Bigini S. e Cavadore A. (1999). Processo FSR: una nuova tecnologia Fenton per il trattamento delle acque industriali. *Inquinamento*, **5**, 88-91. G. Ed. Jackson, Milano.
- [3] Barrault J., Tatiboüet J.M. and Papayannakos N. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *Chemistry*, **3**, 777-783.
- [4] Levec J. and Pintar A. (1995). Catalytic oxidation of aqueous solution of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters. *Catal. Today*, **24**, 51-58.
- [5] <http://it.wikipedia.org/wiki/Fenolo>.
- [6] ATSDR (1989). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Phenol. NTIS Report PB90-181249. Atlanta, Georgia.
- [7] HSDB (1999). Hazardous Substances Data Bank. Disponibile on-line: <http://sis.nlm.nih.gov>.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency (September 2002). Toxicological review of phenol - In support of summary information on the integrated risk information system (IRIS). EPA/635/R-02/006, Washington D.C.
- [9] Chou B., Tsai J.-L. and Cheng S. (2001). Cu-substituted molecular sieves as liquid phase oxidation catalysts. *Micr. Mes. Mat.*, **48**, 309-317.
- [10] Mitić S.S. and Živanović V.V. (2002). A kinetic method for the determination of phenol. *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**-10, 661-667.
- [11] http://it.wikipedia.org/wiki/Perossido_di_idrogeno.
- [12] Abate S., Centi G., Melada S., Perathoner S., Pinna F. and Strukul G. (2005). Preparation, performances and reaction mechanism for the synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ based on palladium membranes. *Catal. Today*, **104**, 323-328.
- [13] Alejandre A., Medina F., Salagre P., Fabregat A. and Sueiras J.E. (1998). Characterization and activity of copper and nickel catalysts for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.*, **18**, 307-315.
- [14] Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatiboüet J.M., Louloudi A., Papayannakos N. and Gangas N.H. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal. B: Environ.*, **27**, L225-L230.
- [15] Xiong C., Chen Q., Lu W., Gao H., Lu W. and Gao Z. (2000). Novel Fe-based complex oxide for hydroxylation of phenol. *Catal. Letters*, **69**, 231-236.
- [16] Matatov-Meytal Y.I. and Sheintuch M. (1998). Catalytic abatement of water pollutant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 309-326.
- [17] Kremer M.L. (2000). Is •OH the active Fenton intermediate in the oxidation of ethanol? *J. Inorg. Biochem.*, **78**, 255-257.
- [18] Kochetkova R.P., Babikov A.F., Shiplevskaya L.I., Shiverskaya I.P., Eppel S.A. and Smidt F.K. (1992). Liquid-Phase Oxidation of Phenol. *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, **4**, 31.

- [19] Pirkanniemi K. and Sillanpää M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, **48**, 1047–1060.
- [20] Hu X., Lam F.L.Y., Cheung L.M., Chan K.F., Zhao X.S. and Lu G.Q. (2001). Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. *Catal. Today*, **68**, 129-133.
- [21] Germain A., Allian M. and Figueras F. (1996). The role of acidity in the catalytic hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide. *Catal. Today*, **32**, 145-148.
- [22] Valange S., Gabelica Z., Abdellaoui M., Clacens J.M. and Barrault J. (1999). Synthesis of copper bearing MFI zeolites and their activity in wet peroxide oxidation of phenol. *Microp. Mesop. Mater.*, **30**, 177-185.
- [23] Praliaud H., Mikhailenko S., Chajar Z. and Primet M. (1998). Surface and bulk properties of Cu-ZSM-5 and Cu-Al₂O₃ solids during redox treatment. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 359-374.
- [24] Alejandro A., Medina F., Fortuny A., Salagre P. and Sueiras J.E. (1998). Characterization of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 53-67.
- [25] Chamarro E., Marco A. and Esplugas S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Res.*, **35**-4, 1047-1051.
- [26] Yu R., Xiao F.-S., Wang D., Sun J., Liu Y., Pang G., Feng S., Qiu S. and Fang C. (1999). Catalytic performance in phenol hydroxylation by hydrogen peroxide over a catalyst of V-Zr-O complex. *Catal. Today*, **51**, 39-46.
- [27] Atoguchi T. and Yao S. (2001). Phenol oxidation over titanosilicalite-1: experimental and DFT study of solvent. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **176**, 173-178.
- [28] Ovejero G., Sotelo J.L., Martínez F., Melero J.A. and Gordo L. (2001). Wet peroxide oxidation of phenolic solutions over different iron-containing zeolitic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3921-3928.
- [29] Phu N.H., Hoa T.T.K., Tan N.V., Thang H.V. and Ha P.L. (2001). Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.*, **34**, 267-275.
- [30] Barrault J., Bouchoule C., Echachoui K., Frini-Srasra N., Trabelsi M. and Bergaya F. (1998). Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**, 269-274.
- [31] Ovejero G., Sotelo J.L., Martínez F. and Gordo L. (2001). Novel heterogeneous catalysts in the wet peroxide oxidation of phenol. *Water Sci. Technol.*, **44**-5, 153-160.
- [32] Fajerweg K. and Debellefontaine H. (1996). Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis. Fe-ZSM-5: a promising catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**, L229-L235.
- [33] Larachi F., Lévesque S. and Sayari A. (1998). Wet oxidation of acetic acid by H₂O₂ catalyzed by transition metal-exchanged NaY zeolites. *J.Chem. Technol.Biotechnol.*, **73**, 127-130.
- [34] Harmankaya M. and Gündüz G. (1998). Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution. *J. Eng. Env. Sci.*, **22**, 9-15.

- [35] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O. and Frades J (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1873-1880.
- [36] Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez T. and Garcia J. (2001). Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures. *Process Biochemistry*, **37**, 257-265.

CAPITOLO V

PARTE SPERIMENTALE: MATERIALI E METODI

5.1 INTRODUZIONE

I materiali adoperati per i test catalitici di WHPCO del fenolo sono stati:

- zeoliti tipo ZSM5
- zeoliti tipo FAU
- metal organic framework (MOF).

Dopo la sintesi, ciascun materiale viene sottoposto a caratterizzazione in modo da valutarne le caratteristiche strutturali e morfologiche e la composizione chimica elementare. La valutazione dell'attività catalitica dei diversi campioni viene seguita dalla completa ri-caratterizzazione del materiale recuperato dopo il test di reazione.

5.2 SINTESI DELLE ZEOLITI

5.2.1 Introduzione

I materiali zeolitici sono stati preparati per sintesi idrotermale, in presenza di complessi di fosfato di rame (o di altri metalli, quali, zinco e ferro) direttamente nel gelo di sintesi e in condizioni statiche sotto pressione autogena ad 80 °C o 170 °C.

La sintesi viene condotta ponendo il gelo in autoclavi tipo Morey (Figura 1), costituite da un contenitore cilindrico in teflon da 50 ml o 150 ml di capacità e spessore di circa 3 mm e da una camicia esterna flangiata in acciaio inox, munita di coperchio e con chiusura mediante otto viti filettate poste sulla flangia del coperchio.

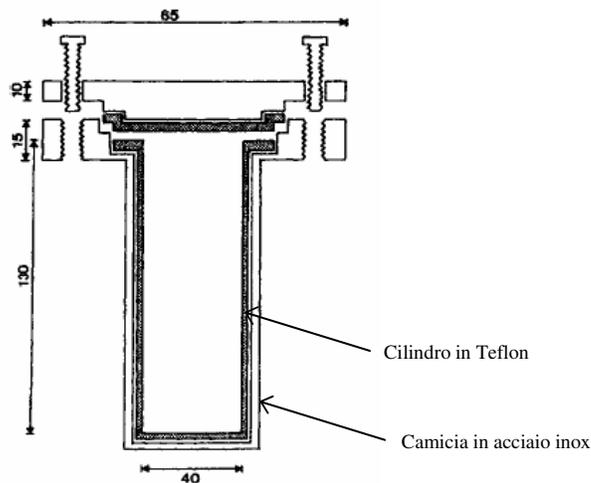
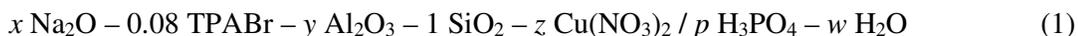


Figura 25 Autoclave tipo Morey: sezione.

5.2.2 Zeoliti tipo ZSM5

La composizione molare del gelo di sintesi per le zeoliti tipo ZSM5 è:



dove: $x = 0.12-0.17$; $y = 0.0075-0.01$; $z = 0.015-0.02$; $w = 20-40$; $p/z=3$.

La procedura di sintesi consiste nel preparare un idrogelo aggiungendo ad una soluzione alcalina di idrossido di sodio in pellets anidri (NaOH, Carlo Erba), preparata adoperando i $\frac{2}{3}$ dell'acqua totale prevista per la sintesi, nell'ordine: la sorgente di alluminio, in questo caso l'alluminato di sodio puro (NaAlO_2 , titolo Al_2O_3 54 % e Na_2O 37 %, Carlo Erba), il composto organico, tetrapropilammoniobromuro puro ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BrN}$ - TPABr, Fluka) ed, infine, la sorgente di silice. Quest'ultima può essere di due tipi: la silice precipitata (Silica Gel precipitata, BDH, VWR International Ltd) e la Silica Fumed con area specifica pari a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ al 99.8 % (F200, Sigma Aldrich). Il gelo così ottenuto viene mantenuto in agitazione per circa 1 h. A parte si prepara la soluzione di complessi di rame, ottenuta sciogliendo nitrato di rame tri-idrato puro ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Fluka) in $\frac{1}{3}$ dell'acqua totale prevista per la sintesi ed aggiungendo l'acido fosforico (H_3PO_4 in soluzione acquosa all'85 wt%, Fluka). A questo punto si completa la sintesi

incorporando molto lentamente la soluzione di complessi di rame al gelo di sintesi contenente la silice e l'alluminio.

Il pH del gelo di sintesi così ottenuto deve essere compreso fra 10 e 12. Nel caso in cui si fosse al di sotto di 10, il valore del pH viene aggiustato aggiungendo una quantità nota di una soluzione 1M di NaOH e andando poi a ricalcolare le moli di Na₂O realmente presenti nel gelo di sintesi dopo tale aggiustamento.

Il sistema viene mantenuto in agitazione ancora per 1 h in modo da garantirne la perfetta omogeneizzazione e poi trasferito nell'autoclave e posto in forno alla temperatura di 170 °C.

La polvere ottenuta dopo il processo di cristallizzazione, che può richiedere tempi di 1-3 giorni, viene separata dal liquido madre mediante filtrazione, lavata abbondantemente con acqua distillata fino a raggiungere un pH pari a 8 e, infine, essiccata alla temperatura di 110 °C.

5.2.3 Zeoliti tipo FAU

La composizione molare del gelo di sintesi per le zeoliti tipo FAU è:



La procedura seguita per preparare il gelo di sintesi è del tutto analoga a quella dei materiali tipo ZSM-5 descritta nel precedente paragrafo, tranne che per: - la fonte di silice, che in questo caso è in sospensione acquosa al 40 wt%, con densità pari a 1.295 g/ml (Ludox AS-40 Colloidal Silica, Du Pont); - la temperatura di sintesi, che per la struttura tipo FAU deve essere pari ad 80 °C; - il tempo di cristallizzazione, che è dell'ordine di 10 giorni.

A differenza delle zeoliti tipo ZSM-5, va sottolineato che i materiali tipo FAU vengono ottenuti senza dover adoperare molecole organiche nel gelo di sintesi.

5.2.4 Trattamenti pre-sintesi

Le zeoliti sintetizzate, possono essere ottenute dopo un periodo di invecchiamento del gelo di sintesi in assenza (invecchiamento parziale, IP) o in presenza (invecchiamento totale, IT) dei complessi del metallo di transizione. Il periodo di

invecchiamento del gelo è stato variato fra 1 e 5 giorni ed è stato effettuato alla temperatura di 30-80 °C. Al termine di tale periodo, nel caso di IP, al gelo invecchiato viene aggiunta la soluzione di complessi del metallo di transizione (che, come già detto, è costituita da: sale del metallo + $\frac{1}{3}$ H₂O + H₃PO₄) e il sistema così ottenuto viene trasferito in autoclave e posto alla temperatura di cristallizzazione. Nel caso, invece, di IT, il gelo di sintesi completa invecchiato viene trasferito direttamente in autoclave e posto alla temperatura di cristallizzazione.

5.3 SINTESI DEI MOF

La sintesi del materiale a struttura metallo-organica microporoso (metal-organic framework, MOF) è stata eseguita in base alle indicazioni fornite da Wang *et al.* [1] per la produzione di tale materiale su larga scala. Una soluzione acquosa 1.8 M di nitrato di rame tri-idrato puro (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Fluka) viene miscelata ad una soluzione 1.0 M di acido benzene-1,3,5-tricarbossilico (C₉H₆O₆, acido trimesico - TMA) al 95 wt% avente punto di fusione a 300 °C (BTC, Aldrich) in etanolo (C₂H₅OH, Ethanol absolute, Carlo Erba) per 30 minuti a temperatura ambiente. Il sistema così ottenuto viene trasferito in una autoclave tipo Morey (Figura 1) e mantenuto in condizioni idrotermali per 18 ore a 110 o 150 °C.

Al termine del tempo indicato come necessario per la cristallizzazione, si ottiene una polvere molto fine di colore turchese che viene recuperata per filtrazione, lavata abbondantemente con acqua distillata ed essiccata a 110 °C per 12 ore.

5.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

5.4.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

Il diffrattometro a raggi X utilizzato per le analisi di struttura dei campioni è un Philips PW 1710, con radiazione CuK_α ($\lambda = 1.5814 \text{ \AA}$).

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere o allo stato solido. Fondamentalmente la diffrazione a raggi X è ottenuta come "riflesso" di un fascio di raggi X da una famiglia di piani atomici paralleli ed equidistanti, seguendo la legge di

Bragg: quando un fascio di raggi X monocromatici con lunghezza d'onda λ è incidente su un piano reticolare con un angolo θ , si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza d) è un multiplo della lunghezza d'onda. Dire che un fascio di raggi X viene diffratto significa che esso viene diffuso nello spazio circostante secondo alcune particolari direzioni e intensità che sono caratteristiche del tipo o dei tipi di sostanza che compongono il campione analizzato. Lo spettro di polveri mostra la variazione dell'intensità (I) in funzione della direzione di diffrazione (angolo di diffrazione) e costituisce la *carta d'identità* di ogni sostanza cristallina. Analisi qualitative (analisi di fase) possono essere effettuate grazie ad una comparazione del diffrattogramma ottenuto da un esemplare con un gran numero di schemi presenti nei database ufficiali. Singole fasi e/o mescolanze di fasi possono essere analizzate con i programmi disponibili oggi. Molte altre indagini possono venire effettuate con l'aiuto della diffrazione a raggi X. Ad esempio, è possibile valutare la tensione residua, cioè la forza che risulta da una piccola compressione o dilatazione delle distanze d del reticolo originale, tenendo conto delle costanti elastiche del materiale.

Più in dettaglio, la diffrazione può avvenire quando una radiazione elettromagnetica interagisce con una struttura periodica la cui distanza tipica è all'incirca uguale alla lunghezza d'onda della radiazione. I raggi X hanno lunghezze d'onda dell'ordine degli Å (10^{-10} m), nel range delle distanze interatomiche tipiche dei solidi cristallini. I raggi X, quindi, possono essere diffratti dai reticoli di atomi ripetuti nei materiali cristallini.

Una radiazione elettromagnetica può comportarsi a volte come un fascio di particelle, a volte come un'onda e può essere considerata come un'onda che si muove alla velocità della luce, c ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s nel vuoto), con lunghezza d'onda λ e frequenza ν , in modo che risulti soddisfatta la relazione $c = \lambda\nu$. Se l'energia emessa sotto forma di fotoni ha una lunghezza d'onda compresa tra 10^{-6} e 10^{-10} cm, allora tale energia viene indicata come raggi X. In Figura 2 è riportato lo spettro delle radiazioni elettromagnetiche.

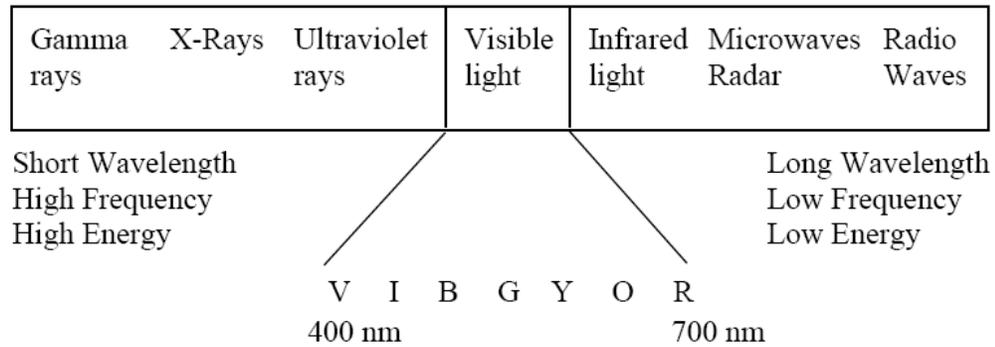


Figura 26 Spettro elettromagnetico. I colori della luce visibile dello spettro sono abbreviati come segue: viola (V), indaco (I), blu (B), verde (G), giallo (Y), arancio (O) e rosso (R).

I raggi X furono scoperti nel 1895 e nel 1912 Maxwell von Laue osservò che investendo un solido cristallino con un fascio di raggi X si ottiene un diffrattogramma, legato matematicamente all'arrangiamento strutturale degli atomi che hanno causato lo scattering dei raggi X. Il fisico inglese Sir W.H. Bragg simulò una diffrazione di raggi X effettuando esperimenti di trasformazione ottica della luce visibile e nel 1913, insieme al figlio Sir W.L. Bragg, formulò la ben nota Legge di Bragg. Nel 1915 ai Bragg venne assegnato il Premio Nobel per la fisica per il loro lavoro nella individuazione delle strutture cristalline (essi cominciarono con NaCl, ZnS e con il diamante).

Quando radiazioni elettromagnetiche provenienti da diverse fonti si sovrappongono nello spazio, si possono verificare interferenze costruttive o distruttive. Le prime avvengono quando le diverse onde sono in fase tra di loro e si rinforzano a vicenda. Le interferenze distruttive, invece, hanno luogo quando le diverse onde non sono in fase tra di loro, poiché un'onda è alla massima ampiezza mentre l'altra è alla minima ampiezza. Quando un solido cristallino viene esposto ai raggi X, le onde che subiscono scattering dagli atomi del solido stesso danno luogo ad interferenze. Lo scattering della radiazione incidente risulta in un grafico di diffrazione (*diffraction pattern*). Un diffrattogramma può essere considerato come l'impronta digitale di un solido cristallino. I dati di diffrazione, infatti, forniscono informazioni riguardo le strutture dei solidi cristallini, evidenziando l'arrangiamento periodico ripetuto degli atomi nei cristalli e fornendo un metodo semplice per determinare le distanze interatomiche esistenti. L'intensità delle onde diffratte dipende anche dall'arrangiamento e dal numero atomico degli atomi nello schema che si ripete, schema che viene detto unità di cella e del quale, quindi, è possibile determinare dimensione e forma.

Consideriamo due onde elettromagnetiche che investono un solido cristallino in cui gli atomi sono disposti per piani paralleli, come riportato in Figura 3. La differenza di cammino tra le due onde è pari a:

$$2 \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (3)$$

Se l'interferenza tra le due onde è costruttiva, la differenza nel cammino è un multiplo intero (n) della lunghezza d'onda e vale perciò la Legge di Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta). \quad (4)$$

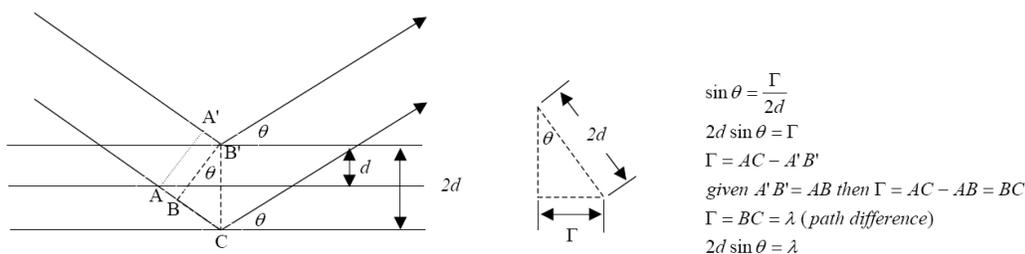


Figura 27 Riflessione di raggi X da un reticolo cristallino e derivazione delle Legge di Bragg.

In Figura 4 è riportato lo schema di un sistema di analisi di un solido cristallino mediante raggi X. I raggi X vengono generati quando un fascio di elettroni accelerati mediante elevato voltaggio bombarda un solido stazionario (*X-ray tube*). Lo spettro continuo di raggi X emesso viene detto radiazione Bremsstrahlung. I materiali comunemente adoperati per i tubi a raggi X sono Cu e Mo, che emettono raggi X a 8 e 14 keV con lunghezza d'onda corrispondenti di 1.54 e 0.8 Å, rispettivamente. Il fascio di raggi X emesso (*X-ray beam*) viene filtrato (dal *lead screen* in Ni) e va quindi a colpire il campione da analizzare. Ha, così, luogo la diffrazione dei raggi X in ogni possibile orientazione di 2θ . Il fascio diffratto può essere rilevato da un detector mobile, tipo *Geiger counter*, che è collegato ad un registratore di dati. Generalmente il contatore effettua una scansione del range di 2θ stabilito (5-70°) a velocità angolare costante (°/min).

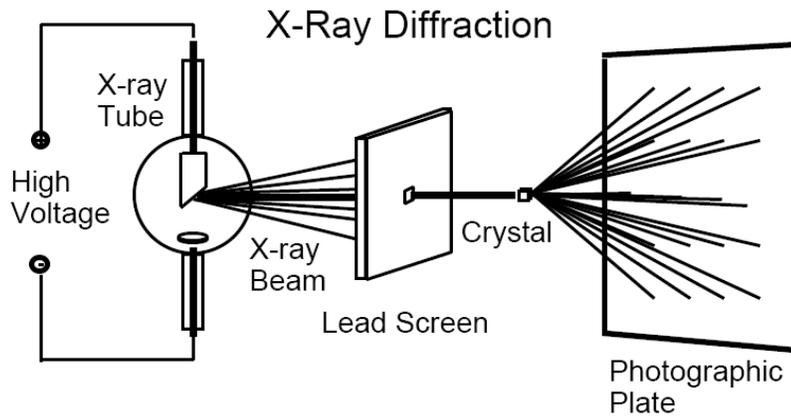


Figura 28 Schema del sistema di analisi di un solido cristallino mediante raggi X.

In Figura 5 è riportato lo schema di un goniometro Bragg Brentano 2-Theta/Theta, nel quale il tubo di emissione dei raggi X è fisso, mentre il campione si muove di un angolo θ e il detector si muove simultaneamente di un angolo 2θ .

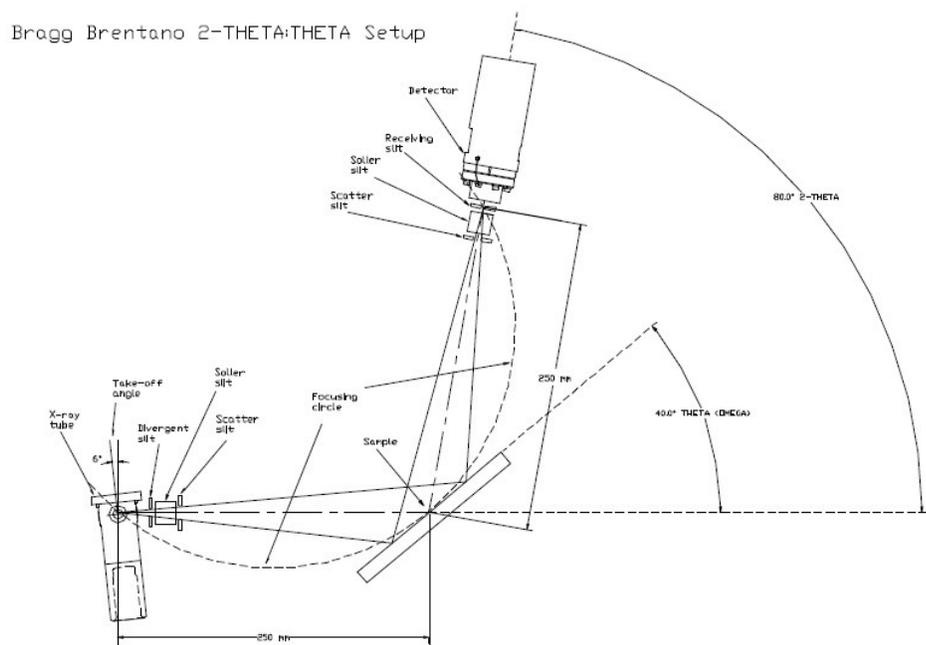


Figura 29 Schema di un goniometro Bragg Brentano 2-THETA/THETA.

In Figura 6 è riportata una foto del diffrattometro a raggi X adoperato per le analisi dei campioni.

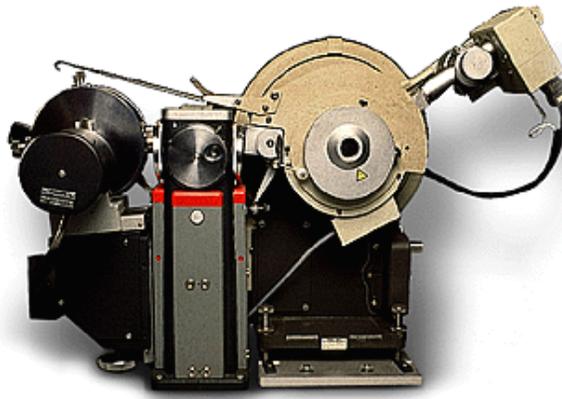


Figura 30 Fotografia del diffrattometro a raggi X adoperato per le analisi.

5.4.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (*Scanning Electron Microscope*, SEM) utilizzato per le analisi morfologiche dei campioni è un FEG (Field Emission Gun) Quanta 200F della *FEI/Philips* equipaggiato con un sistema di microanalisi a raggi X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS), con detector a cristallo Si/Li modello GENESIS-4000 della EDAX.

Il principio di funzionamento del SEM consiste nella generazione di un fascio di elettroni in un cannone elettronico (catodo) situato sulla sommità della colonna che viene attratto verso l'anodo, condensato da lenti collimatrici e focalizzato sul campione da analizzare attraverso lenti obiettivo. L'interazione tra fascio elettronico e superficie del campione produce una serie di fenomeni fisici mostrati nello schema riportato in Figura 7.

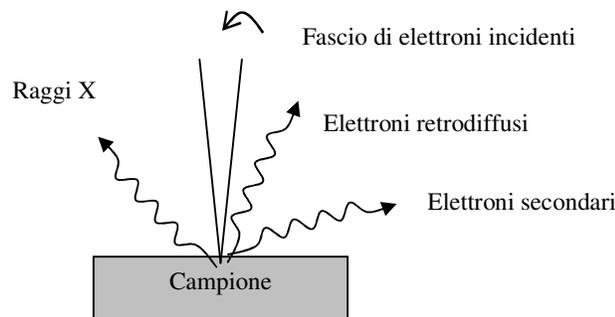


Figura 31 Effetti dell'interazione tra fascio elettronico e superficie del campione nella camera del SEM.

Il fascio elettronico colpisce il campione, producendo tra l'altro, elettroni. Gli elettroni secondari (*secondary electron, SE*) e gli elettroni retro-diffusi (*back-scattered electron, BSE*) vengono raccolti dai rispettivi detector, convertiti in segnali elettrici ed amplificati. L'immagine è formata dagli SE e consente di osservare dettagli minutissimi della morfologia del campione. La topografia della superficie è percepibile con il segnale degli BSE, anche se la risoluzione è inferiore a quella raggiunta con gli SE.

In Figura 8 è riportato lo schema di un SEM. Nell'ingrandimento laterale vengono indicate schematicamente le quantità di SE, BSE e raggi X generate dall'interazione tra la superficie del campione e il fascio di elettroni incidenti.

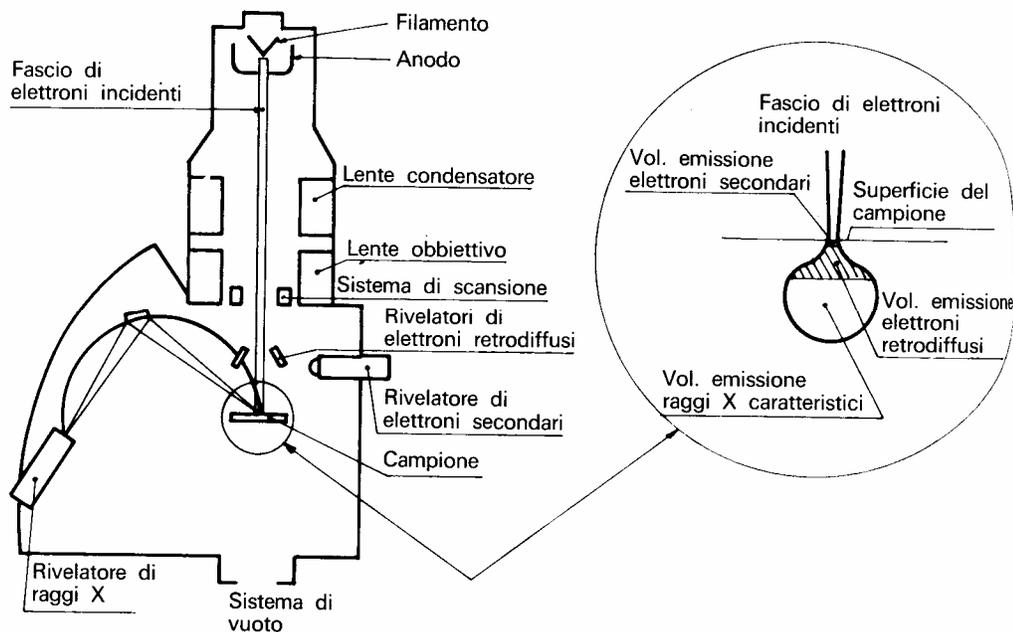


Figura 32 Schema di un SEM. [2]

In Figura 9 sono riportate due rappresentazioni schematiche della generazione di SE e BSE da un atomo colpito da un fascio elettronico. Gli SE sono elettroni del campione che ricevono energia dalle collisioni anelastiche con gli elettroni del fascio incidente e sono definiti come elettroni emessi dal campione con energia minore di 50 eV e che si muovono molto lentamente. Nei metalli sono gli elettroni conduttivi legati debolmente, mentre negli isolanti e nei semi-conduttori sono gli elettroni di valenza. Quando alcuni degli elettroni incidenti interagiscono con il nucleo dell'atomo con un angolo di incidenza tale da farli girare intorno al nucleo stesso, essi vengono spinti fuori

dal campione senza perdere energia e sono i cosiddetti elettroni retro-diffusi (BSE), che si muovono molto velocemente e su linee rette, per cui per poter formare un'immagine dal loro segnale bisogna porre un detector lungo il loro cammino. Lo scattering elastico degli elettroni primari, che genera i BSE, comporta variazioni piccole (< 1 eV) o nulle nell'energia degli elettroni che hanno subito lo scattering.

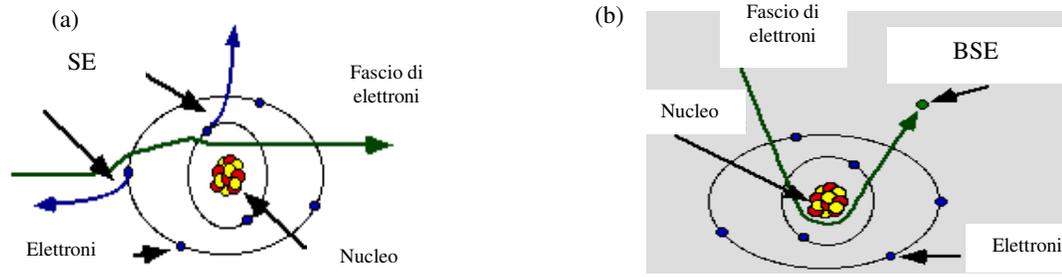


Figura 33 Schema di generazione degli SE (a) e degli BSE (b) da un atomo investito da un fascio di elettroni.

In Figura 10 sono riportate le foto fatte direttamente nella camera del SEM dei detector per gli SE (a) e per gli SBE (b). Visto che gli elettroni SE si muovono molto lentamente, possono essere attratti da un detector a carica positiva (Figura 10-a) da un'area molto estesa e dall'intorno degli angoli. Per questo motivo le immagini degli SE hanno un aspetto tridimensionale. Per raccogliere gli elettroni BSE, invece, il detector preposto (Figura 10-b) si muove fino a posizionarsi sotto le lenti, in modo che il fascio di elettroni passi attraverso il foro posto al suo centro.

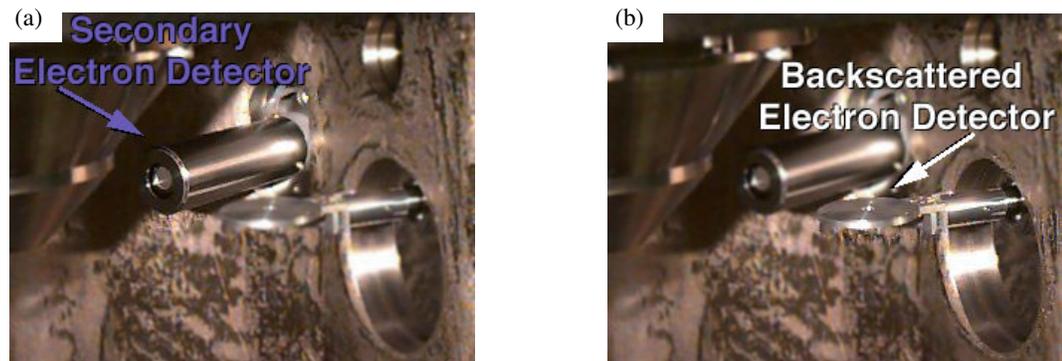


Figura 34 Detector degli SE (a) e degli SBE (b) nella camera del SEM.

I campioni da analizzare vengono spolverati in un sottile strato su una striscia di nastro bi-adesivo (Scotch Brand Tape, 3M) posta su un apposito porta-campione (*stub*),

costituito da un dischetto di circa 12 mm, recante sul fondo un'astina di supporto. La camera SEM è dotata di un piatto circolare forato dove è possibile porre più portacampioni (di norma 7) e quando viene messa in funzione si opera sotto vuoto in modo da evitare che gas presenti nella camera possano reagire con la fonte di elettroni determinando un'elevata instabilità del fascio. I campioni non metallici devono essere ricoperti da un sottile strato di un materiale elettricamente conduttivo, come oro o grafite, mentre, i campioni metallici possono essere posti direttamente sotto analisi.

5.4.3 Analisi chimica elementare (ICP-MS)

L'analisi chimica elementare dei campioni solidi e delle miscele di reazione filtrate è stata effettuata mediante la tecnica ICP-MS (inductively-coupled plasma mass spectroscopy) adoperando uno strumento della Perkin Elmer modello ELAN DRC-e.

Il plasma accoppiato induttivamente (ICP) viene generato dalla interazione di un campo di radiofrequenze (RF) con argon, che viene fatto passare tangenzialmente all'interno di un sistema concentrico di tubi di quarzo (torcia), circondato nella parte superiore da una spirale di rame collegata al generatore di RF. Il plasma si innesca quando il gas viene reso conduttore tramite una scarica elettrica ausiliaria che induce una prima, parziale ionizzazione del gas stesso. All'interno del campo magnetico indotto gli ioni e gli elettroni così formati sono costretti a seguire un percorso circolare dando luogo ad una serie di collisioni, il cui effetto netto è la ionizzazione rapidissima del gas fino alla produzione completa all'interno della torcia del plasma, che appare come una fiamma intensa e luminosa a base toroidale e che presenta una zona centrale ad alta temperatura (tra 5000 e 7000 K). La base del plasma è detta zona di induzione perché in essa ha luogo il trasferimento dell'energia dalla spirale di rame al plasma stesso. Nel campione da analizzare, nebulizzato mediante un getto di argon, quando si trova nella zona centrale del plasma viene rimosso il solvente e vaporizzato il soluto. Quest'ultimo, a sua volta, viene atomizzato e ionizzato in maniera istantanea.

L'accoppiamento della torcia ICP ad una spettrometria di massa (MS) è un sistema ad elevata efficienza per la determinazione di elementi in traccia ed ultratraccia. Nell'ICP-MS il flusso di ioni generati nella torcia viene convogliato attraverso opportuni dispositivi (denominati *sampler* e *skimmer*) che hanno lo scopo principale di conciliare la pressione atmosferica di lavoro della torcia con le condizioni di vuoto tipiche di uno

spettrometro di massa. Il flusso viene poi fatto passare attraverso un sistema di lenti ioniche per essere quindi separato nelle sue componenti in base al rapporto massa/carica. Ciascuna specie raggiunge infine il rivelatore per la quantificazione. Il sistema di discriminazione delle masse è costituito da un quadrupolo preceduto da una cella dinamica di reazione (DCR) che consente di diminuire sensibilmente per via chimica la presenza di masse interferenti.

In Figura 11 è riportata una foto [3] di un quadrupolo rimosso da uno MS per le necessarie operazioni di pulizia periodica.



Figura 35 Bacchette del quadrupolo dello spettrometro di massa.

In Figura 12 è riportata una foto [3] di un detector ionico moltiplicatore di elettroni. Si presenta come un tubo a forma di corno, sul quale è applicato un elevato voltaggio di carica opposta a quello degli ioni che devono essere rilevati. Gli ioni che lasciano il quadrupolo vengono attratti all'interno della superficie del detector e qui si innesca un processo di generazione di elettroni secondari che possono arrivare fino a 10^8 alla fine del tubo.

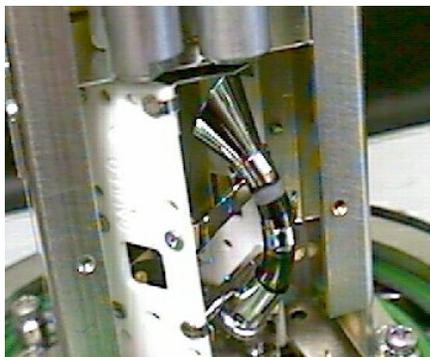


Figura 36 Detector moltiplicatore di elettroni.

Tale sistema di analisi permette di determinare abbastanza facilmente concentrazioni dell'ordine delle parti per trilione (ppt) senza eccessiva influenza della matrice sul segnale analitico e senza necessità di pretrattare il campione da analizzare. In Figura 13 è riportata una tavola periodica con l'indicazione degli elementi determinabili mediante ICP-MS e la relativa capacità di misurazione [4].

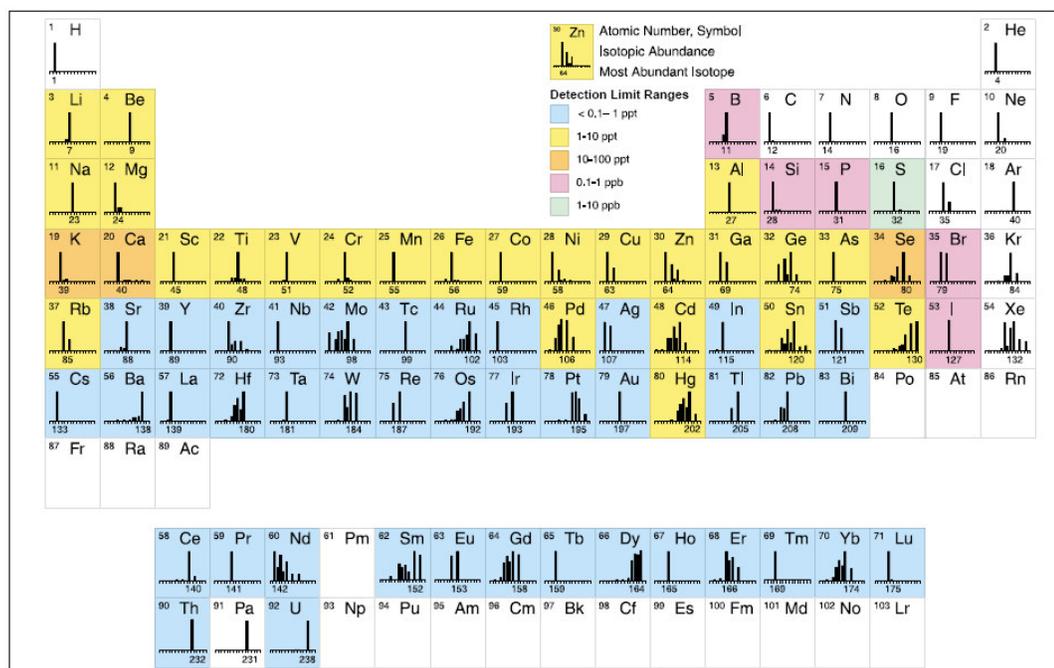


Figura 37 Elementi determinati mediante ICP-MS e capacità di rilevazione.

L'analisi della composizione chimica elementare delle zeoliti è stata effettuata mineralizzando una quantità nota di campione solido con acido fluoridrico (HF al 39.5 wt%, Carlo Erba) e portando a volume con acqua distillata. Analogamente si è proceduto nel caso dei MOF, ma, in questo caso, è stato utilizzato acido nitrico (HNO₃ al 65 wt%, Ashland Italia) per sciogliere il materiale a matrice organica. Sia il bianco che gli standard sono stati preparati una volta per le zeoliti (poiché si è aggiunto HF) e una volta per i MOFs (poiché si è aggiunto HNO₃). Le concentrazioni degli elementi da analizzare negli standard sono state fissate a 0.1-0.3-1-3-10 ppm.

5.4.4 Analisi termogravimetrica (TG-DTG-DSC)

L'analisi termica dei campioni è stata effettuata mediante uno strumento della Netzsch modello STA 409. Una quantità nota di campione (~15 mg) viene sottoposta a riscaldamento programmato in flusso di aria (5 ml/min) tra 20 and 850 °C ad una velocità di riscaldamento di 10 °C/min. Lo strumento adoperato consente di effettuare: - l'analisi termica differenziale (DTG), misurando la temperatura; - la termo-gravimetria (TG), misurando le variazioni di peso del campione; - la calorimetria differenziale a scansione (DSC), misurando le emissioni di energia.

Tale tecnica è utile per materiali solidi che subiscono delle trasformazioni chimico-fisiche a temperature comprese tra 50 e 1600 °C. All'aumentare della temperatura le eventuali variazioni in peso registrate, riconducibili a reazioni specifiche per una data sostanza (decomposizione, calcinazione, ecc.), sono sempre associate a scambio di calore. Lo scambio di calore, inoltre, può corrispondere anche ad una modificazione strutturale, senza perdita in peso.

La DTG misura le differenze di temperatura tra un campione incognito ed uno standard di riferimento inerte e l'apparecchiatura è costituita da una sorgente di calore (fornetto elettrico), un sistema di controllo di temperatura, da un porta-campioni (in materiale metallico o refrattario), da due termocoppie montate in opposizione che misurano direttamente il ΔT , da un sistema di lettura e registrazione.

La TG misura la variazione di peso di un campione incognito durante il progressivo e graduale riscaldamento e l'apparecchiatura deve essere costituita da una sorgente di calore (fornetto elettrico), un sistema di controllo di temperatura, un'unità di misurazione del peso ed un'unità di registrazione in continuo. Grazie alle curve TG si possono ricavare dati quantitativi sulla composizione del campione e informazioni sulla sua **stabilità** termica. Risulta molto interessante l'integrazione delle analisi TG con l'analisi dei gas sviluppati.

La DSC si basa sulla rilevazione e registrazione in forma di termogramma dei fenomeni esotermici ed endotermici che avvengono nel campione posto nella cella del calorimetro, al variare della temperatura.

Nel caso specifico dei campioni zeolitici, i risultati dell'analisi TG-DTG-DSC sono stati adoperati per valutare la quantità di organico intrappolato nei pori della zeolite e la temperatura di rilascio di tale componente. Quest'ultima informazione, in

particolare, è servita per assicurarsi che l'attivazione del materiale mediante calcinazione in muffola fosse effettivamente condotta in modo da liberare i pori e i canali della zeolite dalle molecole del composto organico adoperato nella sintesi del campione.

5.4.5 Area specifica superficiale (BET)

Lo strumento adoperato per valutare l'area specifica superficiale dei campioni con il metodo BET è il modello ASAP 2020 della Micromeritics Instruments, mediante il quale è stata effettuata l'analisi di adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77 K, dopo evacuazione sotto vuoto a 110 °C per 12 ore.

Con il termine generale assorbimento, nella lingua italiana, si intende: l'*adsorbimento*, processo per cui il soluto aderisce ad una superficie solida; l'*assorbimento*, processo per cui il soluto diffonde in un solido poroso ed aderisce alle sue superfici interne; il *chemi-assorbimento*, processo durante il quale l'assorbimento del soluto è compiuto per mezzo di una reazione chimica con il solido. Il desorbimento è il processo inverso che consiste nell'estrazione del gas dal solido.

La superficie specifica è l'area superficiale per unità di massa, espressa in m^2/g , di un solido poroso e costituisce una proprietà fisica di enorme importanza. La porosità di un materiale viene classificata in base alla dimensione dei pori: per pori fino a 20 Å il materiale si definisce micro-poroso; per pori compresi fra 20 e 100-200 Å il materiale si definisce meso-poroso; per pori di dimensione compresa fra 200 e 1000 Å il materiale si definisce macro-poroso.

Il metodo BET, che prende il nome dai suoi ideatori Brunauer, Emmet e Teller, è un metodo non distruttivo, che consente di valutare l'area specifica superficiale, la dimensione dei pori e la distribuzione del loro volume. Tale metodo è basato sull'adsorbimento fisico (fisi-sorbimento) di un gas (N_2 , Ar, Kr, CO_2) sulla superficie del solido da analizzare a temperatura costante e inferiore a quella critica del gas utilizzato (ad esempio, -196 °C per l' N_2). Si valuta il volume (V) di gas adsorbito dal solido a varie pressioni (P) inferiori alla pressione di saturazione P_0 da cui si calcola il volume teorico di uno strato mono-molecolare adsorbito (V_m). Le particelle del gas si accumulano sulla superficie del solido mediante la formazione di interazioni di Van der Waals tra il substrato (adsorbente) e tali particelle (adsorbato). La quantità di gas adsorbito dipende sia dalla sua pressione parziale sia dalle interazioni che si instaurano

tra le due fasi. Il modello BET considera il fatto che la ricopertura della superficie può avvenire con differenti costanti di velocità, a seconda che i siti siano o meno già occupati. Il volume occupato risulta proporzionale al numero di particelle adsorbite, come somma degli strati di molecole depositati. Le ipotesi del modello BET prevedono che: il solido presenti una superficie energeticamente omogenea, le interazioni laterali tra le molecole di gas adsorbito siano assenti, la natura dell'adsorbato nel secondo strato e nei successivi sia analoga a quella di una fase liquida. Tenendo conto di tali ipotesi, è possibile ottenere una correlazione tra il volume di gas adsorbito (V) e la pressione (P) alla quale si verifica l'adsorbimento:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{1}{1 - P/P_0} \quad (5)$$

dove: V (volume totale del gas adsorbito), V_m (volume di saturazione con un mono-strato di molecole), P (pressione del gas adsorbito), P_0 (pressione all'equilibrio di saturazione).

Quando il gas adoperato è l' N_2 , tenendo conto delle dimensioni di una molecola di tale gas e ricavato il valore di V_m , dalla relazione (5) è possibile ottenere l'area superficiale specifica del solido adsorbente mediante la seguente formula:

$$S = \frac{V_m \cdot N_a \cdot A_m}{22.414} \quad (6)$$

dove: N_a (numero di Avogadro), A_m (area occupata dalla specie adsorbita nel mono-strato).

Dopo che si è formato il mono-strato, le molecole del gas si accumulano in strati soprastanti. La formazione del multistrato avviene in parallelo ad una condensazione capillare. Dalle curve sperimentali dei volumi di gas adsorbiti (cm^3/g) rispetto alle pressioni di saturazione all'equilibrio (pressione relativa P/P_0) si ottiene la distribuzione dimensionale dei pori. Quando le pressioni d'equilibrio si avvicinano al 100 % di saturazione, i pori sono completamente riempiti e dalla densità dell'adsorbato si può risalire al volume totale dei pori. Se il desorbimento segue una curva diversa da quella

dell'adsorbimento, si è in presenza di un'isteresi, che conduce a delle isoterme il cui andamento può essere correlato alla forma dei pori.

Le isoterme tipiche di diversi tipi di materiali sono riportate in Figura 14. L'isoterma *Type I* è tipica dei solidi microporosi e delle isoterme di chemi-sorbimento; l'isoterma *Type II* è caratteristica di solidi non porosi finemente suddivisi; le isoterme *Type III* e *Type V* sono tipiche dell'adsorbimento del vapore (ad esempio, adsorbimento di vapore acqueo su materiali idrofobici); l'isoterma *Type VI* è un'isoterma a gradini peculiare di alcuni carboni attivi. Le isteresi osservate durante il ciclo di desorbimento riportate nel grafico delle isoterme *Type IV* e *Type V* sono generate da condensazione capillare dell'adsorbato nei mesopori.

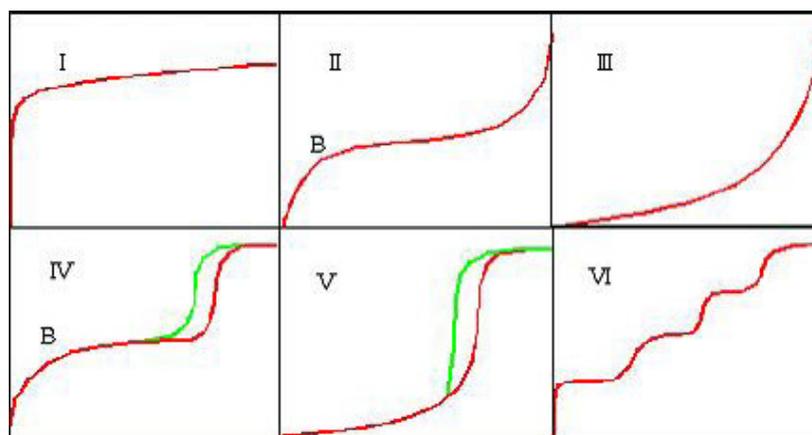


Figura 38 Isotherme di assorbimento/desorbimento tipiche di diversi tipi di materiali.

5.5 TRATTAMENTI POST-SINTESI

5.5.1 Calcinazione

I materiali zeolitici, prima di essere adoperati come catalizzatori, devono essere attivati liberando i pori che sono occupati dalle molecole del composto organico templante (in questo caso il TPABr). Tale attivazione viene realizzata sottoponendo il campione ad un riscaldamento programmato a 2 °C/min fino alla temperatura di 500 °C e mantenendolo a tale temperatura per 8 h. In tal modo si ottiene la zeolite calcinata, cosiddetta sodica (Na-form), poiché tutt'attorno alla struttura vi sono degli ioni Na^+ , derivanti dalla presenza di una fonte di sodio nel gelo di sintesi.

5.5.2 Scambio ionico $\text{Na}^+ - \text{H}^+$

La zeolite attivata Na-form viene portata in forma ammoniacale attraverso due tipi di scambio ionico:

- a. in soluzione acquosa 1M di NH_4Cl (Carlo Erba) avente pH pari a 4.7 alla temperatura di 80°C , con un rapporto solido liquido di $1 \text{ g}_{\text{ZEOLITE}} / 200 \text{ ml}_{\text{SOLUZIONE}}$. Lo scambio viene effettuato in agitazione per 2h e ripetuto per due cicli consecutivi;
- b. in soluzione acquosa tamponata a pH 10 mediante un buffer ammoniacale alla temperatura di 80°C , con un rapporto solido liquido di $1 \text{ g}_{\text{ZEOLITE}} / 200 \text{ ml}_{\text{SOLUZIONE}}$. Lo scambio viene effettuato in agitazione per 2h e ripetuto per due cicli consecutivi.

Dopo lo scambio ionico si ottiene la zeolite in forma ammoniacale (NH_4^+ -form), che viene lavata abbondantemente con acqua distillata mediante filtrazione ed essiccata a 110°C . Per completare la procedura di ottenimento della zeolite in forma protonica (H-form) si effettua un nuovo ciclo di calcinazione (uguale a quello usato per attivare il campione as-made) durante il quale vengono liberate molecole di ammoniaca.

5.6 TEST CATALITICI

5.6.1 Condizioni operative

I test catalitici sono stati condotti adoperando un reattore batch completamente miscelato mediante agitazione meccanica e termostato. Il reattore è un pallone in vetro a tre colli: il collo centrale serve per l'inserimento dell'agitatore a pale che garantisce la perfetta miscelazione nel reattore; un collo laterale (quello sinistro) consente l'inserimento della termocoppia e della sonda del pH-metro direttamente nella soluzione di reazione; l'altro collo laterale (quello di destra), munito di tappo, viene adoperato per i prelievi, che vengono effettuati mediante una pipetta regolabile della Sigma Aldrich. Il reattore è posto a contatto di una camicia riscaldante, munita di resistenze con regolatore on-off della Bicasa, che tramite un controllore (Ascon MS Series) consentono di avere nel reattore esattamente la temperatura scelta per ciascun test catalitico. Il pH-metro è il

modello 8417 della Hanna Instruments. Si è scelto di adoperare un reattore in vetro, poiché da indicazioni di letteratura [5] risulta che l'utilizzo del vetro evita l'effetto catalitico causato dalle pareti osservato adoperando un reattore metallico.

Le prove di reazione sono state condotte con le seguenti condizioni operative:

- c_{FENOLO}^0 (Fenolo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ al 99 wt%, Lancaster) = 0.01 mol/l;
- $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ (Perossido di idrogeno, H_2O_2 in soluzione acquosa al 35 wt%, Lancaster) = 0.1 – 0.14 mol/l;
- $T = 50 - 70$ °C;
- P atmosferica;
- $c_{\text{CATALIZZATORE}} = 0.1 - 0.157 - 0.3 - 0.6$ g/l.

Al termine della prova di reazione il catalizzatore viene separato dalla miscela di reazione mediante filtrazione alla stessa temperatura del test catalitico, in modo da evitare il ri-adsorbimento del metallo eventualmente rilasciato [6,7]. Viene, quindi, caratterizzato mediante XRD, SEM ed ICP-MS, al fine di verificare gli eventuali cambiamenti subiti a livello strutturale, morfologico e di composizione chimica elementare. Prima di essere eventualmente riadoperato per un successivo ciclo di reazione, il materiale recuperato viene riattivato mediante calcinazione, poiché, se riadoperato direttamente, potrebbe mostrare una flessione dell'attività catalitica, a causa dell'avvelenamento dei siti catalitici attivi ad opera dei composti organici formati durante la reazione ed adsorbiti sulla superficie del materiale solido [5].

5.6.2 Metodi analitici

5.6.2.1 Metodo 4-AAP

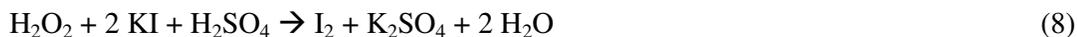
I fenoli reagiscono con la 4-aminoantipirina ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ al 98 wt%, Aldrich) in presenza di potassio esa-cianoferrato ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ puro, Fluka) a pH 10 per formare un composto dal colore stabile rosso-bruno. La quantità di colore prodotto è funzione della concentrazione di composti fenolici in soluzione. Il pH delle soluzioni da analizzare viene mantenuto a 10, come richiesto dal metodo [8], mediante un buffer ammoniacale. La lettura del valore di assorbanza viene effettuata dopo aver lasciato la miscela da analizzare a riposare per 15 minuti. La lunghezza d'onda di lettura dell'assorbanza deve essere pari a 510 nm. La taratura dello spettrofotometro (JENWAY modello 6300) viene ripetuta prima di ogni misura sui campioni reali e viene effettuata con soluzioni di fenolo

a concentrazione nota, ottenute mediante diverse diluizioni della soluzione di fenolo che verrà ossidata nel test catalitico (0.002 — 0.004 — 0.008 — 0.01 mol/l). A titolo d'esempio si riporta l'equazione di una delle rette di calibrazione adoperate:

$$\text{Abs} = 127.5 c_{\text{FENOLO}} \text{ (mol/l)} \text{ (con } R^2=0.99997\text{)}. \quad (7)$$

5.6.2.2 Metodo iodometrico modificato

La concentrazione dell'HP a vari tempi di reazione è stata misurata mediante titolazione con il metodo iodometrico modificato [9]. Tale metodo prevede l'utilizzo di una soluzione all'1 wt% di ioduro di potassio (KI puro, Fluka), una soluzione al 50 wt% di acido solforico (H₂SO₄ al 95-97 wt% in soluzione acquosa, Fluka) ed una soluzione al 3 wt% di ammonio molibdato ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O titolo MoO₃ 82 %, Carlo Erba). L'HP eventualmente presente prima ossida lo ioduro a iodio molecolare e questo viene poi titolato mediante il tiosulfato (Na₂S₂O₃ in soluzione acquosa 1M, Riedel-de Haën), come riportato nelle reazioni di seguito mostrate.



Durante la titolazione l'utilizzo di un indicatore, costituito da una soluzione all'1 wt% di amido ((C₆H₁₀O₅)_n puro, Aldrich), può aiutare nella lettura del punto finale di viraggio. La parte attiva di tale amido è uno zucchero, che intrappola lo iodio formando un intenso colore blu. La soluzione di amido va aggiunta poco prima del punto finale della titolazione e sempre nella stessa quantità (3 gocce).

5.6.2.3 Misura del TOC

Il carbonio organico totale (TOC) delle soluzioni è stato determinato mediante un analizzatore della Shimadzu modello TOC-V CSN. L'analisi del TOC risulta utile nel valutare il grado di ossidazione totale a CO₂ avvenuto. Lo strumento misura prima il carbonio totale (TC) e poi il carbonio inorganico (IC), quindi ricava il TOC dalla differenza fra l'IC e il TC.

5.6.2.4 Misura del COD

Le analisi di domanda chimica di ossigeno (COD_{TOT}), COD solubile (COD_{SOL}), NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P e solidi sospesi totali (TSS), effettuate presso un laboratorio del dipartimento di Difesa del Suolo “V. Marone” dell’Università della Calabria, sono state condotte adoperando i metodi standard per l’analisi di acque e acque di scarto [10]. Il COD_{SOL} , in particolare, è stato misurato per mezzo di un pre-trattamento di flocculazione, come indicato da Mamais *et al.* [11].

La presenza di H_2O_2 residuo nella soluzioni da analizzare determina una interferenza nella misura del COD, stimata da Lin *et al.* [12] come pari a 0.26 mg/l di COD aggiuntivi per ogni mg/l di H_2O_2 residuo. Per evitare tale inconveniente, l’ H_2O_2 residuo viene allontanato dalle soluzioni mediante un adeguato trattamento termico [13,14].

Il COD biodegradabile (BCOD), il COD rapidamente biodegradabile (RBCOD), il COD lentamente biodegradabile (SBCOD) e il COD non biodegradabile sono stati misurati mediante metodi respirometrici [15,16]. Tali test sono stati effettuati mediante il Chemitec S250 OUR test, che consiste in un reattore batch termostato, areato (senza scambio di ossigeno con l’ambiente), continuamente miscelato e munito di una termocoppia ed una sonda per la misura dell’ossigeno disciolto.

5.6.2.5 Misure in HPLC

I prodotti di reazione sono stati analizzati con la tecnica di cromatografia liquida (HPLC, high-performance liquid chromatography) mediante uno strumento della Jasco modello 2080. La fase stazionaria è una Teknokroma-Lichrosorb RP-18 (25·0.46 cm², 10 µm), mentre come fase mobile si è adoperata una miscela di 20 vol% metanolo (HPLC Quality) e 80 vol% acqua distillata (HPLC Quality), mantenuta a pH 2.7 mediante un tampone fosfato. La fase mobile è stata alimentata ad una portata di 1 ml/min (pressione ~ 95 MPa). Come detector si è adoperato uno spettrofotometro UV-Vis (UV-2075 Plus) a 215 nm.

Per l’identificazione dei tempi di rilascio dei composti sono state adoperate delle soluzioni mono-componente, mentre per la calibrazione è stata usata una soluzione standard multi-componente a diverse diluizioni, contenente acido ossalico, acido

maleico, acido acetico, acido fumario, idro-chinone, catecolo, *p*-benzo-chinone, acido 4-idrossibenzoico e fenolo.

5.6.2.6 Misura dei poli-fenoli totali (metodo di Folin)

Il contenuto di poli-fenoli totali è stato misurato mediante il reattivo di Folin-Ciocalteu (2N, Fluka), che è una miscela acquosa di acido fosfo-tungstenico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e di acido fosfo-molibdenico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) che, per via dell'ossidazione dei fenoli, formano una miscela di ossidi di tungsteno e molibdeno (W_8O_{23} e Mo_8O_{23}). Il campione da analizzare viene miscelato con metanolo puro, una soluzione di Na_2CO_3 (Carlo Erba) al 10 wt%, il reattivo di Folin-Ciocalteu e portato a volume con acqua distillata [17]. La soluzione così ottenuta viene messa a riposare al buio per 12 ore e poi ne viene letta l'assorbanza mediante spettrofotometro con lunghezza d'onda fissata a 765 nm. Il contenuto di poli-fenoli viene espresso come concentrazione di acido gallico (mg_{GA}/l), composto, quest'ultimo, che viene adoperato per effettuare la calibrazione dello strumento. La retta di calibrazione (Figura 15) ricavata mediante la misura dei valori di assorbanza di 5 soluzioni di acido gallico a concentrazione nota presenta la seguente equazione:

$$Abs = 1.20 \cdot 10^{-3} c_{GA} \text{ (mg/l)} \quad (10)$$

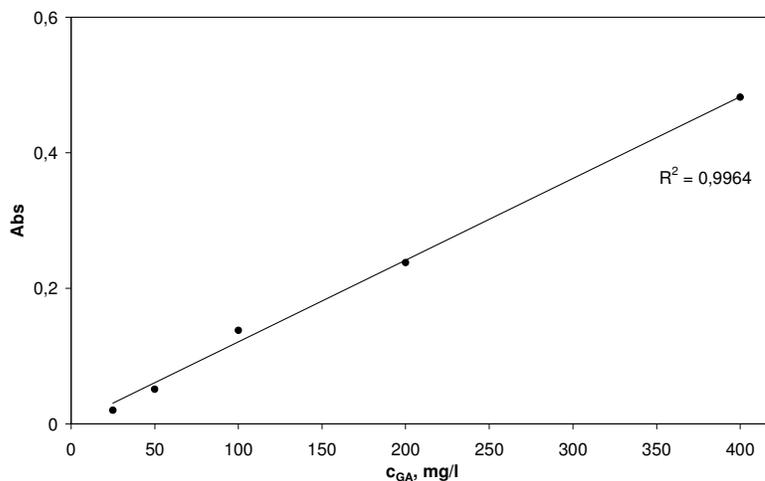


Figura 39 Retta di calibrazione per la misura dei fenoli totali.

Va sottolineato che il metodo di Folin-Ciocalteu, sebbene sia largamente adoperato, non è specifico e rileva tutti i gruppi fenolici presenti [17].

5.7 TEST DI STABILITÀ

I test di stabilità sono stati condotti mettendo il campione solido in contatto con diversi tipi di soluzioni alla temperatura di 40 °C in agitazione e con un rapporto solido/soluzione di 100 mg/50 ml per due diversi tempi di contatto, 15 e 120 minuti. Il materiale solido, al termine del test, viene separato dal liquido per filtrazione, essiccato e ri-caratterizzato mediante XRD e SEM.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Wang Q.M., Shen D., Bülow M., Lau M.L., Deng S., Fitch F.R., Lemcoff N.O. and Semanscin J. (2002). Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Micr. Mesop. Mater.*, **55**, 217-230.
- [2] Gavelli G. (1982). *Metodo e Scienza*, Istituto Donegani di Novara, Sansoni Editore, p.276.
- [3] Foto di Steve Kvech. Disponibile on-line:
<http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm>.
- [4] The 30-Minute Guide to ICP-MS, Technical Note, Perkin elmer. Disponibile on-line:
<http://las.perkinelmer.com>.
- [5] Fajerweg K. and Debellefontaine H. (1996). Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis. Fe-ZSM-5: a promising catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**, L229-L235.
- [6] Ovejero G., Sotelo J.L., Martínez F., Melero J.A. and Gordo L. (2001). Wet peroxide oxidation of phenolic solutions over different iron-containing zeolitic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3921-3928.
- [7] Centi G., Perathoner S., Torre T. and Verduna M.G. (2000). Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today*, **55**, 61-69.
- [8] Nukatsuka I., Nakamura S., Watanabe K. and Ohzeki K. (2000). Determination of phenol in tap water and river water samples by solid-phase spectrophotometry. *Analytical Science*, **16**, 269-273.
- [9] Rämö J. (2003). Hydrogen peroxide- metals- chelating agents; interactions and analytical techniques. Academic Dissertation, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, Oulu, Finland. Disponibile on-line: <http://herkules.oulu.fi/isbn9514269756>.
- [10] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). 20th Ed., American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- [11] Mamais D., Jenkins D. and Pitt P. (1992). A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.*, **27**, 195-197.
- [12] Lin S.H., Lin C.M. and Leu H.G. (1998). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.*, **33** n°7, 1735-1741.
- [13] Bressan M., Liberatore L., D'Alessandro N., Tonucci L., Belli C. and Ranalli G. (2004). Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1228-1233.
- [14] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O. and Frades J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1873-1880.
- [15] Copp J.B., Spanjers H. and Vanrolleghem P.A. (2002). Respirometry in control of the activated sludge process: benchmarking control strategies. *IWA Scientific and Technical report N° 11*.
- [16] Ziglio G., Andreottola G., Foladori P. and Ragazzi M. (2001). Experimental validation of a single-OUR method for wastewater RBCOD characterization. *Wat. Sci. Tech.*, **43**, 119-126.
- [17] Capannesi C., Palchetti I., Mascini M. and Parenti A. (2000). Electrochemical sensor and biosensor for polyphenols detection in olive oils. *Food Chem.*, **71**, 553-562.

CAPITOLO VI

RISULTATI E DISCUSSIONE

6.1 REAZIONE SENZA CATALIZZATORE

Una soluzione acquosa di fenolo in concentrazione pari a 1 g/l è stata messa in contatto con l'H₂O₂ nelle medesime condizioni scelte per operare i test catalitici ($c^0_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.1\text{M}$, P_{atm} , $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, reattore batch termostato e completamente miscelato). Tale prova “bianco” è stata effettuata al fine di verificare che in assenza di catalizzatore il fenolo non subisce degradazione per effetto dell'H₂O₂, poiché le condizioni di reazione scelte, specialmente la temperatura di reazione, non sono sufficienti ad innescare un qualsiasi meccanismo di decomposizione ossidativa della molecola organica. Mediante tale test è, inoltre, possibile valutare l'eventuale grado di decomposizione termica dell'ossidante a 70 °C, come suggerito da Ovejero *et al.* [1].

La procedura seguita è stata quella di portare la soluzione acquosa di fenolo a 70 °C e poi di aggiungere il necessario quantitativo di ossidante al fine di avere un rapporto molare di alimentazione (m) sub-stechiometrico e pari a 10. Come si può osservare in Figura 1, durante il test senza catalizzatore si è osservata una decomposizione del fenolo sempre al di sotto del 5 % a conferma del fatto che nelle condizioni di temperatura e pressione prescelte il sistema non porta ad apprezzabili conversioni del fenolo. L'H₂O₂, inoltre, non subisce alcuna decomposizione per reazione di disproporzionamento in O₂ e H₂O e ciò porta a ritenere valida la scelta di una temperatura di reazione che non superi i 70 °C, proprio per evitare perdite dell'ossidante per reazioni di decomposizione indesiderate.

I risultati di tale prova confermano l'effettiva necessità, volendo lavorare a pressione atmosferica e $T \leq 70\text{ }^\circ\text{C}$, di operare in presenza di un catalizzatore.

Operando il medesimo test, ma a temperatura di 100 °C si riscontra il totale abbattimento del fenolo dopo 20 minuti di reazione e un consumo di H₂O₂ del 50 % circa dopo 120 minuti di reazione [2].

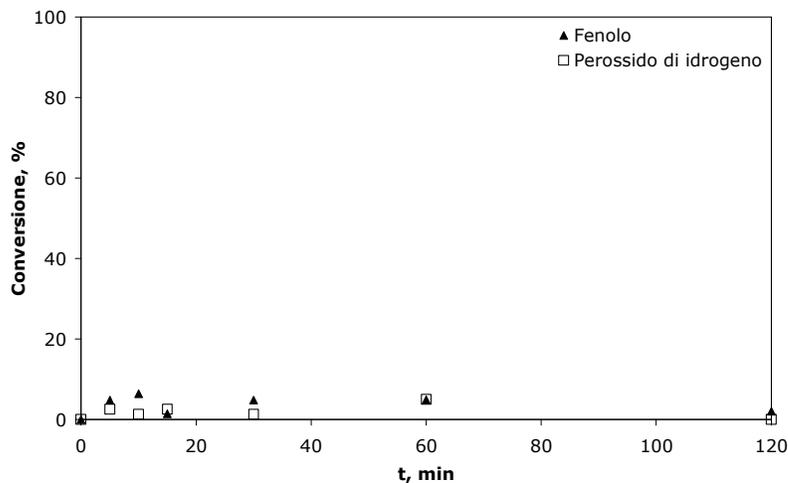


Figura 40 Reazione “bianco” in assenza di catalizzatore. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} .

6.2 REAZIONE IN FASE OMOGENEA

Sono state condotte prove di reazione adoperando come catalizzatore il nitrato di rame ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). La concentrazione iniziale di fenolo in soluzione acquosa è stata per tutte le prove pari a 1 g/l e si è lavorato alla temperatura di 70 °C e a pressione atmosferica. L' H_2O_2 è stato alimentato in un unico step ad una concentrazione iniziale pari a 0.1 M, quindi con m pari a 10. La procedura seguita è stata quella di portare la soluzione contenente il fenolo fino a 70 °C, quindi sono stati aggiunti il $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e l' H_2O_2 , dando così il via alla misura del tempo di reazione. In Tabella 1 sono elencate le diverse prove effettuate, con la corrispondente concentrazione di ioni Cu^{2+} disciolti in soluzione.

Tabella 10 Prove di reazione con il catalizzatore (Cu^{2+}) in fase omogenea.

Prova n°	Cu^{2+} , mg/l
1	5.5
2	11.7
3	16.0
4	22.1
5	59.9

In Figura 2 sono riportati i risultati in termini di fenolo abbattuto e H_2O_2 consumato rispetto al tempo di reazione. Come si può osservare, passando da una concentrazione di Cu^{2+} pari a 5.5 mg/l ad una pari a 11.7 mg/l (cioè raddoppiando il

contenuto di metallo in soluzione), la conversione di fenolo ha un guadagno che va dal 30 al 10 % circa al trascorrere della reazione, a cui corrisponde anche un maggior consumo di H_2O_2 . Continuando ad aumentare il contenuto di Cu^{2+} in soluzione, non si osservano ulteriori guadagni intermini di abbattimento del fenolo e, inoltre, durante la prova n°4 (condotta con 22.1 mg/l di Cu^{2+} in soluzione) si è raggiunto il plateau di conversione del 90 % già solo dopo 10 minuti di reazione. Il consumo di ossidante, però, è risultato in crescita al crescere della quantità di metallo in soluzione. La prova n°5 è stata condotta al fine di verificare l'ultima osservazione fatta sull'ossidante: portando la quantità di catalizzatore a 59.9 mg/l si è, infatti, osservato un drastico aumento del consumo di ossidante, non giustificabile con un corrispondente maggior abbattimento di fenolo. Questo fatto potrebbe essere spiegato o dall'innescarsi della reazione indesiderata di decomposizione dell' H_2O_2 in acqua ed ossigeno [3] o dall'ossidazione di intermedi di reazione e quindi dal maggior abbattimento del TOC in presenza di elevate concentrazioni di rame disciolto in soluzione.

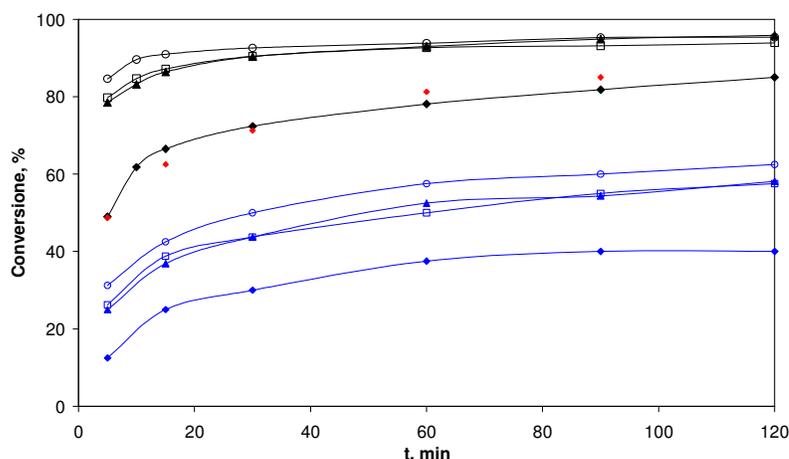
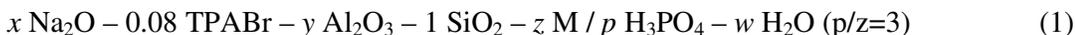


Figura 41 Reazioni in fase omogenea. $c^0_{Fenolo}=1$ g/l, $m=10$, $T=70$ °C, P_{atm} , Cat: $Cu(NO_3)_2$. Curve in nero: abbattimento fenolo; curve in blu: consumo H_2O_2 . ♦,♦ prova n°1; ▲,▲ prova n°2; □,□ prova n°3; ○,○ prova n°4; ◆ consumo di H_2O_2 durante la prova n°5.

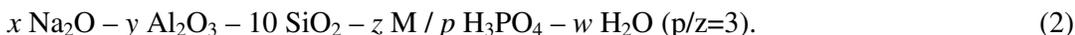
6.3 CATALIZZATORI ZEOLITICI

In Tabella 2 è riportato un elenco di tutti i materiali zeolitici adoperati come catalizzatori nella reazione di ossidazione del fenolo in presenza di H₂O₂ come ossidante. Come già descritto nel capitolo V, le zeoliti tipo ZSM-5 vengono ottenute a partire da un gelo avente come composizione molare quella riportata nell'equazione (1).



Si può notare in Tabella 2 come le zeoliti tipo Silicalite-1 si ottengono con un rapporto Si/Al $\rightarrow \infty$. Il contenuto molare di acqua nel gelo di sintesi è doppio quando la fonte di silice adoperata è la F200, rispetto al caso in cui si adopera la fonte di silice BDH.

Le zeoliti tipo FAU si ottengono in assenza di molecole organiche, infatti il gelo di sintesi presenta la composizione molare riportata nell'equazione (2).



Le moli di Na₂O necessarie affinché il gelo di sintesi abbia un pH compreso fra 10 e 12, necessario perché la cristallizzazione vada a buon fine, variano al variare della quantità di metalli di transizione presenti nel gelo secondo la relazione (3).

$$\text{mol Na}_2\text{O} = 2 \text{ mol M} + 0.08 \quad (3)$$

dove: $\text{mol M} = \text{moli di Al}^{3+} + \text{moli degli altri metalli aggiunti}$.

Tabella 11 Catalizzatori zeolitici adoperati per i test catalitici.

#	Tipo	x, mol	y, mol	z, mol	w, mol	Fonte Si	Invecchiamento		
							Tipo	t, gg.	T, °C
C1	MFI	0.12	0.01	-	30	F200	IT	5	30
C2	Cu-MFI	0.16	0.0075	0.015	20	BDH	IP	1	80
C3	Cu-MFI	0.14	0.0075	0.015	20	BDH	IT	3	60
C4	Cu-Silicalite-1	0.11	-	0.015	20	BDH	IT	3	60
C5	Cu-Silicalite-1	0.12	-	0.020	40	F200	IP	3	80
C6	Silicalite-1	0.08	-	-	40	F200	IP	3	80
C7	Cu-FAU	6	0.35	0.30	240	Ludox	IP	3	30
C8	Cu,Fe-Silicalite-1	0.12	-	0.015(Cu,Fe)	20	BDH	IT	1	80
C9	Cu,Zn-Silicalite-1	0.16	-	0.02(Cu,Zn)	40	F200	IP	3	80
C10	Cu,Fe-MFI	0.17	0.0075	0.015(Cu,Fe)	20	BDH	IT	2	60

6.4 LA ZEOLITE MFI

6.4.1 Caratterizzazione del catalizzatore C1

Il materiale denominato C1 è una zeolite di tipo MFI preparata senza l'aggiunta di altri metalli oltre all'Al.

La zeolite C1 è stata caratterizzata mediante XRD e SEM. Come mostrato in Figura 3-a, il diffrattogramma ottenuto analizzando il campione in polvere corrisponde a quello caratteristico di una zeolite con struttura MFI. Dall'immagine SEM, riportata in Figura 3-b, si osserva come i cristalli abbiano una forma tondeggiante con superficie dall'aspetto liscio e dimensione uniforme di circa 0.5 μm .

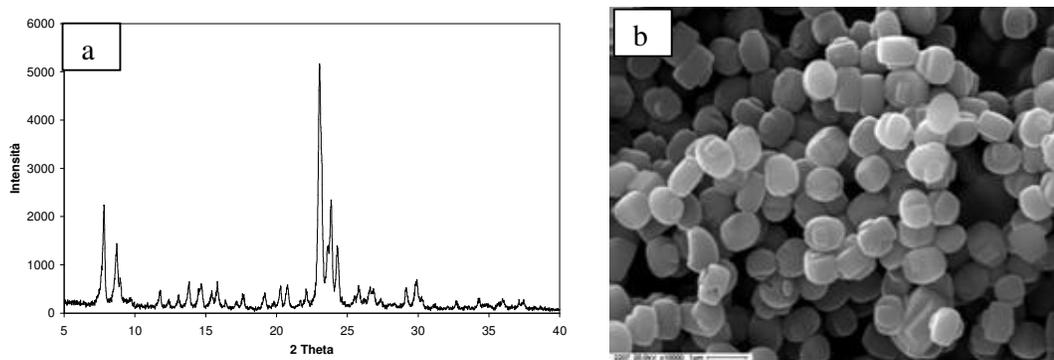


Figura 42 Diffrattogramma a raggi X (a) e SEM (b) del campione C1.

6.4.2 Prova di reazione con il catalizzatore C1 (*Prova Bianco senza Cu*)

Il test catalitico condotto aggiungendo tale materiale nella soluzione di fenolo in concentrazione di 0.6 $\text{g}_{\text{CAT}}/\text{l}$ è stato effettuato al fine di testare l'eventuale attività catalitica della zeolite, intesa come supporto al vero e proprio catalizzatore, che è il metallo di transizione (Cu) aggiunto durante la sintesi. Le condizioni di reazione adoperate sono state: $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, P_{atm} e $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$. Il campione C1 è stato portato alla sua forma protonica mediante scambio ionico in soluzione 1M di NH_4Cl (pH 4.7) e successiva calcinazione. Come si può vedere in Figura 4, il materiale C1 non ha mostrato alcuna attività catalitica rispetto all'abbattimento del fenolo presente in soluzione né quando usato in forma sodica né in forma protonica. Non si è, inoltre, riscontrato alcun consumo di ossidante durante tutto il periodo di reazione per entrambi i test condotti.

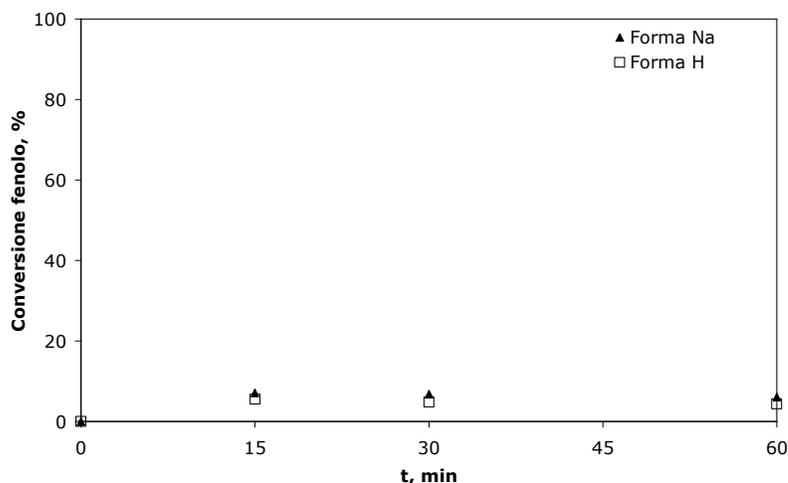


Figura 43 Reazione con il materiale C1 (forma Na e H). $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} .

6.5 IL CATALIZZATORE Cu-MFI

Il catalizzatore C2, zeolite tipo MFI contenente rame, è stato adoperato in diverse prove di reazione al fine di ottimizzare due dei parametri caratteristici dei test catalitici e, cioè, la quantità di catalizzatore e la quantità di ossidante adoperati per abbattere il fenolo presente in soluzione e al fine di verificare l'effetto di diversi trattamenti pre- e post-sintesi sul materiale zeolitico.

In Tabella 3 si riporta un elenco dei diversi materiali adoperati per studiare il comportamento del catalizzatore zeolitico tipo MFI contenente Cu e preparato mediante sintesi idrotermale diretta.

Tabella 12 Catalizzatori tipo Cu-MFI

#	Forma	Trattamento	
		Pre-sintesi	Post-sintesi
C2	Na	Invecchiamento del gelo senza rame (IP)	-
C2a	H	Invecchiamento del gelo senza rame (IP)	Scambio ionico a pH 4.7 ad 80 °C
C2b	H	Invecchiamento del gelo senza rame (IP)	Scambio ionico a pH 10 ad 80 °C
C3	Na	Invecchiamento del gelo con rame (IT)	-

6.5.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo Cu-MFI

I catalizzatori Cu-MFI C2 e C3 sono stati caratterizzati mediante XRD e SEM. Come mostrato in Figura 5, i due materiali C2 e C3 presentano il medesimo diffrattogramma ai raggi X tipico di zeoliti con struttura ZSM-5.

Dalle immagini SEM, riportate in Figura 6, si osserva come entrambi i campioni presentino morfologia dei cristalli a grani sferici non ben definiti e con dimensioni comprese tra 1 e 2.5 μm . Dalla immagine SEM del campione C2a (Figura 6-c) si può, inoltre, vedere come il trattamento post-sintesi di scambio ionico a pH 4.7 non porti variazioni morfologiche sul campione.

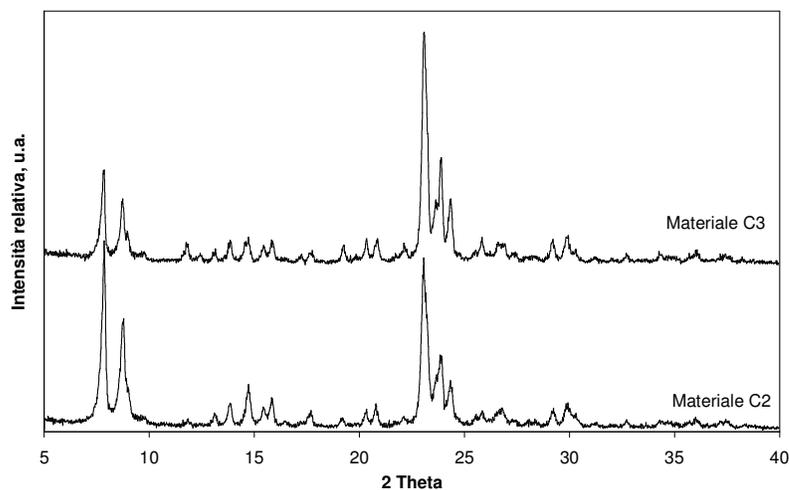


Figura 44 Diffratogrammi a raggi X dei campioni C2 e C3.

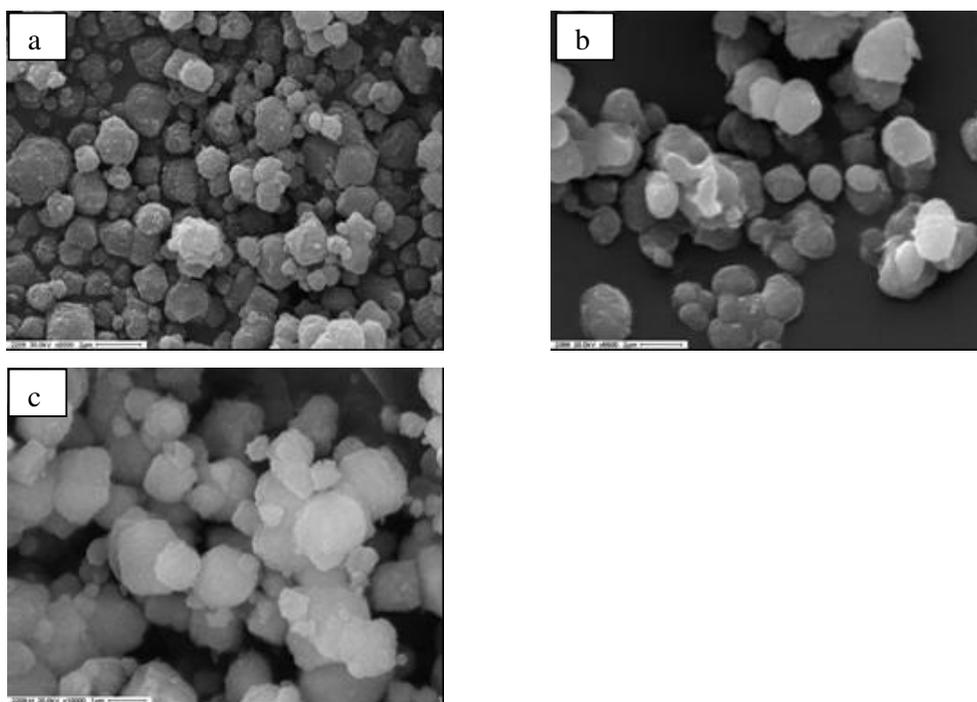


Figura 45 Immagini SEM dei campioni C2 (a), C3 (b) e C2a (c).

Dal confronto fra le immagini SEM del campione C1 (Figura 3-b) e del campione C2 (Figura 6-a), si può notare, inoltre, come l'aggiunta dei complessi di rame al gelo di sintesi porti ad avere un campione con cristalli di forma e dimensione meno uniformi rispetto al caso del campione MFI: nel caso del campione C1, infatti, i cristalli hanno superficie liscia e la dimensione è estremamente uniforme ($\sim 0.5 \mu\text{m}$), mentre i cristalli del campione C2 contenente rame sono rugosi e hanno dimensione compresa tra 1 e $2.5 \mu\text{m}$.

I risultati dell'analisi ICP-MS, condotta per valutare il contenuto di rame nei catalizzatori Cu-MFI sintetizzati, sono riportati in Tabella 4. Come ci si aspettava, nel caso di scambio ionico a pH basico (10) non vi è stata alcuna perdita del rame contenuto nel campione, mentre, quando lo scambio viene effettuato in una soluzione acida con pH 4.7 il rame viene solubilizzato e al termine del trattamento si riscontra un grado di leaching del metallo pari al 75 % circa. Nel caso del campione C3 si vede come il pre-trattamento di invecchiamento tipo IT porta ad un contenuto di rame del 5 %wt. in più rispetto al caso del campione C2, ottenuto con un pre-trattamento di invecchiamento tipo IP.

Tabella 13 Contenuto Cu nei catalizzatori Cu-MFI

#	Cu _{ZEOLITE} , % wt.
C2	1.29
C2a	0.32
C2b	1.28
C3	1.35

6.5.2 Reazione senza perossido di idrogeno (*Prova Bianco*)

Una soluzione acquosa di fenolo in concentrazione pari a 1 g/l è stata messa in contatto con il catalizzatore C2 (0.6 g/l) a P_{atm} e $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, in un reattore batch termostato e completamente miscelato. Tale prova "bianco" è stata effettuata al fine di verificare cosa accade al fenolo quando si trova in presenza del catalizzatore contenente rame ma senza alimentare l'ossidante.

La procedura seguita è stata quella di portare la soluzione acquosa di fenolo a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e poi di aggiungere il catalizzatore. Come si può osservare in Figura 7, durante il test senza ossidante si è osservata una decomposizione del fenolo sempre al di sotto del 4 %,

risultato questo che indica il fenolo nelle condizioni scelte non viene né attivato dal contatto con il catalizzatore, né, quindi, decomposto.

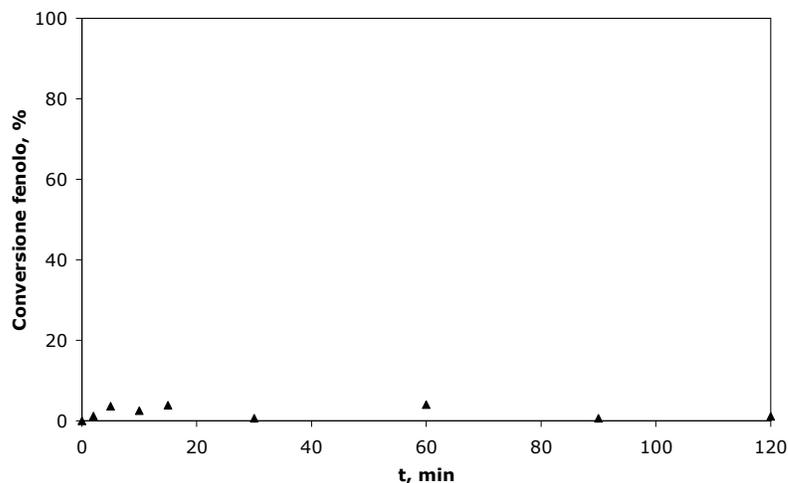


Figura 46 Reazione “bianco” in assenza di ossidante. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $c_{\text{Catalizzatore}}=0.6 \text{ g/l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} .

6.5.3 Effetto della quantità di catalizzatore

In un primo momento, partendo da un valore di m stechiometrico e cioè pari a 14, si è cercato di valutare l’impatto di una maggiore quantità di catalizzatore sull’efficienza del sistema catalitico. Da come si può osservare in Figura 8, aumentando il contenuto di catalizzatore da $0.1 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$ (risultati indicati con il simbolo \circ) a $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$ (risultati indicati con il simbolo \blacktriangle), il guadagno in termini di abbattimento di fenolo è risultato interessante (dopo una prima fase di start-up della reazione, tale guadagno si assesta al 30 % circa) e, contemporaneamente, la concentrazione di ossidante non ha subito una grossa diminuzione.

In virtù di tali risultati, si è ritenuto valido continuare ad operare con un contenuto di catalizzatore pari a $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$.

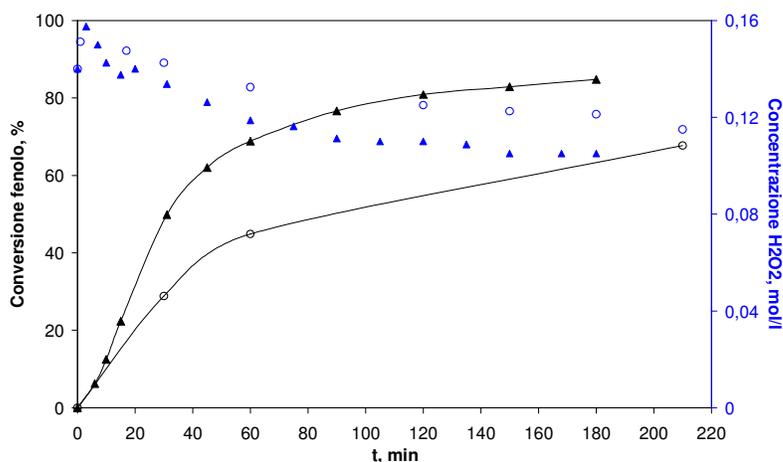


Figura 47 Reazioni con il catalizzatore C2 variando la concentrazione di catalizzatore. \circ, \triangle 0.1 g_{CAT}/l $\blacktriangle, \blacktriangle$ $0.6 g_{CAT}/l$. $c_{Fenolo}^0=1 g/l$, $m=14$, $T=70^\circ C$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 .

6.5.4 Effetto della quantità di ossidante

Analogamente a quanto fatto rispetto al contenuto di catalizzatore, si è valutata l'ipotesi di diminuire il consumo di ossidante, portando il valore di m ad un livello substechiometrico e cioè a 10. In tal modo si opera un risparmio sull' H_2O_2 adoperato del 30 % circa. La diminuzione di conversione del fenolo riscontrata lavorando a m pari a 10, rispetto a 14, è stata sempre al di sotto del 10 % (Figura 9).

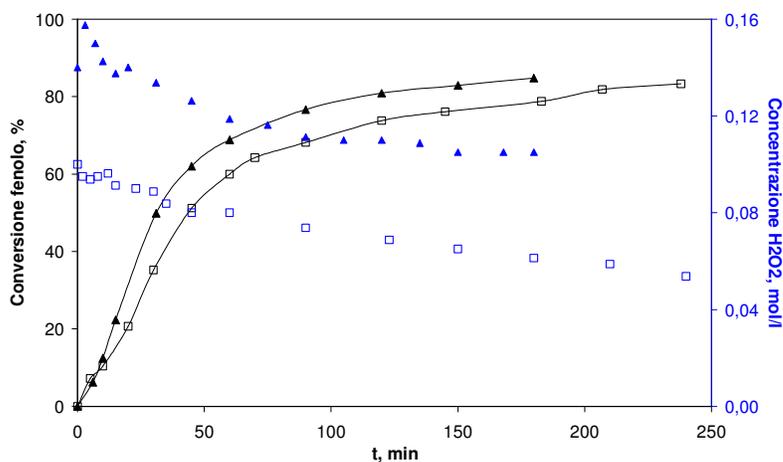


Figura 48 Reazioni con il catalizzatore C2 variando m . \square, \square $m=10$ $\blacktriangle, \blacktriangle$ $m=14$. $c_{Fenolo}^0=1 g/l$, $0.6 g_{CAT}/l$, $T=70^\circ C$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 .

Tale risultato ha fatto, quindi, propendere per l'effettivo risparmio di ossidante e si è, perciò, deciso di lavorare in condizioni di alimentazione dei reagenti sub-stechiometriche (m pari a 10).

6.5.5 Condizioni di reazione

Le condizioni di reazione, in base ai risultati ottenuti nei precedenti paragrafi, sono state quindi fissate a: $c_{\text{Fenolo}}^0=1$ g/l, $m=10$, $c_{\text{CAT}}=0.6$ g/l, $T=70$ °C e pressione atmosferica.

Il materiale C2 è stato recuperato dopo la prova di reazione effettuata in tali condizioni mediante filtrazione alla stessa temperatura del test catalitico, in modo da evitare il ri-adsorbimento del metallo eventualmente rilasciato [2,3]. È stato, quindi, ricaratterizzato mediante XRD e SEM, al fine di verificare gli eventuali danni o cambiamenti subiti a livello strutturale e morfologico dalla zeolite.

In Figura 10 si vede come il diffrattogramma del materiale C2 recuperato dopo la prova di reazione non mostra alcuna variazione rispetto al diffrattogramma del materiale C2 originario. Questo risultato indica che la struttura della zeolite Cu-MFI non subisce danni o alterazioni dall'esposizione alle condizioni di reazione prescelte.

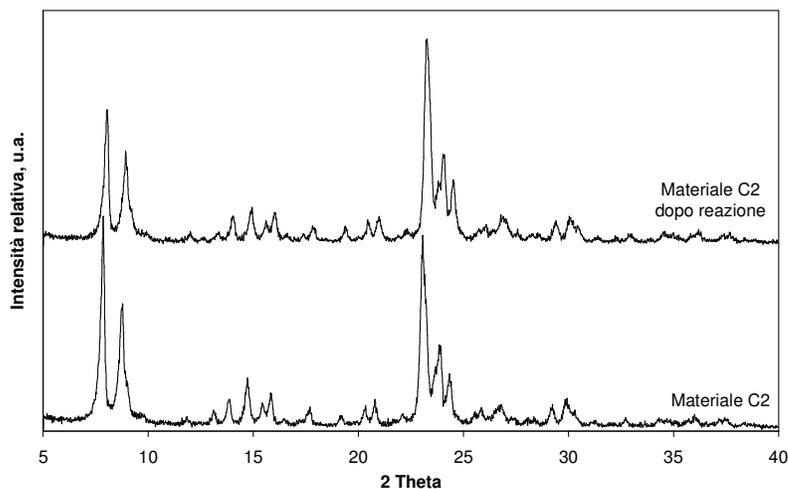


Figura 49 Diffrattogrammi a raggi X del materiale C2 prima e dopo reazione.

Le caratteristiche morfologiche del materiale C2 (Figura 11-a), caratterizzato, come già detto, da cristalli a grani più o meno sferici con superficie dall'aspetto rugoso e

dimensioni comprese tra 1 e 2.5 μm circa, si mantengono inalterate anche dopo la prova di reazione (Figura 11-b).

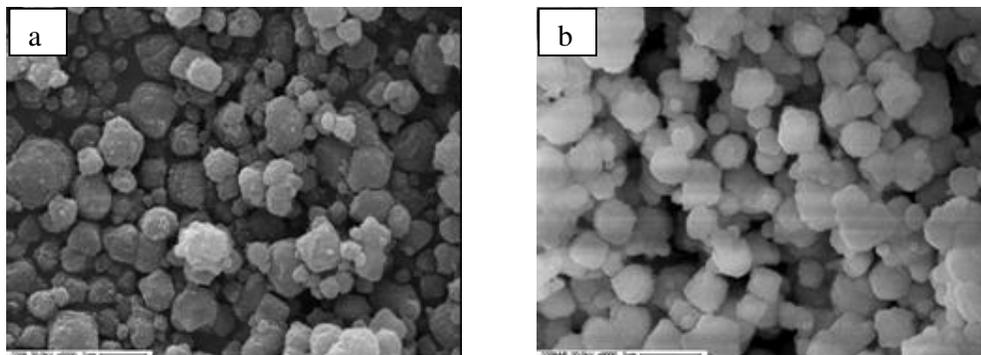


Figura 50 Immagini SEM: (a) materiale C2; (b) materiale C2 dopo reazione.

I risultati ottenuti mediante la ricaratterizzazione dopo reazione della zeolite Cu-MFI mediante XRD e SEM consentono, dunque, di considerare buone rispetto alla vita del catalizzatore le condizioni di reazione prescelte e su indicate.

6.5.6 Effetto del trattamento pre-sintesi di invecchiamento

Per valutare l'effetto di un trattamento pre-sintesi di invecchiamento del gelo in forma parziale (senza rame, IP) o in forma totale (con il rame, IT) sul comportamento catalitico di un catalizzatore tipo Cu-MFI, in Figura 12 sono messi a confronto i risultati ottenuti adoperando i materiali C2 e C3.

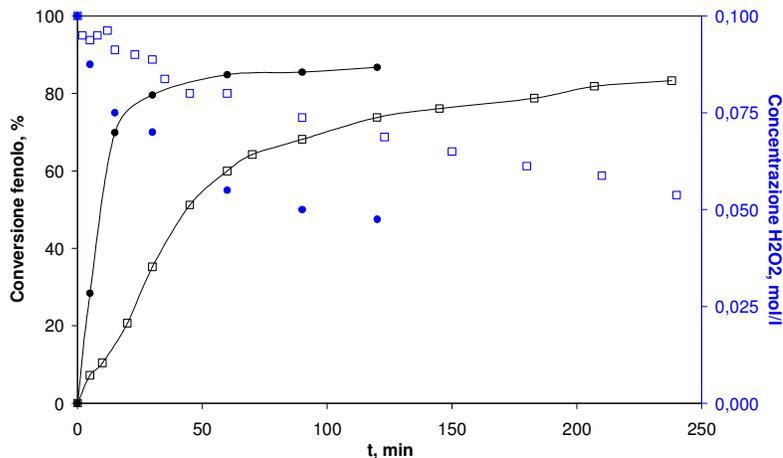


Figura 51 Reazioni con i catalizzatori C2 (\square, \square) e C3 (\bullet, \bullet). $c_{\text{Fenolo}}^0 = 1 \text{ g/l}$, $m = 10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 .

I risultati riportati mostrano chiaramente che il materiale zeolitico C3 preparato con un trattamento pre-sintesi di invecchiamento tipo IT presenta una maggiore attività catalitica nei confronti del fenolo rispetto a quella del campione C2. Tale comportamento, però, non può essere giustificato dal maggior tenore di rame rispetto al campione C2 (vedere Tabella 4), poiché la differenza di concentrazione di rame adoperando i due materiali è di soli 0.36 mg_{Cu}/l.

Entrambi i catalizzatori, come già detto precedentemente, al termine della prova di reazione, sono stati separati dalla miscela di reazione per filtrazione della stessa alla temperatura del test catalitico (70 °C), in modo da evitare che il rame eventualmente rilasciato in soluzione possa essere ri-adsorbito sulla superficie del catalizzatore [2,3]. Dalla ricaratterizzazione mediante ICP-MS si vede come entrambi i campioni vadano incontro al totale rilascio del rame in soluzione (Tabella 5).

I risultati ottenuti portano a formulare due ipotesi: 1. nel caso del campione C3, il metallo è più facilmente accessibile alle molecole di reagenti e questo consente di avere con questo campione un periodo di induzione di un ordine di grandezza in meno rispetto a quello osservato con il campione C2; 2. nel caso del campione C3, il rilascio del metallo in soluzione è più veloce e quindi l'effetto dell'innescarsi delle reazioni in fase omogenea rende il processo di abbattimento del fenolo più veloce rispetto a quello osservato con il campione C2.

È evidente che tali ipotesi possono sussistere contemporaneamente e che tali risultati portano a concludere che nel caso del materiale tipo Cu-MFI ottenuto per sintesi idrotermale diretta sembrerebbe più opportuno il pre-trattamento di invecchiamento senza rame (IP).

Tabella 14 Contenuto Cu nei materiali C2 e C2c prima e dopo reazione.

#	Cu _{ZEOLITE} % wt.	
	Prima della reazione	Dopo la reazione
C2	1.29	~ 0
C3	1.35	0.05

6.5.7 Effetto del trattamento post-sintesi di scambio ionico

L'effetto della presenza degli ioni Na⁺ nella zeolite può essere valutato mettendo a confronto l'attività catalitica del materiale in forma Na ed in forma H. Per fare ciò, il catalizzatore tipo Cu-MFI nella forma Na (C2) è stato sottoposto a due pre-trattamenti di

scambio ionico: uno effettuato a pH 4.7, mediante una soluzione 1M di NH_4Cl (catalizzatore C2a), l'altro a pH 10, mediante l'uso di un buffer ammoniacale (catalizzatore C2b). I materiali recuperati dopo i cicli di scambio ionico sono stati attivati mediante calcinazione a 500 °C prima di essere adoperati per la reazione di WHPCO del fenolo.

Il materiale che ha subito lo scambio ionico a pH 4.7 (C2a) mostra una bassa attività catalitica nei confronti del fenolo (conversione < 10 %), come si vede in Figura 13 (simboli ▲), e non porta, inoltre, ad alcun consumo di ossidante (simboli ▲ in blu). Al contrario, il materiale scambiato a pH 10 (C2b) mostra un consistente aumento dell'attività catalitica rispetto al materiale nella forma sodica (C2) e, in particolare, con tale catalizzatore il tempo di induzione risulta notevolmente ridotto rispetto a quando si adoperava il materiale C2: per ottenere un abbattimento del fenolo superiore all'80 % con C2 sono necessari più di 200 minuti di reazione, mentre lo stesso risultato viene raggiunto con C2b in soli 60 minuti. Va, inoltre, sottolineato che già dopo soli 10 minuti di reazione in presenza del materiale C2b si raggiunge una conversione del fenolo superiore al 65 %. Gli andamenti del consumo di ossidante adoperando i due materiali C2 e C2b sono simili e rispecchiano perfettamente i risultati in termini di abbattimento del fenolo: si osserva un consumo di H_2O_2 di circa il 50 % dopo 60 min e dopo 200 min rispettivamente per il materiale C2b e C2.

Per come riportato in Tabella 4, la bassa di attività catalitica del materiale C2a può essere spiegata dall'elevato grado di leaching del rame avvenuto durante lo scambio ionico a pH 4.7, che ha portato il campione a presentare un contenuto di metallo troppo basso. L'aumentata attività catalitica del campione C2b rispetto a C2, contenendo entrambi 1.3 %wt. circa di rame, potrebbe essere spiegata da un riaggiustamento del metallo durante lo scambio ionico a pH 10 in siti più disponibili al contatto con i reagenti.

Come già accennato, la scarsa attività catalitica del campione C2a è legata al suo basso contenuto in rame. Normalizzando la conversione del fenolo rispetto al contenuto di rame si può fare un confronto diretto fra l'attività catalitica dei tre campioni considerati. Come si vede in Figura 14, il campione C2a presenta una bassa efficienza di rimozione del fenolo, poiché anche dopo 2 ore di reazione non si va oltre il valore di 0.4 moli di fenolo abbattuto per g di rame contenuto nel catalizzatore, mentre per i

catalizzatori C2 e C2b si arriva rispettivamente a 1.0 e 1.1 moli di fenolo abbattuto per g di rame. Il campione C2a, quindi, dosato in concentrazioni di 0.6 g/l non garantisce una presenza di rame sufficiente all'ottenimento di conversioni del fenolo adeguate.

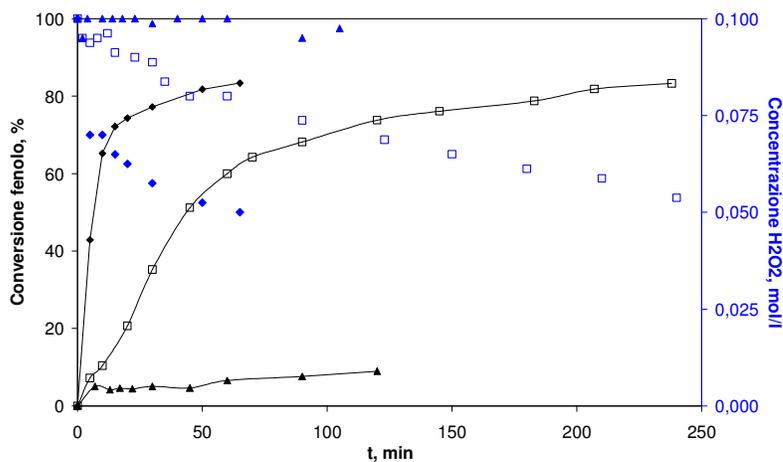


Figura 52 Confronto attività catalitica del materiale Cu-MFI in forma Na ed in forma H. $c^0_{\text{Fenolo}}=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 . $\blacktriangle, \blacktriangle$ Cat. C2a; \square, \square Cat. C2; $\blacklozenge, \blacklozenge$ Cat. C2b.

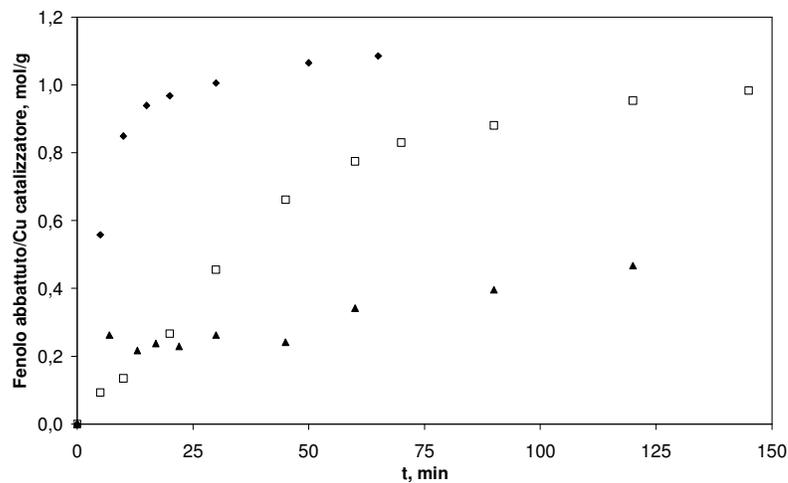


Figura 53 Efficienza dei materiali Cu-MFI in forma Na e H. $c^0_{\text{Fenolo}}=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . \blacktriangle Cat. C2a; \square Cat. C2; \blacklozenge Cat. C2b.

I catalizzatori, al termine della prova di reazione, sono stati separati dalla miscela di reazione per filtrazione e ricaratterizzati mediante ICP-MS. In Tabella 6 sono riportati i risultati ottenuti che mostrano che i campioni C2 e C2b durante la reazione vanno incontro alla quasi totale perdita del rame in soluzione, con conseguente disattivazione

del catalizzatore e rilascio di un componente tossico (il Cu appunto) nella soluzione trattata. Il campione C2a, invece, perde poco più della metà del rame dopo il test catalitico, rilasciando in soluzione circa 0.07 mg/l di metallo.

Tabella 15 Contenuto Cu nei materiali C2, C2a e C2b prima e dopo reazione.

#	Cu _{ZEOLITE} , % wt.		Grado di leaching, %
	Prima della reazione	Dopo la reazione	
C2	1.29	~ 0	~ 100
C2a	0.02	0.01	> 50
C2b	1.28	0.03	97

Nel caso dei catalizzatori C2 e C2b, il rame rilasciato in soluzione è pari a circa 7.7 mg/l. Da un confronto con le prove di reazione effettuate con 5.5 e 11.7 mg/l di rame in fase omogenea, come si vede in Figura 15, il catalizzatore C2b mostra chiaramente un comportamento del tutto simile a quello della reazione omogenea, in termini sia di grado di conversione raggiunto e sia di andamento della conversione nel tempo. Il catalizzatore C2, invece, mostra un consistente tempo di induzione e porta ad una conversione del fenolo sempre inferiore agli altri casi, fatto che può essere spiegato da un rilascio graduale del rame in soluzione ed, eventualmente, da una progressiva formazione di complessi rame/intermedi di reazione inattivi.

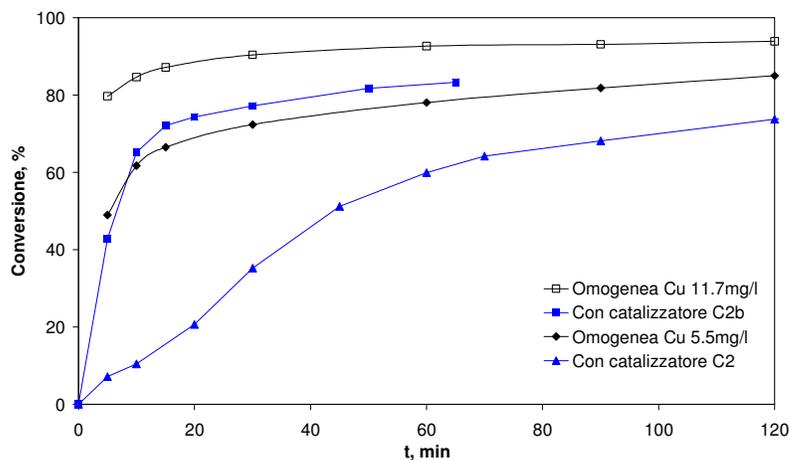


Figura 54 Confronto attività catalitica dei catalizzatori C2 e C2b e di prove condotte in fase omogenea. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} .

6.5.8 Conclusioni sul catalizzatore Cu-MFI

In base ai risultati riportati nei precedenti paragrafi, il catalizzatore tipo Cu-MFI non risulta idoneo per la reazione di WHPCO del fenolo, visto il totale leaching del rame nella miscela di reazione. Sia il trattamento pre-sintesi di invecchiamento con il gelo completo (IT) che il trattamento post-sintesi di scambio ionico a pH10, inoltre, peggiorano il comportamento del catalizzatore, poiché il rame rilasciato in soluzione fa prevalere la catalisi omogenea, su quella eterogenea che, in questi casi, si suppone completamente assente. Anche il trattamento post-sintesi di scambio ionico a pH 4.7 non ha dato buoni risultati, poiché il materiale risultante, dopo aver perso circa il 75 % del Cu durante lo scambio ionico, ha una attività catalitica quasi trascurabile.

6.6 IL CATALIZZATORE Cu-Silicalite-1

Il catalizzatore C4, zeolite tipo Silicalite-1 contenente rame, è stato adoperato al fine di valutare quale sia il comportamento catalitico di una zeolite tipo ZSM-5 contenente Cu ma senza alluminio nella reazione di WHPCO del fenolo. Di seguito saranno descritti in dettaglio i risultati ottenuti con il catalizzatore C4 e derivati dalla seguente metodologia di indagine: si è prima effettuato un confronto fra le caratteristiche principali del catalizzatore C4 e del catalizzatore C2, cercando di appurare se l'assenza di alluminio nella struttura ZSM-5 migliori la situazione soprattutto rispetto alla resistenza del materiale alle condizioni di reazione; si è poi proceduto ad uno studio dell'effetto del tenore di rame nel gelo di sintesi, dell'effetto della fonte di silice (sia essa di tipo fumed o precipitata) e dell'effetto del trattamento di post-sintesi di scambio ionico a pH acido. Per tale motivo, partendo dal catalizzatore C4, sono stati sintetizzati altri materiali tipo Cu-Silicalite-1, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 7.

Tabella 16 Catalizzatori tipo Cu-Silicalite-1.

#	Forma	Cu _{GELO} , mol	Trattamento	
			Pre-sintesi	Post-sintesi
C4	Na	0.015	IT	-
C4a	“	0.02	“	-
C4b	“	0.04	“	-
C4c	“	0.06	“	-
C5	Na	0.02	IP	-
C5a	H	“	“	SI (pH 4.7, 80 °C)

IT: Invecchiamento con Cu. IP: Invecchiamento senza Cu. SI: Scambio ionico.

6.6.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo Cu-Silicalite-1

La caratterizzazione dei materiali C4, C4a, C4b e C4c mediante XRD, come mostrato in Figura 16, mostra che tutti i campioni presentano il medesimo diffrattogramma tipico di zeoliti con struttura ZSM-5.

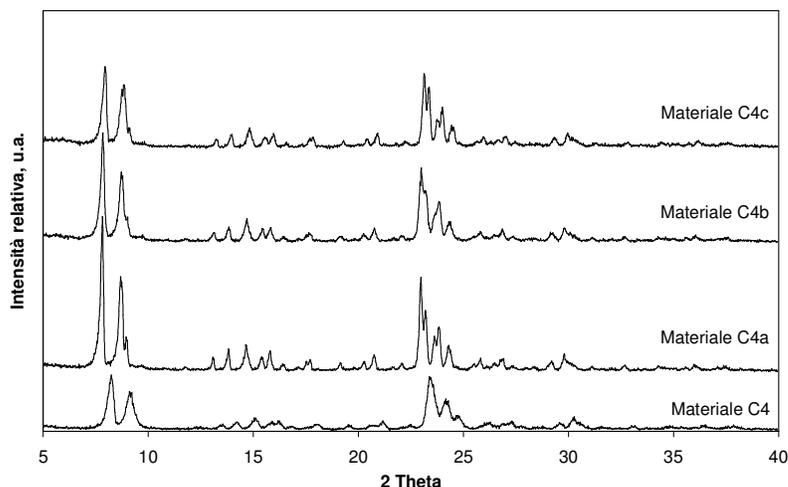


Figura 55 Diffrattogrammi a raggi X dei campioni C4, C4a, C4b e C4c calcinati.

Le immagini ottenute al microscopio elettronico, riportate in Figura 17, mostrano che tutti e quattro i campioni presentano forma e dimensione dei cristalli uniformi. L'aspetto dei cristalli si può definire come a mattone con sezione a croce, sebbene per il campione contenente meno rame (C4 – Figura 17-a) i cristalli sono tondeggianti.

Il campione C4, inoltre, presenta dimensioni dei cristalli di poco inferiori a 10 μm , mentre gli altri tre campioni hanno dimensioni dei cristalli che raggiungono i 20 μm . La minore presenza di rame nel gelo di sintesi, quindi, sembra portare a un materiale con cristalli di dimensione inferiore.

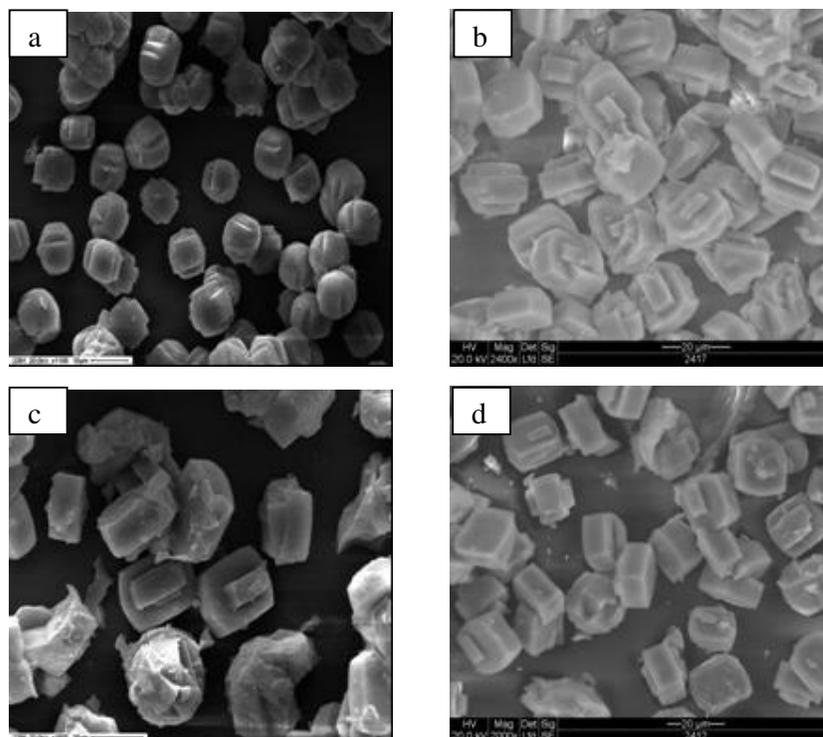


Figura 56 Immagini SEM dei campioni (a) C4, (b) C4a, (c) C4b e (d) C4c.

Anche la caratterizzazione del campione C5 non ha mostrato alcuna anomalia, come si vede dal diffrattogramma e dall'immagine SEM riportate in Figura 18. L'immagine SEM (Figura 18-b), in particolare, mostra che il campione C5 presenta una morfologia ben definita a mattone con sezione a croce e con dimensione dei cristalli uniforme e pari a $1.8 \cdot 1 \mu\text{m}$.

Da un confronto fra la morfologia dei cristalli dei campioni C4a e C5 (che hanno lo stesso tenore di rame nel gelo di sintesi), si può osservare che il pre-trattamento di invecchiamento senza rame (IP) porta ad ottenere un materiale con dimensione di un ordine di grandezza in meno (Figura 18-b) rispetto al materiale ottenuto con pre-trattamento di IT (Figura 17-b).

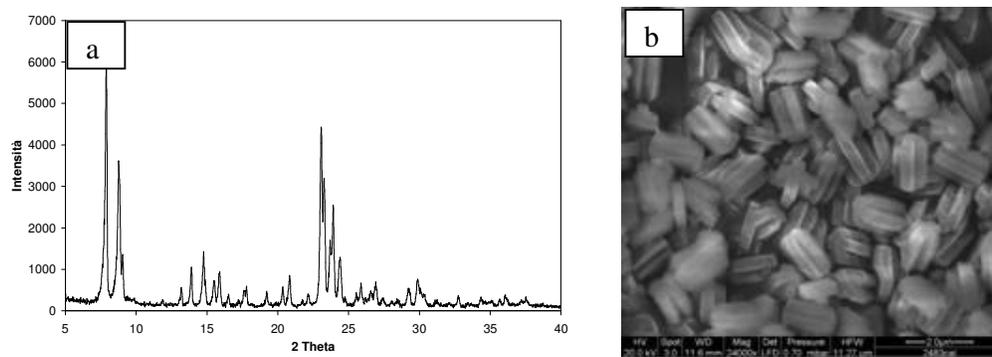


Figura 57 Diffratogramma a raggi X (a) e SEM (b) del campione C5.

I risultati dell'analisi ICP-MS, condotta per valutare il contenuto di rame nei catalizzatori Cu-Silicalite-1 sintetizzati, sono riportati in Tabella 8. Prendendo come riferimento di partenza il campione C4, l'aggiunta di rame nel gelo di sintesi non si rispecchia proporzionalmente in un corrispondente aumento del tenore di rame nella zeolite ottenuta nel caso dei campioni C4b e C4c. Si riscontra, infatti, un aumento del rame rispetto al materiale C4 del 40 e 68 % rispettivamente per C4b e C4c, a fronte di una maggiore quantità di rame del gelo di sintesi del 167 e 300 % rispettivamente. Per il campione C4a, invece, c'è corrispondenza fra il rame aggiunto nel gelo di sintesi e quello ritrovato in più nella zeolite.

Tabella 17 Contenuto Cu nei catalizzatori Cu-Silicalite-1

#	Cu _{GELLO} , mol	Cu aggiunto rispetto a C4, %	Cu _{ZEOLITE} , % wt	Cu maggiore rispetto a C4(zeo), %
C4	0.015	-	1.66	-
C4a	0.02	33	2.25	36
C4b	0.04	167	2.32	40
C4c	0.06	300	2.79	68
C5	0.02	-	2.47	-
C5a	-	-	0.68	-

6.6.2 Confronto catalizzatori tipo Cu-MFI e Cu-Silicalite-1

L'attività catalitica dei materiali C2 (Cu-MFI) e C4 (Cu-Silicalite-1) è stata messa a confronto al fine di valutare quale sia l'effetto dell'alluminio sul comportamento della zeolite come catalizzatore per la WHPCO del fenolo.

Le condizioni di reazione, come già detto, sono state fissate a: $c_{\text{Fenolo}}^0 = 1 \text{ g/l}$, $m = 10$, $c_{\text{CAT}} = 0.6 \text{ g/l}$, $T = 70 \text{ °C}$ e pressione atmosferica.

Per come già riportato precedentemente, i due catalizzatori C2 e C4 presentano un contenuto di rame pari a 1.29 e 1.66 %wt. rispettivamente, quindi la presenza dell'Al nel gelo di sintesi non sembra influire con il tenore di rame che si ritroverà nella zeolite. Nonostante questo, però, la zeolite C4 mostra una maggiore attività catalitica, in quanto necessita di tempi più brevi per abbattere il fenolo in soluzione (Figura 19).

Come già detto precedentemente, il campione C2 rilascia quasi totalmente il rame in soluzione, portando ad una concentrazione di metallo nel liquido di ~ 7.7 mg/l. Dall'analisi ICP-MS del campione C4 dopo il test catalitico, si è riscontrato anche in questo caso un elevato rilascio del rame in soluzione, pari al 95 % e ciò porta ad avere una concentrazione di metallo nel liquido di 9.5 mg/l. La maggiore attività catalitica osservata nel caso del materiale C4 potrebbe, dunque, essere legata a tale maggiore concentrazione di metallo in soluzione.

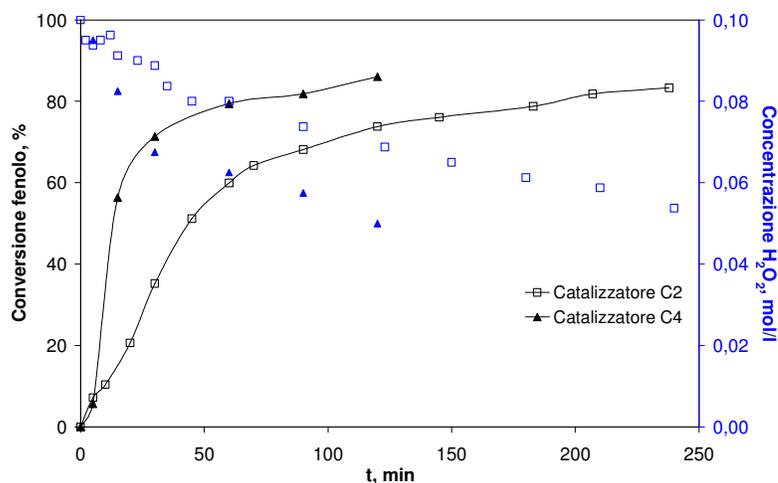


Figura 58 Confronto attività catalitica dei materiali Cu-MFI e Cu-Silicalite-1. $c_{\text{Fenolo}}^0=1$ g/l, $m=10$, 0.6 g_{CAT}/l, $T=70$ °C, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H₂O₂. □, □ Cat. C2; ▲, ▲ Cat. C4.

6.6.3 Effetto del tenore di Cu nel gelo per la Cu-Silicalite-1

Come già anticipato la zeolite tipo Cu-Silicalite-1 è stata preparata variando il contenuto di rame nel gelo di sintesi. Sono stati così ottenuti altri tre materiali, oltre a C4, i cui dettagli sono riportati in Tabella 7 e in Tabella 8.

I risultati dei test catalitici condotti a $c_{\text{Fenolo}}^0=1$ g/l, $m=10$, $c_{\text{CAT}}=0.6$ g/l, $T=70$ °C e pressione atmosferica con i materiali C4, C4a, C4b e C4c sono riportati in Figura 20.

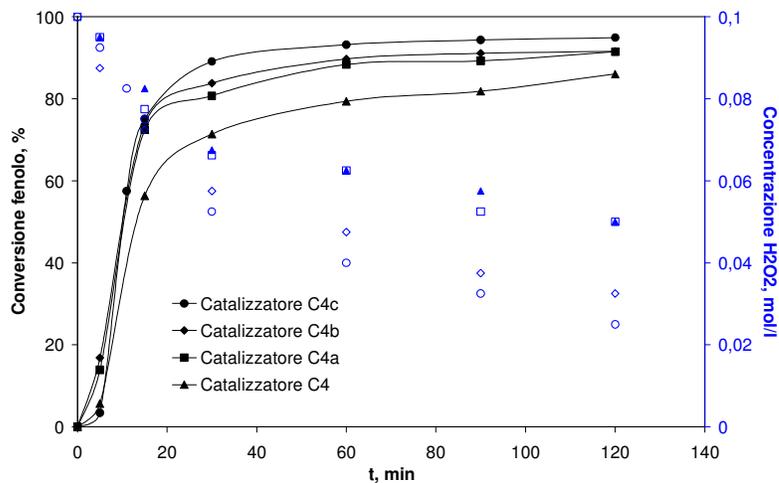


Figura 59 Confronto attività catalitica dei materiali Cu-Silicalite-1 a diverso contenuto di rame. $c^0_{\text{Fenolo}}=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 . $\blacktriangle, \blacktriangle$ Cat. C4; \blacksquare, \square Cat. C4a; \blacklozenge, \lozenge Cat. C4b; \bullet, \circ Cat. C4c.

È evidente da tali risultati che la performance migliore è offerta dal materiale C4a (rame nel gelo pari a 0.02 moli), poiché: rispetto al catalizzatore C4 si ha un guadagno in termini del fenolo abbattuto del 10 % con lo stesso consumo di perossido; i catalizzatori C4b e C4c pur dando un ulteriore leggero incremento nell'abbattimento del fenolo, mostrano un consumo di ossidante quasi doppio rispetto ai materiali C4 e C4a.

Visti i risultati finora esposti riguardo i materiali tipo Cu-Silicalite-1, si è approfondito lo studio su tali tipi di zeolite concentrandosi sul catalizzatore C4a.

6.6.4 Grado di leaching del catalizzatore C4a

Il catalizzatore C4a recuperato dopo la prova di reazione è stato analizzato mediante ICP-MS e si è rilevato un elevato grado di leaching del rame in soluzione, pari cioè al 95 %. La miscela di reazione filtrata contiene, dunque, circa 12.9 mg/l di rame disciolto. Riscaldando tale miscela di nuovo a 70 °C ed aggiungendo fenolo in concentrazione di 1 g/l e perossido in modo da avere m pari a 10, non si è riscontrata alcuna attività catalitica del rame disciolto in soluzione nemmeno dopo due ore di reazione (l'abbattimento del fenolo si è mantenuto sempre al di sotto dell'8 %), come riportato in Figura 21. Questa completa inattività fa supporre che gli ioni rame rilasciati in soluzione vengano complessati da parte di composti organici intermedi di reazione. Tale risultato fa supporre che il rame presente nella zeolite, che mostra una elevata

attività catalitica, venga rilasciato in soluzione e subisca velocemente disattivazione poiché viene complessato.

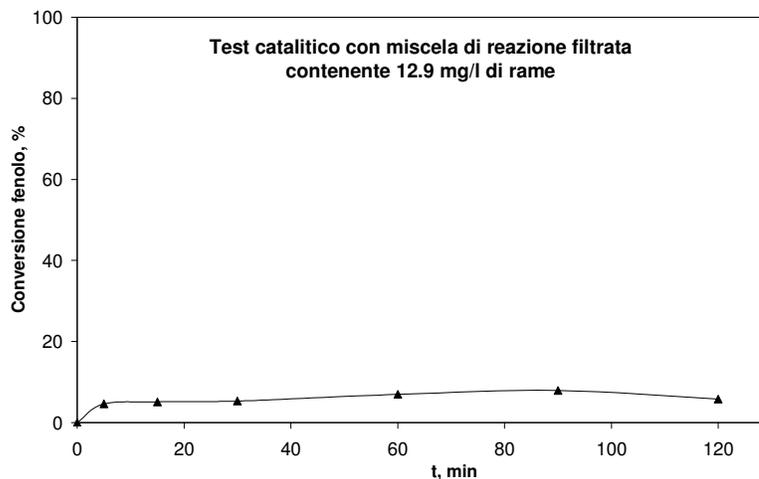


Figura 60 Prova di reazione con miscela di reazione filtrata contenente 12.9 mg/l di rame. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} .

Per valutare se il contatto della zeolite con l'ossidante determina il rilascio del rame in soluzione, il catalizzatore C4a è stato sottoposto ad un test di stabilità mettendolo in contatto con una soluzione 0.1M di H_2O_2 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ per tre ore ed è stato effettuato un continuo monitoraggio della concentrazione del perossido di idrogeno. In Figura 22 è riportato il consumo di perossido di idrogeno durante il contatto con il materiale C4a (simboli ▲ in blu) e si vede come si è arrivati al totale consumo dell'ossidante.

Da un'analisi ICP-MS della soluzione adoperata per tale test è stata individuata la presenza di rame in tracce, dato questo confermato anche dall'analisi del rame direttamente nei materiali C4a e C4a-tratt, che ha mostrato una differenza nel contenuto di metallo tra i due catalizzatori trascurabile. Questo porta a dire che il contatto con il solo ossidante non origina fenomeni di leaching.

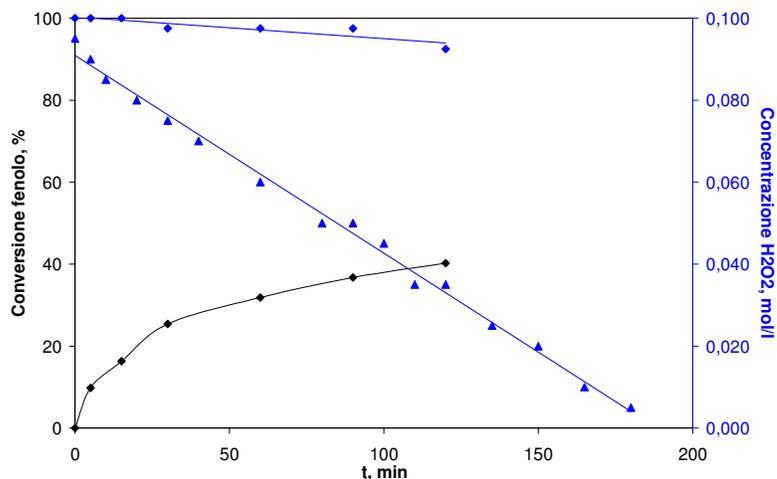


Figura 61 Concentrazione dell'H₂O₂ (simboli ▲) in contatto con il materiale C4a ($c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0.1 \text{ M}$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm}). Conversione fenolo (simboli ◆) e concentrazione H₂O₂ (simboli ♦) durante la prova di reazione con la soluzione filtrata del test di stabilità ($c_{\text{Fenolo}}^0 = 1 \text{ g/l}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0.1 \text{ M}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm}).

Per valutare in che modo il materiale C4a ha dissociato l'ossidante, cioè formando radicali ossidrilici attivi nell'ossidazione del fenolo oppure dissociando l'H₂O₂ in ossigeno molecolare ed acqua (reazione di disproporzionazione indesiderata, poiché porta ad un inutile consumo di ossidante), si è condotta una prova di reazione con la soluzione del test di stabilità separata dal materiale solido, nella quale sono stati aggiunti 1 g/l di fenolo e H₂O₂ in concentrazione 0.1 M. Come si vede in Figura 22, si è riscontrato un abbattimento del fenolo che è arrivato al 40 % circa dopo due ore di reazione (simboli ◆), senza rilevare consumo dell'H₂O₂ aggiunto alla soluzione (simboli ♦). Tale risultato conferma che il materiale C4a (Cu-Silicalite-1) dissocia l'H₂O₂ in specie attive per l'ossidazione del fenolo (tipo i radicali HO•). Va, inoltre, osservato che, sia durante il trattamento del catalizzatore C4a con la soluzione di H₂O₂ che durante la prova di reazione con la soluzione filtrata dopo il precedente trattamento, la variazione della concentrazione di H₂O₂ nel tempo ha avuto un andamento lineare, fenomeno finora mai riscontrato.

6.6.5 Effetto della fonte di silice

Il catalizzatore C4a è stato ottenuto adoperando la silice precipitata (Silica Gel, BDH). È stato poi sintetizzato un altro catalizzatore uguale in tutto a C4a tranne che per

la fonte di silice adoperata, cioè il materiale C5 (vedere Tabella 7) per il quale è stata usata la Silica Fumed con area specifica pari a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (F200).

Le analisi al microscopio elettronico (SEM in Figura 23) mostrano come la morfologia dei cristalli è influenzata dalla fonte di silice: il catalizzatore C4a ottenuto adoperando la silice BDH (Figura 23-a) presenta cristalli aventi forma a mattone, tozzi e di dimensione uniforme pari a circa $20 \cdot 10 \text{ }\mu\text{m}$, mentre il materiale C5 ottenuto con la silice F200 (Figura 23-b) è caratterizzato da cristalli a morfologia particolarmente uniforme, a mattone con sezione a croce, di dimensione pari a circa $1.8 \cdot 1 \text{ }\mu\text{m}$. I cristalli del catalizzatore C5 presentano, dunque, dimensioni di un ordine di grandezza in meno rispetto a quelli del catalizzatore C4a.

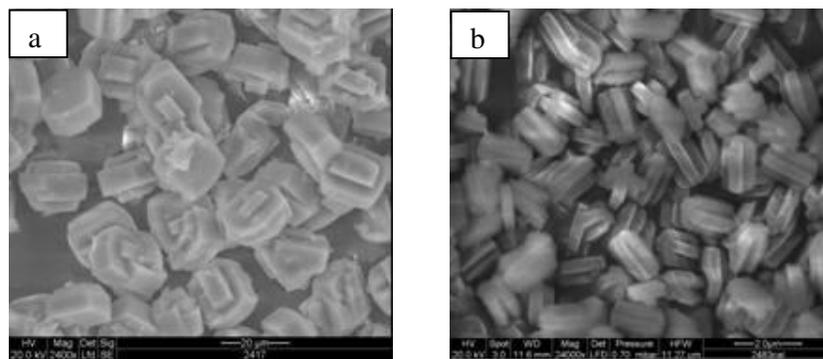


Figura 62 Immagini SEM: (a) materiale C4a; (b) materiale C5.

Il contenuto di rame osservato nei due catalizzatori C4a e C5 non mostra dipendenza dalla fonte di silice adoperata ed, infatti, è pressoché uguale nei due materiali, cioè pari rispettivamente al 2.25 e 2.47 %wt..

L'attività catalitica mostrata dai due materiali è riportata in Figura 24. La differenza nella dimensione dei cristalli, come si vede, influenza le proprietà catalitiche del materiale, infatti il campione C5, che ha cristalli più piccoli, mostra un tempo di induzione più breve di quello riscontrato con il campione C4a [4]. Ovviamente tale confronto ha senso in quanto i due materiali contengono la stessa quantità di rame.

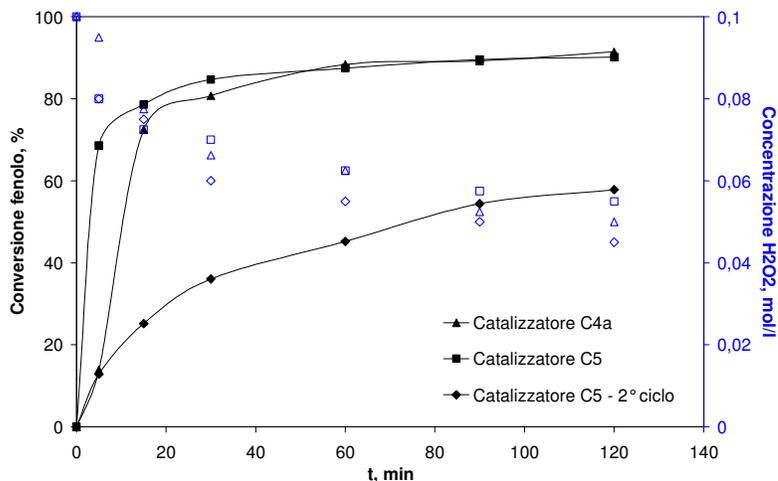


Figura 63 Confronto attività catalitica dei materiali Cu-Silicalite-1 ottenuti da diversa fonte di silice. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0,6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 . $\blacktriangle, \blacktriangle$ Cat. C4a; \blacksquare, \square Cat. C5; \blacklozenge, \lozenge Cat. C5 - 2° ciclo di reazione.

Come già detto precedentemente, il materiale C4a ha mostrato purtroppo un elevato grado di leaching, poiché nel solido recuperato dopo il test catalitico si è misurato un contenuto in rame pari al 5 % rispetto a quello del materiale originario. Il materiale C5, invece, dopo due ore di reazione, ha mostrato un leaching del rame in soluzione del 63 %. Questo risultato fa supporre che l'utilizzo della fonte di silice F200 determina un arrangiamento del rame nei confronti della zeolite ZSM-5 probabilmente più stabile di quando si prepara il catalizzatore adoperando la silice BDH.

Il catalizzatore C5 recuperato dopo la prova di reazione è stato lavato con acqua distillata, essiccato e riattivato mediante calcinazione e, dunque, adoperato per un nuovo ciclo di reazione. Il contenuto di rame in tale materiale è pari allo 0,9 %wt.. I risultati del test catalitico sono riportati in Figura 24 (simboli \blacklozenge): come c'era da attendersi, l'attività catalitica risulta ridotta rispetto al primo ciclo di reazione, ma tale riduzione nell'abbattimento del fenolo non è proporzionale alla quantità di rame persa dal materiale. Durante il 2° ciclo, infatti, contro ad una perdita in rame del 63 % rispetto al 1° ciclo, si è osservata una riduzione della conversione del fenolo solo del 35 % dopo due ore di reazione.

Potrebbe risultare utile una valutazione dell'efficienza del catalizzatore C5 nel 1° e nel 2° ciclo di reazione, mettendo a confronto il valore delle moli di fenolo abbattute rispetto al contenuto di rame del catalizzatore nelle due prove di reazione. Il risultato ottenuto, riportato in Figura 25, mostra come durante il 1° ciclo di reazione, dopo soli 15

minuti, si raggiunga un valore plateau di poco inferiore a 0.6 moli di fenolo abbattute/ $\text{g}_{\text{Cu-zeolite}}$. Nel 2° ciclo di reazione, invece, l'efficienza di abbattimento cresce nel tempo e dopo due ore di reazione è quasi il doppio del 1° ciclo, avendo raggiunto un valore di 1.1 moli di fenolo abbattute/ $\text{g}_{\text{Cu-zeolite}}$.

Il plateau nell'efficienza di abbattimento del fenolo del catalizzatore C5 durante il 1° ciclo di reazione, potrebbe essere spiegato considerando la condizione in cui viene a trovarsi il rame durante il test catalitico. Il metallo, infatti, presente nella zeolite possiede una elevata attività catalitica e si ottiene una conversione del fenolo ~ 70 % in soli 15 minuti (Figura 24). A 15 minuti, però, si rileva il plateau nell'efficienza di abbattimento del fenolo (Figura 25) e ciò potrebbe essere causato da due eventi sequenziali: il rilascio del rame in soluzione e la sua disattivazione per formazione di complessi in fase omogenea. Tali accadimenti risultano confermati da una prova di reazione effettuata aggiungendo fenolo (1 g/l) e H_2O_2 (0.1M) nella miscela di reazione del 1° ciclo separata dal catalizzatore per filtrazione. La conversione del fenolo e il consumo di H_2O_2 durante tale test sono rimasti al di sotto dell'8 %, nonostante la soluzione contenesse ~ 9.3 mg/l di rame disciolto.

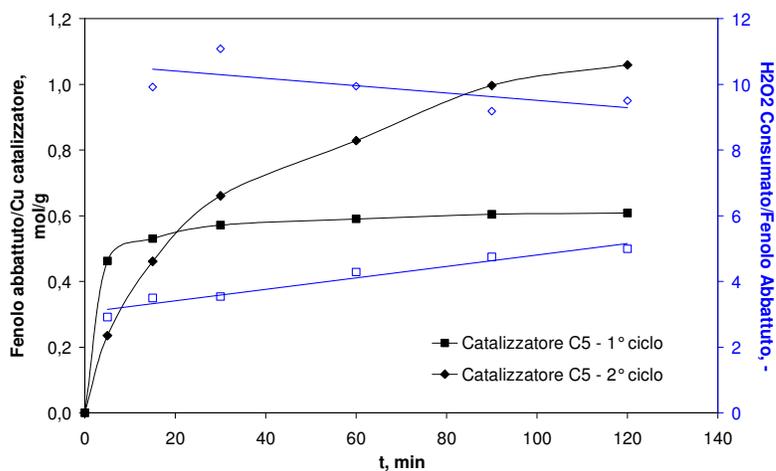


Figura 64 Efficienza del catalizzatore C5 nel 1° e nel 2° ciclo di reazione. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10, 0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: moli fenolo abbattute/grammi rame catalizzatore; curve in blu: moli H_2O_2 consumate/ moli fenolo abbattute.

Considerando le moli di H_2O_2 consumate rispetto alle moli di fenolo abbattute nel tempo, durante il 1° ciclo di reazione si sono avuti valori di tale rapporto intorno a 5 ma con leggera tendenza a crescere nel tempo (simboli \square in Figura 25). Nel 2° ciclo di

reazione il valore di tale rapporto è stato il doppio e pari intorno a 10, ma la tendenza nel tempo accenna a diminuire (simboli \diamond in Figura 25).

Il più interessante risultato connesso al 2° ciclo di reazione condotto con il catalizzatore C5 è stato che, dopo due ore di test catalitico, il materiale ha mostrato una perdita del rame in esso presente solo del 3.5 %wt.. Questo significa che durante il 2° ciclo di reazione il contenuto di rame in soluzione è stato al massimo di 0.19 mg/l, valore che fa supporre che il contributo alla catalisi sia solo di tipo eterogeneo. Anche l'andamento dell'efficienza di abbattimento del fenolo durante il 2° ciclo (Figura 25), tende a confermare l'ipotesi di reazione prettamente in fase eterogenea, in quanto il rame, rimanendo nella zeolite durante il test catalitico, non subisce disattivazione e si ottiene, perciò, un aumento nel tempo dell'abbattimento di fenolo rispetto al Cu presente nel catalizzatore.

I risultati ottenuti adoperando il catalizzatore C5 nel 2° ciclo di reazione consentono di rilevare che, dopo la consistente perdita di rame avuta nel 1° ciclo, il metallo ancora presente nel materiale riattivato non solo è più efficiente nell'abbattimento del fenolo, ma è anche stabile non venendo ulteriormente rilasciato e svolgendo perciò la propria attività catalitica in fase eterogenea. Ciò ha portato a pensare che potrebbe essere opportuno un trattamento post-sintesi su un catalizzatore Cu-Silicalite-1 come il campione C5 che consenta di rimuovere il metallo meno fortemente legato alla struttura, che è il primo ad essere rilasciato durante il test catalitico.

6.6.6 Effetto del trattamento post-sintesi di scambio ionico

Il catalizzatore C5 è stato sottoposto a scambio ionico in soluzione 1M di NH_4Cl a pH 4.7 ad 80 °C, che già nel caso del materiale C2, tipo Cu-MFI, ha mostrato di causare un elevato grado di leaching del rame. Come già mostrato in Tabella 7, il materiale C5 durante tale trattamento di scambio ionico (mediante il quale si ottiene il campione denominato C5a) subisce una perdita in rame dell'72.6 % e, perciò, il catalizzatore C5a contiene una quantità di Cu pari a 0.68 %wt..

La prova di reazione condotta con il catalizzatore C5a, come si vede in Figura 26, mostra che tale materiale è attivo nell'abbattere il fenolo, nonostante il suo basso contenuto di rame e, inoltre, porta ad un consumo di ossidante che non supera il 20 %.

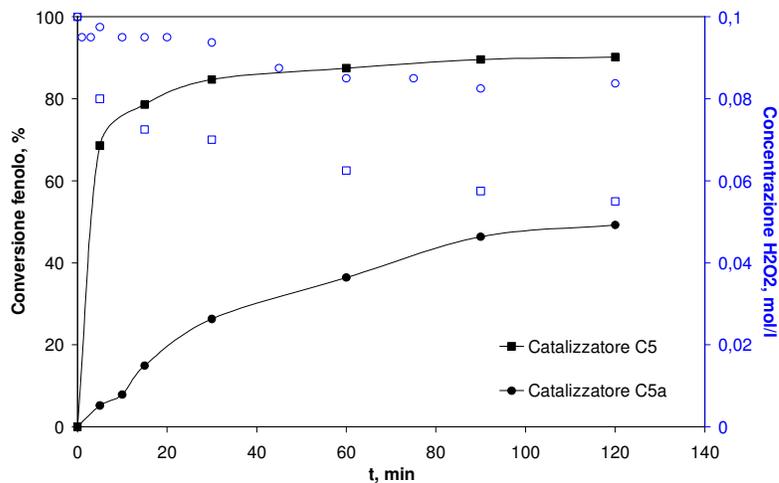


Figura 65 Confronto attività catalitica dei catalizzatori C5 e C5a. $c^0_{\text{Fenolo}}=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 .

Ripetendo il ragionamento in termini di efficienza del catalizzatore già fatto nel caso del materiale C5 nel 1° e 2° ciclo di reazione anche per il materiale C5a, si può rilevare che tale catalizzatore presenta un'efficienza maggiore rispetto al campione C5 in termini di fenolo abbattuto per grammo di rame contenuto nel catalizzatore, ma con lo stesso consumo di ossidante (Figura 27). Questo risultato, se confrontato con quello ottenuto per il materiale C5 durante il 2° ciclo di reazione (Figura 25), fa supporre che il rilascio del rame da parte del campione C5a sia graduale, consentendo al metallo che viene trattenuto nella zeolite di catalizzare la reazione portando ad un'efficienza di abbattimento del fenolo crescente nel tempo.

Riguardo alle moli di H_2O_2 consumate rispetto alle moli di fenolo abbattute nel tempo, in particolare, il catalizzatore C5 ha fatto rilevare, come già detto, valori di tale rapporto intorno a 5 con tendenza a crescere nel tempo (simboli \square in Figura 27), mentre il catalizzatore C5a ha comportato un valore di tale rapporto quasi costante e pari circa a 3.7 (simboli \circ in Figura 27).

L'analisi ICP-MS del campione C5a recuperato dopo il ciclo di reazione ha mostrato un leaching del metallo in soluzione di circa il 28 %, con una concentrazione di rame nella miscela di reazione non superiore a 1.14 mg/l.

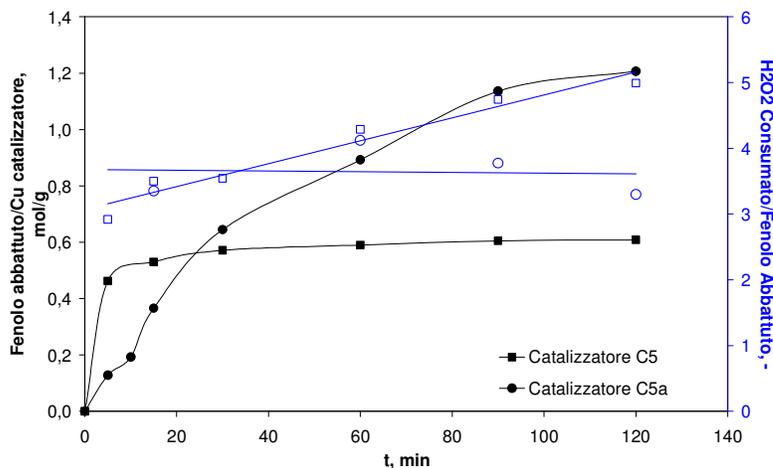


Figura 66 Efficienza dei catalizzatori C5 e C5a. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: moli fenolo abbattute/grammi rame catalizzatore; curve in blu: moli H_2O_2 consumate/ moli fenolo abbattute.

I catalizzatori C5 e C5a sono stati sottoposti a test catalitici nelle usuali condizioni ($c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm}), ma con tempi di reazione di 2, 5, 10, 15, 30 minuti. Dopo ciascun test, il catalizzatore è stato separato dalla miscela di reazione ed è stato analizzato rispetto al contenuto di rame. Tale procedura ha consentito di valutare l'andamento del rilascio del rame nel tempo. Come si può osservare in Figura 28, per entrambi i materiali il rilascio del rame in soluzione avviene già nei primi minuti di reazione.

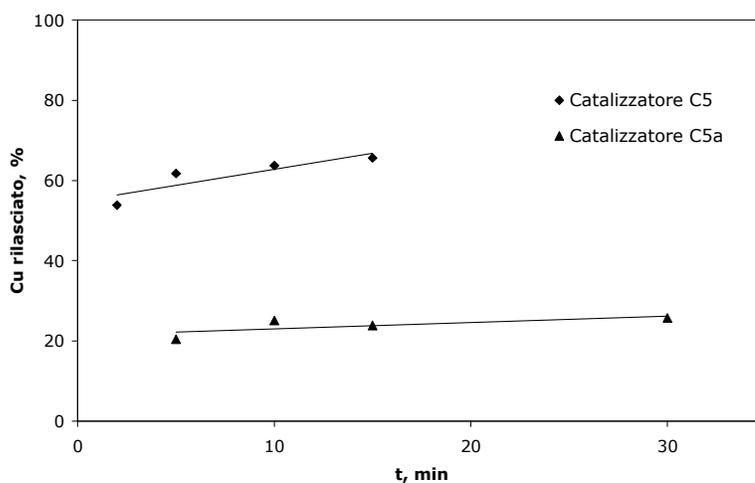


Figura 67 Rame rilasciato dai catalizzatori C5 e C5a durante i test catalitici.

6.7 TEST DI DECOMPOSIZIONE DELL'OSSIDANTE

Sono stati condotti dei test di decomposizione dell'ossidante nei quali si effettua una prova uguale al test catalitico, ma in assenza della sostanza organica da abbattere (nella fattispecie il fenolo). I catalizzatori adoperati per condurre tali prove sono stati i campioni C1 (MFI), C2 (Cu-MFI), C5 (Cu-Silicalite-1) ed una zeolite tipo Silicalite-1 (campione C6). Le caratterizzazioni dei campioni C1, C2 e C5 sono riportate nei paragrafi precedenti. Per completezza si riporta ora, in Figura 29, l'immagine SEM ottenuta analizzando il campione C6. Come si può vedere, il campione C6 mostra forma e dimensioni uniformi dei cristalli, che appaiono come cubetti dalla superficie liscia e regolare e di dimensione intorno a 20 μm .

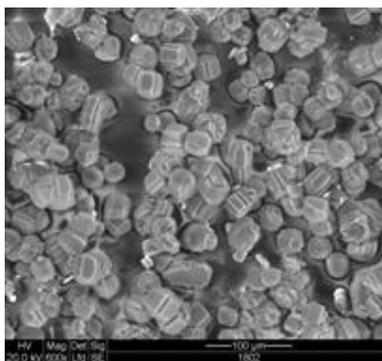


Figura 68 Immagine SEM del campione C6 (Silicalite-1).

I test di decomposizione dell'ossidante sono stati condotti al fine di valutare se la decomposizione dell' H_2O_2 avvenga con le medesime modalità di quando il materiale viene adoperato per la prova di reazione vera e propria, cioè quando è presente anche la sostanza organica da ossidare (cioè il fenolo).

Come si vede in Figura 30, sia la zeolite MFI (campione C1) che la Silicalite-1 (campione C6) non determinano alcuna dissociazione dell' H_2O_2 , cosa che era stata osservata adoperando il campione C1 anche per una prova di WHPCO del fenolo (paragrafo 6.4.2).

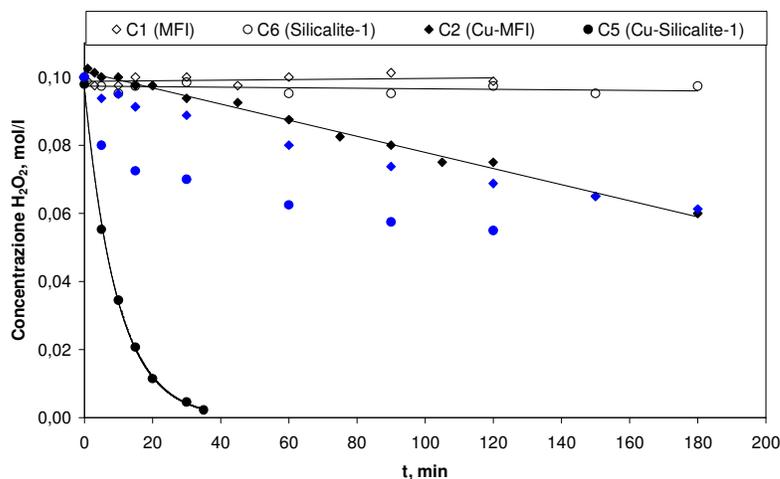


Figura 69 Test di decomposizione dell' H_2O_2 (curve in nero). $c^0_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.1 \text{ mol/l}$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in blu: decomposizione dell' H_2O_2 durante le prove di reazione con i campioni C2 (♦) e C5 (●).

Il materiale di tipo Cu-MFI porta all'incirca allo stesso grado di decomposizione dell'ossidante sia nel test con il solo H_2O_2 (simboli ♦) che nella prova di reazione (simboli ♦), come mostrato in Figura 30.

Il materiale di tipo Cu-Silicalite-1 nel caso del test di decomposizione dell' H_2O_2 porta ad un totale consumo dell'ossidante in soli 30 minuti, mentre, quando viene adoperato nella prova di reazione, dopo due ore determina una diminuzione della concentrazione dell'ossidante minore del 50 % (Figura 30). Questa importante riduzione nella velocità di decomposizione dell' H_2O_2 rispetto al caso in cui non si ha fenolo in soluzione, potrebbe essere dovuta all'adsorbimento del fenolo sulla superficie del catalizzatore che riduce la quantità di siti attivi superficiali disponibili per l' H_2O_2 [5].

6.8 REAZIONE CON IL CATALIZZATORE Cu-FAU

6.8.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo Cu-FAU

Il materiale Cu-FAU è stato adoperato sia come zeolite a struttura microporosa in forma sodica (C7), dopo scambio ionico in forma protonica (C7a) e dopo trattamento termico ad elevata temperatura (C7b).

Il materiale C7, dopo essere stato sintetizzato, è stato sottoposto ad attivazione mediante calcinazione a 250 °C per 2 ore in corrente d'aria. Il materiale C7a è stato ottenuto sottoponendo la zeolite Cu-FAU a scambio ionico in soluzione 1M di NH₄Cl ad 80 °C. Il materiale C7b è stato ottenuto sottoponendo una pasticca di materiale C7 a calcinazione secondo le seguenti modalità:

- riscaldamento programmato a 10 °C/min fino ad 800 °C;
- stasi ad 800 °C per 2 ore;
- riscaldamento programmato a 10 °C/min da 800 °C fino a 1000 °C;
- stasi a 1000 °C per 5 ore.

Il trattamento termico adoperato è un processo di sinterizzazione diretta di una zeolite, che porta alla formazione di un materiale di tipo ceramico [6]. La pasticca è stata preparata a partire da 400 mg di campione C7 completamente secco, applicando una pressione di circa 530 MPa e si è così ottenuto un dischetto da 297 mg avente d=13 mm e h=2 mm. Dopo il trattamento termico la pasticca pesava 225.7 mg (quindi ha subito una perdita in peso del 24 %) ed era di colore nero. Prima di adoperarla per la caratterizzazione e per le prove di reazione, la pasticca è stata frantumata e portata in forma di polvere fine.

L'analisi ai raggi X (Figura 31) mostra come i due materiali C7 e C7a presentino la stessa struttura, cioè quella tipica di una zeolite FAU. Il materiale C7b, dal confronto con il diffrattogramma del campione C7, mostra la scomparsa di tutti i picchi caratteristici della zeolite tipo FAU e la presenza di nuovi picchi, di cui il più intenso a 2-theta pari a circa 27.5° ed un altro a 2-theta pari a 35.4° potrebbero essere attribuibili alla presenza di mullite [7], sicuramente accompagnata da un'altra fase non identificata.

Le immagini SEM riportate in Figura 32 dei campioni C7 e C7a mostrano che la morfologia è a sferette irregolari con dimensioni inferiori ad 1 µm e che il trattamento di scambio ionico non porta a variazioni nella morfologia dei cristalli. Il materiale C7b presenta invece un aspetto dei cristalli ad aghi (*needle-like shape*) di dimensione pari

circa a $2.5\text{-}0.5\ \mu\text{m}$. Questa evidenza morfologica è (di nuovo) attribuibile alla presenza di mullite [7].

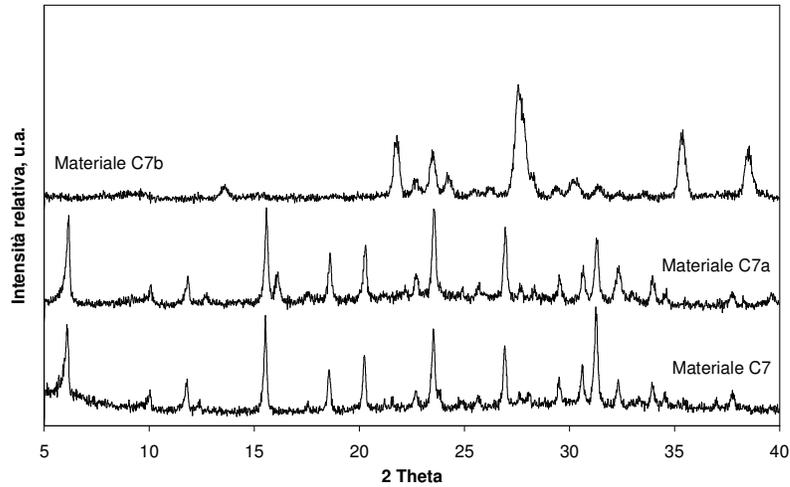


Figura 70 Diffratogrammi a raggi X dei campioni C7a e C7b.

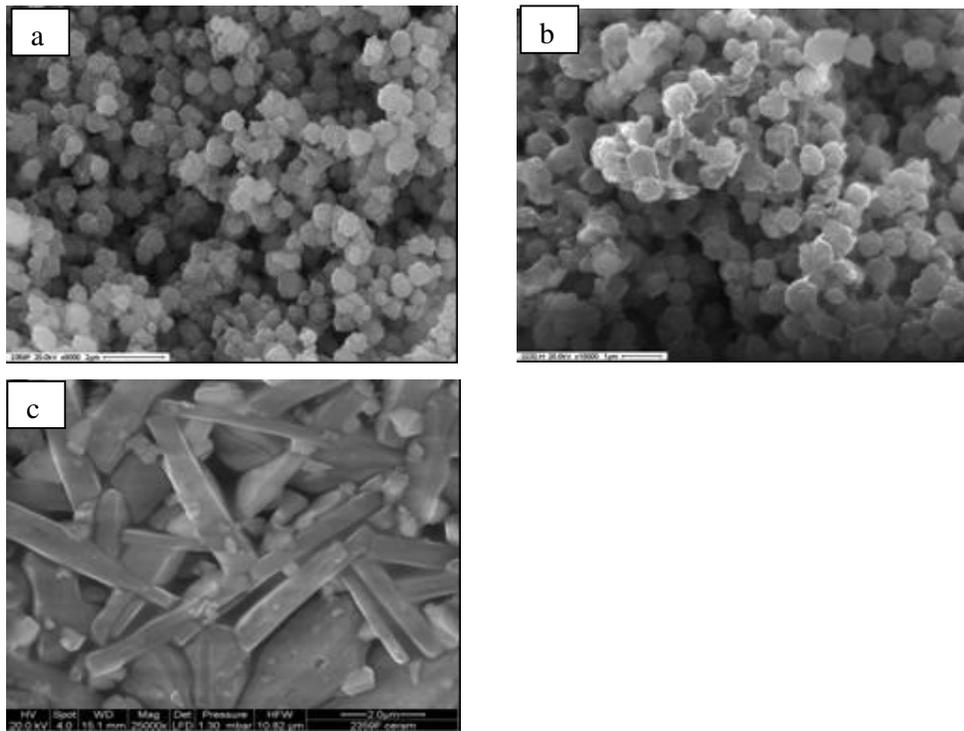


Figura 71 Immagini SEM dei campioni (a) C7, (b) C7a e (c) C7b.

I tre campioni C7, C7a e C7b sono stati caratterizzati rispetto al contenuto in rame mediante ICP-MS. I risultati ottenuti, riportati in Tabella 9, mostrano che il campione sottoposto a scambio ionico subisce una perdita di rame del 23 % circa e ciò è dovuto al trattamento in soluzione acida (pH 4.7) che porta il rame ad una più o meno spinta solubilizzazione. Il campione sottoposto a trattamento termico (C7b), invece, mostra una maggiore percentuale in rame rispetto al campione as-made (C7), poiché durante il trattamento termico subisce una perdita del silicio del 35 % circa. Considerando, infatti, il rapporto fra le moli di rame e le moli di silicio nei due campioni C7 e C7b, esso è pari a 0.12 e 0.19 rispettivamente.

Tabella 18 Contenuto Cu nei catalizzatori Cu-FAU

#	Cu, % wt
C7	7.18
C7a	5.56
C7b	8.18

6.8.2 Attività catalitica dei materiali tipo Cu-FAU

I materiali tipo Cu-FAU e il campione Cu-FAU ceramizzato sono stati adoperati per condurre i test catalitici nelle usuali condizioni di reazione e cioè: $c_{\text{Fenolo}}^0=1$ g/l, $m=10$, $c_{\text{CAT}}=0.6$ g/l, $T=70$ °C e pressione atmosferica.

In Figura 33 sono riportati i risultati ottenuti. Il materiale Cu-FAU in forma sodica (campione C7) mostra un lungo periodo di induzione, raggiungendo il totale abbattimento del fenolo presente in circa 100 minuti. Al contrario, il materiale in forma protonica (campione C7a), pur contenendo una minore quantità di rame, consente una rimozione del fenolo presente in soluzione del 95 % in soli cinque minuti di reazione.

Per entrambi i materiali C7 e C7a si osserva che anche dopo aver raggiunto il totale abbattimento del fenolo l'ossidante continua ad essere consumato. In particolare, con il catalizzatore C7 a totale abbattimento del fenolo (dopo 100 minuti di reazione) si è misurato un consumo dell' H_2O_2 del 71.3 % e continuando con la reazione l'ossidante è stato completamente consumato dopo 210 minuti. Con il catalizzatore C7a, dopo 10 minuti di reazione ad un totale abbattimento del fenolo corrisponde un consumo di ossidante del 70 % e si riscontra un totale consumo dell' H_2O_2 dopo 90 minuti di reazione. Questo comportamento, osservato per entrambi i materiali, potrebbe essere

spiegato o da una decomposizione parassita dell'ossidante dopo il totale consumo di fenolo o da fenomeni di ossidazione di intermedi di reazione.

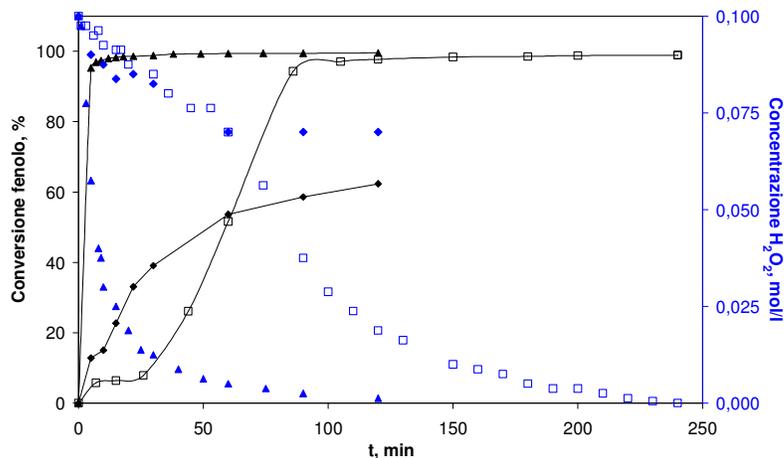


Figura 72 Confronto attività catalitica dei materiali Cu-FAU. $c_{\text{Fenolo}}^0=1 \text{ g/l}$, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 . □, □ Cat. C7; ▲, ▲ Cat. C7a; ◆, ◆ Cat. C7b.

Il materiale C7b ha mostrato un andamento della conversione del fenolo crescente nel tempo e dopo due ore di reazione ha raggiunto un abbattimento del 62.3 % con un corrispondente consumo di ossidante inferiore al 30 %. I due materiali C7 e C7b presentano lo stesso contenuto in rame, perciò il minore grado di attività catalitica del campione C7b potrebbe essere spiegato da una minore accessibilità del rame da parte dell' H_2O_2 .

Tutti e tre i materiali, dopo i test catalitici, sono stati separati dalla miscela di reazione mediante filtrazione, essiccati e ricaratterizzati.

Il primo importante risultato è stato riscontrato mediante l'analisi ai raggi X: i materiali C7 e C7a, infatti, dopo la prova di reazione presentano un diffrattogramma tipico di un materiale amorfo (riportato in Figura 34) e questo indica che la Cu-FAU, sia in forma Na che H, se viene esposta alle condizioni del test catalitico si danneggia irrimediabilmente. Questo evento è probabilmente causato dall'acidità della miscela di reazione, che arriva ad avere, dopo pochi minuti di reazione, un pH pari a 2.5.

Anche l'immagine SEM del materiale C7 recuperato dopo la prova di reazione, riportata in Figura 35, mostra che il materiale ha subito danni alla morfologia dei cristalli e si presenta come un ammasso informe.

Il materiale C7b, invece, presenta il medesimo diffrattogramma prima e dopo il test catalitico (Figura 36), quindi la sua struttura non subisce danni o modifiche dall'esposizione alle condizioni del test catalitico.

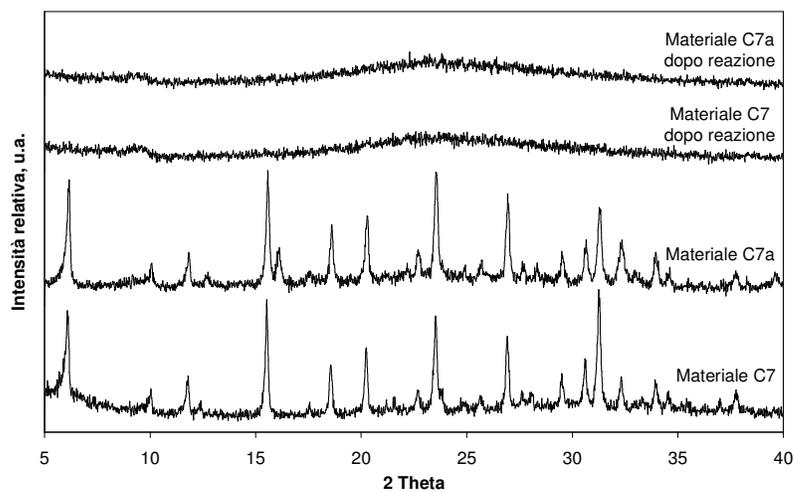


Figura 73 Diffrattogrammi a raggi X dei campioni C7 e C7a prima e dopo la reazione.

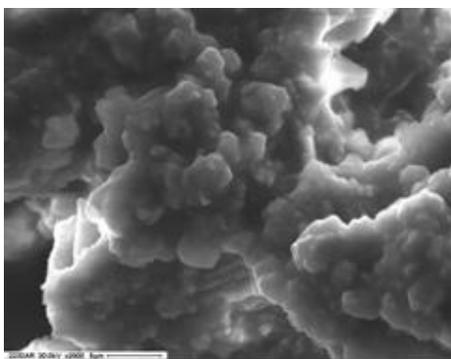


Figura 74 Immagine SEM del campione C7 dopo la reazione.

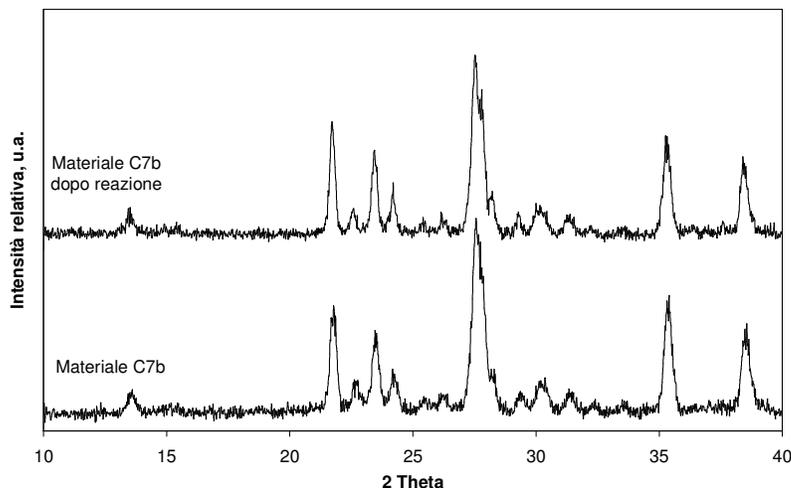


Figura 75 Diffratogrammi a raggi X del campione C7b prima e dopo la reazione.

I risultati dell'analisi ICP-MS effettuata per valutare il contenuto di rame nei campioni C7, C7a e C7b dopo il test catalitico sono riportati in Tabella 10. Il campione C7 va incontro ad un elevato grado di leaching del rame che supera il 50 %, rilasciando in soluzione più di 20 mg/l di metallo.

Per il campione in forma protonica (C7a) il rilascio di rame in soluzione è ancora più pronunciato, poiché si arrivano a sfiorare i 30 mg/l. Rivedendo l'andamento della conversione del fenolo nel tempo ottenuto adoperando il catalizzatore C7a riportato in Figura 33, che non mostra tempo di induzione ma un abbattimento quasi totale del fenolo in tempi brevissimi, viene da supporre che il rilascio del rame da parte del campione C7a avvenga nei primi minuti di reazione e che tale metallo rilasciato agisca da catalizzatore omogeneo determinando l'eccezionale attività catalitica osservata.

Tabella 19 Contenuto Cu nei catalizzatori Cu-FAU prima e dopo i test catalitici.

#	Cu, % wt		Grado di leaching, %	Cu _{SOLUZIONE} , ppm
	Prima della reazione	Dopo la reazione		
C7	7.18	3.46	51.8	22.3
C7a	5.56	0.88	84.1	28.1
C7b	8.18	7.74	5.4	2.6

Il risultato migliore è quello ottenuto adoperando il campione C7b e, infatti, dopo la reazione si riscontra una perdita in rame del 5.4 %.

6.9 ZEOLITI TIPO ZSM-5 CONTENENTI Cu ED ALTRI METALLI

L'abbinamento del rame ad altri metalli di transizione su supporto zeolitico può migliorare l'attività catalitica del materiale [8].

Al fine di provare tale sistema a più metalli, sono state sintetizzate zeoliti tipo ZSM-5 contenenti il rame ed uno o più metalli aggiuntivi. L'elenco di tali catalizzatori è riportato in Tabella 11 e, come si può vedere, il rame è stato abbinato ad Al, Fe, e Zn. Oltre al ferro, anche lo zinco risulta attivo nell'abbattimento del fenolo mediante H_2O_2 [9].

6.9.1 Caratterizzazione dei catalizzatori tipo ZSM-5

In Tabella 11 sono indicati i contenuti dei diversi metalli presenti nei campioni ZSM-5 misurati mediante la tecnica ICP-MS. Nel caso dei campioni C5 (Cu-Silicalite-1) e C9 (Cu,Zn-Silicalite-1), per i quali il contenuto molare nel gelo di sintesi dei metalli prescelti era posto a 0.02, si osserva un contenuto in Cu e in Cu – Zn simile e pari circa a 2.5 %wt.. Tutti gli altri campioni, sono stati preparati partendo da un contenuto dei metalli nel gelo di sintesi pari a 0.015 moli. Il più basso contenuto in rame, pari a 1 %wt. circa, si osserva quando è presente anche il ferro nel gelo di sintesi, come nel caso dei campioni C8 (Cu,Fe-Silicalite-1) e C10 (Cu,Fe-MFI). Il ferro in tali campioni è presente con una percentuale pari allo 0.8 %wt. circa, mentre l'alluminio nel materiale C10 è pari a 0.45 %wt., cioè circa la metà di quando sono presenti solo Cu ed Al (come nel caso del campione C2, che presenta l'Al pari a 1.05 %wt.). Per il campione C2 (Cu-MFI) il rame è pari a 1.29 %wt.. La presenza del ferro, dunque, nel gelo di sintesi comporta non solo una minore quantità di rame incorporata dalla zeolite, ma anche una minore presenza di alluminio.

Tabella 20 Catalizzatori ZSM-5 contenenti Cu ed altri metalli.

#	Metalli presenti	Cu		M	
		Gelo, mol	Zeolite, %wt.	Gelo, mol	Zeolite, %wt.
C5	Cu	0.02	2.47	-	-
C2	Cu – Al	0.015	1.29	0.015	1.05
C8	Cu – Fe	0.015	1.02	0.015	0.80
C9	Cu – Zn	0.02	2.22	0.02	2.57
C10	Cu – Fe – Al	0.015	0.99	Fe: 0.015 / Al: 0.015	Fe: 0.76 / Al: 0.45

M: altro/i metallo/i presente/i.

L'analisi diffrattometrica ai raggi X mostra che tutti i materiali sintetizzati presentano la struttura zeolitica tipo ZSM-5 (Figura 37).

In Figura 38 sono riportate le immagini SEM dei campioni ZSM-5 elencati in Tabella 11. Come si può notare, la forma e le dimensioni dei cinque campioni in esame sono tutte diverse e questo è senz'altro da addebitare ai differenti metalli presenti in ciascun gelo di sintesi.

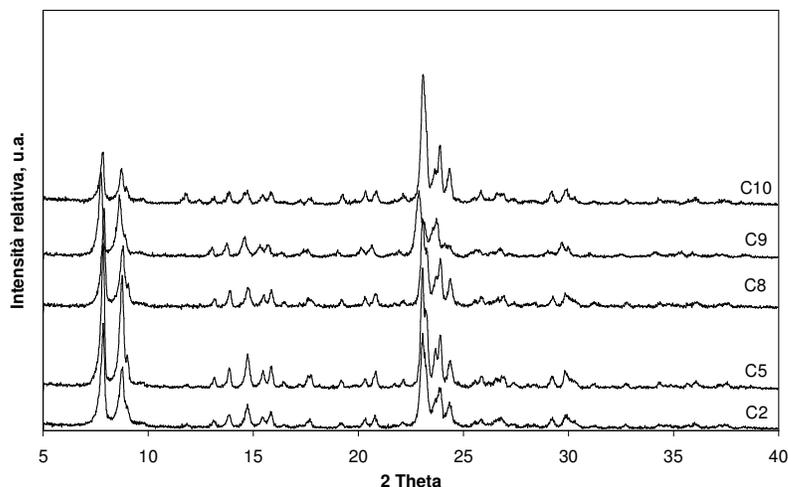


Figura 76 Diffratogrammi a raggi X dei campioni C2, C5, C8, C9 e C10.

Per chiarezza, in Tabella 12 sono riportate indicazioni riguardo la morfologia dei campioni C2, C5, C8, C9 e C10. I materiali che oltre al rame contengono Al (C2) e Fe-Al (C10) hanno cristalli di forma sferica e dimensione variabile. Il campione C10, infatti, ha cristalli che arrivano anche a 20 μm di diametro. Il campione C5 (solo Cu) presenta morfologia a mattone con sezione a croce ed uniformità dimensionale. Aggiungendo il Fe, come nel caso del campione C8, i cristalli diventano più corti e più sottili e la loro forma risulta mista, con cristalli a mattone e sezione a croce e cristalli tondeggianti. L'aggiunta dello zinco (campione C9), invece, porta ad una morfologia a bacchette di lunghezza quasi uguale a quella del campione con solo Cu (C5), ma di spessore dimezzato.

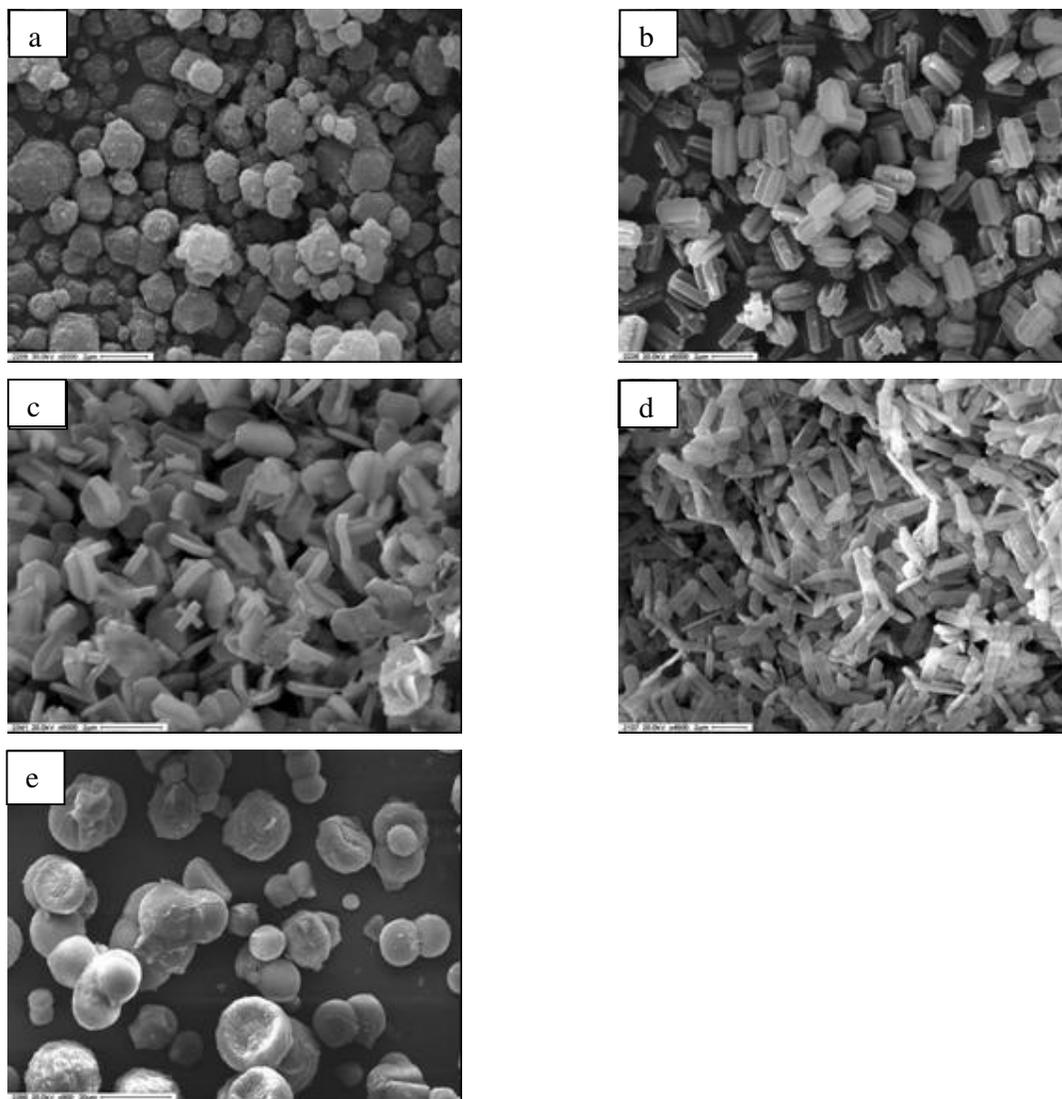


Figura 77 Immagini SEM dei campioni: (a) C2, (b) C5, (c) C8, (d) C9, (e) C10.

Tabella 21 Caratteristiche morfologiche dei catalizzatori ZSM-5 contenenti Cu ed altri metalli.

#	Metalli presenti	Figura 37	Forma	Dimensione cristalli, μm
C5	Cu	b	Mattone con sezione a croce	1.8 * 1 (lunghezza*larghezza)
C2	Cu - Al	a	Sfere con superficie rugosa	1 - 2.5 (diametro)
C8	Cu - Fe	c	Mattone con sezione sottile a croce	1 * 0.5 (lunghezza*larghezza)
C9	Cu - Zn	d	Bacchette	2 * 0.4 (lunghezza*larghezza)
C10	Cu - Fe - Al	e	Sfere	2 - 20 (diametro)

6.9.2 Attività catalitica dei materiali tipo ZSM-5

L'attività catalitica dei materiali tipo ZSM-5 è stata messa a confronto svolgendo prove di reazione nelle usuali condizioni operative: $c_{\text{Fenolo}}^0 = 1 \text{ g/l}$, $m = 10$, $0,6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} e i risultati ottenuti sono riportati in Figura 39. Come ci si poteva attendere dai risultati dell'ICP-MS (riportati in Tabella 11), i campioni che mostrano maggiore attività catalitica sono il C5 (Cu-Silicalite-1, simboli ●) e il C9 (Cu,Zn-Silicalite-1, simboli ✕), cioè quelli a più alto contenuto di rame. I due materiali portano, inoltre, all'incirca allo stesso consumo di H_2O_2 (C5, simboli ○; C9, simboli ✕), che a due ore di test catalitico rimane al di sotto del 50 %. Il medesimo comportamento sia in termini di fenolo abbattuto che di ossidante consumato si osserva con il catalizzatore C8 (Cu,Fe-Silicalite-1, simboli ◆ per la conversione del fenolo e simboli ◇ per la concentrazione di H_2O_2). Questo risultato fa supporre che entrambi i metalli presenti nella zeolite (Cu 1.02 %wt. ed Fe 0.80 %wt.) contribuiscano a conferire l'elevata attività catalitica del materiale. La differenza nella forma e dimensione dei cristalli (Tabella 12) non sembra influire sulle capacità catalitiche dei materiali C5, C8 e C9.

L'azione combinata di rame e ferro, già osservata per il campione C8, si rileva di nuovo adoperando il campione C10 (Cu,Fe-MFI). Con tale materiale, infatti, dopo due ore di reazione si raggiunge una conversione del fenolo dell'86.8 %. Il comportamento del campione C10 si differenzia però da tutti gli altri per due motivi: - l'andamento della conversione del fenolo nel suo caso è a sigmoide con un tempo di induzione di circa 60 minuti; - l' H_2O_2 , in due ore di reazione, viene quasi totalmente consumato.

Il catalizzatore C2 (Cu-MFI), rispetto a tutti gli altri, presenta la più bassa velocità di reazione, con un minor grado di conversione del fenolo per ciascun tempo considerato.

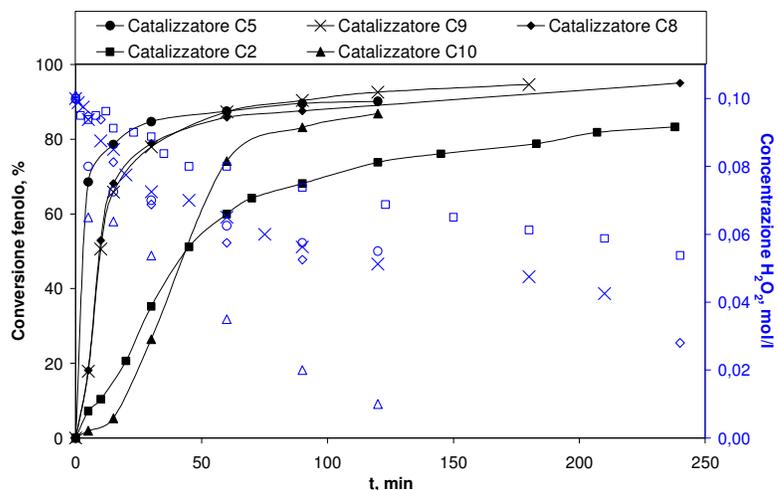


Figura 78 Confronto attività catalitica dei catalizzatori contenenti Cu ed altri metalli. $c^0_{\text{Fenolo}}=1$ g/l, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} . Curve in nero: conversione fenolo; curve in blu: concentrazione H_2O_2 .

Considerando il fenolo abbattuto (mmol) dopo 120 minuti di reazione rispetto al rame (mg) presente in ciascun catalizzatore tipo ZSM-5 studiato, si può vedere in Figura 40, come i due campioni contenenti Fe (C8 e C10) siano i più efficienti, mentre il minor grado di attività si riscontra con i campioni C5 e C9.

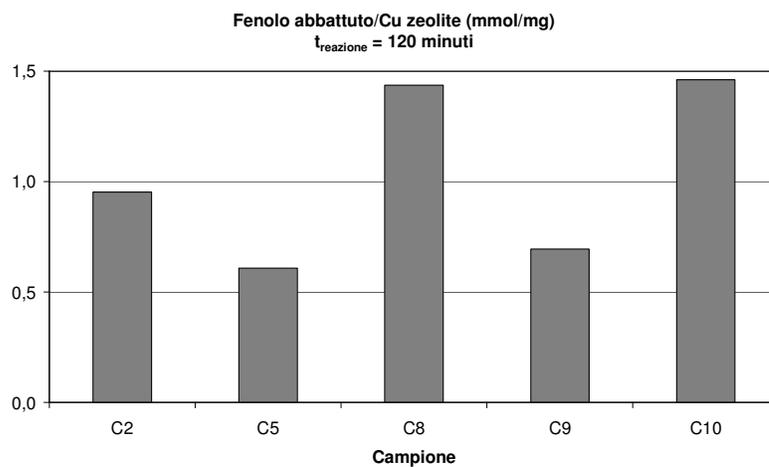


Figura 79 Efficienza dei catalizzatori tipo ZSM-5. $c^0_{\text{Fenolo}}=1$ g/l, $m=10$, $0.6 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{l}$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, P_{atm} .

I catalizzatori tipo ZSM-5, dopo i test catalitici, sono stati separati dalla miscela di reazione mediante filtrazione, essiccati e analizzati mediante ICP-MS rispetto al loro contenuto in rame, in modo da poter valutare l'eventuale perdita di tale metallo in fase

liquida. In Tabella 13 sono riportati i risultati ottenuti, dai quali si può notare come la presenza di altri metalli oltre al rame (siano essi Al, Fe o Zn) non porta ad alcun miglioramento in termini di stabilità del metallo nella zeolite, anzi il miglior risultato si è ottenuto proprio quando il rame è presente da solo.

Tabella 22 Contenuto metalli nei campioni tipo ZSM-5 dopo la reazione.

#	Metalli presenti	Cu dopo reazione, % wt.	Leaching Cu, %
C5	Cu	0.91	63
C2	Cu – Al	~ 0	~ 100
C8	Cu – Fe	0.05	95
C9	Cu – Zn	0.39	83
C10	Cu – Fe – Al	0.22	77

6.10 VALUTAZIONE DEL FENOLO CONVERTITO A CO₂

Alcune delle miscele di reazione, liberate dal catalizzatore mediante filtrazione, sono state sottoposte alla misura del COD_{TOT}. In Tabella 14 è riportato l'elenco dei campioni considerati.

Tabella 23 Miscele di reazione analizzate rispetto al COD_{TOT}.

#	Tipo zeolite	Tempo di reazione, min
C2	Cu-MFI	240
C2a	(H)Cu-MFI	120
C5	Cu-Silicalite-1	180
C5a	(H)Cu-Silicalite-1	180
C7	Cu-FAU	240
C7a	(H)Cu-FAU	120
C9	Cu,Zn-Silicalite-1	180

Per come risulta dalla reazione teorica di ossidazione completa del fenolo mediante ossigeno:



la domanda chimica di ossigeno, calcolabile dalla concentrazione del fenolo nella miscela di reazione alla fine del test catalitico, è pari a:

$$COD_{TOT}^{Calcolato} \left(\frac{mg}{l} \right) = 224 * 10^3 c_{Fenolo}^{Finale} \quad (7)$$

dove la concentrazione del fenolo è in mol/l. Qualora ci sia una differenza fra il $COD_{TOT}^{Misurato}$ e il $COD_{TOT}^{Calcolato}$, essa è da addebitare al COD connesso con gli intermedi di reazione non convertiti presenti nella miscela analizzata.

Volendo, invece, fare una valutazione del grado di conversione di fenolo a CO_2 e cioè di quanto vada avanti la reazione teorica di ossidazione completa del fenolo (equazione 6), bisogna considerare che il COD legato alla CO_2 formatasi si calcola dalla differenza fra il $COD_{TOT}^{Iniziale}$ e il $COD_{TOT}^{Misurato}$. In tal modo è possibile determinare la percentuale di fenolo convertito a CO_2 . I risultati ottenuti analizzando le miscele di reazione dei campioni Cu-MFI (forma Na ed H), Cu-Silicalite-1 (forma Na ed H), Cu-FAU (forma Na ed H) e Cu,Zn-Silicalite-1 (forma Na) sono riportati in Figura 41.

Mettendo a confronto i risultati ottenuti con i tre campioni tipo ZSM-5 in forma Na (C2, C5 e C9), si rileva che quando il rame è accompagnato da un altro metallo (Al nel campione C2 e Zn nel campione C9) il grado di conversione del fenolo a CO_2 è maggiore rispetto al caso in cui il rame è il solo metallo promotore la catalisi presente (come nel campione C5). Ciò significa che nel caso dei campioni C2 e C9 si ottiene una miscela di reazione finale con un minore quantitativo di intermedi di reazione non convertiti. Riguardo ai due campioni ZSM-5 in forma H (C2a e C5a), di nuovo, il campione contenente Al oltre al rame fornisce un maggior grado di conversione del fenolo a CO_2 .

Entrambi i campioni tipo Cu-FAU (C7 e C7a) portano ad un livello di conversione del fenolo a CO_2 intorno all'80 %, ma considerando i risultati su esposti riguardo a questi due catalizzatori (cioè che vanno incontro a totale distruzione durante il test catalitico), tale risultato è probabilmente dovuto alla elevata presenza di rame in soluzione.

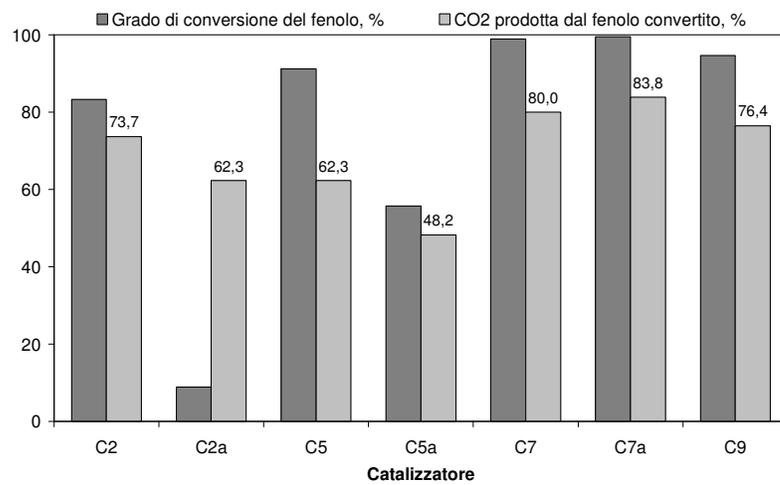


Figura 80 Valutazione della percentuale di fenolo convertito in CO₂.

6.11 IL CATALIZZATORE Cu-MOF

Il materiale microporoso a matrice organica denominato Cu-MOF, dopo essere stato sintetizzato e caratterizzato, è stato adoperato come catalizzatore per la reazione di WHPCO del fenolo. I risultati ottenuti dai primi test catalitici, in termini di abbattimento del fenolo sono stati molto promettenti (98 % in soli 30 minuti), tanto che si è proseguito lo studio sul comportamento di tale materiale come catalizzatore per la WHPCO sia del fenolo che dei poli-fenoli contenuti in acque di vegetazione reali.

6.11.1 Caratterizzazione del materiale Cu-MOF

La polvere di intenso colore turchese ottenuta dopo la sintesi è stata caratterizzata mediante XRD, SEM, analisi termogravimetrica e analisi porosimetrica con adsorbimento-desorbimento di azoto a 77 K. In Figura 42 è riportato un confronto fra i diffrattogrammi di due MOF sintetizzati, uno a 110 °C (Sample-a) ed l'altro a 150 °C (Sample-b). Il campione che è stato adoperato per tutte le prove di reazione, è stato quello denominato Sample-a.

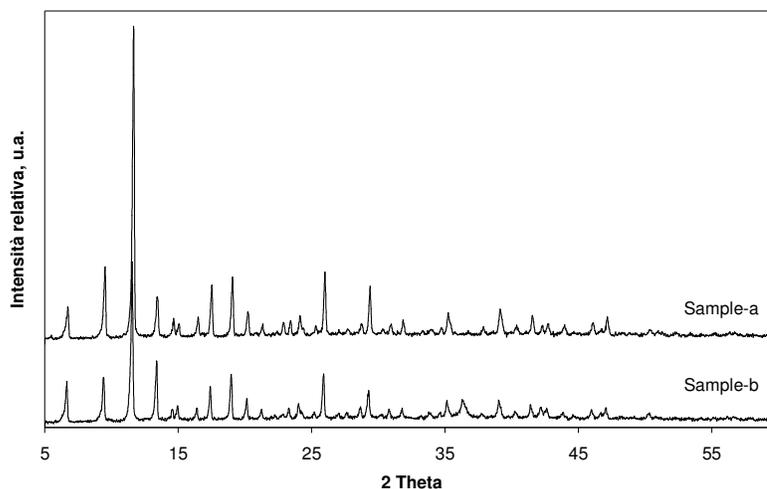


Figura 81 Diffrattogrammi a raggi X dei campioni Sample-a e Sample-b (Cu-MOF).

L'immagine SEM ottenuta dalle polveri del Sample-a (riportata in Figura 43) ha mostrato la caratteristica forma a doppia piramide riportata in letteratura [10]. Le dimensioni dei cristalli variano fra ~ 10 e 40 μm .

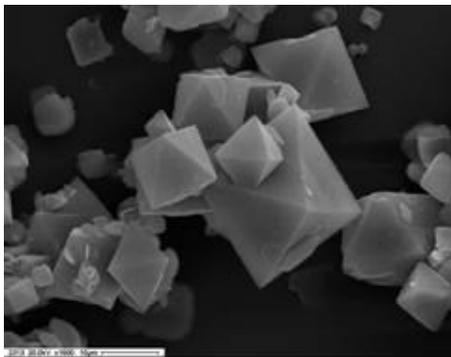


Figura 82 Immagine SEM del campione Sample-a (Cu-MOF).

Il Sample-a as-made completamente idratato, all'analisi termogravimetrica, tra 20 e 100 °C ha subito una perdita in peso del 20 %. È risultato stabile fino a 300 °C, temperatura oltre la quale si è avuta una totale distruzione della struttura microporosa del materiale con una perdita in peso di circa il 65 %. Tale risultato (riportato in Figura 44) è del tutto rispondente alle indicazioni presenti in letteratura [10,11].

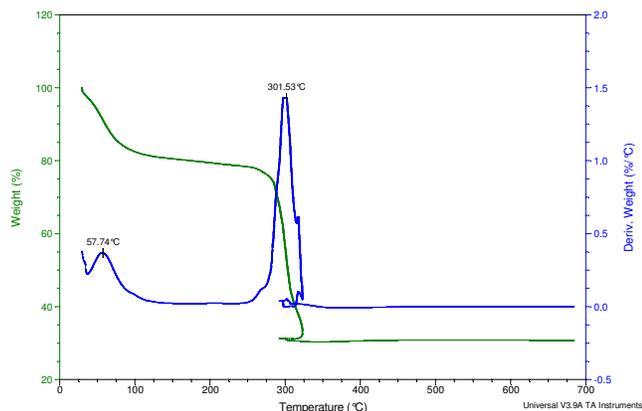


Figura 83 Analisi termogravimetrica del Sample-a (Cu-MOF).

Dall'analisi al porosimetro, è stato rilevata una isoterma con tipico andamento per micropori (Type I) fino al valore di pressione relativa (P/P_0) pari a 0.6. L'area specifica superficiale valutata con il metodo BET è risultata pari 345 m²/g. Per valori di P/P_0 maggiori di 0.6 la quantità di gas adsorbito è aumentata, facendo supporre l'esistenza di una macroporosità esterna, confermata anche dal ciclo di isteresi rilevato durante il ciclo desorbimento (Figura 45).

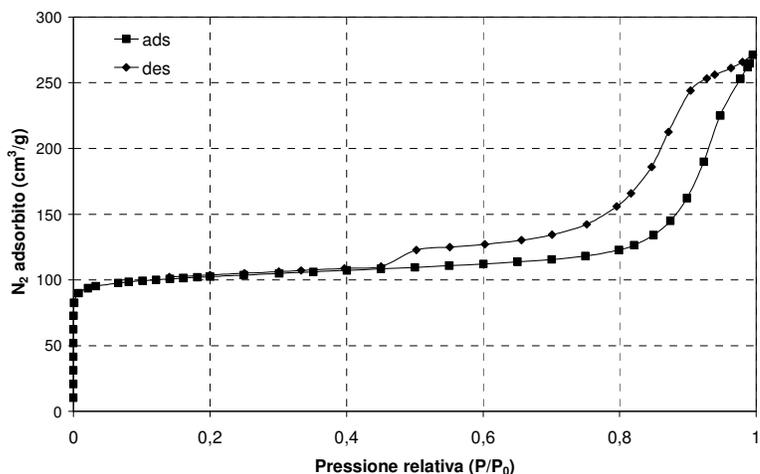


Figura 84 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 sul Sample-a a 77 K.

La macroporosità osservata è stata confermata anche dalla distribuzione dei pori, determinata con il metodo BJH, mediante il quale è stato possibile valutare un diametro medio dei macropori di 104 Å (Figura 46).

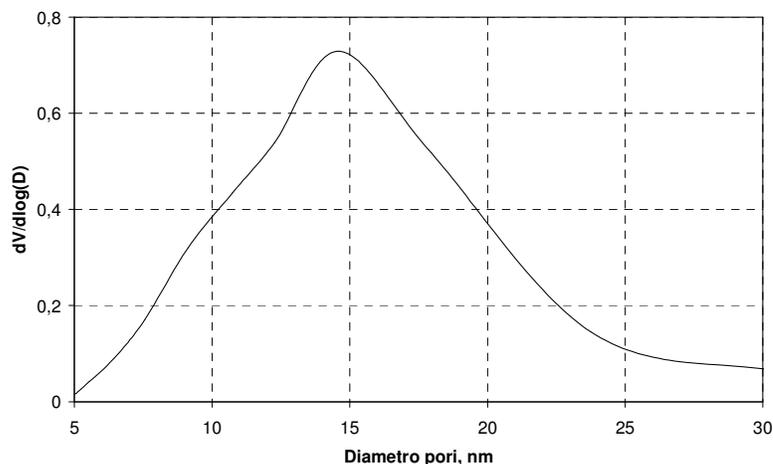


Figura 85 Diametro medio dei macropori del Sample-a (Cu-MOF).

6.11.2 Attività catalitica del Cu-MOF (Sample-a)

Il Sample-a è stato adoperato come catalizzatore per la reazione di WHPCO del fenolo. In Tabella 15 sono riportate le condizioni di reazione scelte al fine di ottimizzare il processo in modo da preservare il materiale solido da danni strutturali, morfologici e di composizione chimica. Come si può vedere, si è provato a variare la temperatura (70

o 40 °C – test B e C), il contenuto di catalizzatore (0.6 o 0.157 g/l – test A e B), la quantità di ossidante (m pari a 10 o 6.1 – test A e E), la modalità di alimentazione dell'ossidante (unica somministrazione o step-by-step – test D, F e G).

Tabella 24 Condizioni operative dei test di WHPCO del fenolo condotti con il Sample-a.

Test	T, °C	Concentrazione catalizzatore, g/l	m, - (mol _{H2O2} /mol _{FENOLO})	Tempo di reazione, min
A	70	0.6	10	75
B	70	0.157	10	180
C	40	0.157	10	180
D	40	0.3	10	120
E	70	0.6	6.1	15
F	40	0.3	HP: aliquote 1%	30
G	40	0.3	HP: aliquote 12%	30
F* (2° uso del catalizzatore del test F)	40	0.3	HP: aliquote 1%	30
G* (2° uso del catalizzatore del test G)	40	0.3	HP: aliquote 12%	30

In Figura 47 sono riportati i risultati ottenuti dai test A, B, C ed E, per i quali sono state variate la quantità di catalizzatore, il rapporto molare di alimentazione e la temperatura di reazione. Riducendo la quantità di catalizzatore da 0.6 a 0.157 g/l (test A e B, rispettivamente), non si osserva alcuna variazione nell'attività catalitica del sistema. Riducendo la temperatura da 70 a 40 °C (test B e C, rispettivamente), invece, si riscontra una sostanziale diminuzione della conversione di fenolo nel tempo, che arriva a dimezzarsi. Una riduzione della quantità di ossidante del 40 % circa (test A ed E, rispettivamente), non influisce sull'efficienza del sistema catalitico. Ciò fa concludere che il processo di WHPCO del fenolo in presenza di un catalizzatore microporoso a matrice organica contenente rame, tipo Cu-MOF, dipende più fortemente dalla temperatura del sistema che dalla quantità di catalizzatore o di ossidante.

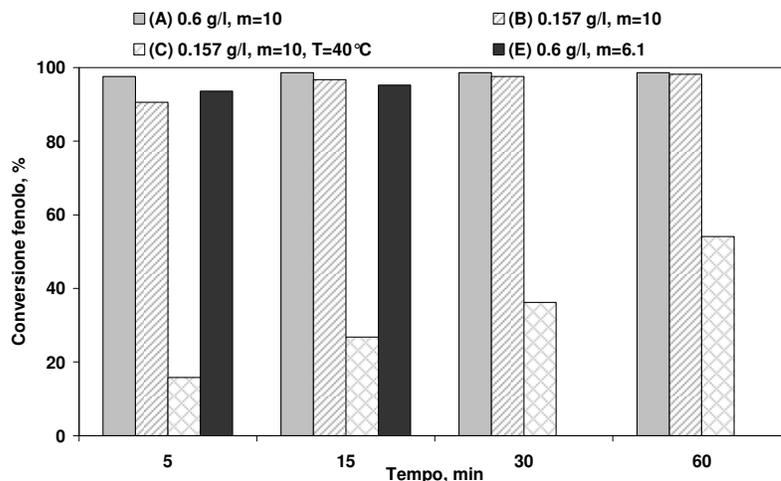


Figura 86 Abbattimento del fenolo nei test A, B, C, E.

In Figura 48 è riportato il consumo di perossido di idrogeno avuto durante le prove A e B: si osserva come una riduzione della quantità di catalizzatore è assolutamente positiva in quanto si mantiene l'attività catalitica nei confronti del fenolo (Figura 47), ma contemporaneamente si risparmia in ossidante (Figura 48).

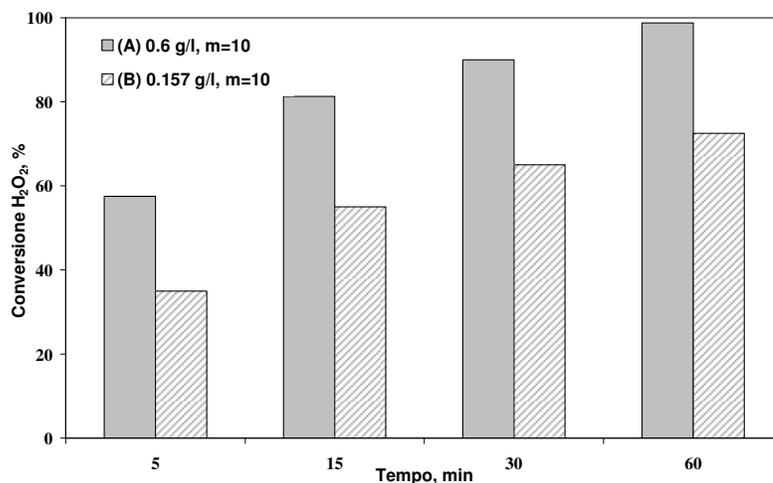


Figura 87 Consumo H₂O₂ durante i test A e B.

Mantenendo la temperatura a 40 °C e il rapporto molare di alimentazione a 10 e variando la quantità di catalizzatore da 0.157 g/l (test C) a 0.3 g/l (test D), come si vede in Figura 49, l'abbattimento del fenolo che si ottiene dipende dalla quantità di catalizzatore caricato. A 70 °C, come si vede dal confronto fra i test A e B (Figura 47),

invece, pur variando la concentrazione di catalizzatore da 0.6 a 0.157 g/l, l'abbattimento di fenolo ha avuto una variazione trascurabile. Ciò fa nuovamente concludere che la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura sia più marcata rispetto alla dipendenza dalla concentrazione di catalizzatore.

Da una ricaratterizzazione del materiale raccolto dopo le prove di reazione A ed E si rileva una totale distruzione della struttura (XRD nella Figura 50 e immagini SEM nella Figura 51), nonostante nel test E la quantità di ossidante sia stata ridotta del 55 % rispetto allo stechiometrico.

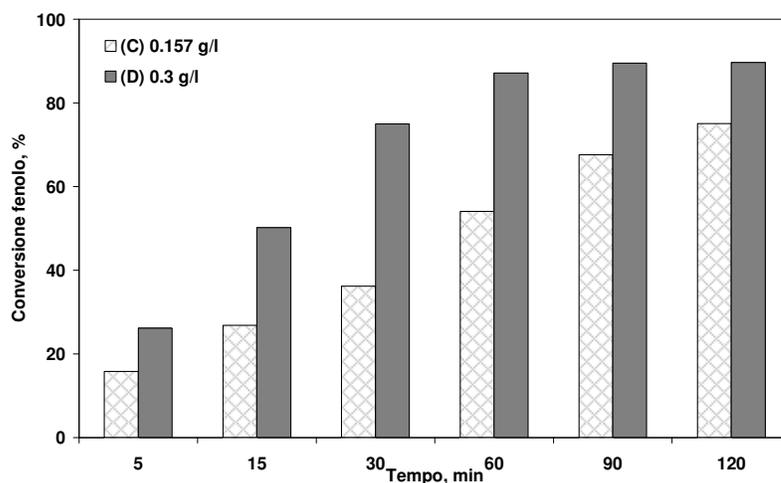


Figura 88 Abbattimento del fenolo nei test C, D.

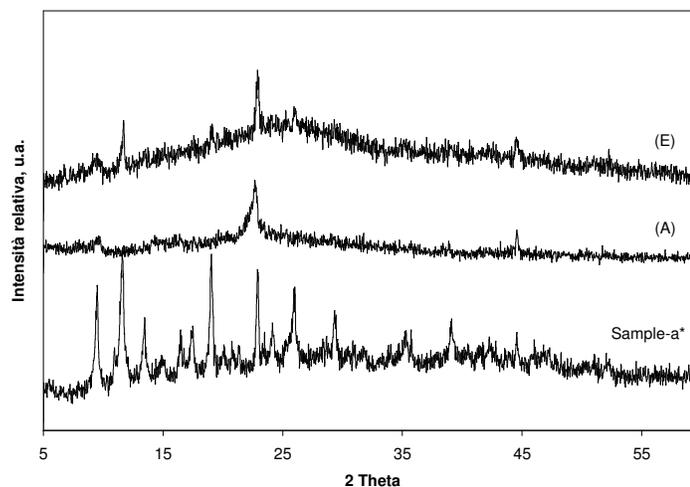


Figura 89 Diffratogrammi a raggi X del Sample-a prima della reazione (*: piccola quantità) e dopo i test A e E.

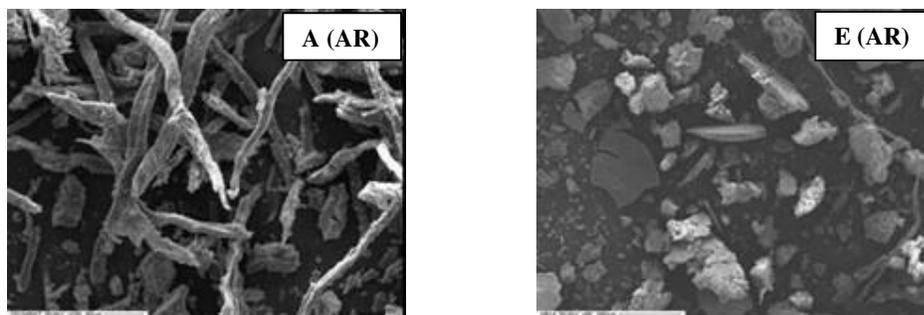


Figura 90 Immagini SEM del Sample-a recuperate dopo i test A ed E.

Alla luce dei risultati finora esposti, si è pensato di variare alcune delle condizioni di reazione in modo da poter preservare il catalizzatore, cercando di mantenere un'elevata attività catalitica.

Le successive prove di reazione sono state perciò condotte a 40 °C, con una concentrazione di catalizzatore di 0.3 g/l e provando ad alimentare l'ossidante in maniera graduale, invece che in un'unica somministrazione (come nel test D).

In Figura 52 si vede come, alimentando l'ossidante in aliquote del 12 % rispetto al totale (test G), l'abbattimento del fenolo si riduce, dopo 30 minuti di reazione, in maniera trascurabile rispetto al caso in cui l' H_2O_2 viene alimentato tutto all'inizio del test catalitico (test D). Quando, invece, l'ossidante viene alimentato in aliquote dell'1 % rispetto al totale (test F), l'abbattimento del fenolo subisce una drastica diminuzione. I materiali recuperati dopo i test G ed F, sono stati ri-adoperati per un secondo ciclo di reazione, nelle medesime condizioni del precedente. Il materiale usato durante il test G* non consente più di ottenere lo stesso abbattimento del fenolo ottenuto durante il test precedente G. Durante il test F*, invece, si riesce a mantenere quasi del tutto l'attività catalitica ottenuta durante il test precedente (test F).

Per i test F (1° e 2° ciclo) e G (1° e 2° ciclo), inoltre, la reazione è stata portata avanti per 30 minuti e quindi interrotta separando il catalizzatore dalla miscela di reazione mediante filtrazione.

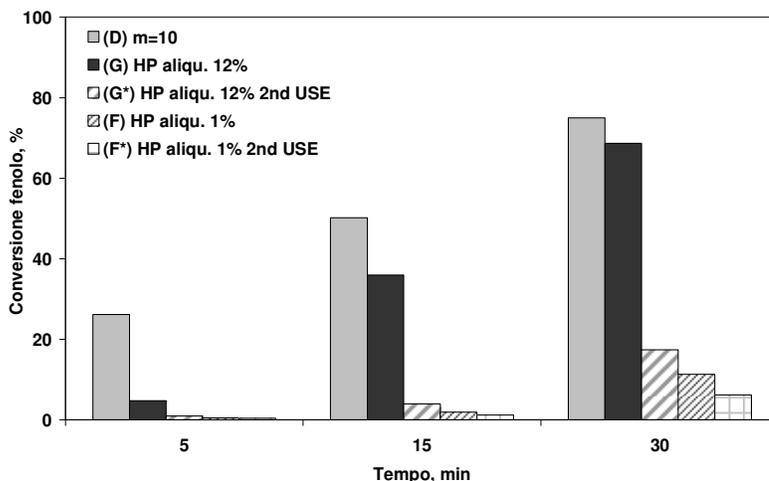


Figura 91 Conversione del fenolo durante i test D, G, G*, F, F*.

Il risultato ottenuto durante i test F ed F*, come detto, mostra che durante il 2° ciclo di reazione il materiale riesce a mantenere l'attività catalitica. Sono state, però, rilevate conversioni del fenolo al di sotto del 15 %, perciò bisognerebbe provare ad agire sugli altri parametri di reazione (temperatura e/o concentrazione di catalizzatore) per cercare di migliorare il grado di abbattimento del fenolo.

Come stabilito, anche in questo caso, il materiale recuperato dopo ciascun test catalitico è stato ricaratterizzato mediante le tecniche XRD e SEM. Dall'immagine SEM effettuata sul materiale recuperato dopo il test D (Figura 53), si osserva di nuovo la totale degradazione morfologica del catalizzatore, sebbene la temperatura fosse pari a 40 °C.

Il risultato riguardante il test D, fa supporre che i danni al materiale siano causati dall'alimentazione dell'H₂O₂ in un'unica somministrazione.

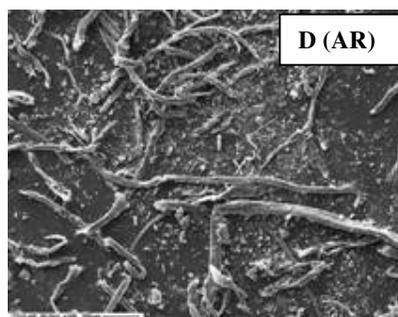


Figura 92 Immagine SEM del Sample-a recuperato dopo il test D.

A totale conferma della precedente supposizione, per i materiali recuperati dopo i test G ed F, entrambi effettuati con l'alimentazione dell'ossidante ad aliquote, non si è riscontrata degradazione, come dimostrato sia dall'analisi strutturale mediante XRD (Figura 54) che dall'analisi morfologica mediante SEM (Figura 55).

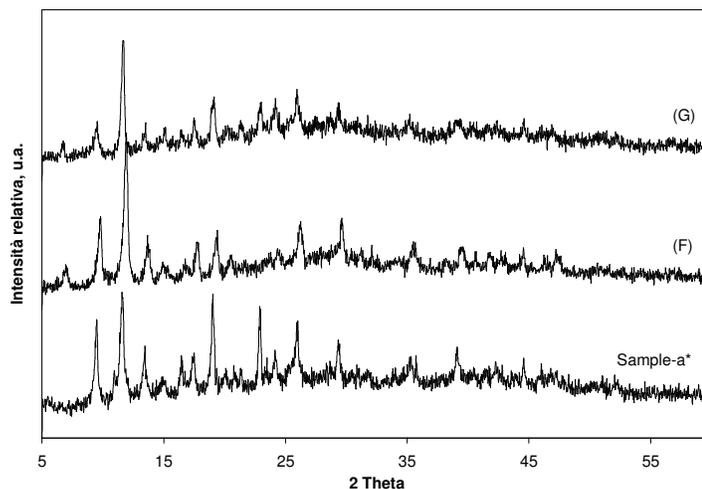


Figura 93 Diffattogrammi a raggi X del Sample-a prima della reazione (*: piccola quantità) e dopo i test F e G.

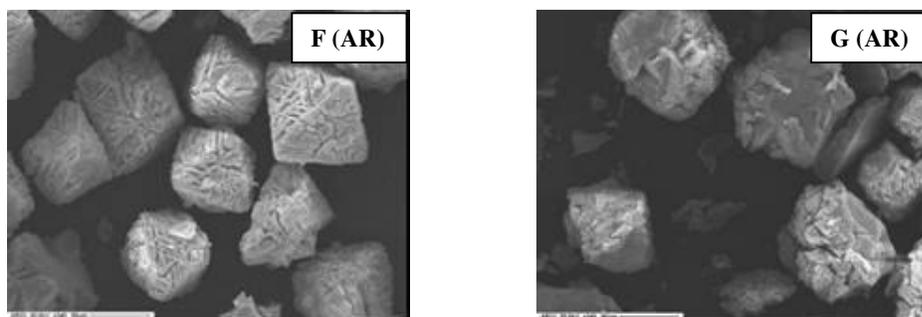


Figura 94 Immagini SEM del Sample-a recuperato dopo i test F e G.

Il campione recuperato dopo il test di reazione F è stato analizzato mediante il porosimetro e si è rilevato un incremento dell'area specifica superficiale del 15 %.

Le miscele di reazione filtrate sono state analizzate mediante ICP-MS per valutarne il contenuto di rame e i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 16. Dai dati di leaching ottenuti, si possono fare le seguenti osservazioni:

- diminuendo la temperatura da 70 °C (test B) a 40 °C (test C) il leaching del rame resta invariato;

- diminuendo la concentrazione iniziale di ossidante da 0.1 mol/l (m=10, test A) a 0.061 mol/l (m=6.1, test E) il leaching del rame passa dal 78 % al 50 %;
- durante il test D (somministrazione unica dell'H₂O₂) si è misurato un leaching dell'ossidante del 68 %, mentre alimentando l'H₂O₂ ad aliquote del 12 % (test G) e dell'1% (test F) il leaching del Cu scende al 40 % ed al 35 % rispettivamente;
- durante il 2° ciclo di reazione sia del test F che G il leaching del rame si è mantenuto al di sotto del 35 %.

Tali risultati portano a concludere che la modalità di alimentazione dell'ossidante gioca un ruolo fondamentale sulla stabilità del catalizzatore Cu-MOF, poiché diminuendo la quantità di H₂O₂ adoperata si osserva un minor rilascio di metallo in soluzione e adoperando la modalità di alimentazione step-by-step si preservano i cristalli da danni strutturali e morfologici e si riduce il leaching del rame.

Tabella 25 Condizioni operative e leaching del rame dei test di WHPCO del fenolo condotti con il Sample-a.

Test	T, °C	Concentrazione catalizzatore, g/l	m, - (mol _{H2O2} /mol _{FENOLO})	Leaching Cu, %
A	70	0.6	10	78
B	70	0.157	10	72
C	40	0.157	10	73
D	40	0.3	10	68
E	70	0.6	6.1	50
F	40	0.3	HP: aliquote 1%	35
F* (2° uso del catalizzatore del test F)	40	0.3	HP: aliquote 1%	33
G	40	0.3	HP: aliquote 12%	40
G* (2° uso del catalizzatore del test G)	40	0.3	HP: aliquote 12%	27

6.12 TEST CATALITICI SU ACQUE DI VEGETAZIONE

6.12.1 Caratterizzazione delle AV

Tre AV provenienti da tre diversi frantoi sono state caratterizzate e poi sottoposte a pre-trattamento chimico mediante WHPCO, in modo da aumentarne la biodegradabilità riducendo, cioè, il loro contenuto di poli-fenoli. Le AV-1 e AV-3 sono state caratterizzate e poi trattate subito dopo la loro produzione. Come si vede in Tabella 17, infatti, presentano entrambe elevati valori di COD_{TOT} , COD_{SOL} e poli-fenoli. L'AV-2, invece, è stata caratterizzata e trattata dopo averla lasciata a sedimentare per un anno dopo la sua produzione. Dal valore di un ordine di grandezza in meno del COD_{TOT} (e anche del COD_{SOL} e dei poli-fenoli) si può notare che tale AV è andata incontro ad un naturale ed inevitabile fenomeno di fermentazione, attestato anche da un caratteristico odore fetido. L'odore delle AV-1 e AV-3, invece, ricorda quello dell'olio d'oliva, concordemente alle indicazioni riportate in letteratura [12].

Nella Tabella 17 è riportato, per ciascun campione di AV analizzato il valore di $COD_{POLI-FENOLI}$ (g_{AG}/l), calcolato considerando tutti i fenoli presenti come acido gallico (molecola di riferimento adoperata per la calibrazione dello spettrofotometro nel metodo di Folin-Ciocalteu). Tale $COD_{POLI-FENOLI}$ è pari al 3.35, 4.82 e 3.86 % rispetto al COD_{TOT} per AV-1, AV-2 e AV-3 rispettivamente. Questo dato consente di osservare che durante l'anno di sedimentazione e fermentazione naturale dell'AV-2, anche i poli-fenoli presenti hanno subito parziale degradazione.

Tabella 26 Caratteristiche chimico-fisiche delle AV fresche.

Parametro	Unità	Valori		
		AV-1	AV-2	AV-3
COD_{TOT}	g/l	74.4	8.23	87.6
COD_{SOL}	g/l	57.7	3.54	52.5
Poli-fenoli	g/l	2.65	0.42	3.6
$COD_{POLI-FENOLI}$	g_{AG}/l	2.49	0.4	3.39
NH_4^+-N	mg/l	70	~ 0	22
$NO_2^- -N$	mg/l	8.6	~ 0	~ 0
$NO_3^- -N$	mg/l	91	~ 0	120
$PO_4^{3-} -P$	mg/l	232	16.8	458.3
TSS	g/l	52.4	4.6	60.4
pH	-	3.58	5.13	4.57

6.12.2 Test di ossidazione delle AV

Le tre diverse AV sono state sottoposte a trattamento di ossidazione mediante WHPCO adoperando uno dei catalizzatori sintetizzati e precedentemente descritti, per come indicato in Tabella 18. La quantità di ossidante alimentato, in forte eccesso poiché è stato considerato come se dovesse ossidare tutta la sostanza organica e non solo i poli-fenoli, è stata di $0.045 \cdot \text{COD}_{\text{TOT}}$ (10^{-3} mol/l). Per evitare il surriscaldamento della miscela di reazione [13,14], l' H_2O_2 è stato alimentato in aliquote del 10 % del totale ogni due minuti per venti minuti totali.

Tabella 27 Catalizzatori adoperati per trattare le AV e relative condizioni operative.

#	Catalizzatore	Tipo	T, °C	[Catalizzatore], g/l
AV-1	Sample-a	Cu-MOF	30	0.97
AV-2	C4a	(Na)Cu-Silicalite-1	50	0.6
AV-3	C5a	(H)Cu-Silicalite-1	50	0.6

Durante i test di ossidazione delle tre AV trattate, la temperatura ed il pH della soluzione sono stati continuamente monitorati, mantenendo una termocoppia e la sonda del pH-metro direttamente nel reattore. In Figura 56 sono riportati gli andamenti del pH durante i test di ossidazione delle AV trattate. Come si può notare, la minore variazione di pH dall'inizio alla fine del trattamento di ossidazione è stata riscontrata per la AV-3, mentre con la AV-1 sono stati riscontrati i valori di pH più bassi (a fine trattamento, il pH è sceso fino a ~ 3.4).

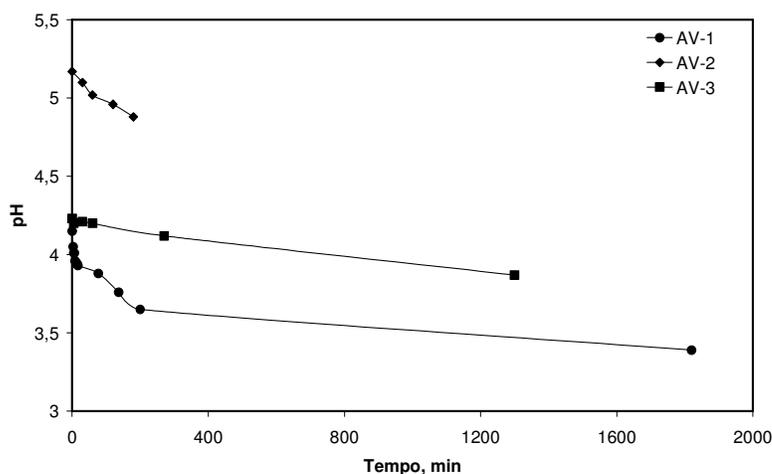


Figura 95 Andamento del pH durante i test di ossidazione delle AV.

Il consumo dell'ossidante è stato monitorato a vari tempi durante il trattamento di ossidazione delle AV. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 57. Durante l'ossidazione della AV-3, il consumo di H_2O_2 è stato graduale. Nel caso delle AV-1 e AV-2, invece, durante le prime 3 ore di reazione la quantità di ossidante è rimasta quasi inalterata, mentre la misura successiva fatta a 3 e a 4.5 ore rispettivamente ha mostrato un brusco aumento dell' H_2O_2 consumato. In ogni caso, è evidente dai risultati ottenuti che l' H_2O_2 è in forte eccesso, poiché, anche dopo quasi 30 ore di reazione, il massimo consumo di ossidante rilevato è stato del 16.3 % (per la AV-1).

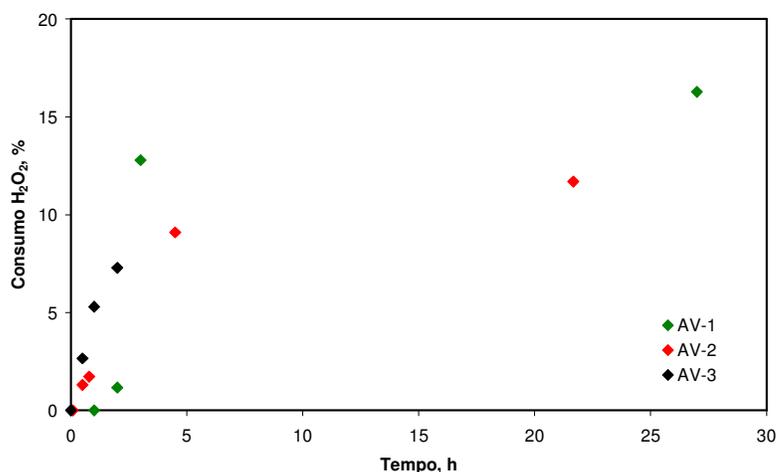


Figura 96 Consumo dell' H_2O_2 durante i test di ossidazione delle AV.

L'abbattimento dei poli-fenoli è risultato pari al 96 %, 97 % e 92 % rispettivamente per la AV-1, AV-2 e AV-3. Tale risultato mostra l'elevata efficienza del metodo adottato per trattare un'AV, confermata anche dai dati di riduzione del COD_{TOT} (%) e del rapporto fra il COD biodegradabile e quello totale ($BCOD/COD_{TOT}$), riportati in Tabella 19. Riguardo al valore del rapporto $BCOD/COD_{TOT}$, in particolare, si vede come esso aumenta in tutti e tre i casi e addirittura risulta triplicato nel caso della AV-3: l'obiettivo di aumentare la biodegradabilità del refluo risulta dunque raggiunto.

Tabella 28 Riduzione % del COD_{TOT} e rapporto $BCOD/COD_{TOT}$ prima e dopo il trattamento di ossidazione catalitica.

#	Riduzione COD_{TOT} , %	$BCOD/COD_{TOT}$	
		Prima della reazione	Dopo la reazione
AV-1	81.7	0.52	0.85
AV-2	87.3	0.45	0.75
AV-3	77.9	0.32	0.95

I catalizzatori zeolitici C4a e C5a, adoperati rispettivamente per le AV-2 e AV-3, sono stati recuperati mediante centrifugazione a 7000 rpm per 7 minuti e ricaratterizzati, in modo da valutare lo stato del materiale dopo l'esposizione alle condizioni di reazione.

I diffrattogrammi a raggi X riportati in Figura 58 mostrano che, in entrambi i casi, la struttura zeolitica rimane intatta. Si riscontra solo una diminuzione nella intensità dei picchi, specialmente per il catalizzatore C5a, dovuta probabilmente alla presenza di materiale organico adsorbito sulla superficie del catalizzatore. Tale ipotesi risulta confermata dalle immagini SEM dei due materiali (riportate in Figura 59): sui cristalli del catalizzatore C5a si vede chiaramente un deposito dall'aspetto informe. Dalle immagini SEM, inoltre, si vede come la morfologia dei due materiali rimane inalterata dopo i test di ossidazione.

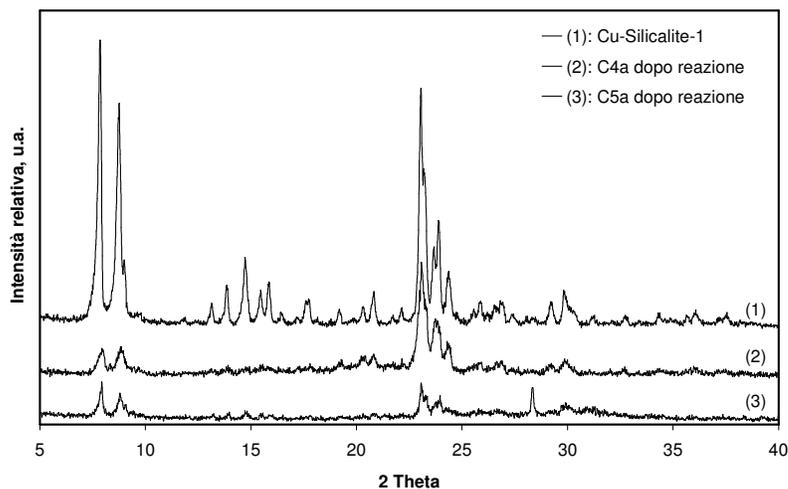


Figura 97 Diffrattogrammi a raggi X dei campioni C4a e C5a dopo la reazione.

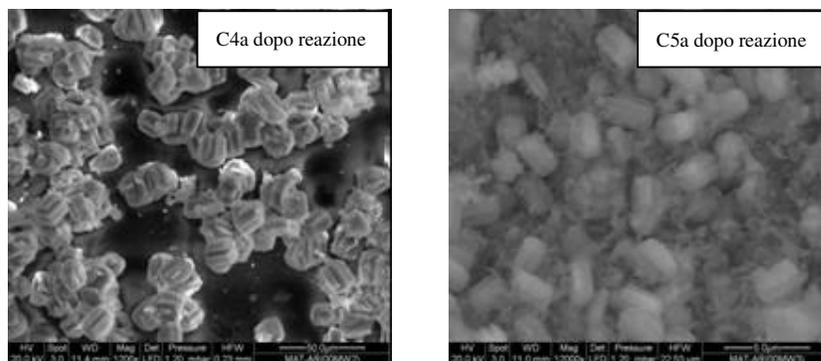


Figura 98 Immagini SEM dei campioni C4a e C5a dopo la reazione.

Due campioni della AV-2 e della AV-3 sono stati analizzati mediante ICP-MS, in modo da valutare l'eventuale contenuto di rame presente in soluzione, ottenendo rispettivamente 0.625 e 0.915 mg_{Cu}/l. Tale risultato indica che entrambi i materiali hanno subito un parziale leaching del rame durante la prova di reazione e, in particolare, il campione C4a adoperato per ossidare la AV-2 ha subito un leaching del Cu del 4.6 %, mentre il campione C5a usato sulla AV-3 ha rilasciato il 22.4 % di rame in soluzione. Tali risultati fanno comprendere come il pH della soluzione di reazione giochi un ruolo fondamentale per la stabilità del rame nel catalizzatore, infatti:

- il campione C5a, che è in contatto con una miscela di reazione più acida, subisce un maggiore grado di leaching del rame;
- il campione C4a, che con l'acqua di vegetazione (pH compreso fra 5.1 e 4.9 circa) mostra un leaching del Cu inferiore al 5 %, quando era stato adoperato per ossidare la soluzione contenete fenolo (pH compreso fra 6.2 e 2.8 circa) aveva subito un rilascio del rame in soluzione del 95 %.

Per portare il valore della concentrazione di rame in soluzione ai limiti accettati per legge (0.4 mg_{Cu}/l), è necessario un fattore di diluizione di circa 1.5 e 2.3 rispettivamente per la AV-2-trattata e la AV-3-trattata. Tali valori del fattore di diluizione sono usuali negli impianti di trattamento delle acque di scarico.

Il campione C4a recuperato dopo il primo ciclo di reazione è stato riattivato mediante un ciclo di calcinazione e, quindi, riadoperato per un secondo ciclo, condotto sempre sulla AV-2 per tre ore. Il COD_{TOT} ossidato dopo il 2° ciclo di reazione è stato dell'84.5 %, con un consumo di ossidante del 24.8 %. L'abbattimento dei poli-fenoli è stato dell'80 % circa. Questo risultato indica che, nonostante il leaching riscontrato durante il 1° ciclo di reazione, il catalizzatore ha mantenuto una elevata attività catalitica.

Durante il 2° ciclo di reazione, il materiale C4a ha mostrato un rilascio del rame in soluzione trascurabile. Questo risultato indica che tale catalizzatore potrebbe essere adoperato per altri cicli di reazione successivi al 2°.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ovejero G., Sotelo J.L., Martínez F. and Gordo L. (2001). Novel heterogeneous catalysts in the wet peroxide oxidation of phenol. *Water Sci. Technol.*, **44-5**, 153-160.
- [2] Ovejero G., Sotelo J.L., Martínez F., Melero J.A. and Gordo L. (2001). Wet peroxide oxidation of phenolic solutions over different iron-containing zeolitic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3921-3928.
- [3] Centi G., Perathoner S., Torre T. and Verduna M.G. (2000). Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today*, **55**, 61-69.
- [4] Xiong C., Chen Q., Lu W., Gao H., Lu W. and Gao Z. (2000). Novel Fe-based complex oxide for hydroxylation of phenol. *Catal. Letters*, **69**, 231-236.
- [5] Huang H.-H., Lu M.-C., Chen J.-N. and Lee C.-T. (2003). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere*, **51**, 935-943.
- [6] Chowdhry U., Corbin D.R. and Subramanian M.A. (1989). Anorthite-cordierite based ceramics from zeolites. US Patent 4,814,303.
- [7] Yamuna A. and Devanarayanan S. (2001). Mullite- β -Spodumene composites from aluminosilicates. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84-8**, 1703-1709.
- [8] Pirkanniemi K. and Sillanpää M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, **48**, 1047-1060.
- [9] Kochetkova R.P., Babikov A.F., Shpilevskaya L.I., Shiverskaya I.P., Eppel S.A. and Shmidt F.K. (1992). Liquid-phase catalytic oxidation of phenol. *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, **4**, 31.
- [10] Wang Q. M., Shen D., Bülow M., Lau M.L., Deng S., Fitch F.R., Lemcoff N.O. and Semanscin J. (2002). Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **55**, 217-230.
- [11] Schlichte K., Kratzke T. and Kaskel S. (2004). Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **73**, 81-88.
- [12] Cabrera F., Lòpez R., Martinez-Bordiù A., Dupuy de Lome E. and Murillo J.M. (1996). Land treatment of olive oil mill wastewater. *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, **11**, 215-225.
- [13] Bressan M., Liberatore L., D'Alessandro N., Tonucci L., Belli C. and Ranalli G. (2004). Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1228-1233.
- [14] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O. and Frades J (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1873-1880.

CONCLUSIONI

L'ossidazione in fase umida mediante perossido di idrogeno (WHPCO) dei polifenoli contenuti nelle acque di vegetazione è stata condotta adoperando catalizzatori solidi di due tipi: zeoliti (ZSM-5 e FAU) e metal-organic framework (MOF). Tutti i materiali adoperati contengono rame, scelto come metallo promotore la catalisi.

Particolare attenzione è stata rivolta al problema della disattivazione del catalizzatore. Tale disattivazione può avere origine per due motivi. Il primo è una parziale o totale ostruzione dei siti cataliticamente attivi da parte di molecole organiche formatesi durante la reazione. A tale problema si può porre rimedio rigenerando il catalizzatore recuperato dalla miscela di reazione mediante trattamento termico. Il secondo motivo, più grave del primo, è il rilascio del componente attivo (*active metal leaching*) in soluzione. Questo evento, oltre che causare la parziale o, a volte, totale disattivazione del catalizzatore, è da evitare, fra l'altro, perché: 1. il metallo di transizione in soluzione esercita un'azione di catalisi in fase omogenea, innescando reazioni secondarie che aumentano la presenza di intermedi di reazione non desiderati e promuovono la dissociazione dell' H_2O_2 in ossigeno molecolare ed acqua; 2. il metallo è un elemento inquinante che, non potendo rimanere nel refluo dopo il trattamento di ossidazione (se non entro i limiti consentiti dalla legge), deve essere rimosso mediante un adeguato stadio di separazione.

Vista la particolare importanza del problema derivante dal leaching della specie attiva, ci si è concentrati prima di tutto sulla possibilità di adoperare catalizzatori intrinsecamente stabili per loro natura nelle condizioni di reazione. Per questo motivo, la tecnica di preparazione dei catalizzatori zeolitici adoperata è stata la sintesi idrotermale diretta, in quanto tramite tale tecnica si ottengono materiali aventi i metalli di transizione aggiunti più stabilmente legati alla struttura zeolitica.

Dopo aver testato le proprietà catalitiche dei materiali sintetizzati su soluzioni di fenolo (1 g/l), alcuni di essi sono stati adoperati per ossidare acque di vegetazione reali (AV). Sono stati, in questo caso, scelti per tali test sulle AV una Cu-Silicalite-1 in forma

sodica ed in forma protonica ed il Cu-MOF sintetizzato. Adoperando tutti e tre questi materiali catalitici si è ottenuto, in tempi dell'ordine di tre ore di reazione, un abbattimento del COD totale superiore al 78 %, un abbattimento dei fenoli totali superiore al 92 %, con un conseguente aumento della biodegradabilità del refluo.

Riguardo al rilascio del rame in soluzione, i risultati sono stati diversi nel caso dell'ossidazione delle soluzioni di fenolo e delle AV. Nel caso dell'ossidazione delle soluzioni di fenolo il leaching del metallo è stato consistente, a causa del pH acido raggiunto dalle miscele di reazione in pochi minuti di test catalitico. Nel caso delle AV, invece, si sono avuti valori di rame in soluzione che possono essere portati al limite accettato per legge (0.4 mg/l) con fattori di diluizione (1.5, 2.3) usuali negli impianti di trattamento delle acque di scarico. Il riutilizzo dei catalizzatori per un 2° ciclo di ossidazione delle AV, nonostante il parziale leaching del rame riscontrato, ha dato risultati soddisfacenti (abbattimento fenoli totali superiore all'80 %).

La possibilità di evitare il rilascio del metallo in soluzione è stata studiata variando le condizioni operative di reazione. In particolare:

- si è mantenuto il catalizzatore in miscela di reazione per il tempo necessario ad un buon abbattimento dell'inquinante, recuperandolo immediatamente dal liquido per filtrazione e risciacquandolo con acqua;
- si è variata la temperatura di reazione, a partire dal valore di 70 °C scelto inizialmente, cercando di trovare un catalizzatore attivo anche in condizioni di temperatura ambiente, valore questo ottimale anche dal punto di vista applicativo reale;
- si è alimentata una quantità di ossidante sempre più in difetto rispetto a quella stechiometrica;
- si è adoperata la modalità di alimentazione dell'ossidante step-by-step ad intervalli di tempo prestabiliti.

Adoperando questa metodologia di ottimizzazione dei parametri di reazione, il catalizzatore Cu-MOF ha mostrato una sufficiente resistenza alle condizioni dei test catalitici.

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento sentito al professor Giordano, per avermi dato questa opportunità e per la sua costante guida.

Un grazie speciale alla dottoressa Katović, per le continue idee, le proficue osservazioni e l'entusiasmo che ha messo nell'accompagnarmi.

Grazie a Karolina, per gli scambi di opinione e per la sua amicizia.

Ringrazio tutti i miei familiari, perché avere tante persone care è di aiuto durante il cammino e, in particolare, grazie a mamma e papà perché credendo in me mi sostengono, grazie a Mariangela, Milena e Federica per le chiacchierate e i consigli e grazie a nonna, Silvia, Matteo e al Bimbo perché l'allegria mitiga la tensione.

Dulcis in fundo, grazie a Gianfranco, il mio porto sicuro, il mio compagno di vita.