



Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente"

Interuniversity Consortium "Chemistry for the Environment"

BOOK OF ABSTRACTS

III Convegno Nazionale

**"Chimica e tecnologie per la salvaguardia ambientale e lo
sviluppo sostenibile"**

Palermo, 14 Novembre 2013



Aula Magna G.P. Ballatore, Facoltà di Agraria
Università degli Studi di Palermo
Viale delle Scienze edificio 4

Comitato Scientifico

Franco Cecchi (Presidente INCA, Università degli Studi di Verona)
Giuseppe Alonzo (Università degli Studi di Palermo)
Mario Beccari (Università di Roma “La Sapienza”)
Lorenzo Bertin (Università degli Studi di Bologna)
Alberto Brucato (Università degli Studi di Palermo)
Luigi Campanella (Università di Roma “La Sapienza”)
Giorgio Cerichelli (Università degli Studi dell'Aquila)
Pellegrino Conte (Università degli Studi di Palermo)
Agatino Di Paola (Università degli Studi di Palermo)
Enrico Drioli (Università della Calabria)
Francesco Fatone (Università degli Studi di Verona)
Jan Kaspar (Università degli Studi di Trieste)
Francesco Paolo La Mantia (Università degli Studi di Palermo)
Eristanna Palazzolo (Università degli Studi di Palermo)
Leonardo Palmisano (Università degli Studi di Palermo)
Stefano Salvestrini (II Università di Napoli)

Comitato Organizzatore (Università degli Studi di Palermo)

Pellegrino Conte (Chair)
Giuseppe Alonzo
Marianna Bellardita
Alberto Brucato
Giulia Cimò
Claudio De Pasquale
Agatino Di Paola
Elisa Garcia-Lopez
Francesco Paolo La Mantia
Vittorio Loddo
Valentina Marsala
Giuseppe Marci
Anna Micalizzi
Eristanna Palazzolo
Leonardo Palmisano

Segreteria Organizzativa

(E-mail: OrganizzazioneINCA@gmail.com)

Vittorio Loddo
Claudio De Pasquale
Giuseppe Marci
Elisa Garcia-Lopez
Anna Micalizzi
Valentina Marsala
Giulia Cimò

Programma del III Convegno Nazionale “Chimica e tecnologie per la salvaguardia ambientale e lo sviluppo sostenibile”

Aula Magna G.P. Ballatore, Facoltà di Agraria Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze edificio 4

14.11.2013

8:30-9:30 Ricezione, iscrizione ed apertura dei lavori

Sessione I: Tecnologie Ambientali

9:30-10:15 **Key lecture**

D. Bolzonella - Dal biogas alla bioeconomia

Chair: Prof. G. Cao

10:15-10:30 **F.P. La Mantia** - Il ruolo delle plastiche biodegradabili nella filiera agroalimentare

10:30-10:45 Coffee break

10:45-11:00 **A. Concas** - Microalgae based technology for biofuels production and CO₂ capture

11:00-11:15 **S. Salvestrini** - Simazine removal from water using acid-activated natural zeolites

11:15-11:30 **G. Butera** - Degradazione termica di biomasse lignocellulosiche in acido fosforico

Sessione II: Monitoraggio Ambientale

11:30-12:15 **Key lecture**

G. Settimo - Microinquinanti organici: il contesto italiano ed il mondo della ricerca

Chair: Prof. G. Settimo

12:15-12:30 **C. Da Ros** - Evaluation of anaerobic co-digestion effluent for agricultural land disposal: nutrients, organic micro-pollutants, heavy metals and pathogens determination

12:30-12:45 **F. Micolucci** - Biohythane production in a two phase anaerobic digestion process: sludge recirculation and microbiology characterization

12:45-13:00 **G. Vasapollo** - A molecularly imprinted polymer for the selective extraction of indole-3-carbinol

13:00-13:15 **G. Mele** - Degradation of 4-nitrophenol by photo-fenton heterogeneous process using Fe-loaded natural zeolite

13:15-14:00 Lunch

Sessione III: Chimica Verde

14:00-14:45 **Key lecture**

R. Bianchini - Coloranti e ambiente: la natura ecologica del lattosio

Chair: Prof. R. Bianchini

14:45-15:00 **R. Molinari** - Membrane reactors and advanced/hybrid membrane processes in green chemistry applications

15:00-15:15 **M. Bellardita** - Sintesi di piperonale tramite fotocatalisi eterogenea in condizioni green

15:15-15:30 **F. Parrino** - Combination of Photocatalysis and Ozonation for the Treatment of Contaminated Water Containing Bromide Ions

PRESENTAZIONE SPONSOR

15:30-15:45 I. Battaglia - LabService Analytica Srl

15:45-16:00 Coffee break+ visione posters

SESSIONE I

Tecnologie ambientali

DAL BIOGAS ALLA BIOECONOMIA

D. Bolzonella^{1,2}, F. Fatone^{1,2}, C.Cavinato³, P.Pavan³, F. Cecchi^{1,2}

1. Dipartimento di Biotecnologie, Università di Verona
2. Consorzio INCA, Marghera-Venezia
3. Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia

Il settore della digestione anaerobica ha conosciuto, nell'ultimo decennio, una fortissima crescita nel nostro Paese, sia nel settore dei servizi del che del mondo agricolo, tanto da portarci ad essere il secondo paese europeo sia in termini di numero di impianti che di potenza installata, dietro alla sola Germania. Nel settore agricolo, in particolare, l'introduzione del Decreto 28/2011, e la conseguente possibilità di accesso ad incentivi per 280 € per MWh di energia elettrica prodotta utilizzando biogas derivante dal processo di digestione anaerobica ove vengono trattati effluenti di allevamento, colture energetiche e sottoprodotti agro-industriali originati dalle attività dell'azienda agricola, ha determinato una vera rivoluzione nel settore primario, specie se legato alla zootecnia. Sono infatti circa 1000 gli impianti oggi operativi in aziende agricole italiane, per lo più concentrati nell'area della pianura padana, dove maggiore è la presenza di allevamenti zootecnici intensivi e la produttività di colture ad utilizzo energetico quale il mais di secondo raccolto, è molto elevata. A questi si aggiungono altrettanti impianti operanti nel settore dei servizi, dedicati al trattamento della frazione organica dei rifiuti organici (FORSU) e dei fanghi di depurazione: solo la Regione Veneto, ad esempio, conta 8 impianti autorizzati per il trattamento della FORSU (da sola o in co-digestione). Altri impianti sono già stati autorizzati ed in fase di avvio.

Alla luce di un simile "parco macchine" appare evidente la necessità di passare dalla mera visione della produzione elettrica, legata ad un incentivo, alla visione più larga di bio-raffineria, in cui altri prodotti di pregio sono il biometano per autotrazione ed i nutrienti in primis, ma anche la CO₂ ed altri prodotti di risulta, quali le proteine, fondamentali per il comparto zootecnico. Altrettanto importante appare poi la necessità di trasferire i benefici del processo anche nelle realtà del sud Italia, tenuto conto delle specificità del territorio, specie in ambito agricolo.

La presentazione fornirà uno spaccato sulla attuale situazione e fornirà una possibile visione proiettata sul medio termine per l'ampliamento dei "prodotti" ricavabili dal processo di digestione anaerobica, comunque esso sia declinato.

IL RUOLO DELLE PLASTICHE BIODGRDABILI NELLA FILIERA AGROALIMENTARE

F.P. La Mantia, M.C. Mistretta, M. Ceraulo

Università di Palermo, Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali,
Viale delle Scienze, 90128 Palermo (Italy)

Le materie plastiche biodegradabili cominciano ad assumere un significativo ruolo nell'industria delle materie plastiche con applicazioni che spaziano dall'imballaggio al tessile, dall'elettronica all'agricoltura.

Le materie plastiche biodegradabili possono dividersi – da un punto di vista della produzioni in due grandi categorie:

- polimeri tradizionali non più prodotti da fonti petroliferi, ma da fonti naturali rinnovabili
- nuovi polimeri provenienti da fonti rinnovabili.

Mentre i primi (per esempio il PET) non sono biodegradabili dopo l'uso, i secondi sono o biodegradabili e/o compostabili.

In quest'ultimo campo le applicazioni, tuttavia, sono ancora modeste e limitate ai film per pacciamatura.

Nell'ambito di progetti nazionali e regionali, si sta affrontando il tema della sostituzione di materiali polimerici oil derived con polimeri proveniente da fonti rinnovabili compostabili/biodegradabili.

L'obiettivo del progetto è quello di produrre molti tipi di manufatti necessari lungo tutta la filiera agroalimentare. Durante la coltura i manufatti non verrebbero più eliminati e portati in discarica o riciclati con costosi e complessi processi di riciclo, ma semplicemente lasciati in campo, tritati durante le normali operazioni di aratura e quindi biodegradati nel terreno. Per quanto riguarda gli imballaggi, questi possono venire eliminati insieme a residui organici in aree di compostaggio.

In particolare si ritiene di poter produrre con questi materiali film per pacciamatura, sistemi completi di irrigazione e film per imballaggio.

I risultati finora ottenuti sono certamente soddisfacenti sia per i film per pacciamatura che per i film per imballaggio, mentre si sta ancora lavorando sul complesso sistema tybi/raccordi per irrigazione.

MICROALGAE BASED TECHNOLOGY FOR BIOFUELS PRODUCTION AND CO₂ CAPTURE

Alessandro Concas¹, Massimo Pisu¹, Giacomo Cao^{1,2,3*}

1. Centro di Ricerca Sviluppo e Studi Superiori in Sardegna (CRS4), loc. Piscina manna, edificio 1, 09010 Pula (CA), Italy
2. Centro Interdipartimentale di Ingegneria e Scienze Ambientali (CINSA) e laboratorio di Cagliari del Consorzio “la Chimica per l’Ambiente”, Università degli studi di Cagliari, via San Giorgio 12, 09124 Cagliari, Italy
3. Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e Materiali, Università degli Studi di Cagliari, via Marengo, 2, 09123 Cagliari, Italy

Among the several feedstock for biofuels production, microalgae are today recognized to be one of the most promising since, unlike first generation biomasses, their cultivation can be accomplished in non-agricultural lands without competition with the food market. Moreover, when compared with first generation feedstocks, microalgae are characterized by higher bio-oil productivity and their cultivation might be coupled with the direct CO₂ capture from point sources of emission. However, the existing microalgae-based technology for CO₂ sequestration and biofuels production is still not widespread since it is affected by economic and technical constraints that might limit the development of industrial scale production systems. Process engineering techniques might be suitably exploited to identify the operating conditions of photobioreactors that maximize growth rate, lipid accumulation and CO₂ fixation as well as the economic viability of the technique. Along these lines, an intense experimental activity is currently being carried out in our research group aimed to the identification, and the subsequent optimization, of the main operating parameters which affect the bio-synthesis of fatty acids and carbon dioxide uptake of different microalgae strains. In this work we summarize the main experimental findings obtained with a freshwater strain of *C. vulgaris* cultivated in semi-batch or BIOCOIL photobioreactors, both fed with a gas consisting of pure CO₂ (100% v/v), which simulates a gaseous stream that might be obtained as result of specific CO₂ capture technologies from flue gases. The obtained results show that *C. Vulgaris* is capable to adapt to high CO₂ concentrations as well as to the consequent low pH values. Moreover the final lipid content of *C. Vulgaris* was quite high under all the experimental conditions investigated. In particular when cultivation was carried out in the BIOCOIL photobioreactor the final biomass concentration was significantly higher than the corresponding one achieved with the semi-batch photobioreactor. Furthermore the resulting oil composition, expressed in terms of fatty acid methyl esters, showed a low content of linolenic acid thus making the oil suitable for the production of biodiesel.

Finally the experimental results obtained when cultivating a relatively unknown marine strain called *N. Eucaryotum*, under high CO₂ concentrations, are shown. It is worth noting that, also in this case an high lipid content was achieved. Moreover the FAMES composition of the extracted oil was in compliance with the European regulation for quality biodiesel.

SIMAZINE REMOVAL FROM WATER USING ACID-ACTIVATED NATURAL ZEOLITES

P. Vanore, S. Capasso, P. Iovino, V. Leone, S. Salvestrini

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Ambientali, Biologiche e Farmaceutiche –
Seconda Università degli Studi di Napoli – via Vivaldi 43, 81100 Caserta
e-mail: stefano.salvestrini@unina2.it

In recent years it has been shown that natural acid-activated zeolites exhibit good sorbent properties for weak organic bases such as atrazine possibly by hydrogen bond interactions. More specifically, tuff samples containing acid-resistant zeolites (clinoptilolite) have higher adsorption capacity than chabazite/phillipsite rich tuffs.

Based on the above considerations, in this work we present new insights into the sorption properties of acid-activated clinoptilolitic tuff.

The compound used for sorption experiments, i.e. simazine, has similar chemical properties as atrazine. Four sorbents were selected: a raw tuff rich in clinoptilolite (CPL), the acid-activated form of the raw tuff (H-CPL), the sodic form of CPL (Na-CPL) and the sodic form of H-CPL (Na-H-CPL). The sample of CPL, came from the sedimentary formation of Eskişehir (Anatolia, Turkey). The chemical composition of the dried sample was $\text{SiO}_2=77.3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=13.0\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=1.3\%$, $\text{MgO}=0.3\%$, $\text{CaO}=2.5\%$, $\text{K}_2\text{O}=4.6\%$, $\text{Na}_2\text{O}=0.8\%$, $\text{LOI}=98.1 \text{ g kg}^{-1}$. The CEC of CPL was 1.84 meq g^{-1} and the clinoptilolite content was 79%; non-zeolitic phases included opal (15%), quartz (1%) and feldspar (5%).

The acid-activated tuff (H-CPL) was obtained contacting 5 g of CPL previously crushed and ground to pass a 2 mm sieve, with 500 mL of 0.1M HCl solution and kept under continuous stirring for 2 days. Sodic form of the samples were obtained contacting CPL and H-CPL with 3M NaCl solution. The solution was replaced with a fresh one and the procedure was repeated until stable pH and conductivity were reached.

As expected, the acid treatment dramatically increases the sorption capacity of CPL for simazine (see H-CPL in Fig 1). It is interesting that the sodic form of H-CPL (Na-H-CPL) preserves greater sorption capacity when compared to Na-CPL suggesting that the acid treatment increases the area surface available for simazine uptake. Thus, the acid treatment has dual effect both promoting sorption via H^+ -bond interactions and increasing the available sorption surface area.

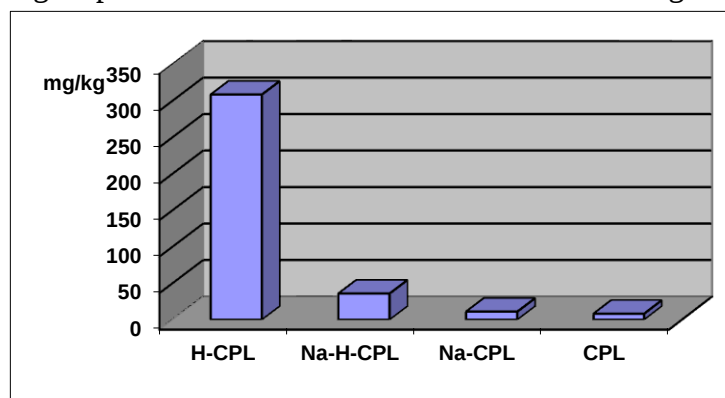


Fig.1 Simazine sorption (mg/kg) onto the selected sorbents; experimental conditions: initial simazine water concentration = 5.8 mg/L, sorbent/solution mass ratio = 1: 100.

DEGRADAZIONE TERMICA DI BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE IN ACIDO FOSFORICO

Gabriella Butera, Claudio De Pasquale, Pellegrino Conte, Giuseppe Alonzo

Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali, Università degli Studi di Palermo, v.le delle Scienze edificio 4, Palermo – Italy

La lignocellulosa è la più abbondante fonte rinnovabile per la produzione di bioetanolo. Sfortunatamente la produzione di biocarburanti liquidi da scarti lignocellulosici presenta molti inconvenienti a causa della compattezza e della complessità di questi materiali, caratteristiche che rendono molto più difficoltosa la loro degradazione enzimatica in zuccheri fermentabili rispetto ad altri biopolimeri come l'amido. Inoltre il costo della produzione di bioetanolo da biomasse lignocellulosiche è ancora molto alto rispetto a quello dei processi industriali che utilizzano come materiale di partenza l'amido.

Obiettivo del presente studio è quello di testare su campioni di biomassa lignocellulosica un metodo di degradazione acida messo a punto sulla cellulosa microcristallina, al fine di ottenere zuccheri fermentabili per la produzione di bioetanolo.

La biomassa utilizzata in questo studio è ottenuta dalla potatura di viti. Un'aliquota di biomassa viene posta in acido fosforico e riscaldata a 80°C per un tempo variabile nell'intervallo 15-300 minuti. Il supernatante viene separato ed analizzato mediante analisi colorimetrica per individuare la concentrazione di zuccheri riducenti. Il residuo solido viene prima lavato, poi seccato ed infine analizzato in spettroscopia CPMAS ^{13}C NMR. Il risultato delle indagini colorimetriche ha mostrato che a circa 120 minuti si raggiunge il massimo della concentrazione di zuccheri riducenti. A partire da 150 minuti si osserva la diminuzione della concentrazione di zuccheri dovuta alla degradazione degli stessi come descritto già in Butera et al. (2011).

Le analisi in spettroscopia CPMAS ^{13}C NMR hanno messo in evidenza come il trattamento in acido fosforico consenta l'estrazione della cellulosa dalla biomassa solida. Infatti gli spettri NMR della componente solida dopo 60 minuti di trattamento contengono unicamente segnali di lignina.

Questi risultati hanno trovato conferma nelle misure di rilassometria FFC NMR condotte sulla biomassa tal quale e sui solidi sottoposti ad idrolisi acida. Dopo trattamento con acido fosforico si osserva una diminuzione del $T_1(\text{H})$ seguita da un progressivo aumento. La diminuzione è attribuibile al fatto che si ha depolimerizzazione dovuta all'idrolisi acida della cellulosa e dell'emicellulosa, i principali componenti delle biomasse lignocellulosiche. Man mano che si allontana il residuo polisaccaridico, si ottiene un innalzamento del $T_1(\text{H})$ perché si «isola» la lignina altro polimero funzionale del residuo usato per questi esperimenti.

SESSIONE II

Monitoraggio ambientale

**MICROINQUINANTI ORGANICI: IL CONTESTO ITALIANO ED IL MONDO DELLA
RICERCA**

G. Settimo

EVALUATION OF ANAEROBIC CO-DIGESTION EFFLUENT FOR AGRICULTURAL LAND DISPOSAL: NUTRIENTS, ORGANIC MICRO-POLLUTANTS, HEAVY METALS AND PATHOGENS DETERMINATION.

C. Da Ros¹, C. Cavinato¹, P. Pavan¹, F. Cecchi^{2 3}, D. Bolzonella^{2 3}

1. Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, University Ca' Foscari of Venice, Calle Larga Santa Marta, Dorsoduro 2137-30123, Venice, Italy

2. Department of Biotechnology, University of Verona, Strada le Grazie 15-37134, Verona, Italy

3. Interuniversity National Consortium 'Chemistry for the Environment, Via delle Industrie, 21/8-30175 Venice, Italy

Anaerobic co-digestion of sewage sludge together with organic waste is a common treatment nowadays. Co-digestion increases specific gas production and process stability. Several authors demonstrated the advantages of digestate disposal on agricultural land because it has positive effect on soil structure and fertility. Digested sludge increases available organic matter and nutrients for plants grown. Legislation imposes cut-off value also for heavy metals and pathogen agents and limits were proposed for organic micro-pollutants (PCDD/F and PCBs) by 3rd draft of Working Document of Sludge (2000). Anaerobic digestion of waste activated sludge and winery waste was tested in mesophilic and thermophilic conditions using pilot scale continuous stirred reactors. Process was evaluated on basis of stability parameters (pH, alkalinity, ammonium nitrogen and volatile fatty acids) and biogas production yield. The substrates and effluents were characterized in terms of total and volatile solids, COD, total and ammonium nitrogen, phosphorus, recalcitrant compounds, organic micro-pollutants, heavy metals and pathogens to evaluate effect of anaerobic process at different temperature. Thickened activated sludge, employed in this experimentation, has low level of anthropogenic compounds but the presence of pathogens would impose post-treatment for hygienisation. On the other hand winery waste had very high level of COD (153g/l) and polyphenols. During anaerobic process, about 60% of total solids and more than 70% of COD were removed with a specific gas production of 0.38 and 0.40 Nm³/KgCOD_{fed} at 37°C and 55°C. The contaminating compounds were reduced and law limits, with exception on E.coli content, were respected. The scale-up of the process, in area with large wine production, would improve economical balance of wastewater treatment plants due to the amount of renewable energy that could be recovered by wastes.

Acknowledgments: This work was supported by the FP7 EU project ROUTES (Contract No 265156, FP7 2007-2013, THEME [ENV.2010.3.1.1-2] Innovative system solutions for municipal sludge treatment and management).

BIOHYTHANE PRODUCTION IN A TWO PHASE ANAEROBIC DIGESTION PROCESS: SLUDGE RECIRCULATION AND MICROBIOLOGY CHARACTERISATION

F. Micolucci², M. Gottardo¹, C. Cavinato¹, P. Pavan¹, D. Bolzonella^{2,3}

1. University Ca' Foscari of Venice, Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy
Indirizzo Ente 1
2. University of Verona, Department of Biotechnology, Strada le Grazie 15, 37123 Verona, Italy
3. Interuniversity National Consortium 'Chemistry for the Environment, Via delle Industrie, 21/8-30175 Venice, Italy

Thermophilic two phase anaerobic digestion process was performed in order to optimize hydrogen and methane production treating the organic fraction of municipal solid waste in pilot scale reactors. Two continuously stirred tank reactors (CSTRs) were operated for about one year with an hydraulic retention time (HRT) of 3.3 days for dark fermentation reactor and 12.6 days for methanogenic reactor, applying an organic load rate (OLR) of 16-18kgTVS/m³d and 4-5kgTVS/m³d, respectively. A stable production of biogas enriched with hydrogen (bio-hythane) was achieved without inoculum treatment or any external pH control. The pH of dark fermentation reactor was maintained in the optimal range for hydrogen producing bacteria activity (5-6) through a sludge recirculation from methanogenic reactor as a buffer system. The results show that high biogas yields and a stable bio-hythane production can be achieved through this new optimized process. An average specific bio-hythane production of 0.65 m³/kgTVS was achieved when a simulation of automatic dynamic control on recirculation flow was applied in order to maintain the ammonia concentration below the critical value (some 2g/l of N-NH₄) for the thermophilic hydrogen-trophic bacteria, which metabolisms is particularly sensitive, since it appears to be inhibited when the free ammonia reaches a concentration more than 700 mg/l N-NH₃. In fact when the total ammonia nitrogen concentration has exceed the critical value, an accumulation of volatile fatty acid (VFA), mainly propionic acid, occurred in the methanogenic reactor leading to a decrease of biogas yields. Microbial community analysis indicated that dominant bacterial species in the dark fermentation reactor showed a similarity with the type strain *Lactobacillus hamsteri*, whereas the population of the methanogenic reactor had a dominant band matched with *Defluviitoga tunisiensis*. The Archaea community structured in methanogenic reactor after 30 days of operation was mainly composed by *Methanothermobacter*-like species. After 300 days of operation the microbial composition shifted, showing the presence of both *Methanobacteriales* (*M. thermautotrophicus* and *M. Formicicum*) and *Methanosarcinales* (*M. mazei* strain).

FISH analysis confirmed the presence of microbial families of Methanomicrobiacea and Methanospirillacea (hydrogenotrophic); Methanosarcinales (acetoclastic and hydrogenotrophic). This further aspect confirms the need to control in an appropriate and timely way the ammonia parameter inside the reactors to reach high yields of biohythane.

At the same time the gas produced by the dark fermentation reactor contained methane, confirmed also by FISH analysis, which showed the presence of *Methanosarcina acetivorans*-like organism.

Acknowledgements: This work was carried out with the financial support of EU FP7 VALORGAS Project (ENERGY.2009.3.2.2).

A MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER FOR THE SELECTIVE EXTRACTION OF INDOLE-3-CARBINOL

Giuseppe Vasapollo, Sonia Scorrano, Lucia Mergola, Roberta Del Sole, Maria Rosaria Lazzoi

Department of Engineering for Innovation, University of Salento, Lecce

Natural products from vegetable sources, containing active phytochemicals, have been widely used in traditional medicine as potions for treatment of a variety of human disorders; particularly, their phytochemicals and derivatives represent the major sources as building blocks for development of new drugs.

Cruciferous vegetables containing a wide spectrum of active phytochemicals such as isothiocyanates and indole-3-carbinol (I3C), are the major chemopreventive and chemotherapeutic phytochemicals associated with anticancer activities. [1].

In the present work, we have used the molecularly imprinting polymer (MIP) technology [2] to set up a molecularly imprinted solid-phase extraction (MISPE) for the selective purification and pre-concentration of I3C from cruciferous vegetables.

So that, we report here the preparation of a highly selective MIP for I3C by a very simple procedure using 4-vinylpyridine (4-VP) as functional monomer, methanol as porogen and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as cross-linker and initiator, respectively. The prepared MIP was tested in batch experiments with the aim of evaluate its binding properties. Moreover, in order to verify the selectivity of the MIP, the binding of structurally related compounds, such as teophylline and tryptophan, on the polymers was investigated.

The experiments indicated that the MIP was highly selective and can be used as MISPE for the direct and selective extraction of I3C from cruciferous vegetables.

DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL BY PHOTO-FENTON HETEROGENEOUS PROCESS USING FE-LOADED NATURAL ZEOLITE

G.Mele¹, A.Scarlino¹, I. Pio¹, D. Santoro², E. Bloise¹, G. Vasapollo¹

¹Department of Engineering for Innovation, University of Salento, Via Arnesano, 73100 Lecce, Italy

²Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London, ON N6A 5B9, Canada

Fenton and photo-Fenton processes are known to be cost-effective methods for water and wastewater purification.

The objective of this work to investigate the use of heterogeneous photo-Fenton process using 4-nitrophenol as probe compound under UV-visible light irradiation.

The commercial Phillipsite (PHIL-75) was loaded with different amounts of iron in aqueous solutions of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ by using a wet impregnation method similar to that already reported in the literature [1]. The modified zeolites were characterized by XRD, EDX and SEM techniques.

A 300 W UV-visible lamp (SANOLUX HRC) with emission wavelength range from 300-900 nm and radiant flux of 340 W/m^2 at the distance 14 cm in the 200÷950 nm range (DELTA OHM Photo-Radiometer HD 9221, sensor LP 9221 PHOT) was housed in the upper window of a wood box. The 500 ml glass reactor containing 4-NP solution/photocatalyst suspension was placed in the center of box. Oxygenation was ensured by bubbling air during experiments.

Figure 1 shows the main results obtained studying the photodegradation of $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ solutions of 4-NP carried out under the following experimental conditions, that is, $[\text{H}_2\text{O}_2]=4.9 \text{ mM}$, catalyst amount= $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=3 by using air bubbler. It shows as Fe-Z samples impregnated with different amounts of Fe in the presence of hydrogen peroxide under the experimental condition reported above.

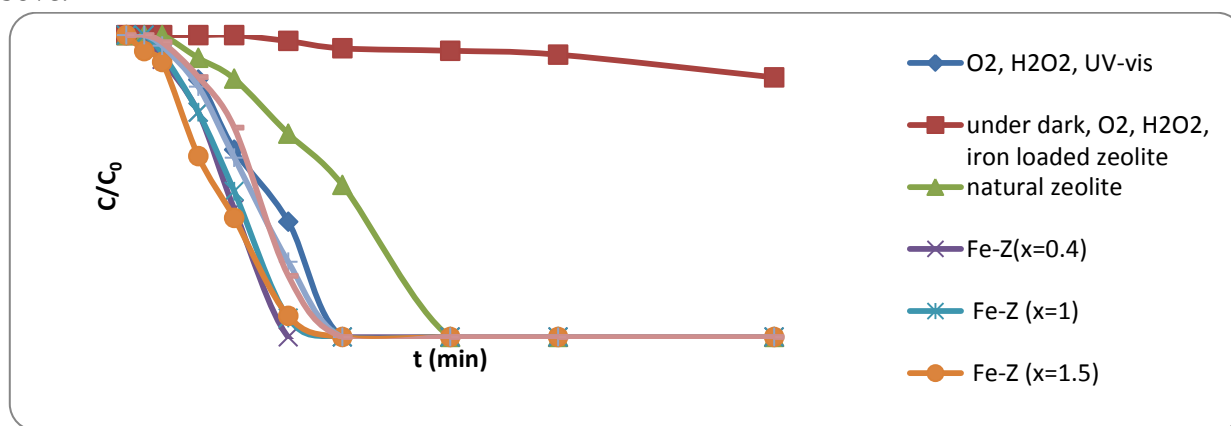


Fig.1 Effect of Fe content in Fe-Z on degradation efficiency of the process $[(4\text{-NP})_0 = 20 \text{ mg/L}, \text{pH}=3, [\text{H}_2\text{O}_2] = 4,9 \text{ mM}, \text{catalyst amount} = 0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$.

Photocatalysts with the lowest Fe content (0.4%) showed a considerably better behavior with respect to the unloaded zeolite and the catalysts with higher Fe content.

References.[1] Zhao, B., Mele, G., Pio, I., Li, J., Palmisano, L., Vasapollo, G. (2010): *J. Haz. Mater.*, **176**, 569-574.

SESSIONE III

Chimica verde

MEMBRANE REACTORS AND ADVANCED/HYBRID MEMBRANE PROCESSES IN GREEN CHEMISTRY APPLICATIONS

R. Molinari, P. Argurio, C. Lavorato

Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio e Ingegneria Chimica (DIATIC), Università della Calabria, Via P. Bucci, cubo 45/A, I-87036 Rende (CS) – Italy. Tel. +390984496699, Fax +390984496655; email: r.molinari@unical.it

Membranes, thanks to their ability to discriminate at molecular level, are today applied or experimented in various processes and particularly in that ones involving chemical reactions thus making membrane reactors (MRs). The applications concern environmentally friendly processes operating under mild conditions including advanced energy conversion processes such as the photocatalytic ones with potentiality of using a renewable source like the solar energy.

Novel applications such as: i) catalytic and photocatalytic production of phenol from benzene, ii) catalytic production of methanol from methane, iii) reduction reactions (e.g. phenylethanol from acetophenone), iv) photocatalytic water splitting and v) complexation –ultrafiltration (e.g. removal of arsenic from wastewater) will be described.

The one-step Fenton reaction of benzene oxidation to phenol was studied in various reactor configurations and various catalysts. Vanadium(III) chloride was compared to vanadium(IV) acetyl acetate as catalysts in a two-phase membrane reactor¹. A recent approach is the use of two different three-compartment membrane contactors where phenol, produced in the aqueous reacting phase, was extracted in the organic phase and simultaneously stripped in the basic aqueous phase at 100% purity². The one step synthesis of phenol and its simultaneous separation was also studied in a photocatalytic membrane contactor using benzene, both as reactant and extraction solvent³.

Selective oxidation of hydrocarbons (CH₄) in liquid phase in a membrane reactor was studied observing advantages such as enhanced methane concentration/dispersion in the liquid phase and increase of the gas-liquid contact area⁴.

Photocatalytic hydrogenation of acetophenone to produce phenylethanol in a MR, under UV and visible light, using a pollutant such as formic acid as hydrogen and electron donors in aqueous solution, will be presented and discussed.

Water splitting, by a Z-scheme system using Au/CeO₂ as photocatalyst for oxygen generation, Au/TiO₂ for hydrogen generation mediated by the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in a two compartments cell separated by a nafion membrane, has been studied with encouraging results⁵.

Polymer Assisted Ultrafiltration (PAUF), where a complexation reaction is coupled with a membrane separation already experimented in the selective recovery of metal ions from waters⁶, will be presented in the arsenic removal from aqueous matrices.

1) R. Molinari, P. Argurio, T. Poerio, Vanadium(III) and vanadium(IV) catalysts in a membrane reactor for benzene hydroxylation to phenol and study of membrane material resistance, APP. CAT. A-General, 437 (2012) 131-138.

2) R. Molinari, P. Argurio, T. Poerio, Benzene Hydroxylation and Simultaneous Extraction of Phenol in Two Membrane Contactors Made with Three-Compartment Cells, I&EC Res, 52(31) (2013) 10540-10548.

3) R. Molinari, A. Caruso, T. Poerio, Direct benzene conversion to phenol in a hybrid photocatalytic membrane reactor, Catalysis Today, 144 (2009) 81-86.

4) R. Molinari, P. Argurio, S.M. Carnevale, T. Poerio, Membrane contactors operating in mild conditions for liquid phase partial oxidation of methane, J. Membr. Sci. 366 (2011) 139-147.

5) T. Marino, A. Primo, A. Corma, R. Molinari, H. García, Photocatalytic overall water splitting by combining gold nanoparticles supported on TiO₂ and CeO₂, 2nd European Symposium on Photocatalysis, Bordeaux (France), 29th-30th September 2011, pp P. 1.6.

6) R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio, Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process, Chemosphere, 70 (2008) 341-348.

SINTESI DI PIPERONALE TRAMITE FOTOCATALISI ETEROGENEA IN CONDIZIONI GREEN

Marianna Bellardita^a, Vincenzo Augugliaro^a, Vittorio Loddo^a, Giovanni Palmisano^{a,b}, Ivana Pibiri^c,
Leonardo Palmisano^a

^a Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'Informazione, e Modelli Matematici (DEIM) –
Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze – Ed. 6 – Palermo.

^b Istituto per i Processi Chimico Fisici – CNR – Messina.

^c Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF) -
Università degli Studi di Palermo – Viale delle Scienze (Ed. 17) – Palermo.

La fotocatalisi eterogenea in presenza di ossidi semiconduttori irradiati è una delle tecnologie di ossidazione avanzata che è stata applicata principalmente per la degradazione di inquinanti organici e inorganici presenti in effluenti sia liquidi sia gassosi. L'utilizzo di questa tecnica a scopi sintetici in presenza di acqua come solvente è raro poiché: (i) le reazioni fotocatalitiche sono processi non selettivi e, sotto irradiazione, la presenza di acqua induce la produzione di radicali OH, specie altamente ossidanti; (ii) molte molecole organiche (reagenti e/o prodotti) non sono molto solubili in acqua o sono praticamente insolubili. L'utilizzo dei metodi tradizionali nelle ossidazioni parziali comportano l'uso, ad alta temperatura e pressione, di solventi organici dannosi per l'ambiente, la presenza di donatori di ossigeno (come cromato e permanganato) che non solo sono costosi e tossici, ma producono anche elevate quantità di rifiuti pericolosi.

Recentemente sono state condotte sintesi organiche fotocatalitiche in presenza di acqua per ottenere aldeidi mediante ossidazione parziale dei corrispondenti alcoli alifatici o aromatici. La piperonale è una molecola ampiamente utilizzata come base per profumi e prodotti cosmetici e come intermedio per prodotti farmaceutici o utilizzati nell'agrochimica.

Nel presente studio viene presentata per la prima volta la sintesi della piperonale in condizioni green applicando il metodo fotocatalitico partendo da alcol piperonilico come reagente, che è circa 500 volte meno costoso della piperonale. Come catalizzatori sono stati utilizzati campioni di biossido di titanio sia commerciali (Merck o Degussa P25) sia preparati in laboratorio.

La tabella 1 riporta i risultati ottenuti eseguendo prove di fotocatalisi sia in fase omogenea sia in fase eterogenea in presenza di agenti ossidanti quali O₂ puro o aria. La piperonale formata è stata separata dalla miscela di reazione ed identificata tramite cromatografia gas massa, ¹H NMR e determinazione del punto di fusione. Oltre alla piperonale in alcune sono prove condotte a partire da una elevata concentrazione iniziale dell'alcol state ottenute tracce di 1,3-bis(3,4-(metilene-diossi)benzil etere, trovato principalmente adsorbito sulla superficie del fotocatalizzatore, e CO₂, derivato dalla foto-mineralizzazione. La migliore selettività (ca. 40. %) è stata ottenuta usando i catalizzatori preparati in laboratorio, in presenza di aria.

COMBINATION OF PHOTOCATALYSIS AND OZONATION FOR THE TREATMENT OF CONTAMINATED WATER CONTAINING BROMIDE IONS.

Francesco Parrino^a, Giovanni Camera-Roda^b, Vittorio Loddo^a, Vincenzo Augugliaro^a, Giovanni Palmisano^a, Leonardo Palmisano^a.

^a“Schiavello-Grillone” Photocatalysis Group, Dipartimento di Energia, Ingegneria dell’Informazione e modelli Matematici (DEIM), University of Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 6, 90128 Palermo, Italy.

^b Dipartimento di Ingegneria Chimica, University of Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna, Italy.

Bromide ions occur in nearly every ground and surface water coming from geological formations or more recently from anthropogenic pollution. Typical concentrations are between 0 and 2 mg/L for ground waters or between 0 and 0.8 mg/L for surface waters, whereas in the case of sea water bromide concentration reaches 65 mg/L.

It is well known that ozone-based treatments of waste water containing organic substrates in presence of bromide ions cause the formation of bromate as a by-product. Since bromate is classified as potentially carcinogenic by the IARC (International Agency for the Research on Cancer), the WHO (World Health Organization) fixed the limit for bromate concentration in water to be used in human activities at the maximum value of 10 µg/L.

Therefore, even if treatments with ozone as a strong oxidant, are very effective in degrading organic substrates, if they are applied to bromide containing waters, they must be carefully controlled or integrated with other oxidation treatments in order to mediate between bromate mitigation and purification targets.

Conversely, TiO₂ photocatalysis, an emerging advanced oxidation method, does not oxidize bromide ions, as OH radicals cannot directly oxidize bromide, and it has been proved to be even a viable process for reduction of bromate to bromide ions.

On the other hand, the combination of ozone and photocatalysis is reported in literature as an attractive technology to enhance the mineralization of organic pollutants. In fact it is commonly accepted, with rare exceptions, that such integrated system increases the reaction efficiencies hence reducing costs and times in comparison with the single technologies applied in sequence. To our knowledge an analysis of ozone–photocatalysis integrated process for treating organic-contaminated waters containing bromide ions was not yet deeply approached. The overall objective of this work is to investigate and model the integration of photocatalysis and ozonation for depuration of contaminated bromide-containing waters.

SESSIONE POSTER

DINAMICA DELL'ACQUA SULLA SUPERFICIE DI UN BIOSSIDO DI TITANIO NANO-STRUTTURATO SINTETIZZATO IN LABORATORIO

V. Marsala¹, G. Cimò¹, F. Parrino², V. Loddo², C. De Pasquale¹, G. Alonzo¹, L. Palmisano², P. Conte¹

1. Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali, Università degli Studi di Palermo, v.le delle Scienze edificio 4 – Palermo (pellegrino.conte@unipa.it)
2. Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'Informazione, e Modelli Matematici, Università degli Studi di Palermo, v.le delle Scienze, Edificio 6 – Palermo, Italy

Un campione biossido di titanio sintetizzato in laboratorio è stato ottenuto mediante idrolisi di TiCl_4 in acqua deionizzata (rapporto in volume 1:10) a temperatura ambiente. Dopo 12 h di agitazione la soluzione trasparente è stata portata all'ebollizione per 0.5 h per ottenere la sospensione finale.

La sospensione è stata quindi seccata alla temperatura di 50°C per ottenere il catalizzatore in polvere. Successivamente, la polvere così ottenuta è stata lavata e centrifugata diverse volte allo scopo di ridurre fino a valori trascurabili la concentrazione di ioni cloruro nell'acqua di lavaggio. Il catalizzatore così ottenuto è stato denominato HP0.5 (Home Prepared bollito per 0.5 h) [1].

Un grammo di tale prodotto è stato sospeso in 3 mL di acqua e sottoposto a sonicazione per 10 minuti. Dopo sedimentazione notturna, la componente solida, non separata dalla fase acquosa, è stata sottoposta ad analisi in rilassometria NMR a ciclo di campo a 4 diverse temperature: 25, 40, 60 e 70°C [2].

I profili ottenuti si possono dividere in due parti. La prima parte, nell'intervallo di frequenze di Larmor protoniche compreso tra 10 e 0.9 MHz, mostra un andamento lineare la cui pendenza non viene influenzata dalle variazioni di temperatura. Questo comportamento è tipico di acqua fortemente legata alla superficie di un mezzo poroso. Per effetto della forte interazione con la superficie del biossido di titanio, la dinamica dell'acqua non risente di fluttuazioni nel range di temperature utilizzato.

Nell'intervallo di frequenze di Larmor protoniche 0.8-0.01 MHz si osserva un andamento del profilo di tipo Lorentziano in cui i valori delle velocità di rilassamento in funzione della temperatura indicano una dinamica dell'acqua ascrivibile ad un regime di moto veloce.

Il comportamento rilassometrico dell'acqua sulla superficie del biossido di titanio nanostrutturato preparato in laboratorio in funzione della temperatura, consente di ipotizzare che esistono due strati di acqua intorno alla superficie del TiO_2 . Il primo è uno strato di acqua immobilizzata, circondato da un secondo strato di acqua mobile. E' proprio la presenza di acqua fortemente legata e difficilmente rimovibile nell'intervallo di temperature investigato che rende conto della scarsa resa cinetica del catalizzatore in esame rispetto ad anatase cristallino.

Riferimenti bibliografici

- [1] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marcì, R. Molinari, L. Palmisano, M. Schiavello, *Preparation, characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO_2 catalysts*, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 3303-3310.
- [2] P. Conte, V. Loddo, C. De Pasquale, V. Marsala, G. Alonzo, L. Palmisano, *Nature of interactions at the interface of two water-saturated commercial TiO_2 polymorphs*, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 5269-5273.

EVOLUZIONE DEI COLORANTI NATURALIZZATI

M. Bonanni¹, M. Corsi¹, R. Bianchini¹

¹Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff”, Università degli Studi di Firenze

via della Lastruccia 3-13

50019, Sesto Fiorentino (FI)

E-mail: marco.bonanni@unifi.it, massimo.corsi@unifi.it

I coloranti commerciali sono formulazioni complesse, in cui il cromoforo rappresenta una parte variabile dal 10 al 50% in peso: mentre, la porzione restante è costituita da tensioattivi, disperdenti, ausiliari di tintura, sali inorganici (*e.g.*, sodio cloruro e sodio solfato) il cui ruolo è di facilitare la dispersione dei cromofori in acqua e la loro interazione con materiali di diversa natura.¹ Tuttavia, questi stessi additivi contribuiscono in modo drammatico al peso inquinante dei reflui di tintura sulla fisiologia delle acque dolci, facendo dell'industria tintoria una delle attività manifatturiere a più alto impatto ambientale.²

Il metodo di naturalizzazione è un protocollo di sintesi brevettato,³ capace di rendere cromofori azoici, antrachinonici e anilini idrosolubili, senza l'impiego di additivi chimici; in questo modo, si mantiene la capacità di eseguire la tintura usando solo acqua come mezzo di diffusione/adsorbimento del colorante sui materiali.

Il concetto base del metodo ruota attorno alla coniugazione covalente di cromofori a zuccheri, attraverso l'impiego di un linker per ottenere una specie chimica unica. I primi risultati hanno portato a coloranti naturalizzati nella forma di bis-esteri, le cui capacità tintorie sono state incoraggianti.⁴ Successivamente, l'impiego del linker acido glutammico ha consentito di ottenere coloranti bis-glicoconiugati ed ha messo in evidenza il lattosio quale zucchero efficace per associare l'idrosolubilità dei coloranti a loro maggiori affinità per le fibre.⁵ La scelta di perseverare nella elaborazione della coppia linker-lattosio, ha poi generato un nuovo filone di coloranti naturalizzati, definiti di terza generazione e contenenti un residuo piperazinico. Queste nuove specie hanno permesso di ampliare la tintura a fibre naturali come il cotone e sintetiche come il kevlar: ma soprattutto, hanno prodotto esiti sorprendenti su cuoio, legno e capelli, vedendo riconosciuta la concessione di un nuovo brevetto.⁶ Le caratteristiche dei coloranti naturalizzati di terza generazione sono di operare a pH basico in assenza di ausiliari di tintura e di rispondere ai requisiti standard di solidità.

Bibliografia

1. H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3rd revised ed., Wiley-VCH, **2003**.
2. P Slater, K. (Ed.), *Environmental Impact of Textiles: Production, Processes and Protection*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2003**.
3. R. Bianchini, G. Catelani, G. Seu, G. Bartalucci, EP 1 462 484 B1, **2004**.
4. G. Bartalucci, R. Bianchini, G. Catelani, F. D'Andrea, L. Guazzelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 588–595.
5. R. Bianchini, M. Rolla, J. Isaad, G. Catelani, L. Guazzelli, M. Corsi, M. Bonanni, *Carbohydr. Res.* **2012**, 356, 104–109.
6. R. Bianchini, M. Corsi, M. Bonanni, IT FI20130093, **2013**.