

Fotodegradazione e degradazione elettrochimica di coloranti



Il presente lavoro descrive la sperimentazione di tecniche fotochimiche ed elettrochimiche applicate per la degradazione di alcuni coloranti in soluzione acquosa. Entrambi le tecniche hanno evidenziato la possibilità di generare stati ossidativi, mediante formazione di radicali liberi, capaci di degradare composti organici in molecole più semplici tra cui anidride carbonica ed acqua. È stato, inoltre, descritto il meccanismo cinetico delle reazioni coinvolte. Dai risultati ottenuti sono state elaborate delle scale di degradazione dei coloranti studiati.



Numerosi sono i coloranti utilizzati nelle industrie tessili, conciarie, plastiche, cosmetiche, alimentari e di inchiostri. Una certa quantità di essi si perde durante i processi di lavorazione e diventa così una sorgente di contaminazione ambientale per la scarsa degradabilità e per la persistenza nel terreno. I metodi più frequentemente utilizzati per la rimozione dei coloranti dalle acque reflue sono metodi fisici come l'adsorbimento su carbone attivo, metodi chimici come la precipitazione e la separazione, l'elettrocoagulazione, la clorurazione, l'ozonizzazione ecc., metodi biologici come la biodegradazione. Tuttavia questi metodi non sono distruttivi, ma trasferiscono la contaminazione da una fase (acqua) ad un'altra (solido) e, pertanto, sono necessari ulteriori trattamenti per una rimozione completa.

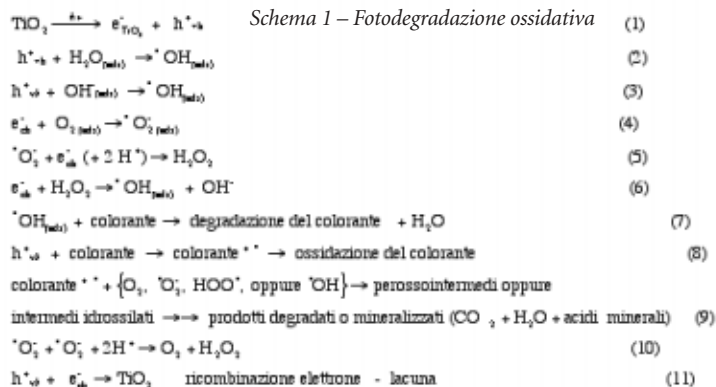
In questi ultimi anni, al fine di ottenere una degradazione ossidativa completa dei composti organici disciolti o dispersi in mezzi acquosi, sono stati sviluppati nuovi metodi come l'Electro-Chemical Activation (Eca) e i Processi Avanzati di Ossidazione (Aop). Il metodo Eca, utilizzato in questo lavoro, è stato sviluppato, progettato e brevettato da VM Bakhir [1] e consente numerose applicazioni nel trattamento delle acque sia per scopi ambientali sia alimentari e sanitari; nel primo caso per la degradazione di inquinanti inorganici ed organici, mentre negli altri per la rimozione e distruzione di agenti patogeni di natura biologica. Il principio della tecnica si basa sull'attivazione di una serie di reazioni di ossidazione e riduzione catalizzata all'interfaccia fluido/elettrodo, rispettivamente anodico e catodico. Il dispositivo normalmente utilizzato è costituito da un modulo Fem (flow-through electroanalytical module) dove sono alloggiati due elettrodi, un catodo ed un anodo, separati da una membrana. Il campo elettrico

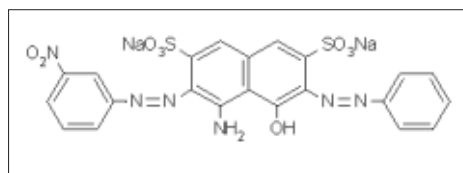
generato alle superfici degli elettrodi, al passaggio delle soluzioni, è elevato generando così una serie di ioni/radicali metastabili con tempi di vita lunghi.

Le reazioni che si attivano alla superficie dell'anodo originano prodotti metastabili in grado di degradare composti organici in residui innocui conferendo all'anolita un'elevata capacità battericida.

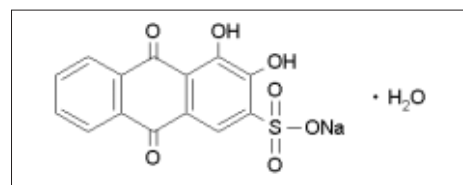
Il sistema nel suo insieme presenta dei vantaggi tra cui una portata piuttosto ridotta, un bassissimo consumo energetico e costi di realizzazione molto contenuti.

I Processi Avanzati di Ossidazione, come la fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio [2-5], sono metodi alternativi ai metodi tradizionali per la degradazione completa di sostanze organiche. L'irradiazione del TiO_2 , a luce UV con una radiazione uguale o maggiore di 3,2 eV (l'energia della banda proibita per il titanio anatasio con la soglia di assorbimento a 380 nm) porta alla formazione di una coppia di elettroni

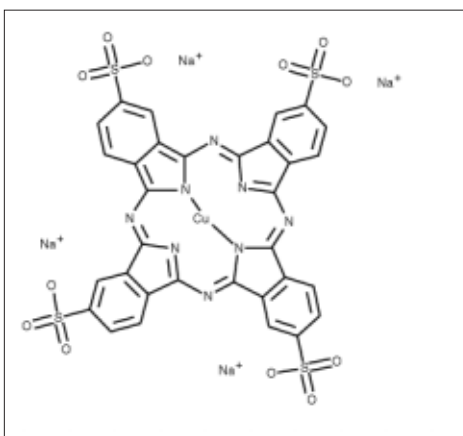




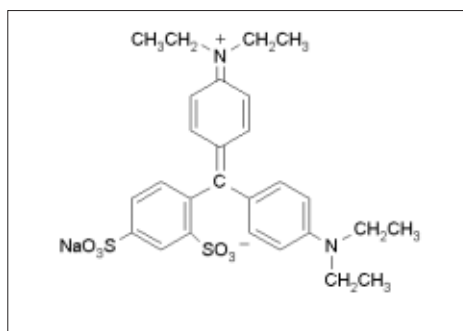
Schema 2 - Azoico: Acid blue 29
(AB29 $C_{22}H_{16}N_6O_9S_2Na_2$; PM = 618,50)



Schema 3 - Antrachinonico:
Alizarin red S monohidrate
(Ars $C_{14}H_7O_7SNa$; PM = 360,28)



Schema 4 - Metalloorganica
rame II ftalocianina acido
tetrasolfonico sale tetrasodico
(CuPht
 $C_{32}H_{12}CuN_8O_{12}S_4Na_4$; PM= 984,24)



Schema 5 - Poliaromatica
Acid blue 1 (AB1
 $C_{27}H_{31}N_2O_6S_2Na$ Patentblau
V F CI 42045; PM = 566,68)

eccitati dalla banda di valenza nella banda di conduzione



e di lacune, cariche positivamente, nella banda di valenza



[5-15]. Il potenziale della banda di valenza



è abbastanza positivo da generare radicali idrossilici alla superficie, il potenziale della banda di conduzione



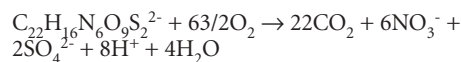
è abbastanza negativo da ridurre l'ossigeno molecolare. Il radicale idrossilico è un potente agente ossidante ed attacca gli inquinanti organici presenti vicino o alla superficie del TiO_2 .

La degradazione fotoossidativa procede secondo quanto riportato nello Schema 1. Scopo di questo lavoro è effettuare il confronto tra due differenti processi degradativi, uno fotocimico e l'altro elettrochimico applicati a quattro coloranti di differente struttura chimica: azoica

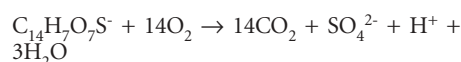
(Acid blue 29), antrachinonica (Alizarin red S monohydrate), metalloorganica (rame II ftalocianina acido tetrasolfonico sale tetrasodico), poliaromatica (Acid blue 1) (Schemi 2-5).

Le equazioni stechiometriche dell'ossidazione totale dei quattro coloranti sono:

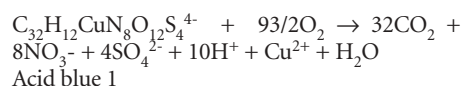
Acid blue 29



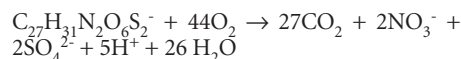
Alizarina red S monohydrate



rame II ftalocianina acido tetrasolfonico sale tetrasodico



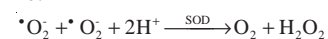
Acid blue 1



PROCEDURE E ANALISI

Misure con il fotosensore a biossido di titanio TiO_2 , fotoattivato da luce UV, con il Polilight a 350 nm, agisce, oltre che come fotocatalizzatore della degradazione dei coloranti, anche come materiale indicatore del pH e consente pertanto di misurare il tempo necessario ad innescare l'acidificazione corrispondente alla produzione degradativa di CO_2 . L'inizio del processo di acidificazione può essere considerato come la conclusione del periodo di induzione alla mineralizzazione; si può considerare come parametro la velocità di variazione del pH nel tempo: tanto più essa è elevata, tanto maggiore è la concentrazione di ambiente carbonico e di acidi minerali prodotti dalla mineralizzazione nell'unità di tempo. L'aumento dell'acidità corrisponde, in genere, ad un aumento della concentrazione dei radicali superossido rilevati da un biosensore a superossido dismutasi [16].

I radicali superossido si formano sia per reazione degli elettroni della banda di conduzione del TiO_2 con ossigeno (Equazione 4), sia dalla degradazione del colorante (Equazione 9). Il principio di funzionamento del biosensore per i radicali è il seguente: la reazione di disproporzione del radicale superossido, catalizzata dalla superossido dismutasi, immobilizzata sull'elettrodo, produce ossigeno e perossido di idrogeno:



L'acqua ossigenata viene monitorata dal sensore amperometrico per l' H_2O_2 ; infatti il perossido di idrogeno prodotto è ossidato all'anodo, generando il segnale amperometrico, proporzionale alla concentrazione del radicale superossido presente in soluzione. L'immobilizzazione enzimatica e il montaggio del biosensore a superossido dismutasi (Sod) sono stati eseguiti secondo il metodo riportato in letteratura [16-19]. Per i

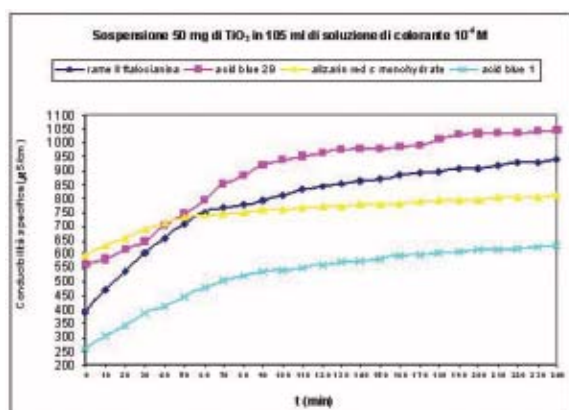


Figura 5 - Andamento della conducibilità specifica χ in funzione del tempo t di irradiazione per le soluzioni dei quattro coloranti $10^{-5}M$; si possono riconoscere due zone di linearità per ogni colorante. L'aumento della conducibilità specifica nel tempo è correlato alla degradazione della sostanza: la soluzione di colorante, tanto più conduce, tanto più si degrada.

anodo e catodo, nella zona anodica al passaggio della soluzione con il colorante si hanno reazioni di tipo ossidativo, con conseguente abbassamento del pH, in cui sono generati radicali capaci di reagire e provocare una completa degradazione chimica.

Con il passaggio della soluzione nella zona catodica, con conseguente aumento di pH, non risultano essere presenti reazioni degradative ma generalmente riducenti.

Per le prove con il sistema Eca, la pompa peristaltica ha una portata di 2 l/h. La differenza di potenziale applicata al sistema con gli otto moduli Fem è stata di 12 volt con correnti misurate in fase di sperimentazione di circa 10 mA. In tutte le misure, la concentrazione del colorante in ciascun campione degradato è stata determinata con uno spettrofotometro UV-Vis. Attraverso questo metodo la percentuale di conversione di colorante può essere ottenuta a differenti intervalli di tempo. La determinazione degli spettri UV-Vis per i coloranti degradati

Figura 2 - Foto del sistema utilizzato per l'attivazione elettrochimica costituito da un alimentatore, dagli otto Fem collegati in parallelo e da una pompa peristaltica.



potenziostato Amel modello 551 collegato ad un elettrodo amperometrico per il perossido di idrogeno Amel modello 332/P; un conduttimetro modello SC51 pocket; un agitatore magnetico microstirrer Velp scientifica. È stata utilizzata una centrifuga Alc 4235 operante a 5100 rpm per ottenere il supernatante per la scansione UV - Vis.

IL SISTEMA COSTITUITO DAI MODULI FEM-3

Il modulo Fem (Flow-through Electrolytic module) di terza generazione è un dispositivo per la degradazione elettrochimica [1]. Esso è costituito da un corpo cilindrico alto 20 cm. dove alloggiato un anodo ed un catodo, realizzati in lega di titanio, posti in due zone distinte una anodica (interna) ed una catodica (esterna) separate da una membrana ceramica (ossidi di zirconio, alluminio ed ittrio) permeabile solo agli ioni in soluzione e che costituisce un diaframma ultrafiltrante di separazione dei due fluidi. La membrana ceramica offre una elevata resistenza idraulica al passaggio di fluido tra le due camere e presenta invece una bassa resistenza elettrica al flusso di ioni da/verso anodo e catodo. Lo spessore del setto di membrana è di circa 0,6 mm. L'anodo è ricoperto di ossidi di manganese, iridio e platino ed ha una superficie attiva di circa 50 cm² mentre il catodo è ricoperto da uno strato di pirografite con una superficie attiva di circa 88 cm². La distanza radiale tra i due elettro-

di e le rispettive superfici della membrana è di circa 1,2 mm (Figura 1).

Il sistema utilizzato per questa sperimentazione è costituito da otto moduli Fem-3 posti in parallelo e racchiusi in una scatola cilindrica realizzata in policarbonato. La differenza di potenziale applicata agli elettrodi avviene per mezzo di un alimentatore Iso-Tech Ips 2303. L'uso di una pompa peristaltica (Gilson modello M3121) permette il passaggio delle soluzioni contenenti i coloranti da un becker al sistema Eca. Le connessioni tra i moduli Fem sono state realizzate con tubi in gomma trasparente. Il sistema funziona in modo continuo e a circuito chiuso. La soluzione con il colorante entra prima nella zona anodica e poi in quella catodica per ripetere poi lo stesso percorso (Figura 2).

Tutte le misure spettrali UV-Vis delle soluzioni, contenenti i coloranti, prima e dopo i vari trattamenti sono state eseguite con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 15.

per via elettrochimica è stata effettuata ad intervalli di un'ora, mentre per quelli degradati per via fotochimica è stata effettuata all'inizio ($t_0 = 0$ min) e alla fine della misura ($t = 240$ min); in questo secondo caso, la determinazione dello spettro è stata fatta sul supernatante dopo aver centrifugato la sospensione due volte per 15 minuti a 5.100 rpm.

Calcolo della percentuale di abbattimento

L'efficienza della degradazione $X\%$ sia di tipo elettrochimico sia fotochimico è data in termini di percentuale di abbattimento dalla seguente relazione:

$$X\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (12)$$

dove C_0 è la concentrazione iniziale di colorante, C_t è la concentrazione di colorante al tempo t .

RISULTATI E DISCUSSIONE

Processo di fotodegradazione

Il potenziale (pH) del TiO₂ aumenta (diminuisce) in funzione del tempo di irradiazione ed indica l'inizio della degradazione ossidativa del colorante a CO₂, H₂O e acidi minerali (Figura 3). L'aumento del potenziale del TiO₂ corrisponde a pH più acidi ed a crescenti concentrazioni di radicali superossido, rilevati dall'elettrodo a superossido dismutasi. Gli andamenti del potenziale del biosensore a Sod in funzione del tempo per tutti i coloranti analizzati sono ripor-

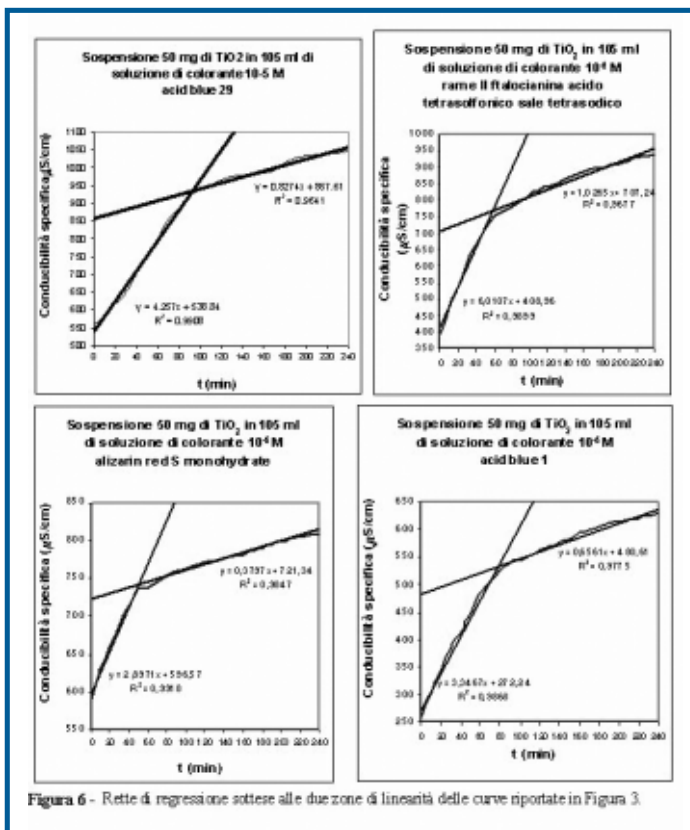


Figura 6 - Rette di regressione sottese alle due zone di linearità delle curve riportate in Figura 3.

tati in Figura 4; dopo un primo intervallo di tempo, necessario ad innescare la reazione di formazione dei radicali e durante il quale il potenziale diminuisce e raggiunge un minimo, il potenziale dell'elettrodo a Sod cresce nel tempo per la formazione dei radicali, tuttavia per rame II ftalocianina e per Acid blue 29, rispettivamente, dopo 140 min e 40 min, il potenziale ricomincia a diminuire indicando che non si formano più radicali e che la reazione è terminata. Le curve della conducibilità specifica χ in funzione del tempo t sono riportate in Figura 5; in tali curve si possono riconoscere due zone di linearità; per ogni colorante, sono riportati in Figura 6 le due rette di regressione sottese alle due zone di linearità di tali curve e in Tabella 1 le equazioni di tali rette.

In questo lavoro sono stati assunti tentativamente come indici di degradazione per tutti i coloranti:

- la pendenza della curva del potenziale del TiO_2 nel tempo p_{TiO_2} (l'aumento del potenziale del

Figura 6 - Rette di regressione sottese alle due zone di linearità delle curve riportate in Figura 3.

Figura 7 - Grafico della percentuale di abbattimento nel tempo per i singoli coloranti a seguito del trattamento elettrochimico.

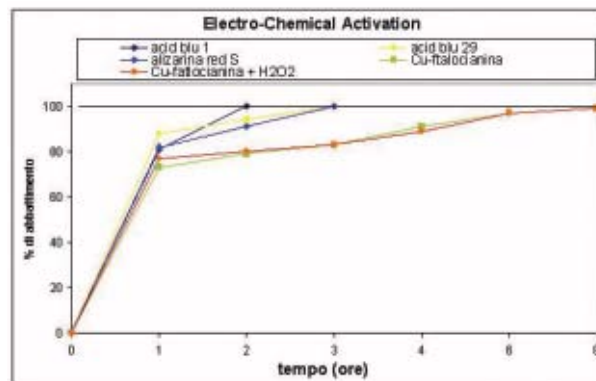
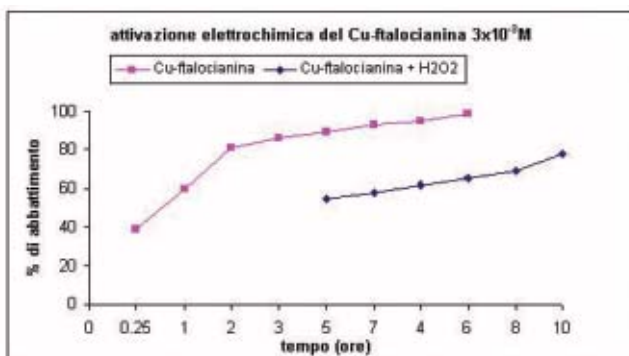


Figura 8 - Andamento delle percentuali di abbattimento nel tempo di Cu-ftalocianina in presenza ed in assenza di acqua ossigenata a seguito del trattamento elettrochimico.



TiO_2 nel tempo corrisponde all'aumento nel tempo dell'acidità);

- la pendenza della curva del potenziale del biosensore a Sod in funzione del tempo p_{Sod} (l'aumento del potenziale è proporzionale all'aumento della concentrazione di radicali nel tempo e indica la velocità di variazione di concentrazione del radicale superossido);
- le pendenze delle due rette di regressione sottese alla curva della conducibilità specifica in funzione del tempo $p_{\chi 1}$ e $p_{\chi 2}$ (l'aumento della conducibilità specifica nel tempo è correlato alla degradazione della sostanza: la sostanza, tanto più conduce, tanto più si degrada);
- la percentuale di abbattimento nel tempo rilevata dagli spettri UV- Vis.

In Tabella 2 sono riportati tali indici (Figura 3 - 6). Dai dati riportati nella Tabella 2 si possono ricavare due scale di degradazione per i coloranti degradati per via fotocinetica dopo i 240 min dell'intera analisi:

- una scala determinata dai valori delle pendenze delle curve del potenziale del TiO_2 nel tempo p_{TiO_2} e delle pendenze delle due rette di regressione sottese alla curva della conducibilità specifica in funzione del tempo $p_{\chi 1}$ e $p_{\chi 2}$:
CuPht > AB29 > AB1 > Ars
- una scala determinata dai valori delle pendenze delle curve del potenziale del biosensore a Sod in funzione del tempo p_{Sod} :
CuPht > AB1 > AB29 > Ars.

La prima scala di degradazione è in accordo con i risultati della letteratura [2, 3, 20], Lachheb e Guillard hanno studiato la degradazione fotocatalitica dell'Alizarina e di altri coloranti e l'influenza della struttura chimica del colorante sulla degradazione fotocatalitica. Per quanto riguarda le cinetiche delle variazioni del pH

durante la reazione di mineralizzazione dell'Alizarina, in accordo alla stechiometria della reazione generale di ossidazione, il pH del mezzo di reazione dovrebbe diminuire; tuttavia il pH in una sospensione di TiO_2 , irradiata dall'UV, è un parametro piuttosto complesso dal momento che esso influenza: a) l'equilibrio di dissociazione dell'acqua, b) la carica superficiale del titanio rispetto al suo p_{zc} (punto di carica zero), c) lo stato di reazione dei reagenti organici e dei loro metaboliti. Il pH influenza contemporaneamente lo stato superficiale del titanio e lo stato di ionizzazione di molecole organiche ionizzabili. L'Alizarina ha il più basso coefficiente stechiometrico di formazione dell' H^+ rispetto agli

Colorante	y_1	R^2_1	y_2	R^2_2
rame II ftalocianina	$y = (6,01 \pm 0,27) +$	0,9899 (408,9 ± 9,8)	$y = (1,026 \pm 0,045) +$	0,9677 (707,2 ± 7,3)
acid blue 29	$y = (4,26 \pm 0,14) +$	0,9908 (538,8 ± 7,7)	$y = (0,827 \pm 0,043) +$	0,9641 (857,6 ± 7,3)
alizarin red S monohydrate	$y = (2,89 \pm 0,13) +$ (596,6 ± 3,9)	0,9918	$y = (0,379 \pm 0,011) +$ (721,3 ± 1,7)	0,9847
acid blue 1	$y = (3,35 \pm 0,15) +$ (272,24 ± 6,97)	0,9868	$y = (0,656 \pm 0,026) +$ (480,61 ± 4,3)	0,9775

altri coloranti e nel tempo si possono verificare reazioni successive di consumo del protone; dopo i 240 minuti può pertanto essersi degradata, ma non del tutto mineralizzata pur avendo il peso molecolare più basso dei quattro coloranti, il più piccolo numero di atomi di carbonio, solo due eteroatomi O e S e lo zolfo che si trova già al più alto stato di ossidazione (+6).

Nel colorante rame ftalocianina la presenza dello ione Cu^{2+} , al centro della molecola simmetrica, in condizioni aerobiche previene la ricombinazione elettrone-lacuna (Equazione 11) favorendo così la reazione di ossidazione in accordo a quanto riportato in letteratura [20]. La seconda scala potrebbe essere spiegata dal fatto che le reazioni avvengono sotto il controllo radicalico e che nel caso del CuPht e dell'AB29 non si formano più radicali rispettivamente dopo 140 e 40 min; inoltre la CuPht presenta anelli eterociclici suscettibili di attacco da parte dei radicali formati.

Attivazione elettrochimica

In Tabella 3 e in Figura 7 sono riportate le percentuali di abbattimento delle diverse soluzioni di coloranti 10^{-5} M sottoposte al sistema costituito dagli otto Fem, a cui è stata applicata una tensione costante. Le percentuali sono state ottenute applicando l'Equazione 12 con prelievi delle soluzioni ad intervalli di un'ora.

Dal grafico di Figura 7 si evince che l'Acid blue 1 è risultato il colorante più facilmente degradabile se sottoposto a trattamento elettrochimico. L'Acid blue 29 e l'Alizarina sono risultati degradati entro tre ore mentre il composto di Cu-ftalocianina ha presentato una scarsa degradabilità nel tempo e soltanto dopo otto ore si è potuto ottenere un abbattimento del 99%.

L'ordine di degradabilità è risultato, quindi, essere:

$CuPht < Ars = AB29 < AB1$.

A questo proposito, era interessante valutare se la presenza di un maggiore numero di radicali liberi favorisse il processo di degradazione abbreviandone il tempo. Alla soluzione del colorante è stata quindi aggiunta H_2O_2 all'1% ripetendo l'esperimento. I risultati riportati in Tabella 3 e nella Figura 7 non mostrano sostan-

Tabella 1 - Equazioni delle rette di regressione (Figura 6) sottese alle due zone di linearità delle curve della conducibilità specifica χ in funzione del tempo di irradiazione t (Figura 5).

Tabella 2 - Indici di degradabilità assunti in questo lavoro: p_{TiO_2} è la pendenza della curva del potenziale del TiO_2 nel tempo (Figura 3), p_{Sod} è la pendenza della curva del potenziale del biosensore a Sod in funzione del tempo p_{Sod} (Figura 4); $p_{\chi 1}$ e $p_{\chi 2}$ sono le pendenze delle due rette di regressione (Figura 6) sottese alla curva della conducibilità specifica in funzione del tempo (Figura 5); $X\%$ è l'efficienza della degradazione nel tempo rilevata dagli spettri UV-Vis.

Colorante	P_{TiO_2}	P_{Sod}	P_{χ}		χ_{max} ass (nm)	X % al tempo (min) di irradiazione 240 min
			$P_{\chi 1}$	$P_{\chi 2}$		
rame II ftalocianina	0,107	0,857	6,01	1,026	610	100
acid blue 29	0,091	0,311	4,26	0,827	600	100
alizarin red S monohydrate	0,053	0,153	2,89	0,379	424	100

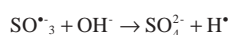
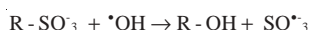
ziali differenze con o senza aggiunta di acqua ossigenata. Probabilmente, in questo caso, la spiegazione può essere attribuita al fatto che la bassa concentrazione di colorante pari a 10^{-5} mol/l, a parità di condizioni operative (tensione e flusso costanti), non consente di evidenziare differenze all'aumentare dei radicali liberi senza portare ad alcuna modifica della cinetica di degradazione. Per evidenziare in qualche modo una differente cinetica di reazione con l'aumentare della concentrazione dei radicali liberi si è provato ad aumentare la concentrazione del colorante in soluzione a 3×10^{-5} mol/l. Allo stesso modo, si è ritenuto interessante monitorare la presenza e la persistenza dei radicali liberi nel tempo durante l'esperimento di attivazione elettrochimica. La quantità e la persistenza nel tempo dei radicali liberi è stata determinata mediante un sensore a Sod. I risultati sono riportati in Tabella 4 e Figura 8. Si può notare come la Cu-ftalocianina risulti piuttosto persistente con solo il 78% di abbattimento dopo dieci ore di trattamento elettrochimico. L'aggiunta di H_2O_2 alla soluzione ha invece favorito in questo caso il processo di degradazione. Infatti, già dopo cinque ore si era ottenuto il 98% di abbattimento e cioè la stessa percentuale ottenuta con una concentrazione di colorante di 10^{-5} mol/l (Figura 8). Inoltre, la concentrazione di radicali liberi, in presenza di H_2O_2 , aumentava già dopo i primi 15' per poi diminuire drasticamente entro la prima ora. Con l'aumento della concentrazione di colorante, a parità di condizioni operative, si è potuto evidenziare come la presenza di un ossidante come l' H_2O_2 abbia potuto influire in maniera positiva abbreviando i tempi del processo di degradazione elettrochimica del CuPht.

Meccanismo di reazione della degradazione di tipo radicalico

Sia la fotodegradazione sia l'attivazione di tipo elettrochimico seguono meccanismi di reazione simili tra loro che coinvolgono la formazione di radicali liberi responsabili dei processi ossidativi. I quattro coloranti presentano atomi di zolfo: AB1 ha due gruppi solfonici posti sull'anello benzenico, AB29 ha due gruppi solfonilici, posti entrambi sull'insieme naftalenico poco reattivo; Ars ha il gruppo solfonilico posto sull'anello del diidrossibenzene più reattivo di altre parti della molecola per la presenza di gruppi donatori OH, CuPht ha quattro gruppi solfonici posti sugli anelli benzenici dei gruppi isoindolici.

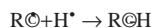
La presenza dei quattro gruppi elettronattrattori SO_3^- è probabilmente all'origine della degradazione meno efficiente della CuPht per via elettrochimica

Gli ioni SO_4^{2-} sono prodotti iniziali, che risultano direttamente dall'attacco iniziale sul gruppo solfonilico [2, 3]; altri ioni solfato si possono formare dalla degradazione di intermedi contenenti SO_3^- . Il rilascio di SO_4^{2-} può essere valutato attraverso l'attacco iniziale di OH: un radicale •OH:



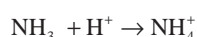
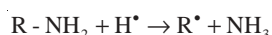
L'atomo di idrogeno H[•], così generato, può reagire in differenti modi possibili:

- reazione con altri radicali.



- reazione con un gruppo funzionale neutro come un gruppo amminico.

Per AB29, ABI e CuPht la mineralizzazione totale degli eteroatomi di azoto dovrebbe portare a ioni inorganici NH₄⁺ e NO₃⁻. L'atomo di azoto del gruppo amminico per AB29 può portare a ioni NH₄⁺ attraverso attacchi successivi di atomi H[•]:

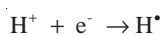


Gli atomi di H[•] possono essere generati da altre reazioni redox o dalla fotoriduzione di protoni:

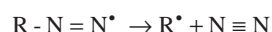
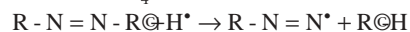
Tabella 3 - Andamento della percentuale di abbattimento nel tempo per i singoli coloranti dopo attivazione elettrochimica.

Colorante	acid blue 1	acid blue 29	alizarin red S	Cu-ftalocianina	Cu-ftaloc. + H ₂ O ₂
max ass. Vis	630 nm	600 nm	424 nm	610 nm	610 nm
dopo 1 ora	81%	88%	82%	73%	77
dopo 2 ore	100%	94%	91%	79%	80
dopo 3 ore	---	100%	100%	83%	83
dopo 4 ore	---	---	---	91%	89
dopo 6 ore	---	---	---	97%	98
dopo 8 ore	---	---	---	99%	99

Campioni al tempo t di degradazione	ΔE (V)* per elettrodo a Sod	CuPht 3x10 ⁻³ M	CuPht. 3x10 ⁻³ M + H ₂ O ₂ 1%
t = 0	+ 0,491	--	--
t = 15'	+ 1,015	--	39
t = 1 ora	- 0,208	--	60
t = 2 ore	- 0,305	--	81
t = 3 ore	- 0,348	--	86
t = 4 ore		55	89
t = 5 ore	- 0,360	58	93
t = 6 ore	--	62	95
t = 7 ore	- 0,367	65	99
t = 8 ore	--	69	
t = 10 ore	--	78	



La formazione di N₂ [2, 3] nei coloranti azoici, come l'Acid blue 29, può essere valutata attraverso gli stessi processi responsabili della formazione di NH₄⁺:



Il destino dell'azoto dipende fortemente dal suo stato iniziale di ossidazione: quando l'azoto è presente nello stato -3, come nei gruppi amminici, evolve spontaneamente a cationi NH₄⁺ con lo stesso grado di ossidazione, prima di essere successivamente e lentamente ossidato a nitrati; nei coloranti azoici ciascun atomo di azoto del gruppo azo -N=N- è nello stato di ossidazione +1; questo grado di ossidazione, vicino a zero, combinato con l'esistenza di un doppio legame -

Tabella 4 - Percentuale di abbattimento del Cu(II)ftalocianina acido tetrasolfonico sale tetrasodico (3x10⁻⁵M) in presenza o meno di H₂O₂ all'1% (v/v) dopo degradazione elettrochimica in funzione del tempo.

(*) ΔE > 0 si formano i radicali;

ΔE < 0 non si formano radicali.

ΔE = + 0,491 V al tempo t = 0 da imputare alla presenza di acqua ossigenata nel campione (l'elettrodo a Sod è infatti un elettrodo amperometrico per H₂O₂).

N=N- nella molecola iniziale di inquinante favorisce l'evoluzione dell'azoto gassoso attraverso il processo di riduzione a due stadi sopra riportato. L'evoluzione a N₂ costituisce il caso ideale per una reazione di decontaminazione coinvolgendo un prodotto finale contenente azoto totalmente innocuo.

CONCLUSIONI

Da tutte le misure sopra riportate si nota che:

- c'è una correlazione tra la degradazione, la concentrazione della sostanza da degradare ed il tipo di sostanza;

- in genere la concentrazione dei radicali cresce nel tempo; questo significa che la reazione avviene sotto il controllo radicalico;

- c'è un buon accordo tra le scale di degradabilità elettrochimica e fotochimica per ABI, AB29, Ars, mentre CuPht risulta il colorante meno degradabile elettrochimicamente ed il più degradabile fotochimicamente, pur essendoci un buon accordo tra i dati della pendenza della curva potenziale Sod vs tempo con entrambe le tecniche: la formazione di radicali termina nel primo caso dopo un'ora, nel secondo caso dopo due ore e 40'. Questo comportamento è da correlare alla struttura metalloorganica della molecola, che la rende più resistente alla degradazione elettrochimica. ■

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] www.bakhr.ru/newarticleseng.html
- [2] H. Lachheb *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39, 75.
- [3] C. Guillard *et al.*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 158, 27.
- [4] N. Danashevar *et al.*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157, 111.
- [5] K. Tanaka *et al.*, *Wat. Res.*, 2000, 34(1), 327.
- [6] V. Vamathevan, R. Amal *et al.*, *A: Chem.*, 2002, 148, 233.
- [7] S. Horikoshi, Y. Satou *et al.*, *A: Chem.*, 2001, 146, 109.
- [8] M.R. Dhananjeyan, R. Annappoorani *et al.*, *A: Chem.*, 1997, 109, 147.
- [9] D. Dvoranová, V. Brezová *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37, 91.
- [10] H. Hidaka, T. Shimura, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 109, 165.
- [11] H. Hidaka, K. Ajisaka *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 138, 185.
- [12] L.R. Skubal, N. K. Meshkov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148, 211.
- [13] K-H Lee, Y-C Kim *et al.*, *Electroanalysis*, 2000, 12(16), 1334.
- [14] L. Gomathi Devi, G.M. Krshnaiah, *Oriental Journal of Chemistry*, 2004, 20 (1), 111.
- [15] G. Ciardelli, I. Ciabatti *et al.*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 2003, 984, 29.
- [16] L. Campanella, G. Favero, M. Tomassetti, *Analytical Letters*, 1999, 32 (13), 2559.
- [17] L. Campanella, G. Favero *et al.*, *Sensors & Actuators B*, 1997, 44, 559.
- [18] L. Campanella, L. Persi *et al.*, *Annali di Chimica*, 2000, 90, 35.
- [19] L. Campanella, G. Favero *et al.*, *Analysis*, 1998, 26, 223.
- [20] L. Zang, C-Y Liu, X-M Ren, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*, 1995, 91 (5), 917.