APPLICAZIONE DI MATERIALI NANOSTRUTTURATI PER LA SALVAGUARDIA DEGLI AMBIENTI AGRARI

FILOMENA SANNINO

25 NOVEMBRE 2020

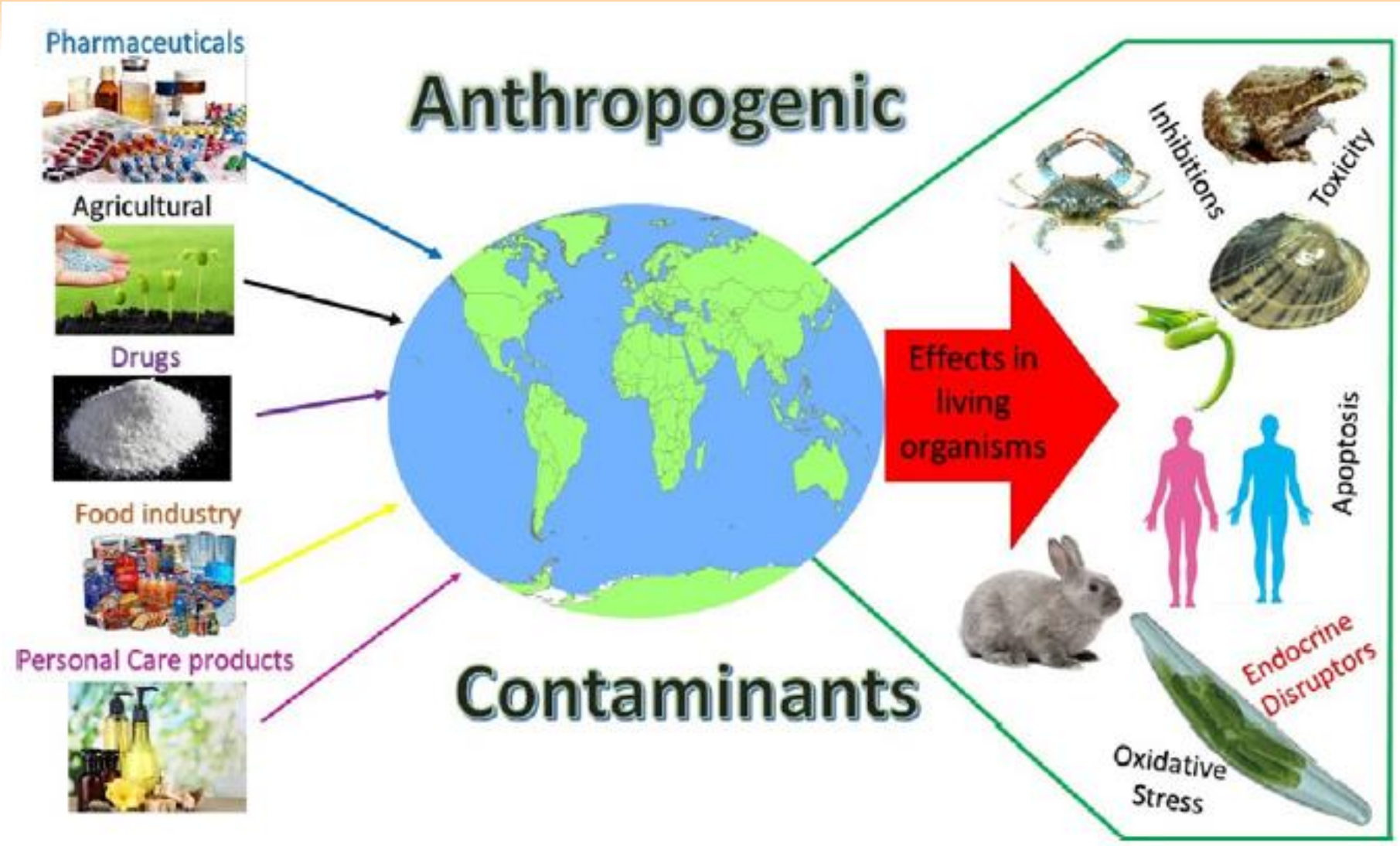
DIPARTIMENTO DI AGRARIA, PORTICI (NA)

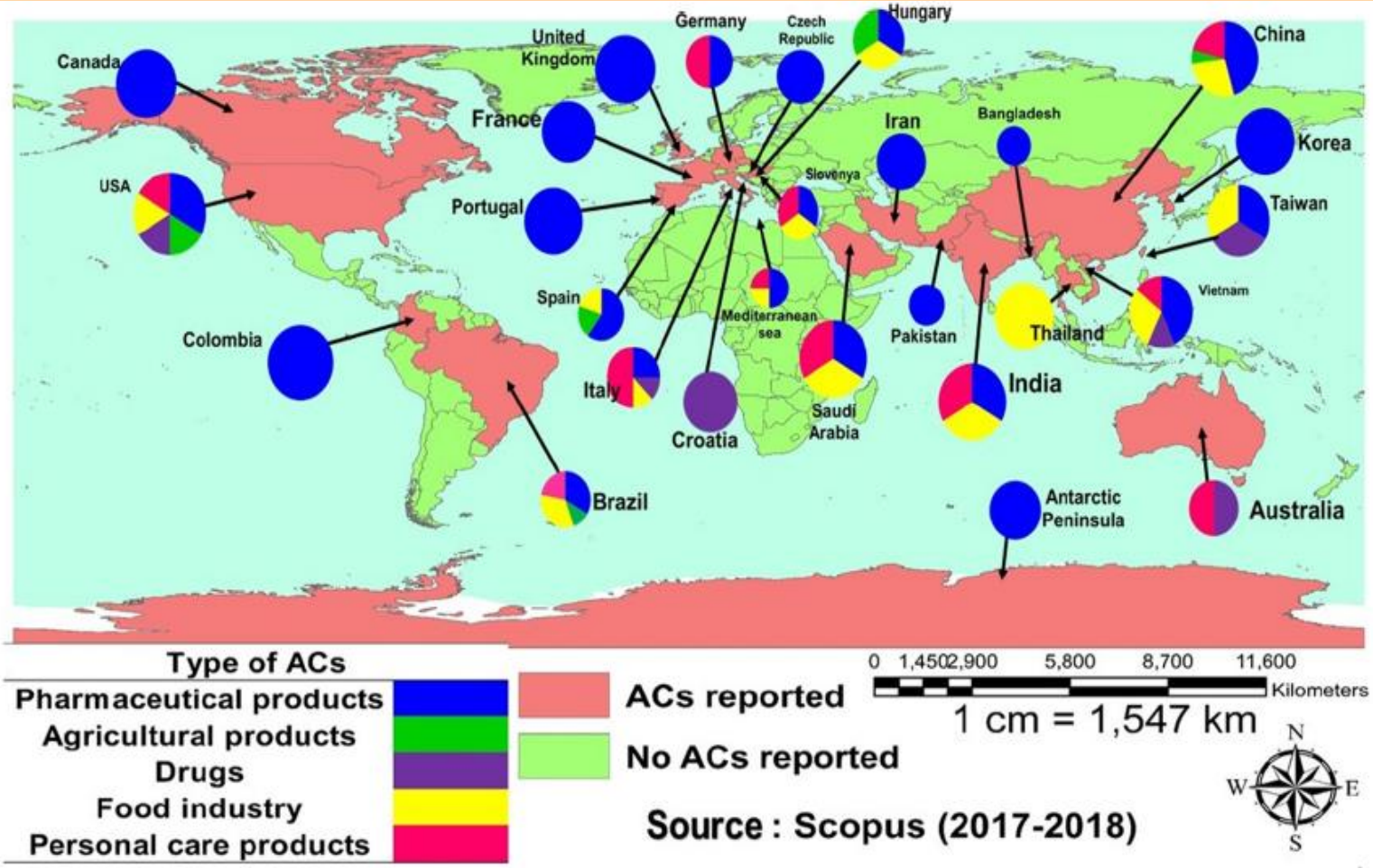
Industria

Medicina

Agricoltura

Contaminanti di origine Antropica


Pharmaceuticals
Agricultural
Drugs
Food industry
Personal Care products
Anthropogenic
Contaminants
Effects in living organisms
Inhibitions
Toxicity
Apoptosis
Endocrine Disruptors
Oxidative Stress



. Map of countries with possible existence of ACs. ACs were classified as per type. Figure was mapped using the software ArcGIS 9.3.1 (Esri, USA). (Data source SCOPUS 2017–2018).

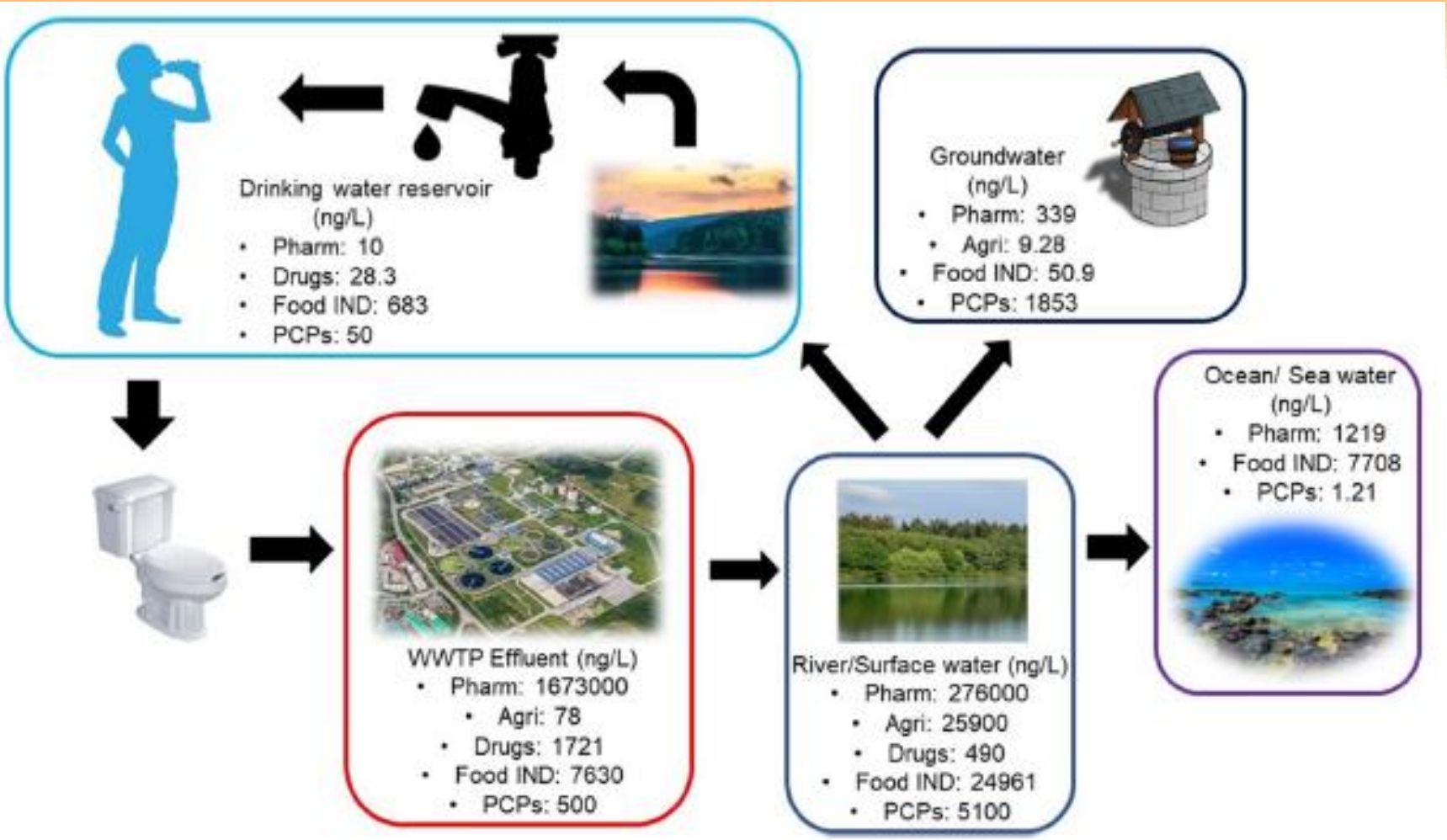


Fig. 1. Maximum concentrations of ACs found in different environmental matrices (Data source SCOPUS 2017–2018). Pharm: Pharmaceuticals, Food IND: Food Industry, Agri: Agricultural. PCPs: Personal care products.

L' Annuario dei dati ambientali ISPRA

Secondo l'**Annuario dei dati ambientali ISPRA 2018**, il quadro italiano della salute delle acque non è confortante. Troppi i pesticidi che contaminano le acque superficiali e sotterranee.

Nella lista delle sostanze rinvenute, un posto d'onore spetta al glifosato, erbicida che l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha classificato come "probabilmente cancerogeno per gli esseri umani" e che, in seguito a una votazione dell'Unione Europea nel 2017, è autorizzato ad essere utilizzato in Europa almeno fino al 2022.
È sempre più evidente, inoltre, la presenza di **miscele**, con un numero medio di circa 5 sostanze e un massimo di 55 sostanze in un singolo campione.

STATO ECOLOGICO dell'ECOSISTEMA ITALIANO?
Soddisfano gli obiettivi di qualità:

43% dei FIUMI
20% dei LAGHI

CONTAMINAZIONE DA PESTICIDI

ACQUE SUPERFICIALI: 370 punti di monitoraggio risultano inquinati con concentrazioni superiori ai limiti di qualità ambientali (23,8% del totale)

ACQUE SOTTERRANEE: **276** punti di monitoraggio registrano tale superamento (8,6% del totale)

Activa

Conseguenze

L'aumento negli ultimi decenni dell'uso di composti di sintesi in agricoltura non ha tenuto conto dei meccanismi di accumulo nel suolo e del loro impatto a lungo termine sull'ambiente.
Soltanto una modesta parte del pesticida irrorato nei campi raggiunge, infatti, l'organismo bersaglio. La maggiore quantità si disperde invece nella matrici ambientali, con conseguenze negative la cui entità dipende anche dal modo e dai tempi con cui le molecole si degradano dopo l'applicazione.

Erosione del suolo	Perdita di biodiversità	Impoverimento del suolo	Contaminazione acque

La qualità dell'acqua costituisce uno dei temi prioritari della agenda politica ambientale a causa della crescente domanda di acqua potabile e sicura.

L’Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, sottoscritta nel settembre 2015 dai governi dei 193 Paesi membri dell’ONU, ha un programma d’azione definito dai 17 Sustainable Development Goals (SDGs).

L’ obiettivo di sviluppo sostenibile 6 dichiara:

“Migliorare entro il 2030 la qualità dell’acqua riducendo l’inquinamento, eliminando le discariche, minimizzando il rilascio di prodotti chimici e scorie pericolose, dimezzando la quantità di acque reflue non trattate e aumentando considerevolmente il riciclaggio e il reimpiego sicuro a livello globale”.

Nasce la necessità di mettere a punto strategie volte al disinquinamento al fine di preservare lo stato di salute dei corpi idrici

Numerosi sono i trattamenti impiegati per la rimozione degli inquinanti organici dalle acque

Ossidazione chimica e fotochimica
Degradazione di Fenton
Degradazione biologica

Tra i numerosi processi di rimozione l'ADSORBIMENTO si è rivelata una delle tecniche più interessanti in ragione

- ***dei bassi costi***
- ***dell'alta efficienza***
- ***della grande semplicità operativa***

Materiali

- ✓ **Elevate superfici specifiche**
- ✓ **Porosità**
- ✓ **Stabilità chimico-fisica**

I materiali nanostrutturati hanno un enorme potenzialità per la loro applicazione nel settore ambientale e in particolare per il loro uso nella

- ***Prevenzione dell'inquinamento***

- ***Monitoraggio ambientale***

- ***Ripristino di siti contaminati***

Materiali nanostrutturati

materiali le cui proprietà strutturali e funzionali dipendono da componenti con almeno una delle tre dimensioni su scala nanometrica (1 nm = 10^{-9} m).

Prof.Richard Feynman, fisico statunitense considerato il padre della nanoscienza.

Nanomateriali

Come si preparano…

"top down": ridurre con metodi fisici le dimensioni delle strutture verso livelli nano.

- Limite dimensionale raggiungibile dipendente dagli strumenti utilizzati
- Elevato dispendio energetico

"bottom up": partire da piccoli componenti, atomi o molecole, per realizzare nanostrutture mediante sintesi o self-assembly.

- Precisione assoluta (fino al singolo atomo!)
- Totale controllo dei processi
- Nessun rifiuto
- Minore consumo di energia

Nanomateriali

…alcune proprietà…

A dimensioni nanometriche i **comportamenti** e le **caratteristiche** della materia **cambiano drasticamente** rispetto alle stesse sostanze di dimensioni maggiori

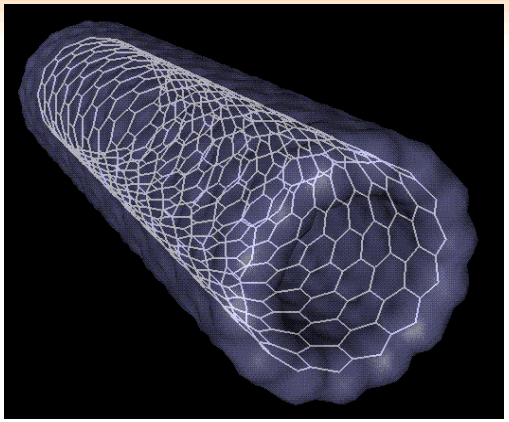
✓ L'alto rapporto **area superficiale/peso**…

✓ Il rapido aumento del **numero di particelle per unità di peso** con la riduzione della grandezza particellare…

✓ L'**effetto minimo** scaturito dalla **forza di gravità**…

…rendono le nanoparticelle molto più reattive di quelle più grandi

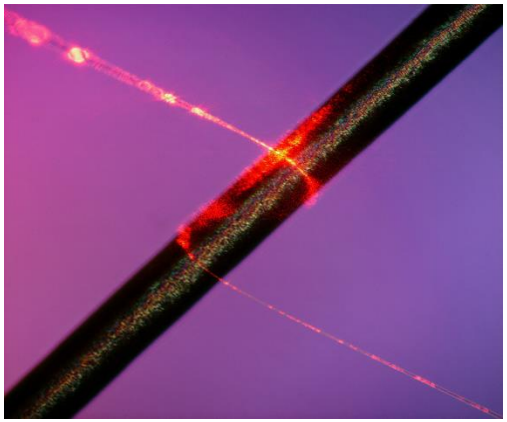
…alcuni esempi e potenzialità…



Carbon nanotube

I nanotubi di carbonio hanno straordinarie proprietà meccaniche come una **resistenza sperimentale alla trazione** di **63 GPa** (**più di 100 volte l'acciaio!**)

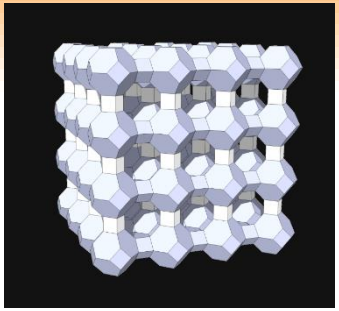
Infiniti campi di applicazione…



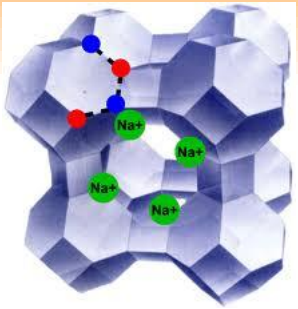
Nanowire di silice luce-conduttore (50 nm x 2 cm) che avvolge un capello

E' un filo **resistente** e **flessibile** capace di **guidare un fascio di luce ad altissima precisione**.

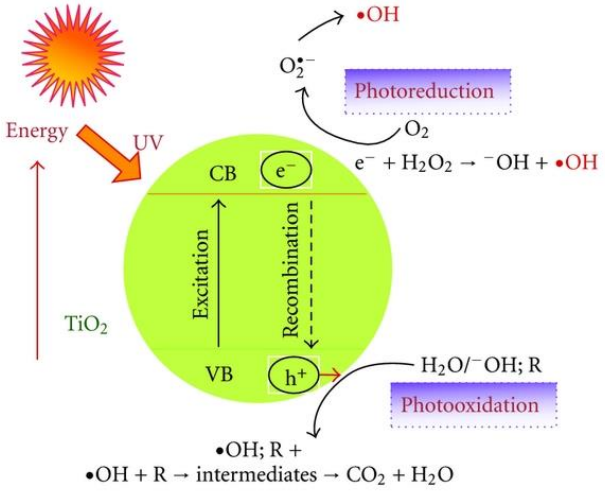
Potrebbe servire allo sviluppo di chip ottici più rapidi ed efficaci di quelli odierni

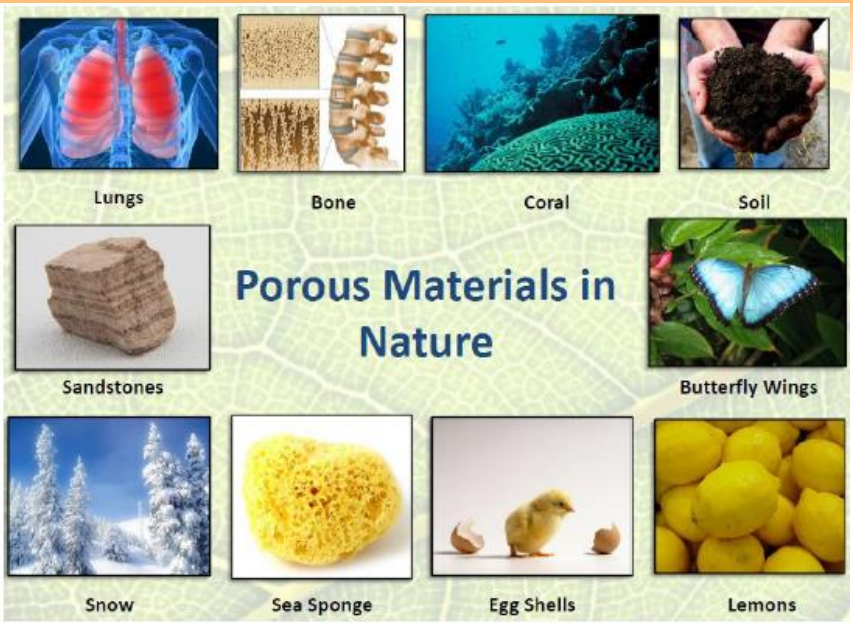


1. SISTEMI ZEOLITICI



2. MATERIALI IBRIDI ORGANICI-INORGANICI



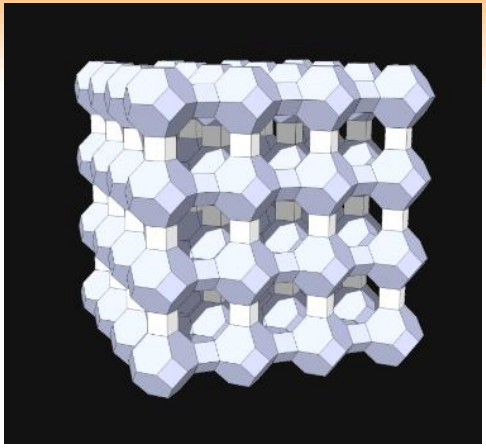


Definizione IUPAC di materiali porosi

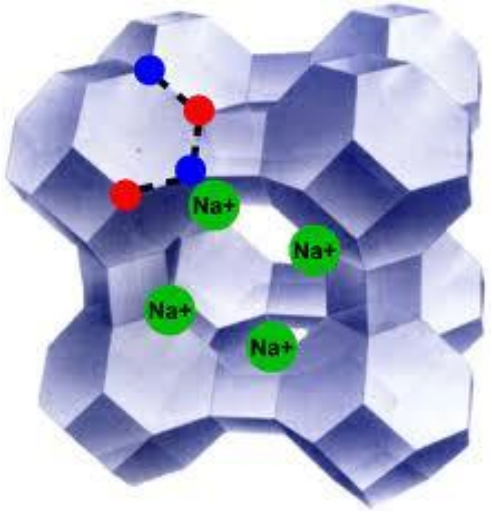
microporosi: diametro dei pori fino a 2 nm

mesoporosi: diametro dei pori da 2 a 50 nm

macroporosi: diametro dei pori oltre i 50 nm



1. SISTEMI ZEOLITICI

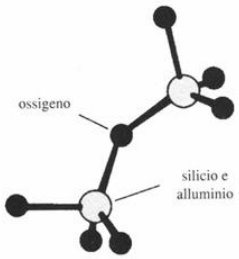


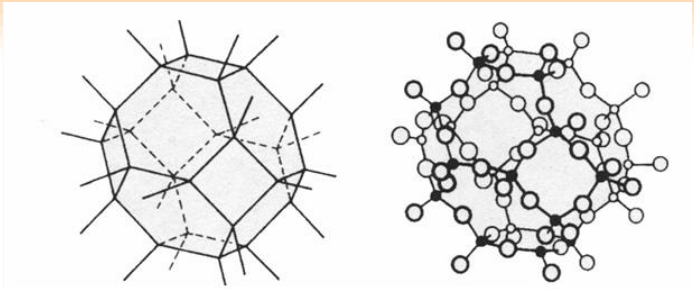
Sono stati oggetto di studio sistemi zeolitici per la rimozione di agrofarmaci nelle acque

Il punto focale della ricerca è stato

- ✓ **L'individuazione dei parametri che rendono più efficiente il processo di adsorbimento**
- ✓ **La comprensione dei meccanismi di interazione materiale-agrofarmaco**
- ✓ **Lo studio dei processi di rigenerazione dell'adsorbente.**

Le zeoliti





Le strutture cristalline delle zeoliti sono basate sull'assemblaggio di unità tetraedriche $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$legate insieme dalla condivisione di un vertice per ogni coppia di tetraedri, a formare dei ponti di ossigeno non-lineari.

La struttura di molte zeoliti è basata sull' assemblaggio di 24 tetraedri di Si e Al uniti a formare la così detta gabbia sodalitica (gabbia β)

Le zeoliti sono alluminosilicati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi appartenenti alla classe dei tectosilicati microporosi

formula generale $M_{x/z}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot nH_2O$

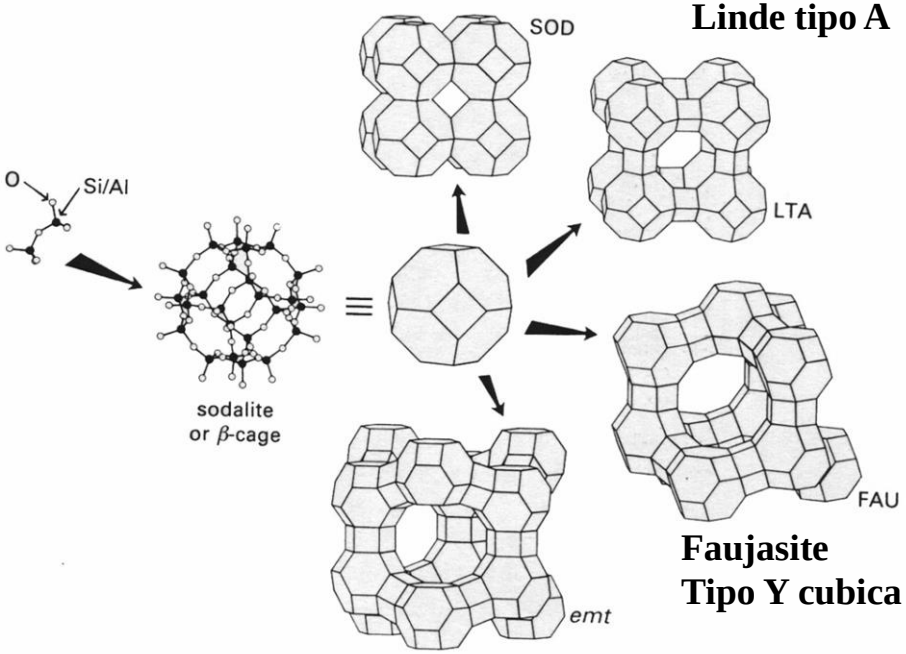
M = *catione metallico extra-reticolare di valenza z* (M^{z+}) *la cui presenza compensa la carica negativa della struttura zeolitica dovuta alla sostituzione isomorfa dell'alluminio (+3) con il silicio (+4)*

x *e* ***y*** *sono numeri generalmente non interi*

Il valore minimo del rapporto y/x è 1 (Si/Al ≥ 1)

Sodalite

Linde tipo A

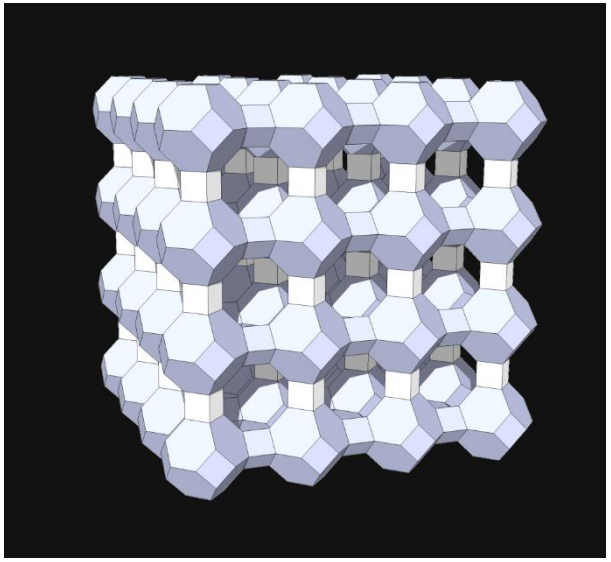


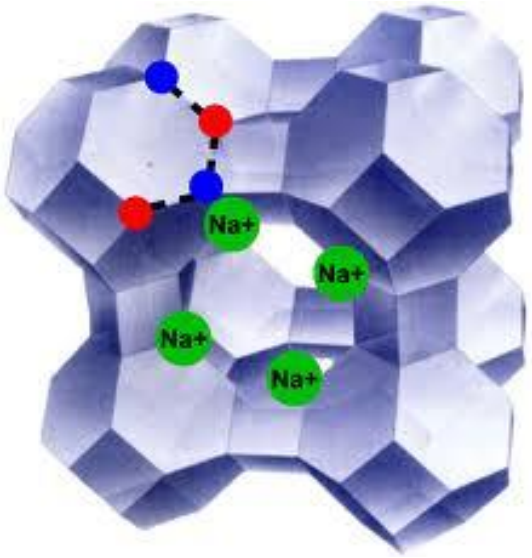
Faujasite
Tipo Y cubica

Tipo Y esagonale

Le zeoliti

La struttura della Zeolite tipo A





La disposizione spaziale dei tetraedri genera una rete di cavità e di canali uniformi, intercomunicanti e di dimensioni comprese tra 3 e 10 Å; questo comporta che le zeoliti siano caratterizzate da estese superfici specifiche ed ampi volumi interni.

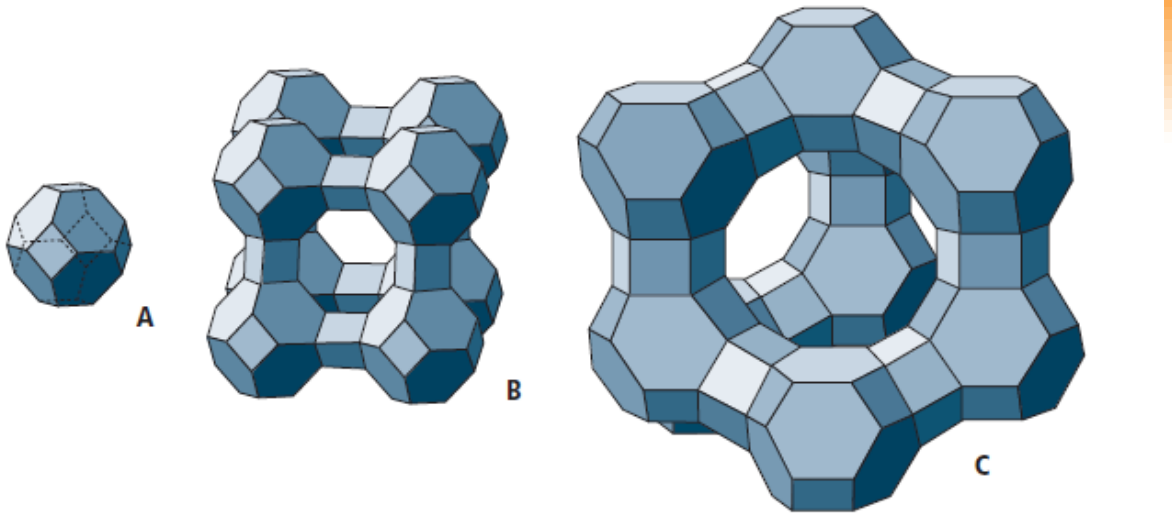


Figura. Unità cubo-ottaedrica della sodalite (A), struttura delle zeoliti di tipo Linde 'A'(B) e di tipo 'X' e'Y'(C).

Zeolite Y è il termine commerciale con cui viene indicato un prodotto di sintesi industriale omologo della faujasite, un minerale appartenente alla famiglia delle zeoliti naturali. L'unità base della faujasite è la gabbia sodalitica

Agrofarmaco modello: simazina

La recalcitranza della simazina verso i processi di degradazione chimica e biologica ha determinato il suo accumulo nell'ambiente con forti riflessi negativi
È noto essere tra i pesticidi più conosciuti ritrovato nelle acque di USA, Australia ed Europa

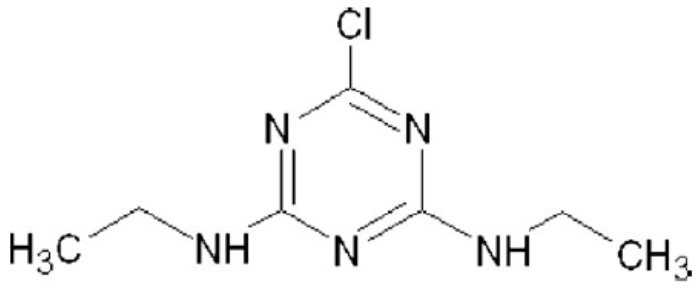


Fig. 1. Structure formula of simazine [2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazine].

Materiale usato:
Zeolite Y (Si/Al ratio 2.48) nella sua forma idrogenionica (Zeolite H-Y)
Area Superficiale 700 m^2/g

Vantaggi:

- ✓ Disponibilità in commercio e bassi costi
- ✓ Presenza di un solo tipo di finestre la cui dimensione più piccola è 0.740 nm, mentre la molecola di simazina ha lunghezza di 1.034 nm e larghezza di 0.749 nm
- ✓ Presenza di siti acidi capaci di mostrare una elevata affinità verso le coppie solitarie degli atomi di N della simazina
- ✓ Elevata stabilità termica

Journal of Hazardous Materials 229–230 (2012) 354–360

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Cyclic process of simazine removal from waters by adsorption on zeolite H-Y and its regeneration by thermal treatment

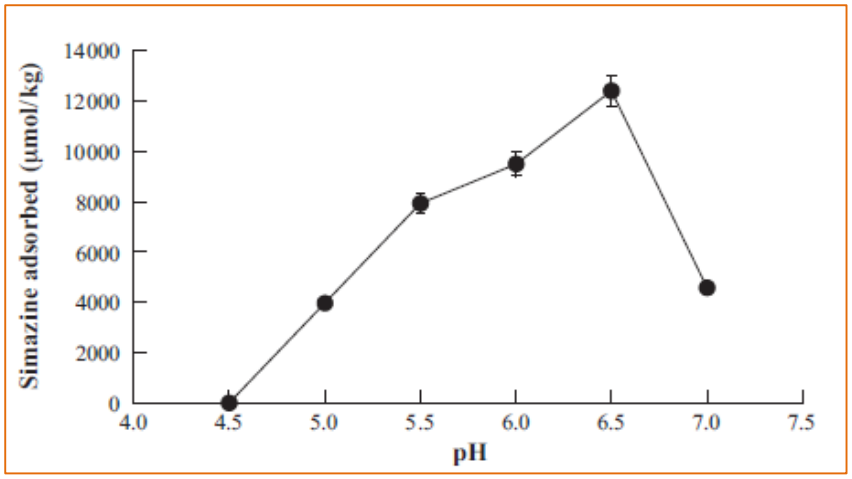
Filomena Sannino[a,*], Silvia Ruocco[a], Antonello Marocco[b], Serena Esposito[b], Michele Pansini[b]

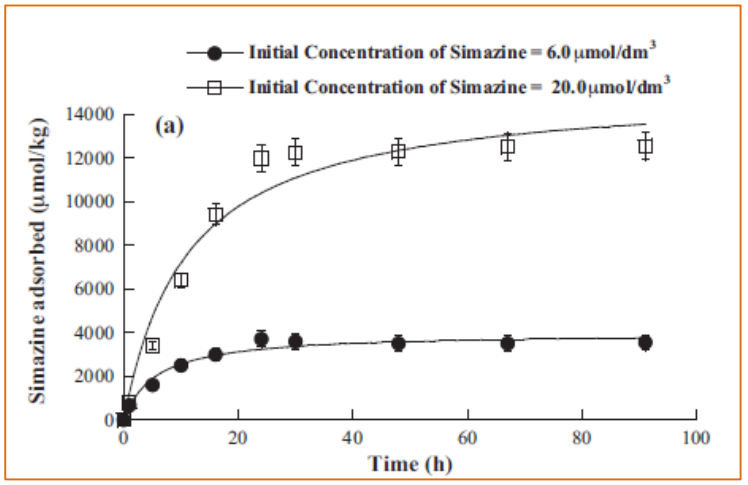
[a] *Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta, dell'Ambiente e delle Produzioni Animali, Università di Napoli "Federico II", Via Università 100, 80055 Portici (NA), Italy*
[b] *Laboratorio Materiali – Dipartimento di Meccanica, Strutture, Ambiente e Territorio – Università di Cassino – Via Di Biasio 43 – 03043 Cassino (Fr), Italy*

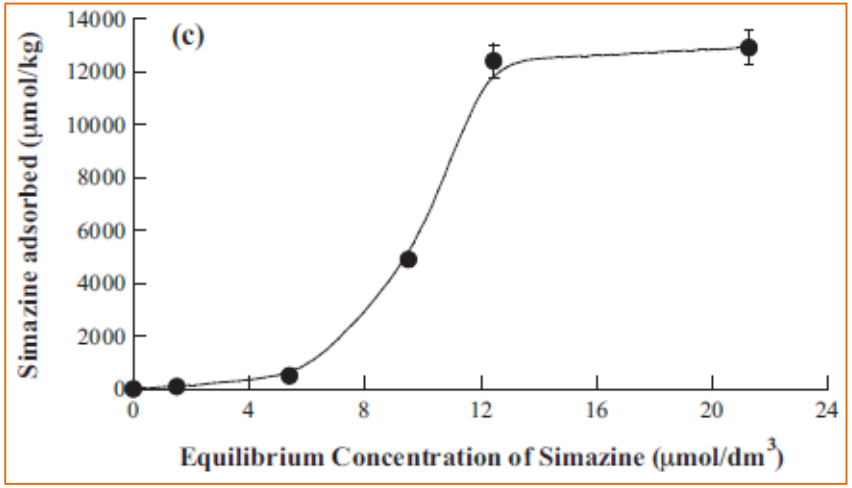
Focus della ricerca:

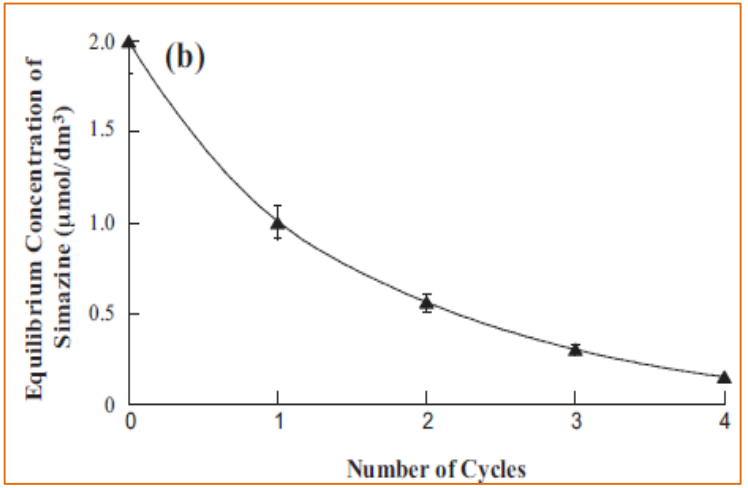
1.Valutazione dei fattori che influenzano l'adsorbimento (pH, tempo, concentrazione, rapporto solido/liquido)
2.Ottimizzazione del processo al fine di abbassare la concentrazione di agrofarmaco al di sotto del limite di legge (DLGS. N. 152/2006) 0.05 mg/L
3.Procedura di appropriata rigenerazione della matrice esausta
4.Definizione di un processo iterativo di rimozione dalle acque inquinate

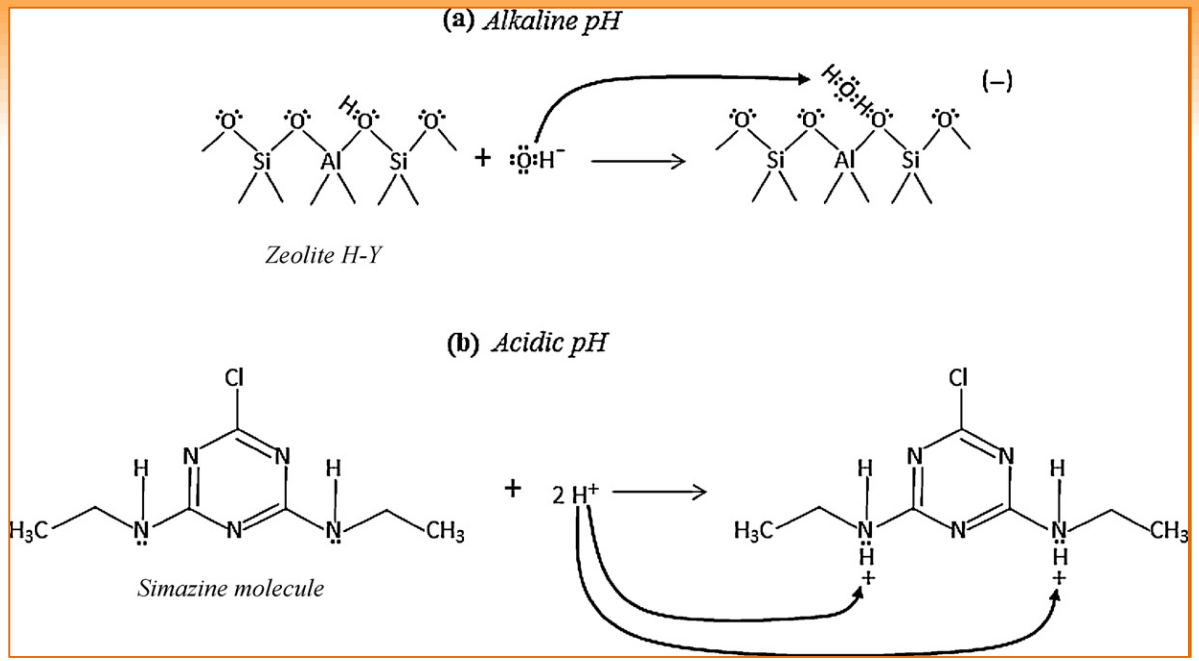
Determinazione analitica:HPLC
colonna C18
fase mobile 65:35 $CH_3CN:H_2O$
flusso: 1mL/min
λ: 220 nm









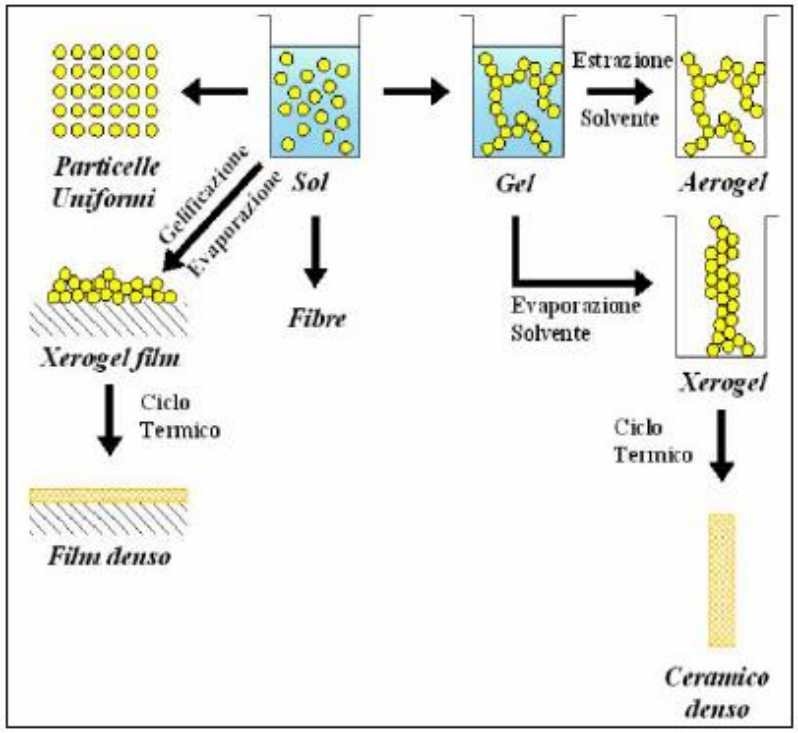


I risultati ottenuti hanno dimostrato che tre importanti obiettivi sono stati raggiunti con enormi vantaggi per applicazioni ambientali

-)l'abbattimento della concentrazione di erbicida, al di sotto del limite permesso, in acque superficiali e nelle fogne
-)la rigenerazione termica della matrice cosi' da poter essere usata di nuovo in un processo di rimozione ciclica
-)l'incenerimento dell'agrofarmaco mediante il processo di combustione

Silici Porose

Tecnica sol-gel



Due vie sono state seguite:

(I) sol-gel convenzionale

(II) sol-gel modificata

con cui sono stati ottenuti i seguenti campioni:

- SiO_2(I)400
- SiO_2(II)400
- SiO_2(II)600

Le diverse proprietà tessiturali ottenute per le matrici sono attribuibili alla flessibilità della tecnica sol-gel: opportune modifiche dei parametri di sintesi permettono la modulazione della struttura porosa e dell'area superficiale.

Specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_p) and micropore volume (V_{MP}) of the samples.

Samples	S_{BET} ($m^2\,g^{-1}$)	V_p ($cm^3\,g^{-1}$)	V_{MP} ($cm^3\,g^{-1}$)
SiO_2 (I) 400	410	0.183	0.151
SiO_2 (II) 400	705	0.364	0.056
SiO_2 (II) 600	670	0.331	0.061

Microporous and Mesoporous Materials 180 (2013) 178–186

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Simazine removal from waters by adsorption on porous silicas tailored by sol–gel technique

Filomena Sannino[a,*], Silvia Ruocco[a], Antonello Marocco[b], Serena Esposito[b], Michele Pansini[b]

[a] Dipartimento di Agraria, Università di Napoli "Federico II", Via Università 100, 80055 Portici Napoli (NA), Italy
[b] Dipartimento di Ingegneria Civile e Meccanica, Università di Cassino e del Lazio Meridionale, Via Di Biasio 43, 03043 Cassino (Fr), Italy

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

Article

pubs.acs.org/JPCC

Modes of Interaction of Simazine with the Surface of Model Amorphous Silicas in Water

Serena Esposito,[†] Filomena Sannino,[‡] Michele Pansini,[†] Barbara Bonelli,[§] and Edoardo Garrone*[,§]

[†]Department of Civil and Mechanical Engineering, Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Via G. Di Biasio 43, 03043 Cassino (FR), Italy
[‡]Department of Agriculture, Università di Napoli "Federico II", Via Università 100, 80055 Portici, Italy
[§]Department of Applied Science and Technology and INSTM Unit of Torino-Politecnico, C.so Duca degli Abruzzi 24, Politecnico di Torino, I-10129 Torino, Italy

PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

CrossMark

Cite this: Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 28950

The role of outer surface/inner bulk Brønsted acidic sites in the adsorption of a large basic molecule (simazine) on H-Y zeolite

Filomena Sannino,[a] Michele Pansini,[b] Antonello Marocco,[b] Barbara Bonelli,[c] Edoardo Garrone[c] and Serena Esposito*[b]

[a] Department of Agriculture Sciences, Università di Napoli "Federico II", Via Università 100, 80055 Portici (NA), Italy
[b] Department of Civil and Mechanical Engineering, Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Via G. Di Biasio 43, 03043 Cassino (FR), Italy. E-mail: s.esposi@unicas.it
[c] Institute of Chemistry, Department of Applied Science and Technology and INSTM Unit of Torino-Politecnico, C.so Duca degli Abruzzi 24, Politecnico di Torino, I-10129, Torino, Italy

Taylor & Francis

Journal of Environmental Science and Health, Part B

Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes

ISSN: 0360-1234 (Print) 1532-4109 (Online) Journal homepage: https://www.tandfonline.com/loi/lesb20

Adsorption of simazine on zeolite H-Y and sol–gel technique manufactured porous silica: A comparative study in model and natural waters

Filomena Sannino, Antonello Marocco, Edoardo Garrone, Serena Esposito & Michele Pansini

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

Article

pubs.acs.org/JPCC

Modes of Interaction of Simazine with the Surface of Amorphous Silica in Water. Part II: Adsorption at Temperatures Higher than Ambient

Serena Esposito,[†] Filomena Sannino,[‡] Marco Armandi,[§] Barbara Bonelli,[§] and Edoardo Garrone*[,§]

[†]Department of Civil and Mechanical Engineering, Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Via G. Di Biasio 43, 03043 Cassino, Frosinone, Italy
[‡]Department of Agriculture, Università di Napoli "Federico II", Via Università 100, 80055 Portici, Naples, Italy
[§]Department of Applied Science and Technology and INSTM Unit of Torino-Politecnico, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, I-10129, Torino, Italy

ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY, 2016
http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1151461

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Application of highly porous materials for simazine removal from aqueous solutions

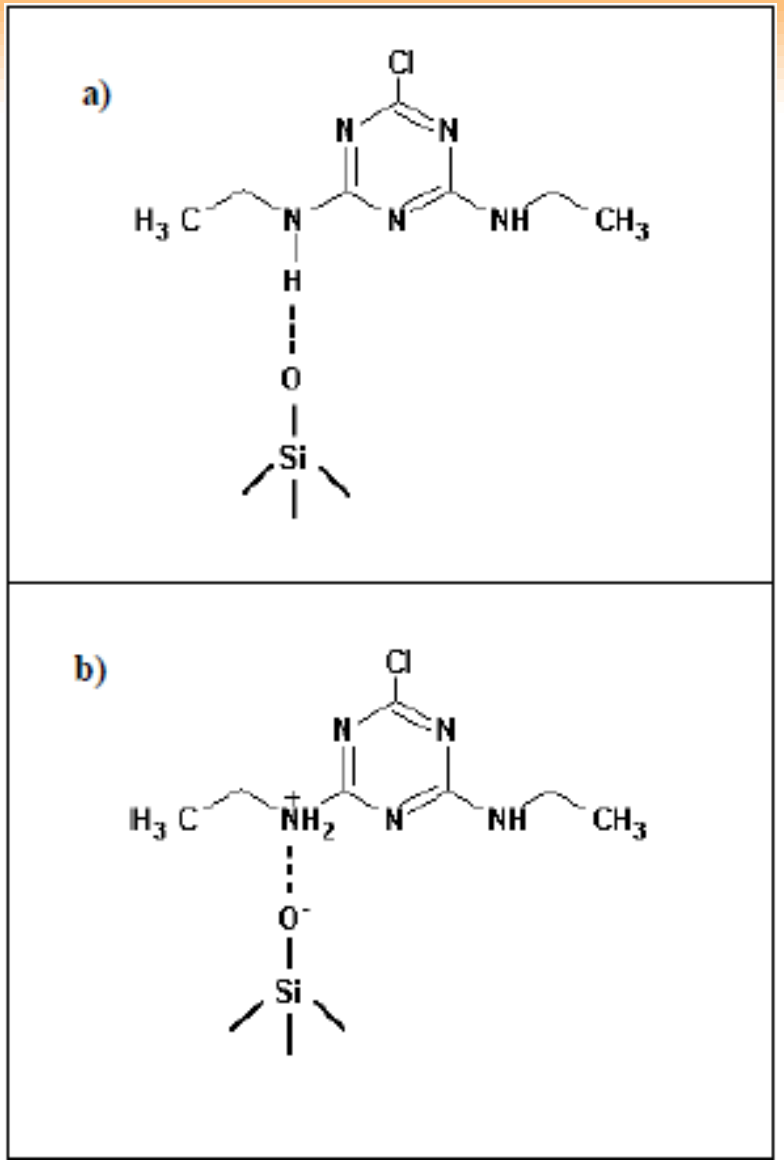
Serena Esposito[a], Edoardo Garrone[b], Antonello Marocco[a], Michele Pansini[a], Paola Martinelli[c] and Filomena Sannino[c]

[a]Department of Civil and Mechanical Engineering, Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Cassino, FR, Italy; [b]Department of Applied Science and Technology and INSTM Unit of Torino-Politecnico, Politecnico di Torino, Torino, Italy; [c]Department of Agricultural Sciences, University of Naples "Federico II", Portici, NA, Italy

L'atomo di idrogeno leggermente acido dei silanoli è in grado di interagire con le coppie solitarie di elettroni degli atomi di azoto delle catene laterali delle molecole di simazina. Questa interazione potrebbe avvenire in accordo a
due diversi meccanismi:

1) il legame idrogeno tra silanoli acidi e le molecole di simazina ;

2) il trasferimento protonico dai silanoli alle molecole di simazina, seguito da interazioni elettrostatiche che tengono insieme gli atomi di ossigeno carichi negativamente dei silanoli e le molecole di simazina protonate con carica positiva .



Interazione tra la molecola di simazina e i silanoli acidi: a) legame idrogeno;
b) trasferimento protonico dai silanoli alla simazina.

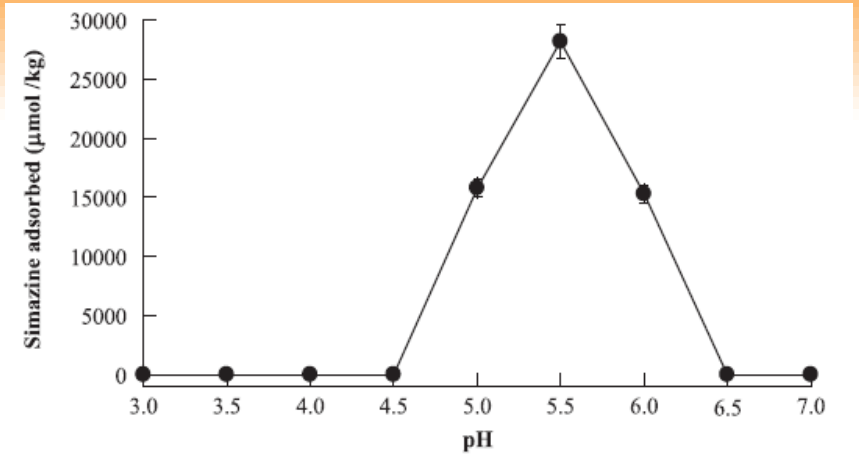


Fig. 2. Simazine uptake from water as a function of pH (s/l ratio = 1/10,000, contact time = 24 h).

L'adsorbimento di simazina su SiO_2(II)400 e sulla zeolite H-Y appaiono due fenomeni molto simili tra loro poiché, in entrambi i casi, la molecola di erbicida studiata leggermente basica è adsorbita su due matrici con proprietá acide. Sorprendentemente, la discrepanza relativa al valore di pH ottimale al quale avviene l'adsorbimento massimo della simazina è molto piccolo, e suggerisce che la matrice SiO_2(II)400 sia più acida della zeolite H-Y.

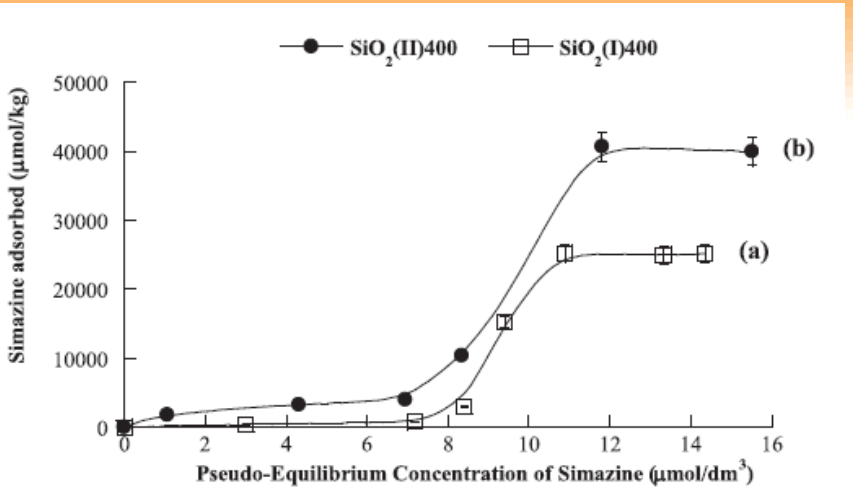


Fig. 4. Pseudo-isotherm of adsorption of simazine on samples SiO_2(I)400 (a) and SiO_2(II)400 (b).

Isoterme di tipo S che si approssimano a isoterme di tipo L

$q_e = Kc^{1/N}$ Equazione di Freundlich

La maggiore distribuzione della dimensione dei pori e la comparsa di pori più grandi rende il campione SiO_2(II)400 un candidato migliore per la rimozione della simazina dalle acque rispetto al campione SiO_2(I)400.

Le zeoliti possono anche essere proficuamente utilizzate come precursori di materiali compositi metallo-ceramici nanostrutturati con proprietà magnetiche

Anche questi materiali sono utilizzabili in acqua come adsorbenti di svariati tipi di molecole inquinanti, con l'importante proprietà aggiuntiva di poter essere veicolati nel liquido tramite un magnete esterno

Con il termine generale di ***materiali ceramici*** si indica una moltitudine di prodotti, ottenuti per cottura (sinterizzazione) di composti inorganici e prevalentemente non metallici;

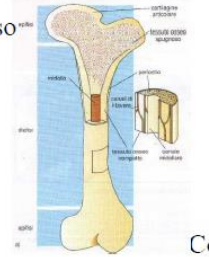
Con il termine generale di ***materiali compositi***

MATERIALI COMPOSITI

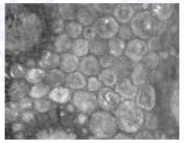
Bamboo

Ragnatela

Osso

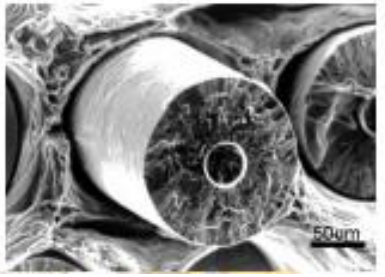


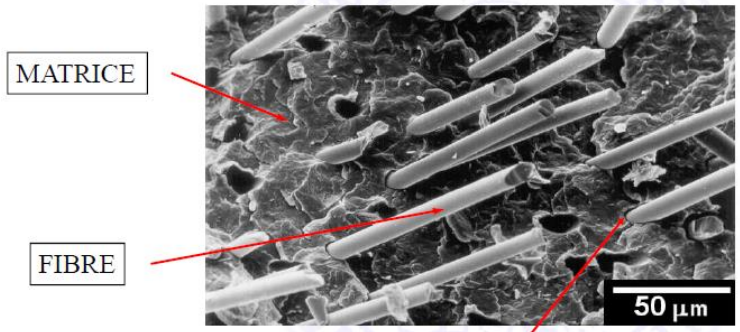
Argilla rinforzata con paglia



Composito con fibre di vetro

- **Composito:** Materiale multifase artificialmente creato in cui le fasi sono distinguibili per la presenza di una netta interfaccia
  - Inclusi: calcestruzzi, PMC, MMC, CMC
  - Esclusi: leghe metalliche
- Si distinguono nel composito
  - **Matrice** fase continua
  - **Rinforzo** fase dispersa o
  - **Interfaccia** rinforzo/matrice eventualmente modificata con agenti accoppianti
  - **Filler** o inerti riempitivi che riducono il contenuto di matrice





Ci riferiamo ad una recente classe di **adsorbenti magnetici la cui tecnica produttiva innovativa è protetta**

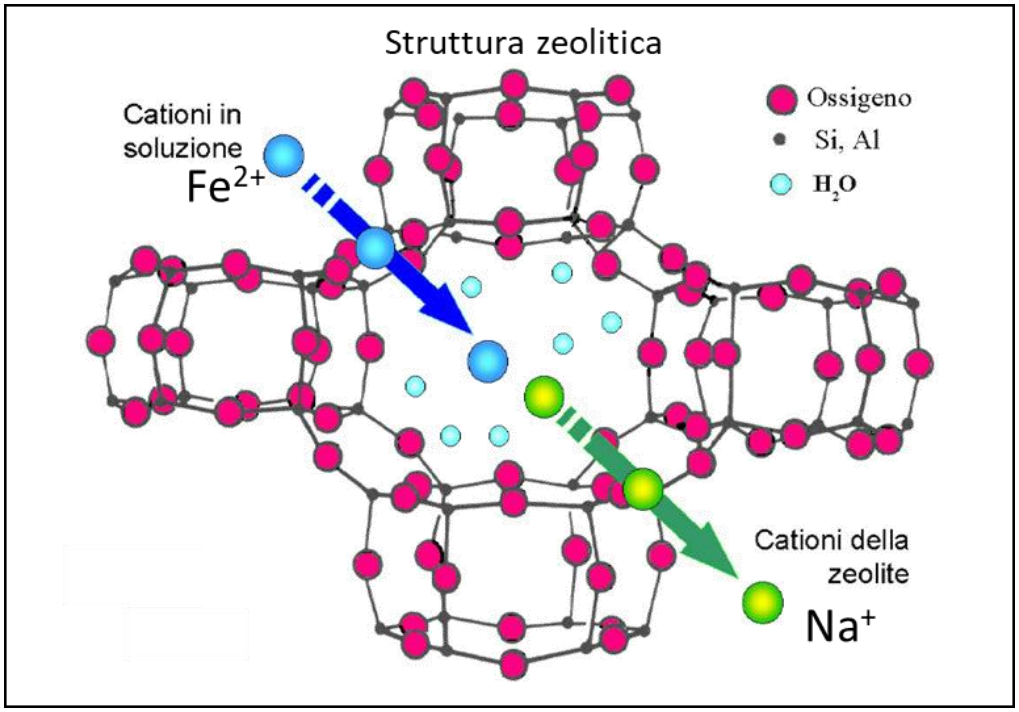
-)da un **brevetto italiano (MI 2014 A 000522)**

-)da un **brevetto internazionale (PCT Int. Appl. Numero pubblicazione WO/2015/145230).**

Materiali compositi metallo-ceramici nanostrutturati, costituiti da una fine dispersione di particelle di dimensioni nanometriche di metalli magnetici come Fe inserite in una matrice ceramica costituita principalmente da una soluzione solida di silice ed allumina amorfe.

1° step: Preparazione del precursore zeolitico contenente ioni Fe^{2+} tramite operazioni di scambio ionico

La zeolite sintetica 4A con formula $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}\cdot 27H_2O$ viene sottoposta ad un ciclo di scambi ionici in soluzione acquosa per sostituire gran parte degli ioni monovalenti di sodio presenti nei micro-canali del materiale, con gli ioni divalenti di ferro presenti nella soluzione di scambio



2° step: Trattamento termico di riduzione dei cationi metallici

Le polveri dopo gli scambi ionici, vengono sottoposte a trattamenti termici in ambiente riducente (miscela gassosa Ar/H_2 con 3% di H2) a temperature relativamente basse (600-800°C) con vari tempi di permanenza

Mano a mano che evolve il trattamento termico è noto che si verificano i seguenti fenomeni:

- ***Riduzione dei cationi dei metalli di transizione fino a numero d'ossidazione 0***
- ***Migrazione degli atomi dei metalli neoformati per formare dei "clusters" metallici all'interno delle cavità della zeolite e per formare delle particelle metalliche collocate sulla superficie esterna dei grani di zeolite.***
- ***Collasso termico della struttura microporosa delle zeoliti e conseguente passaggio ad una fase amorfa***
- ***Cristallizzazione di fasi ceramiche***

Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 527–538

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Novel process to prepare magnetic metal-ceramic nanocomposites from zeolite precursor and their use as adsorbent of agrochemicals from water

Michele Pansini[a], Filomena Sannino[b], Antonello Marocco[a], Paolo Allia[c], Paola Tiberto[d], Gabriele Barrera[d], Michelangelo Polisi[e], Edmondo Battista[f,g], Paolo Antonio Netti[f,g], Serena Esposito[a,*]

[a] Department of Civil and Mechanical Engineering and INSTM Research Unit, Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Via G. Di Biasio 43, 03043 Cassino, FR, Italy
[b] Department of Agricultural Sciences, University of Naples "Federico II", Via Università 100, 80055 Portici, NA, Italy
[c] Department of Applied Science and Technology and INSTM Unit of Torino-Politecnico, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy
[d] INRIM, Nanoscience and Materials Division, Strada delle Cacce 91, 10135 Torino, Italy
[e] Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Via Campi 103, 41125 Modena, Italy
[f] Interdisciplinary Research Centre on Biomaterials (CRIB) and Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale (DICMAPI), University of Naples Federico II, Piazzale Tecchio 80, 80125, Napoli, Italy
[g] Center for Advanced Biomaterials for Health Care@CRIB Istituto Italiano di Tecnologia, Largo Barsanti e Matteucci 53, 80125 Napoli, Italy

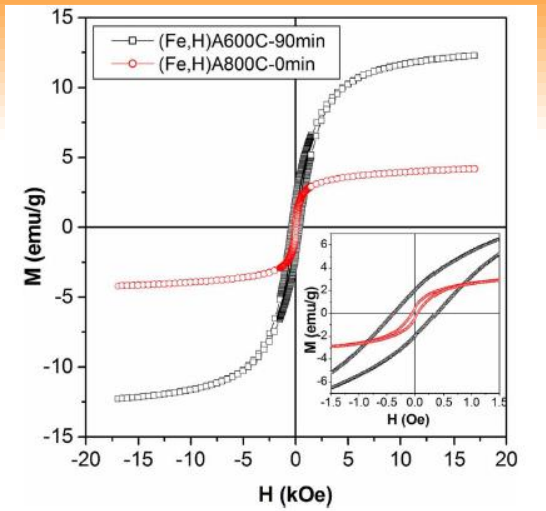


Fig. 5. Room-temperature magnetic hysteresis loops of (Fe,H)A800C–0 min (red symbols) and (Fe,H)A600C–90 min (black symbols); inset: low-field region. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

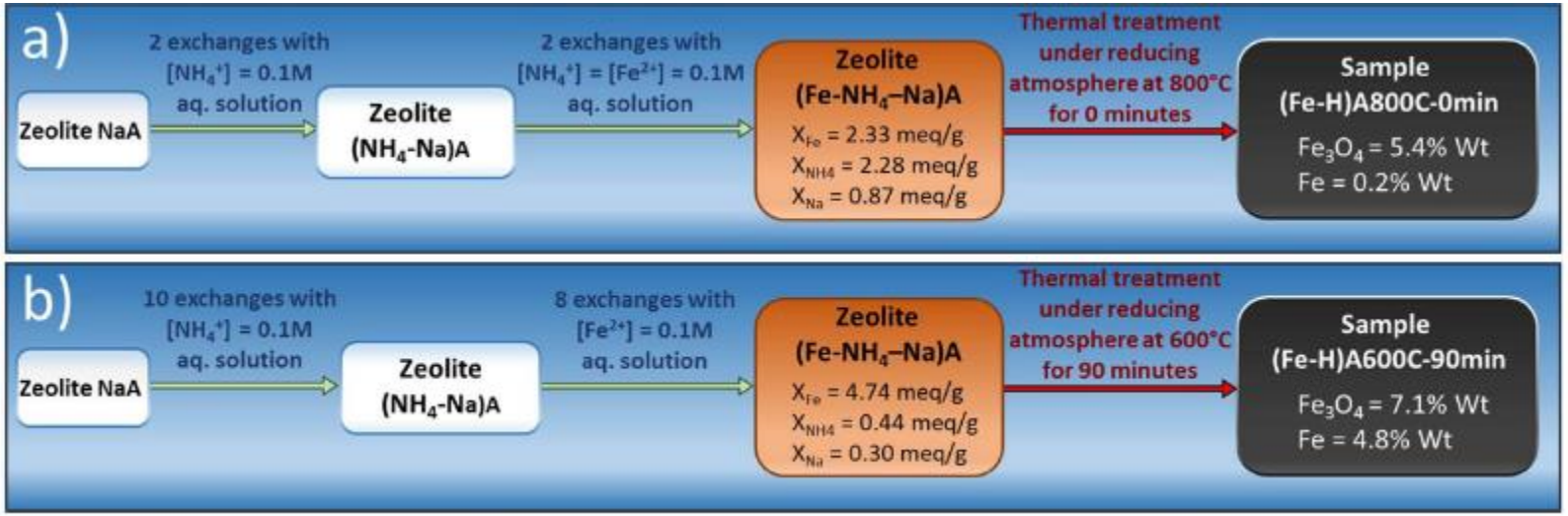


Fig. 1. Sequence of the operations performed in the preparation of magnetic adsorbents (Fe,H)A600C–90 min and b) (Fe,H)A800C–0 min.

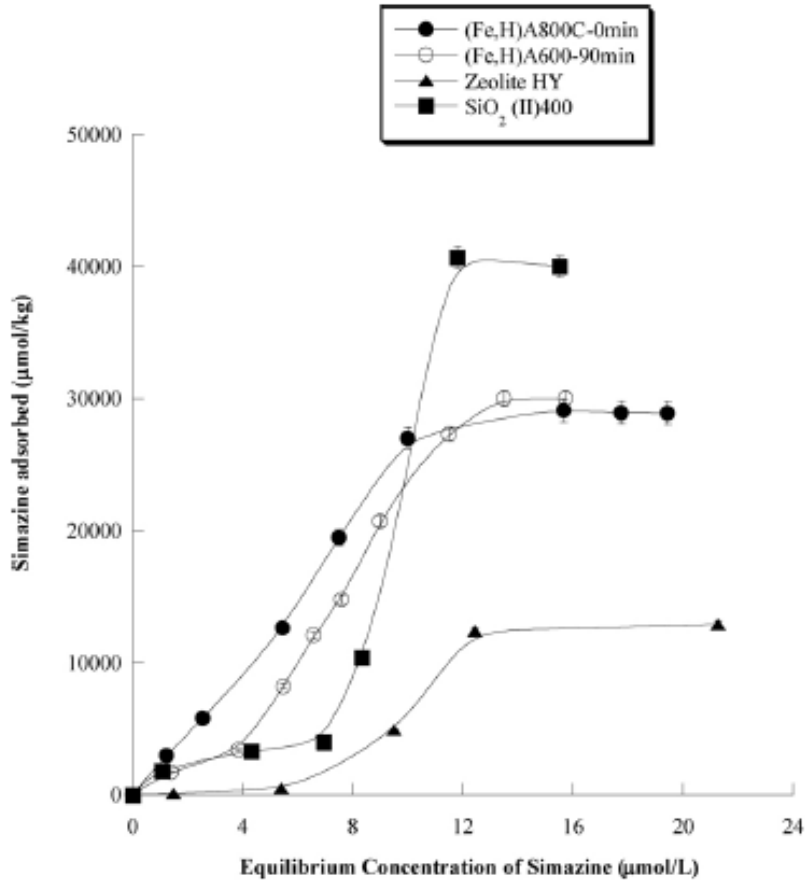


Fig. 8. Sorption isotherm of simazine on (Fe,H)A800C–0 min (full circles), (Fe,H)A600C–90 min (empty circles), zeolite HY(full triangle), and SiO2(II)400 (full square) samples.

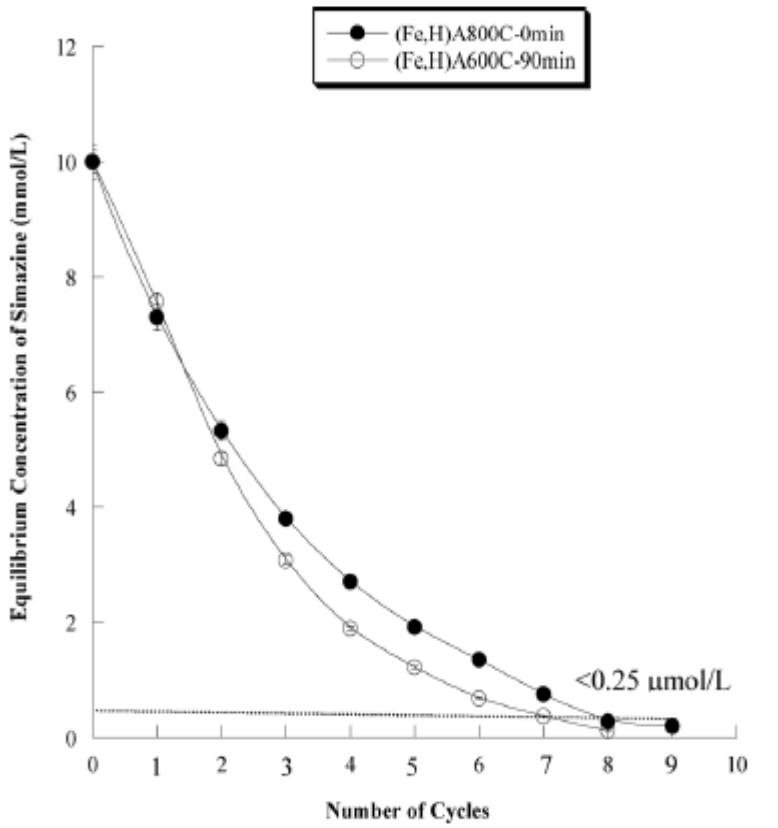
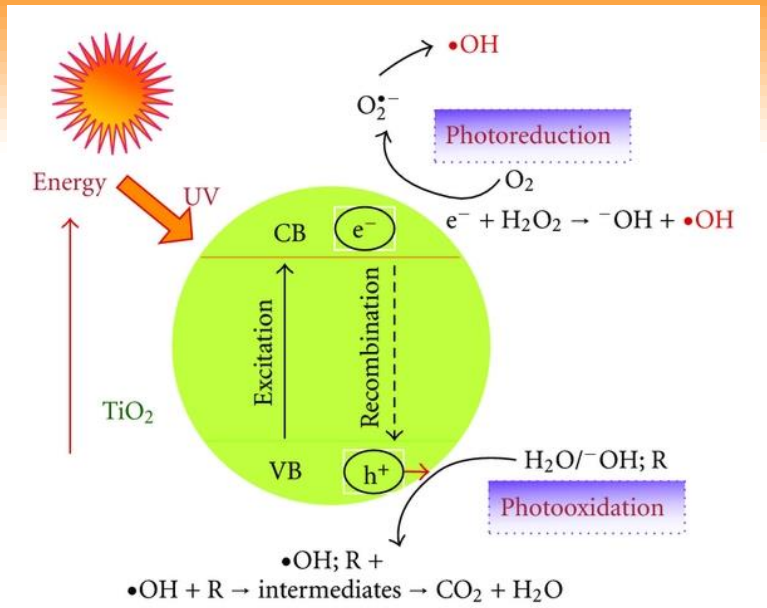


Fig. 9. Iterative process of simazine removal from waters, performed by repeatedly contacting (Fe,H)A800C–0 min (full circles) and (Fe,H)A600C–90 min (empty circles) samples with simazine aqueous solutions of 10 µmol/L initial concentration, at S/L ratio = 1/10,000 g/g, for 24 h, and pH 6.5 and 3.0, respectively. Dotted line indicates the law limit < 0.25 µmol/L.

VANTAGGI

- L'efficienza degli adsorbenti magnetici consente di portare la concentrazione di simazina al di sotto del limite di legge italiana (0,05 mg / L).
- La possibilità di guidare magneticamente gli adsorbenti a causa della loro significativa risposta magnetica
- La semplicità intrinseca del processo e delle operazioni correlate.
- La rigenerazione semplice ed economica dell'adsorbente esausto mediante trattamento termico di pochi minuti a circa 300 ° C in atmosfera inerte (creata da N_2) o riducente (creato da 2.0 vol.% di H_2 in miscela di Ar). Inoltre, tale rigenerazione comporta anche la distruzione di simazina mediante combustione.



2. MATERIALI IBRIDI ORGANICI-INORGANICI

TiO_2-acac

Tra i processi chimici disponibili per la degradazione di inquinanti organici la

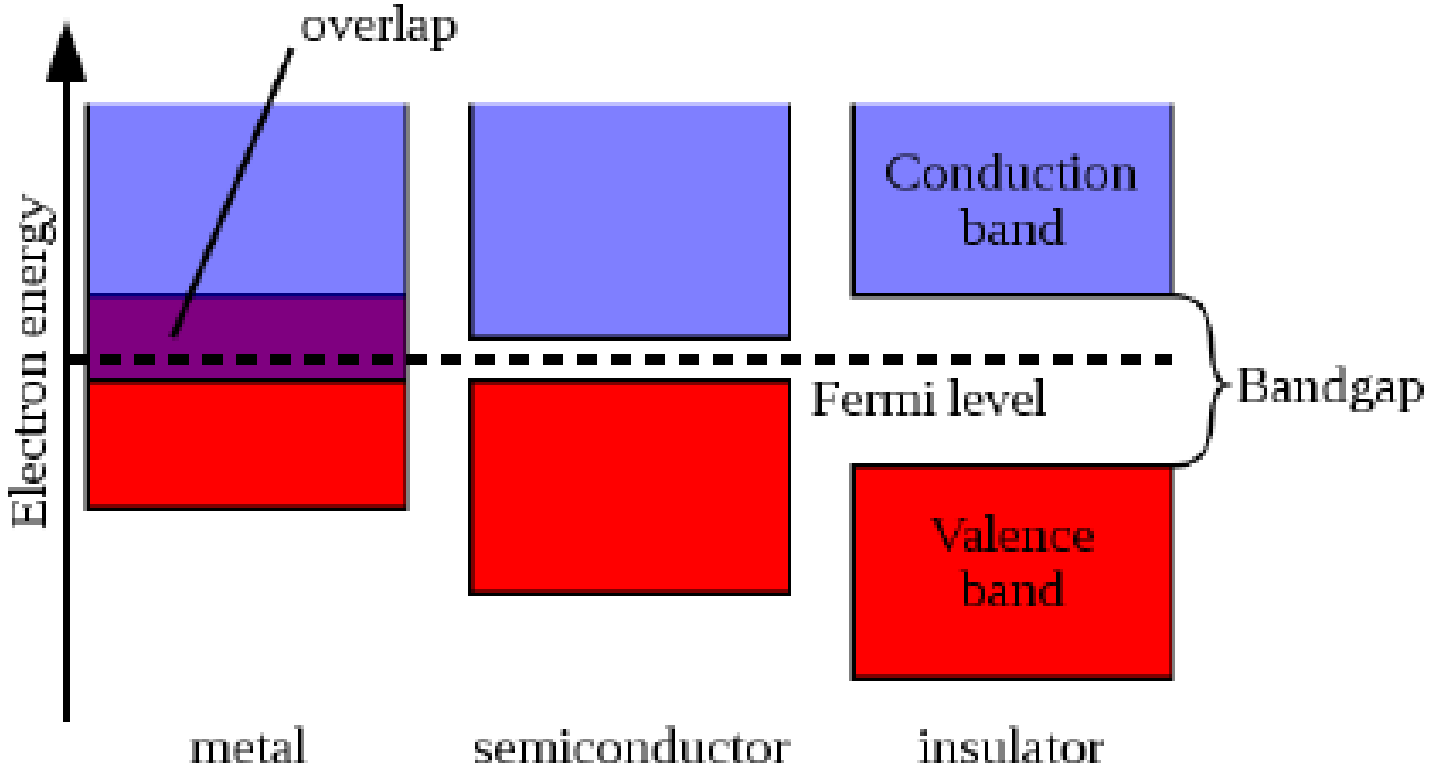
Fotocatalisi eterogenea riveste particolare interesse per:

-)versatilità

-)possibilità di sfruttare la luce solare come fonte energetica.

Concetti Base…..

A differenza di un conduttore, in cui gli elettroni sono liberi di muoversi, un semiconduttore puo' condurre in determinate condizioni, per esempio se illuminato o riscaldato.



La Fotocatalisi consiste…. E ha luogo….

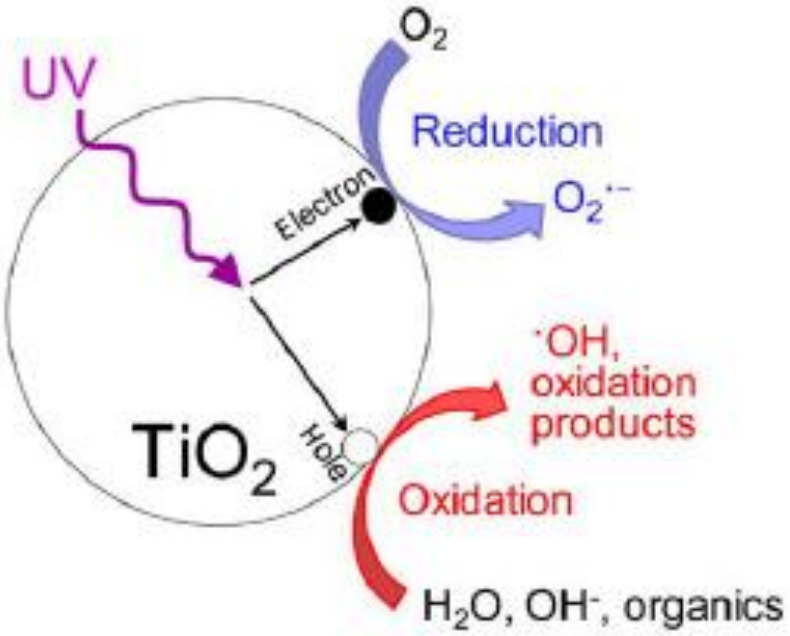
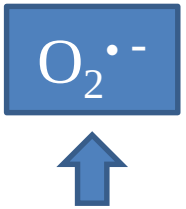


Fig. 1.3. Schema semplificato dei processi fotocatalitici su un semiconduttore (TiO_2)

Specie reattive dell'ossigeno (ROS)

Dall'ossidazione di molecole di H_2O



Dalla riduzione dell'O_2 adsorbito

TiO_2 e fotocatalisi

- Biossido di titanio: materiale semiconduttore con una varietà di impieghi, tra i quali la **fotocatalisi**.

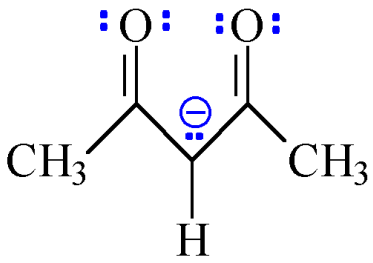
Vantaggi: disponibilità, economicità, non tossicità, stabilità chimica e inerzia biologica.

Svantaggio: utilizzo radiazione solare limitato all'UV (~5%), a causa dell'ampio *band gap* (3.0 – 3.2 eV).

Modificazioni chimiche del TiO_2 per estendere l'intervallo di assorbimento della luce:

- drogaggio
- fotosensibilizzazione
  - indiretta (con coloranti)
  - diretta: trasferimento di carica ligando-metallo

Ligandi: molecole organiche semplici, senza assorbimento nel visibile.

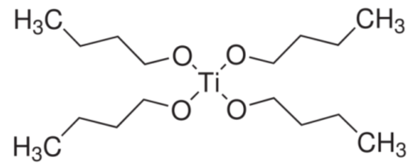


acetilacetonato

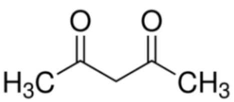
Sintesi di TiO_2-acac (1)

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

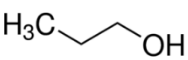
Tecnica ***sol-gel*** (approccio *bottom-up*)



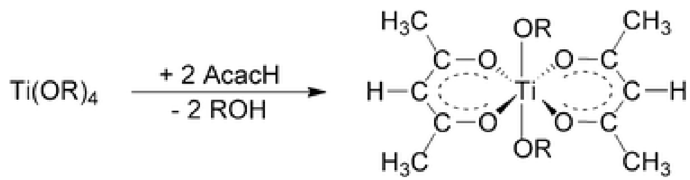
$Ti(OBu)_4$



acacH



1-propanolo



H_2O (+ HCl)
+
1-propanolo

idrolisi
policondensazione

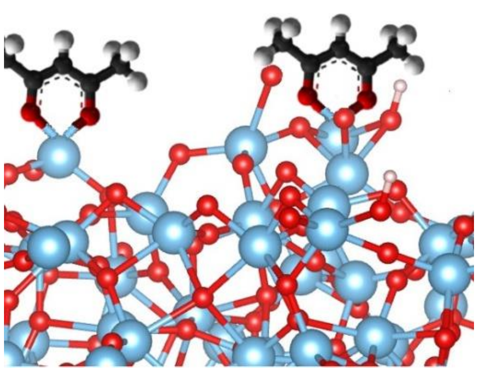
sol

GELAZIONE

gel

ESSICCAZIONE (30°C)

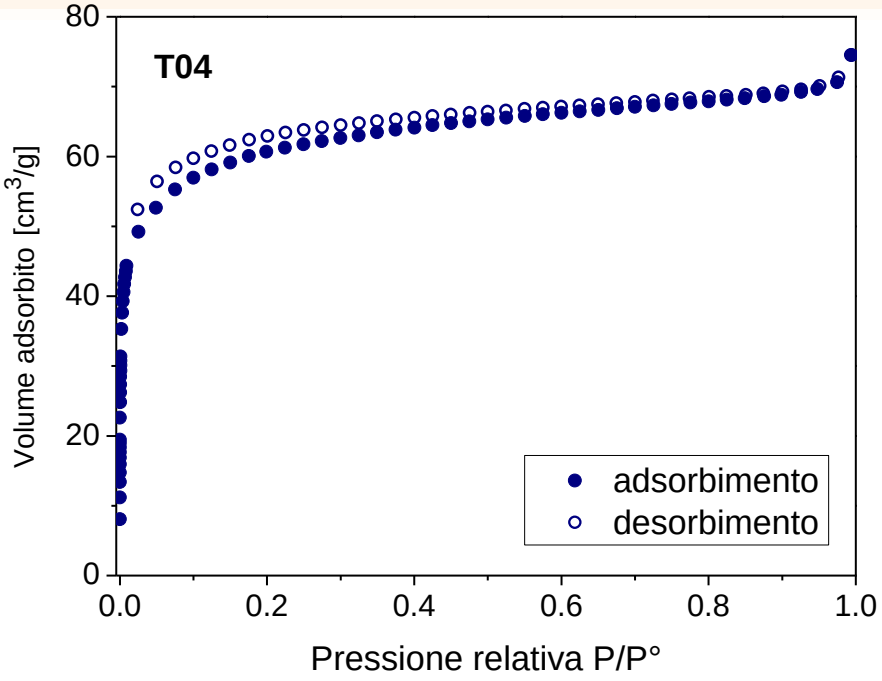
xerogel



Tecniche di caratterizzazione

TECNICA ANALITICA	INFORMAZIONI OTTENUTE
➢ Diffrazione a raggi X	struttura cristallina o amorfa
➢ Adsorbimento di azoto	area superficiale e porosità
➢ Termogravimetria e analisi termica differenziale (TG-DTA)	stabilità termica
➢ Spettroscopia FT-IR	struttura chimica
➢ Spettroscopia DRUV	stima del *band gap*
➢ Spettroscopia EPR	presenza di specie paramagnetiche

Area superficiale e porosità



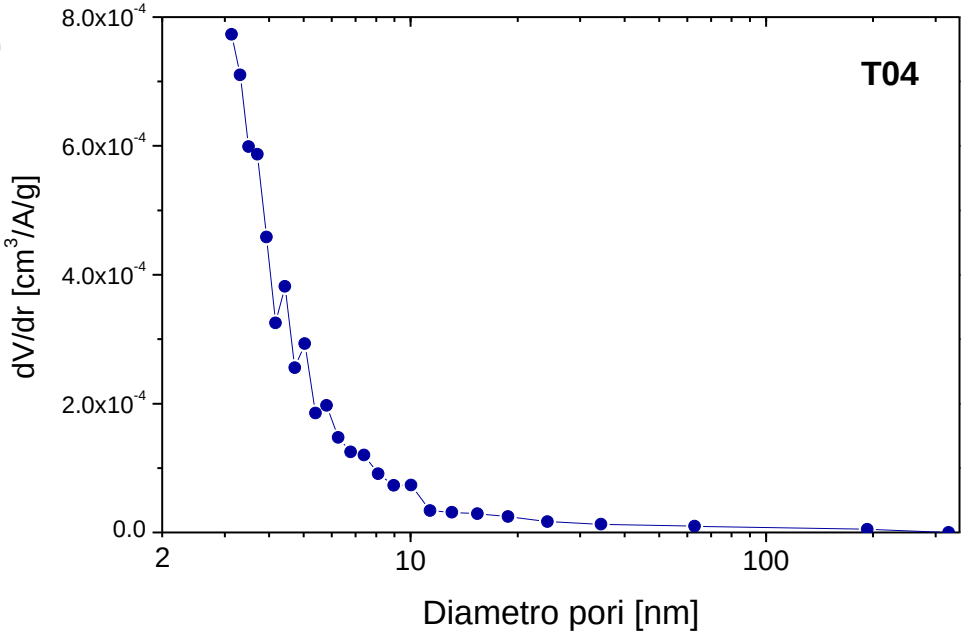
Isoterma di tipo I (IUPAC):
materiale microporoso

Area specifica **BET** = (227 ± 10) m^2/g

Distribuzione porosimetrica:
metodo **BJH**

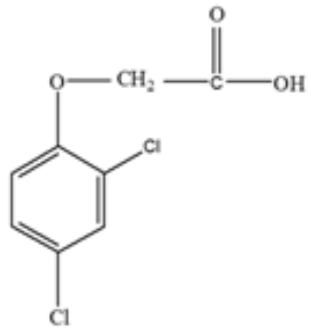
Contributo mesoporoso (3-10 nm)

Volume pori = (18 ± 1) mm^3/g

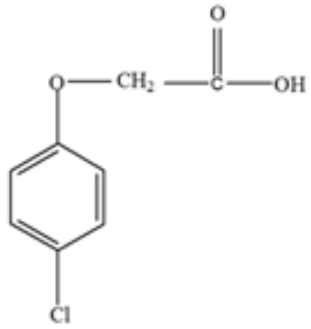


Agrofarmaci oggetto di studio

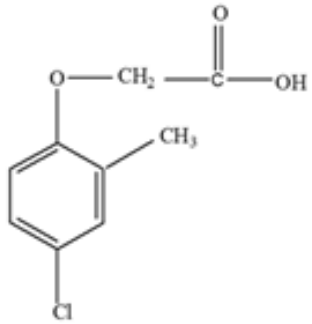
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)



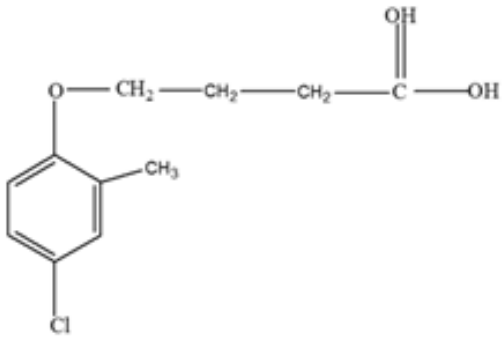
4-Chlorophenoxyacetic acid (4-CPA)



4-Chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)



4-Chloro-2-methylphenoxy butanoic acid (MCPB)



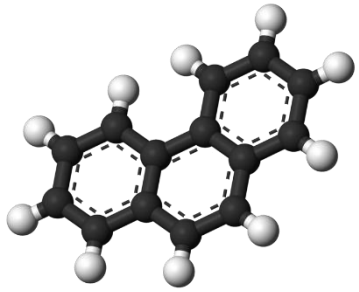
Materiali ibridi a base di Zr:
HSGZ

Materiali ibridi a base di Ti:
HSGT

Attività catalitica

Degradazione ossidativa di **fenantrene**, idrocarburo policiclico aromatico (IPA)

- Sistema *batch*
- Soluzione acquosa di fenantrene (1 mg/L)
- T = 30°C
- Tempo di reazione = 1 h
- Assenza di luce



Grado di rimozione del fenantrene determinato tramite HPLC.

Conc. solido [mg/mL]	**Rimozione**
5	100%
1	100%
0.2	100%
0.05	80%

Risultati molto promettenti.

Spiegazione: azione del radicale superossido e di altre ROS (specie reattive all'ossigeno) da esso generate.

Applied Catalysis B: Environmental 156–157 (2014) 101–107

Contents lists available at ScienceDirect

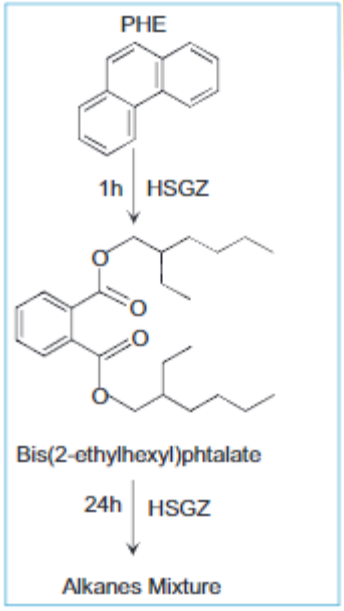
Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Oxidative degradation of phenanthrene in the absence of light irradiatiion by hybrid ZrO_2-acetylacetonate gel-derived catalyst

Filomena Sannino[a], Domenico Pirozzi[b], Giuseppe Vitiello[c,d], Gerardino D'errico[c,d], Antonio Aronne[b], Esther Fanelli[b], Pasquale Pernice[b,*]

[a] Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Agraria, Via Università 100, I-80055 Portici (Na), Italy
[b] Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, P.le Tecchio 80, I-80125 Napoli, Italy
[c] Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Scienze Chimiche, Complesso Universitario Monte Sant'Angelo, Via Cinthia, I-80126 Napoli, Italy
[d] Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase, Unità di Napoli, Complesso Universitario Monte Sant'Angelo, Via Cinthia, I-80126 Napoli, Italy



Scheme 4.

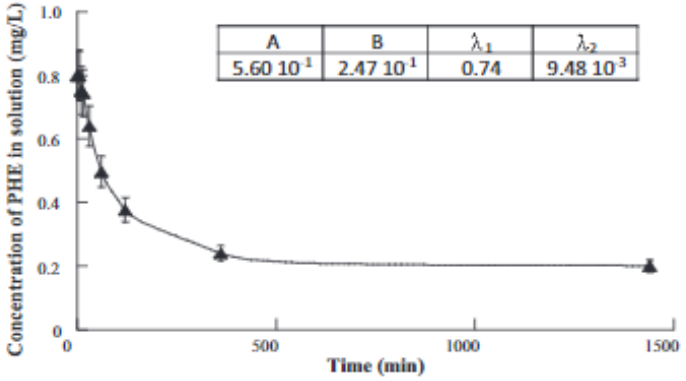


Fig. 5. Kinetics of PHE removal in the presence of HSGZ catalyst. $T = 30\,^{\circ}C$, $R = 0.4$. The model (2) was used to find the regression curve. The estimates of the parameters of model (2) are reported in the inset.

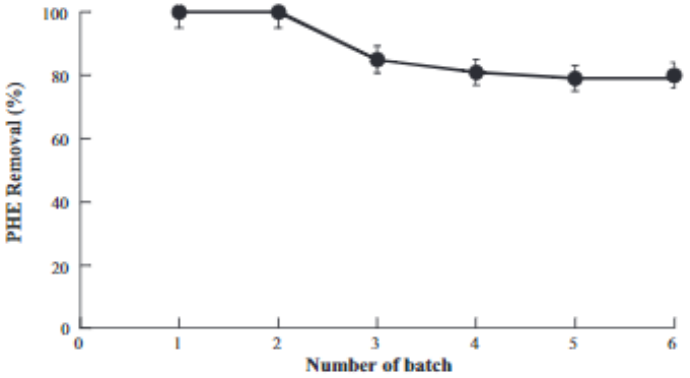


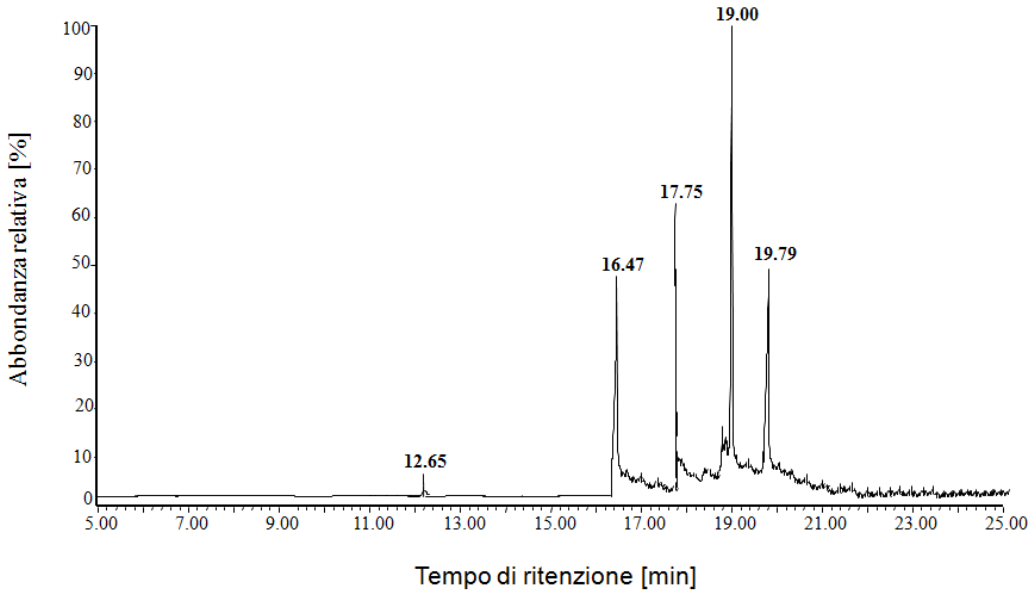
Fig. 6. PHE removal by repeated batch in the presence of HSGZ catalyst. $T = 30\,^{\circ}C$, $R = 10$.

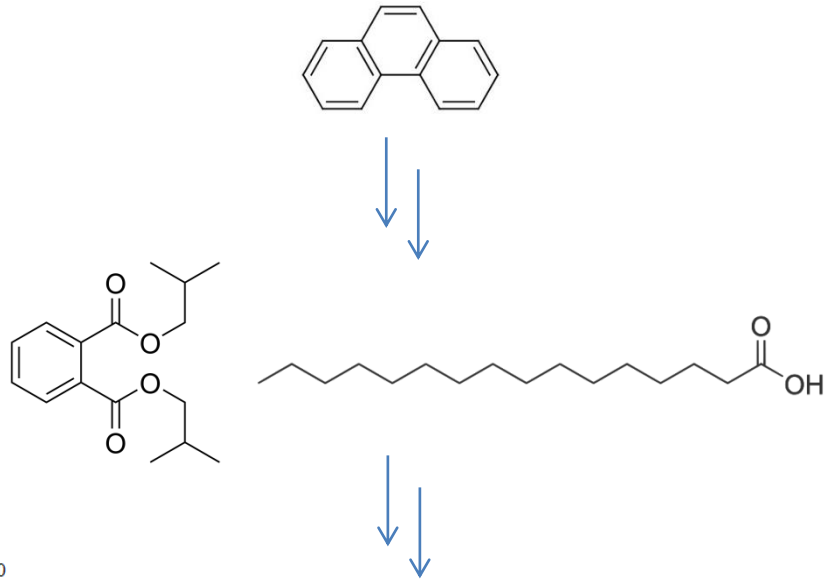
Attività catalitica (3)

Prova	R = mg/mL	Tempo [h]	X
1	5	1	100%
2	1	1	100%
3	0.2	1	100%
4	0.05	1	80%
5	0.05	4	90%

Prova 1: nessun prodotto di degrado

Prova 5: prodotti identificati tramite GC-MS





$CO_2 + H_2O$

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

Research Article

www.acsami.org

Oxidative Degradation of Different Chlorinated Phenoxyalkanoic Acid Herbicides by a Hybrid ZrO_2 Gel-Derived Catalyst without Light Irradiation

Filomena Sannino,[†,§] Pasquale Pernice,[‡,§] Luciana Minieri,[‡] Gaia Aurora Camandona,[†] Antonio Aronne,[‡,§] and Domenico Pirozzi*[‡,§]

[†]Dipartimento di Agraria and [§]Centro Interdipartimentale di Ricerca sulla Risonanza Magnetica Nucleare per l'Ambiente, l'Agro-Alimentare ed i Nuovi Materiali (CERMANU)Università di Napoli Federico II, Via Università 100, 80055 Portici (Napoli), Italy

[‡]Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università di Napoli Federico II, Piazzale Tecchio 80, 80125 Napoli, Italy

Journal of Hazardous Materials 387 (2020) 121716

Contents lists available at ScienceDirect

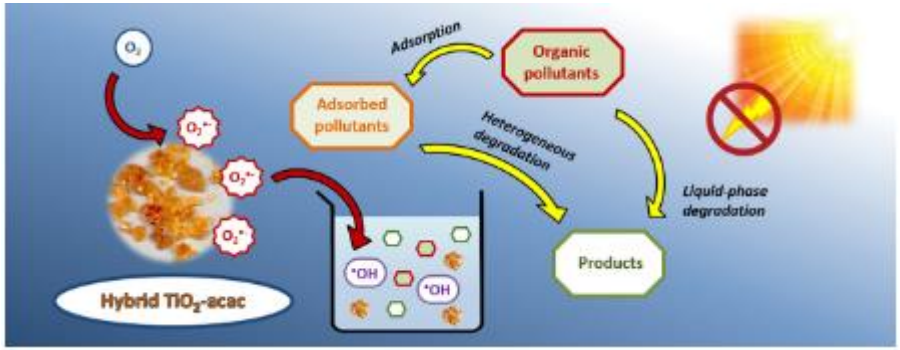
Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Three-year lifetime and regeneration of superoxide radicals on the surface of hybrid TiO_2 materials exposed to air

Domenico Pirozzi[a], Claudio Imparato[a], Gerardino D'Errico[b,d], Giuseppe Vitiello[a,d], Antonio Aronne[a], Filomena Sannino[c,*]

[a] Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università di Napoli Federico II, P.le Tecchio 80, 80125, Napoli, Italy
[b] Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II, Complesso Universitario Monte S. Angelo, Via Cinthia, 80126, Napoli, Italy
[c] Dipartimento di Agraria, Università di Napoli Federico II, Via Università 100, 80055, Portici, Napoli, Italy
[d] CSGI, Center for Colloids and Surface Science, Via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino, Florence, Italy



Conclusioni

- **I materiali ibridi presentano allargamento dell'assorbimento nel visibile e riduzione significativa del *band gap***

- **Il radicale superossido è stabilizzato sulla superficie dei materiali**

- **I solidi HSGZ e HSGT hanno mostrato in assenza di alcun tipo di attivazione, termica e luminosa, una elevata attività catalitica nella degradazione ossidativa di tutte le molecole studiate**

- **L'alta efficienza di questi materiali ibridi, nonché la stabilità e la facilità del protocollo di preparazione rendono questi materiali eccellenti catalizzatori per il disinquinamento ambientale**

Working Group

D. Pirozzi
A. Aronne
P. Pernice
M. Pavone
S. Esposito
B. Bonelli
E. Garrone
M. Pansini
A. Marocco
A. Rossi
G. D'Errico
C. Imparato
G. Vitiello
S. Ruocco
G. Camandona

DI C Ma PI
Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale
Università degli Studi di Napoli Federico II

POLITECNICO DI TORINO
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

chimica fisica materiali
DiSAT
scienza e ingegneria

Università degli Studi di Napoli Federico II - Dipartimento di
SCIENZE CHIMICHE

Università degli studi di Cassino e del Lazio Meridionale
Dipartimento di Ingegneria Civile e Meccanica

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche
Università di Cagliari

B I B L I O G R A F I A

"Remediation of waters contaminated with MCPA by the yeasts Lipomyces starkeyi entrapped in a sol–gel zirconia matrix"
Sannino F., Pirozzi D., Aronne A., Fanelli E., Spaccini R., Yousuf A., Pernice P.
Environmental Science and Technology (2010), vol. 44, pp. 9476-9481.

"Use of a new hybrid sol-gel zirconia matrix in the removal of the herbicide MCPA: a sorption/degradation process"
Aronne A, Sannino F., Bonavolontà S.R., Fanelli E., Mingione A., Pernice P., Spaccini R., Pirozzi D.
Environmental Science and Technology (2012), vol. 46, pp. 1755-1763.

"Cyclic process of simazine removal from waters by adsorption on zeolite H-Y and its regeneration by thermal treatment"
Sannino F., Ruocco S., Marocco A., Esposito S., Pansini M.
Journal of Hazardous Materials (2012) vol. 229-230, pp. 354-360.

"Modes of interaction of simazine with the surface of model amorphous silicas in water"
Esposito S., Sannino F., Pansini M., Bonelli B., Garrone E.
Journal of Physical Chemistry C (2013), vol. 117, pp. 11203-11210.

"Simazine removal from waters by adsorption on porous silicas tailored by sol-gel technique"
Sannino F., Ruocco S., Marocco A., Esposito S., Pansini M.
Microporous and Mesoporous Materials (2013), vol. 180, pp. 178-186.

"Modes of interaction of simazine with the surface of amorphous silica in water. Part II: adsorption at temperatures higher than ambient"
Esposito S., Sannino F., Armandi M., Bonelli B., Garrone E.
Journal of Physical Chemistry C (2013), vol. 117, pp. 27047-27051.

"Oxidative degradation of phenanthrene in the absence of light irradiation by hybrid ZrO2-acetylacetonate gel-derived catalyst"
Sannino F., Pirozzi D., Aronne A., D'Errico G., Vitiello G., Fanelli E., Pernice P.
Applied Catalysis B: Environmental (2014), vol. 156-157C, pp. 101-107.

"Oxidative degradation of different chlorinated phenoxyalkanoic acid herbicides by a hybrid ZrO2 gel-derived catalyst without light irradiation"
Sannino F., Pernice P., Minieri L., Camandona G. A., Aronne A., Pirozzi D.
ACS Applied Materials and Interfaces (2015) vol. 7, pp. 256-263.

"Adsorption of simazine on zeolite H-Y and sol-gel technique manufactured porous silica: a comparative study in model and natural waters"
Sannino F., Marocco A., Garrone E., Esposito S., Pansini M.
Journal of Environmental Science and Health, PART B Pesticides, Food Contaminants and Agriculture Wastes (2015) vol. 50, pp. 777-787 DOI: 10.1080/03601234.2015.1058094.

"The role of outer surface/inner bulk Brønsted acidic sites in the adsorption of a large basic molecule (simazine) on H-Y zeolite"
Sannino F., Pansini M., Marocco A., Bonelli B., Garrone E., Esposito S.
Physical Chemistry Chemical Physics (2015) vol. 17, pp. 29850-28957.

"Origin and electronic features of reactive oxygen species at hybrid zirconia-acetylacetonate interfaces"
Munoz García A.B., Sannino F., Vitiello G., Pirozzi D., Minieri L., Aronne A., Pernice P., Pavone M., D'Errico G.
ACS Applied Materials and Interfaces (2015) vol. 7, pp. 21662-21667.

"Hybrid TiO2–acetylacetonate amorphous gel-derived material with stably adsorbed superoxide radical active in oxidative degradation of organic pollutants"
Sannino F., Pernice P. Imparato C., Aronne A., D'Errico G., Minieri L., Perfetti M., Pirozzi D.
RSC Advances (2015) vol. 5, pp. 93831-93839.

"Electronic properties of TiO2-based materials characterized by high Ti3+ self-doping and low recombination rate of electron-hole pairs"
A. Aronne, M. Fantauzzi, C. Imparato, D. Atzei, L. De Stefano, G. D'Errico, F. Sannino, I. Rea, D. Pirozzi,B. Elsener, P. Pernice, A. Rossi
RSC Advances (2017) vol. 7, pp. 2373-2381.

"Oxidative degradation of organic pollutants by a new hybrid titania based gel-derived material with stable radical species"
D. Pirozzi, F. Sannino, B. Pietrangeli, M. Abagnale, C. Imparato, G. Zuccaro, L. Minieri, A. Aronne.
Chemical Engineering Transactions, (2017) Vol. 57, pp. 769-774.

"Novel process to prepare magnetic metal-ceramic nanocomposites from zeolite precursor and their use as adsorbent of agrochemicals from water"
M. Pansini, F. Sannino, A. Marocco, P. Allia, P. Tiberto, G. Barrera, M. Polisi, E. Battista, P. A. Netti, S. Esposito
Journal of Environmental Chemical Engineering (2018) vol. 6, pp. 527-538.

"Unraveling the charge state of oxygen vacancies in ZrO2–x on the Basis of Synergistic Computational and Experimental Evidence"
C. Imparato, M. Fantauzzi, C. Passiu, I. Rea, C. Ricca, U. Aschauer, F. Sannino, G. D'Errico, L. De Stefano, A. Rossi, A. Aronne
J. Phys. Chem. C 2019, 123, 18, 11581-11590

"Three-Year Lifetime and Regeneration of Superoxide Radicals on the Surface of Hybrid TiO2 Materials Exposed to Air"
D. Pirozzi, C. Imparato, G. D'Errico, G. Vitiello, A. Aronne, F. Sannino
Journal of Hazardous Materials https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121716; 2020, 387, pp 1-9.

Grazie per l’attenzione

Università degli Studi di Napoli Federico II

Scuola di Agraria e Medicina Veterinaria dell'Università degli Studi di Napoli Federico II

Dipartimento di Agraria

Il caffè scientifico di Agraria

Aula Cinese ore 14.30

16 Dicembre 2020

YOUSSEF ROUPHAEL

Qualità globale in orticoltura: il contributo della innovazione e della ricerca agronomica