



Ph.D. Program in
"Applied Biology and Environmental Safeguard"
XXXIII cycle

Dottorato di Ricerca in
"Applied Biology and Environmental Safeguard"
XXXIII ciclo

“The safeguard of natural resources from persistent organic micropollutants. Principles and aspects of photochemical oxidation using titanium dioxide immobilized on inert support: the case of norfloxacin in wastewater.”

“La salvaguardia delle risorse naturali dai microinquinanti organici persistenti. Principi ed aspetti dell'ossidazione fotochimica mediante biossido di titanio immobilizzato su supporto inerte: il caso del Norfloxacin nelle acque reflue.”

Scientific–Disciplinary Sector/Settore Scientifico–Disciplinare
“AGR/13 – Agricultural Chemistry/Chimica Agraria”

Program Coordinator
Coordinatore del Dottorato
Prof. Patrizia FALABELLA

PhD student/Dottorando
Dott. Nicola Geremia Giovanni CECCA

Tutor/Relatore
Prof. Laura SCRANO

“... forza e coraggio!”

(mia madre...)

“...strength and courage!”

(my mother...)

Index / Indice

English version

0.	Abstract.....	9
1.	Introduction	10
2.	The purposes.....	13
3.	The main techniques for the degradation of persistent organic pollutants	16
4.	The photochemical process: the basic principles.....	19
4.1.	The quantization of electron energy	19
4.2.	The electronic band structure	26
4.3.	The absorption of electromagnetic radiation	28
4.4.	The photochemical decay processes.....	30
5.	Materials and methods.....	33
5.1.	The source of UV/Vis radiation.....	33
5.2.	The photocatalyst.....	34
5.3.	The Norfloxacin.....	35
5.4.	Thermodynamic and kinetic aspects of photochemical processes.....	38
5.5.	Factors influencing the photochemical process.....	43
5.5.1.	The effect of the frequency and intensity of the incident radiation	43
5.5.2.	The effect of temperature	44
5.5.3.	The effect of turbidity.....	44
5.5.4.	The effect of pH.....	44
5.5.5.	The effect of the nature and composition of the dispersing medium.....	45
5.5.6.	The effect of the photocatalyst	46
6.	Preliminary considerations	48
7.	Equipment used	50
8.	Experimental planning.....	53
9.	Experimental results	55
10.	Discussion.....	64
10.1.	The participation of Norfloxacin in the photochemical processes	64
10.2.	The effect of the pH of the reaction mixture on the photodegradation of Norfloxacin	65
10.3.	The effect of the phase in which TiO ₂ has carried out the catalytic effect	65
10.4.	Acute terminal toxicity of reaction mixtures (MICROTOX [®]).....	66
11.	Further considerations on the process under study.....	67
12.	Conclusions	76

Versione italiana

0.	Riassunto	85
1.	Introduzione.....	86
2.	Obiettivi.....	89
3.	Le principali tecniche per la degradazione degli inquinanti organici persistenti.....	92
4.	Il processo fotochimico: i principi di base.....	95
4.1.	La quantizzazione dell'energia degli elettroni.....	95
4.2.	La struttura elettronica a bande	102
4.3.	L'assorbimento della radiazione elettromagnetica	104
4.4.	I processi di decadimento fotochimico	106
5.	Materiali e metodi.....	108
5.1.	La sorgente di radiazione UV/Vis	108
5.2.	Il fotocatalizzatore	109
5.3.	Il Norfloxacin	110
5.4.	Aspetti termodinamici e cinetici dei processi fotochimici.....	113
5.5.	Fattori influenzanti il processo fotochimico.....	118
5.5.1.	Effetto della frequenza e dell'intensità della radiazione incidente	118
5.5.2.	Effetto della temperatura	119
5.5.3.	Effetto della turbidità.....	119
5.5.4.	Effetto del pH	119
5.5.5.	Effetto della natura e della composizione del mezzo disperdente	120
5.5.6.	Effetto del fotocatalizzatore.....	121
6.	Considerazioni preliminari	123
7.	Attrezzature utilizzate.....	125
8.	Pianificazione della sperimentazione	128
9.	Risultati sperimentali.....	130
10.	Discussione.....	140
10.1.	La partecipazione del Norfloxacin a processi di fotochimici	140
10.2.	Effetto del pH della miscela di reazione sul processo di fotodegradazione del Norfloxacin	141
10.3.	Effetto della fase nella quale il TiO ₂ ha espletato l'effetto catalitico	141
10.4.	Tossicità acuta terminale delle miscele di reazione (MICROTOX®).....	142
11.	Ulteriori considerazioni sul processo oggetto di studio.....	143
12.	Conclusioni.....	152
	Bibliografy / Bibliografia	159

English Version

0. Abstract

This thesis work reconstructs, in its first section, the reasons that led to the emergence in public opinion of a new sensitivity towards the problem of the exhaustion of mineral resources and, out of sympathy, also towards natural ones despite apparently inexhaustible ones.

This sensitivity has led States to adopt mandatory legislative measures aimed at safeguarding the environment and to promote research aimed at identifying sources of pollution due not only to substances of which the evidence is known but also to those included in the grouping of pharmaceutical products. and for personal care (PPCP) for their subtle environmental danger.

Many researchers, examining the processes conventionally adopted for the purification of wastewater, have found that some PPCPs have a particular chemical inertness that prevents the transformation into harmless compounds for natural ecosystems.

In a second section, the scientific literature is reported which identifies, among others, the class of fluoroquinolones among the compounds which, due to their metabolic inertness, are excreted as such by man after having carried out their therapeutic action, thus expressing their ability to dangerously interfere with natural aquatic ecosystems.

Having these compounds with antibiotic properties, they pass undisturbed the civil purification plants to be released in the natural accepting water bodies.

Among the most damaging environmental effects, we recognize the modification of the composition of the new microbes naturally present in those environments, the alteration of the balance existing between them, the entry into the food chain and the onset of resistant microbial strains, including pathogens, and the consequent proliferation of new molecules for therapeutic use with unknown environmental effects.

In the following sections, to propose suitable methods to remove these substances from secondary wastewater, the theoretical foundations on which the photochemical process is based and the modes of action of the photocatalytic substances were discussed.

Then, taking into consideration the structure and properties and the zwitterionic nature of norfloxacin, a fluoroquinolone antibiotic, the thesis evaluates its photochemical degradability by focusing on the reaction pH, and the catalytic efficacy of the TiO₂ immobilized on the glass in comparison. with what happens using the catalyst dispersed in suspension in the reaction mixture, employing a solar simulator in which the irradiation is obtained using a xenon arc lamp emitting in the UV–Vis regions of the electromagnetic spectrum.

Furthermore, the initial and residual toxicity of the reaction mixtures was evaluated by the Microtox method.

1. Introduction

The history and evolution of man on our planet have always been accompanied by technical-scientific development and by the technological, economic and social development that have represented the prerequisites.

Just as the transition from the "*hunting and gathering*" system, still widespread among various African, South American and Southeast Asian populations^[1], to the "*cultivation and breeding*" system – the so-called *Neolithic revolution* – has allowed man to reach a sedentary habitus^[2].

The development of the first cultivation and breeding techniques led to the development of the first subsistence agriculture^[3].

Subsequently, the demographic increase that sedentary agriculture allowed and the evolution of the inhabited centers, led to the development of the first rural settlements, the first palatial civilizations and the related political systems of government.

Thanks to these events, agriculture underwent an extensive evolution based on public (*ager publicus*^[4]) or private large estates on which cereal and fallow crops alternated.

This practice, originating in the area called "*fertile half-moon*", spread from the Middle East to Europe where it was adopted until the XVI century. B.C. that is, until the dynastic and religious conflicts in Europe and the increase in maritime trade with the Americas, Africa and Southeast Asia determined the so-called First Agricultural Revolution.

Thanks to this evolution there was the spread of new crops and new tools to work the land according to the so-called "*Norfolk system*" described by Richard Weston^[5] around 1650.

But the change that has most influenced world economic development, driven by the expansion of scientific and technological knowledge, allowing in many countries the transition from an economy focused on the productive activities of the primary sector to that constituted by the first industrial and commercial activities it was the one known as the "*Industrial Revolution*".

Although the first attempts to transform heat into work date back to the Hellenist period, the beginning of the Industrial Revolution is traced back to James Watt^{[6],[7],[8]}, (1765) inspired by the previous Papin's machine^[9].

The main effects derived from the introduction of the steam engine in the different production sectors were not only the increase in labor productivity but also the development of the industrial and tertiary sectors.

Following the demographic growth, in industrialized countries, the urbanization of large portions of the population in large urban centers led to the change of destination of primary production from self-consumption to marketing and, therefore, the birth of the market economy.

This phenomenon led to a rapid replacement of firewood as an energy source and the development of the coal (1805) and petroleum (1859) extractive industries.

The invention of endothermic engines and the introduction of electricity in production processes has allowed the development of land, sea and air transport, determining, in the most industrialized countries, the onset of great confidence in scientific, technological and economic progress. and social, the birth of new currents of thought.

The resulting positivism has conditioned not only national and colonial industrial policies but has also determined the consequent and exponential increase in the use of fossil fuels.

During the twentieth century, the oil and mining industry in general, which accompanied the development of many countries, stimulated the search for new oil, natural gas, coal and metal fields in every corner of the world to meet the growing demand.

As part of her research activity on behalf of Shell Co., in 1956, Marion King Hubbert, analyzing the historical series of oil production, as well as of other minerals, observed how the quantity of oil extracted, and therefore produced, is determined by the speed of discovering new oil fields^[10].

In fact, by plotting the values of annual production (Q_t) for each reference year (t) in a graph $Q_t = f(t)$, a curve was obtained that predictably presented a maximum peak (*Hubbert's peak*) beyond which production decreased up to cancel.

From this curve, Hubbert deduced that this "peak" would have been observed in reality around the year 1970 and that, to reduce the effects of the expected decrease, it became necessary for the oil companies to extend the search for new fields in increasingly remote regions by addressing increasing extraction and distribution costs.

The oil crises following the Yom Kippur War (6–25 October 1973) and the Iranian Revolution (1979) made Hubbert's oil predictions real, allowing these predictions to be recognized as valid for all fossil and mineral energy resources.

The limitation of mineral resources was recognized as valid by public opinion and the resulting sensitivity allowed this to be felt also about natural resources such as air, water, soil, and determined the emergence of environmental culture, which since the years 1960s, he was attentive to the environmental sustainability of production activities.

The political action of the first ecological movements prompted the Club of Rome to publish, in 1972, a report entitled "*The limits of development*", also known as the "Meadows Report", in which it was highlighted how unlimited production growth would be led to the consumption of energy and environmental resources, but also that it was possible to achieve a type of development capable of preserving and protecting the planet's resources.

The United Nations Organization (UN) made these and the subsequent conclusions of the Club of Rome^{[11],[12][13],[14],[15],[16]}, its own, and through a series of conferences, allowed a series of actions aimed at the conservation of nature and environmental balances, the protection of ecosystems, the protection of wildlife,

the establishment of protected areas, the development of organic agricultural production, the prevention of climate change.

It was then recognized how these objectives could be achieved through the adoption of a series of legislative initiatives aimed at rationalizing the use of energy resources, energy efficiency, the development of alternative and/or renewable sources of energy, the adoption of appropriate consumption styles, the optimization of waste management, but above all through the reduction of pollution.

As happened in most industrialized countries, in Italy, the response to the directives indicated by the UN, to the particular sensitivity raised in public opinion and to the actual need to limit the introduction into nature of toxic substances for humans, was the promulgation of Law no. 319 of 10 May 1976 "*Rules for the protection of water by pollution*"^[17], known as the "Merli's Law", from which all subsequent environmental regulations inspired by the development of scientific knowledge in this regard originated.

1972	Stockholm – UN Conference on the Human Environment
1980	IUCN (International Union for Conservation of Nature) World Strategy for the Conservation of Nature
1983	Establishment of the UN World Commission for Development and Environment
1987	UN World Commission for Development and Environment Brundtland Report – The Future of Us All
1992	Rio de Janeiro – UN Conference on Environment and Development – Action Program Agenda 21 New York – Framework Convention on Climate Change
1993	Italy – National Plan for Sustainable Development
1994	Aalborg – 1st European Conference on Sustainable Cities
1996	Lisbon – 2nd European Conference on Sustainable Cities
2000	Hannover – 3rd European Conference on Sustainable Cities
2001	IV EU Action Plan 2002/2010 Environment 2010: Our future, our choice
2002	Johannesburg – World Summit on Sustainable Development
2003	Milan – UN Conference on Climate Change
2009	Copenhagen – UN Climate Change Conference
2010	Cancun – UN Conference on Climate Change
2012	Rio de Janeiro – UN Conference on Environment and Development – Action Program Agenda 21 New York – Framework Convention on Climate Change
2014	Lima – UN Climate Change Conference
2015	Paris – UN Conference on Climate Change
2016	Marrakech – UN Conference on Climate Change
2018	Katowice – UN Climate Change Conference

Table 1 – Main international initiatives in the field of Environment and Sustainable Development

It is, therefore, within this framework that the Ph.D. program in "Applied Biology and Environmental Safeguard" of the University of Basilicata, and this thesis, in particular, finds its purpose.

2. The purposes

The term "pollution" means the alteration of the environment (air, water, soil) by chemical or physical agents, produced by anthropogenic activities.

The different forms of pollution affecting the hydrosphere can be distinguished according to the agent that produces the environmental alteration and, precisely:

- microbial pollutants among which *Escherichia coli* prevails, a bacterium that colonizes the intestines of warm-blooded animals, which can accompany intestinal parasites, protozoa, bacteria (*Escherichia* spp., *Salmonella* spp., *Vibrio* spp., etc.) and viruses,^[18]
- biologically oxidizable organic substances,^[19]
- organic substances of petroleum origin
- non-natural organic substances: such as pesticides, surfactants, organic solvents, mineral oils, plastics, etc.,^[20]
- heavy metal ions such as Hg^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Pb^{4+} ,
- inorganic eutrophication substances (phosphates, nitrates, nitrites, etc.)
- harmful inorganic substances such as strong acids and bases,
- suspended solids,
- heat (through the decrease in the solubility of oxygen in water ($9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and 1atm) which this causes in obedience to Bunsen's law.^[21])

This wide variety of such pollutants, frequently detected in water systems, derives from different sources such as domestic waste, effluents from urban centers, industrial and agricultural activities.^{[22],[23],[24]}

The scientific knowledge accumulated over the years and the resulting technological solutions have led to the development of wastewater and sludge treatment plants from these products which until the last years of the XX century allowed to resolve, in appearance brilliantly, the problems of pollution through sieving and sedimentation processes followed by the biological oxidation process.^{[25] [26] [27] [28]}

However, with the development and diffusion in the scientific field of mass spectrometric techniques, it has been possible to have evidence that, due to their chemical inertness and their high lipophilicity, some substances, the "persistent organic pollutants" (POPs or POPs), tended to accumulate in the tissues of living beings following their entry into the food chain, determining their presence in fish residues, wild animals, and in human tissues, milk^[29] and blood, as well as in food samples^[30], and related health and environmental consequences^[31].

The toxicity, the stability to natural decomposition and the persistence in the environment of POPs have been a cause of great concern for companies all over the world^[32] and their regulation has led to the ban on their use in the countries of the European Union^[33] that are signatories to the Intergovernmental Convention of Stockholm on persistent organic pollutants, stipulated on 22 May 2001, with a view to the decisions of the

United Nations Conference on Environment and Development held in Rio de Janeiro from 3 to 14 June 1992.

Despite this legislative initiative, many other organic molecules endowed with remarkable toxicity or biological activity, refractory or not oxidizable by traditional biodegradation plants, have been recognized as contaminants in drinking water, surface water, groundwater and mainly in wastewater from purification plants. conventional.

These substances, belonging to the most disparate groups of chemical compounds, can be collectively indicated with the acronym PPCP (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*) among which the products of pharmaceutical origin stand out for their number, the different structure and chemical composition, the variety of chemical and physical properties and diversified therapeutic activity.

Once administered in the home or hospital, many pharmaceutical products can be excreted as they are or as active metabolites and be detected in primary and/or secondary wastewater, reach natural water bodies and, therefore, spread into the environment in a manner and to varying degrees.^[34]

Pharmaceutical metabolites, and even more so unchanged drugs excreted, frequently possess biological activity or residual toxicity capable of modifying the environmental conditions that regulate the ecological niches of many living organisms or altering the biochemical processes that regulate their metabolism.^[35]

These interactions can produce, for the organisms that populate natural ecosystems:

- changes in the chemical and physical parameters of the different ecological niches,^{[36] [37]}
- interference with their multiplicative or reproductive capacity,^{[38] [39]}
- bioaccumulation and chronic toxicity phenomena,^{[40] [41]}
- alterations in metabolic processes that cause the death of organisms,^{[42] [43]}
- selection of strains resistant to specific molecules.^{[44] [45]}

This is the case of molecules with an antibiotic activity which, if improperly disposed of or excreted as they are, precisely because they are toxic to a broad spectrum of microorganisms, easily overcome the barrier represented by conventional biological purification plants – which would have inactivated given their activity if present in higher concentrations – to be conveyed into natural receptor water bodies.

Once in these bodies of water, these antibiotics promote, despite the low concentrations, the selection of bacterial strains, even pathogenic, resistant generating, by diffusion through the trophic chains, devastating effects on populations of organisms that occupy various ecological niches far from polluted sites, including humans.

Furthermore, this selective action turns out to be harmful not only for the environment but also for "obsolescence" induced on drugs which, becoming ineffective over time, push the pharmaceutical industry to produce new molecules that indefinitely repropose the aforementioned problems.^[46]

It is therefore evident the importance of an adequate monitoring system aimed both at determining the nature of environmental contamination by pharmaceutical products and for reaching a reliable assessment of the

risks for the environment and for humans and point of the techniques for removing these pollutants before their diffusion in nature.

However, reliable monitoring is difficult to achieve due to the excessive number of drugs and metabolites that differ in structure and physicochemical properties^[47], leading the scientific world to focus on molecules of environmental interest due to high sales volumes or biological activity. o the toxicity recorded (hormones, anti-cancer drugs)^{[48] [49] [50]}, o due to their inertia to degradation in waste water treatment plants (STP) and surface waters.^{[51] [52]}

Among the substances on which the attention of the scientific world has focused are those relating to the class of compounds called fluoroquinolones^[53].

Norfloxacin is one of these compounds characterized by an evident metabolic inertia that allows these molecules, due to the presence of the fluorine atom, not to be modified by the patient's metabolism and to be excreted unchanged^[54], pass through the discharges unmodified through wastewater treatment plants^{[55],[56]} to be dispersed into the environment where they continue to carry out their biological activity^{[57] [58]}.

With this thesis, we intend to evaluate the possibility of degrading this molecule, belonging to the class of third-generation fluoroquinolones, through the use of electromagnetic radiation belonging to the UV/Vis spectrum typical of solar radiation in the troposphere to propose a method of removal from waste water before its dispersion into natural acceptor water bodies.

3. The main techniques for the degradation of persistent organic pollutants

The choice of techniques generally adopted for water purification in conventional plants is linked to the value of the C.O.D. of effluents and follows the criterion summarized in Figure 1.

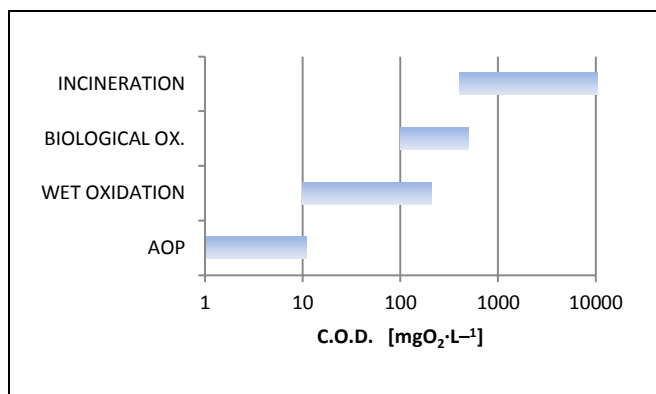


Figure 1 – Guidelines for the adoption of the water purification process

Although many PPCPs are present in wastewater in very low concentrations, of the order of $\mu\text{g/L}$, the severity of their aforementioned effects on the environment and on the living organisms that populate it has led the scientific community to explore new ways to remedy the damage produced by these substances.

Among the techniques tested over the years to degrade these micropollutants we find:

- oxidation in situ (ISCO) through the use of Hydrogen Peroxide, Ozone, Permanganates, Peroxidisulfates, Peroxosulfates, Chlorine, Fenton Reagent;
- electrochemical oxidation,
- oxidation with supercritical water,
- separation by membrane processes,
- oxidation in membrane enzyme reactors (EMR)
- oxidation by radiochemical methods (through ionizing radiation such as γ rays and X rays) and photochemical (by UV and Vis radiation).

The effectiveness and efficiency of the different purification techniques differ from case to case according to the principle on which their operation is based and the nature of the substances to be degraded.

While in situ oxidation involves the use of oxidizing substances which, in addition to having the limits related to their standard reduction potential expressed in the operating conditions that cannot ensure the necessary mineralization of the solutes present in the water to be treated, represent a further load of substances that could be added or substituted for those intended to be removed as in the case of Mn^{2+} , SO_4^{2-} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Furthermore, it is the case of the chlorination process, it is possible to form organic intermediates refractory to oxidation to which the addition of chlorine atoms confers new-onset toxicity and/or carcinogenicity.

On the other hand, in the case of electrochemical oxidation, while not requiring the addition of the reagents mentioned above, due to the predictable abundance of metal ions belonging to the I and II Group of the

Mendeleev's Table characterized by decidedly low reduction potentials, they determine a high electrical conductivity of the water to be treated, but also a very high energy requirement that could make the process of removing organic pollutants that are intended to oxidize excessively expensive and inefficient, also due to the distribution of charges between POP, PPCP, soluble organic compounds, metals and their anions.

Even the oxidation of POPs and PPCPs through the use of supercritical water, i.e. at $T > 647$ °K equal to 374 °C and $P > 22$ MPa equal to 220 bar, seems to meet the needs related to the purification of wastewater containing pollutants recalcitrant.

However, because it takes place under very high temperature and pressure conditions, necessary to induce the homolytic splitting of the water molecules and obtain the oxidation of very high organic pollutant loads, and despite the possibility of energy recovery from the generated steam, the process requires very expensive plants and turns out to be energetically expensive when the organic pollutant load is not sufficiently high.

The techniques that involve the use of membranes both in transient flow, such as those used for ultrafiltration or reverse osmosis, and in tangential flow, as in the case of membrane enzymatic reactors (EMR) seem more suitable for removing POPs and PPCPs present in wastewater.

The limitations of these methods lie, in one case, in the reduced permeation rate through the membranes used in ultrafiltration or reverse osmosis, or in the ease with which the enzymes used can be washed away by the substances contained in the wastewater if these compete with the catalyst for the site to which it is attached or inactivated by them (strong acids and bases, heavy metals, etc.) or undergo microbial degradation.

In this regard, it should also be mentioned the possibility that some substances contained in the wastewater, such as cyanides, bind stably to the active site of the enzyme in competition with the substrate to be degraded, thus determining its irreversible inactivation, its "poisoning".

In the case of membrane separation processes, the overcoming of these limits can be obtained by adopting membranes of very large surface extension to compensate for their poor permeability due to the necessary very low porosity of the materials used.

In the case of EMR, the reduced efficiency due to the inactivation of the enzyme used in the oxidation process can be overcome by having adequate quantities of the enzyme used to replace the inactivated enzyme during the wastewater treatment, obtaining an increase in cost of the process.

However, to reduce the risk of enzymatic inactivation, the oxidative treatment can be preceded by a primary purification process capable of preventing enzyme-inhibiting substances followed by a second process of concentrating the residual solutes and the substrate to be oxidized to compensate for the reduced reaction speed which accompanies the extreme dilution of the compounds to be oxidized.

In the case of radiochemical reactors or, as in the case in question, photo-chemicals, the energy supplied to the system, however high, is proportional to the flow rate of water to be treated having as the most influential limit on the efficiency of the process (limited to photolysis only) the turbidity of the medium and the distribution of the intensity of the frequencies in the spectrum of the electromagnetic radiations used.

In order to frame the photochemical process organically, to be able to explain the mechanism of action, identify the methods and limits of use, justify the results obtained and give inspiration to subsequent technical evolutions, in this work some knowledge will be recalled which although they represent the foundation of modern chemistry, they have been set aside over time due to the greater attention paid by the author to other topics of contingent interest. [n.d.a.]

4. The photochemical process: the basic principles

Although the photochemical degradation processes of organic compounds represent a technique already known in the 1930s^[59], the first uses of "light" in chemistry can be traced back to the first studies relating to photographic processes^[60] if not, indeed, to the siege of Syracuse in 212 BC, during the Second Punic War, when, according to tradition, Archimedes conceived the burning mirrors through which the Roman ships under the command of the consul Marcus Claudius Marcellus (before 268 BC – 208 BC), suffered serious damage during the assault of the city.

Mirrors still used to light the torch in the inauguration ceremony of the Olympic Games in the city of Olympia, Greece.

Since the first applications, the photochemical process has shown a particular aptitude for the mineralization of compounds in an aqueous solution including aliphatic, aromatic^{[61], [62]}, dyes and surfactants, which can be completely oxidized using TiO₂ as a catalyst^{[63], [64]}.

The first works on water purification by photocatalysis focused mainly on the photooxidation of organic substances dissolved in an aqueous solution which usually uses TiO₂ powder in the form of a suspension.

The efficiency of TiO₂ in suspension is due to the large surface of the catalyst and the easy mass transfer of the reacting molecules towards the surfaces of the photocatalyst which is countered by the need for recovery and recycling of the oxide to make its application feasible to the water treatment process.^{[65], [66]}

4.1. The quantization of electron energy

It is known that in their essential duality of particle and electromagnetic wave, atomic electrons "navigate", in obedience to Earnshaw's^[67] theorem, in those regions of space that are defined by characteristic quantum numbers.

Quantum numbers determine, in addition to the corresponding Schrödinger wave functions, the shape of the orbitals^[68], their distance from the nucleus and, therefore, their energy level^[69].

Due to its motion around the nucleus, a centripetal force is applied to the electron given by the equation:

$$F_c = m_e \cdot \frac{v_t^2}{r} \quad (1)$$

in which:

F_c is the centripetal force of the electron in rotary motion around the nucleus [$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = \text{N}$],

m_e is the mass of the electron equal to that of the nucleus [kg]

v_t is the tangential velocity of the electron [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$],

r is the distance of the electron from the nucleus [m].

At the same time, due to the attraction exerted on it by the positively charged nucleus, the electrostatic attraction force (F_e) equal to:

$$F_e = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (2)$$

in which:

F_e is the Coulomb force between two electric charges [$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = \text{N}$]

ϵ_0 is the dielectric constant in vacuum [$8,859 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} = 8,859 \cdot 10^{-12} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{C}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$],

e is the electric charge of the electron equal to that of the nucleus [$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$]

r is the distance from the electron to the nucleus [m].

The negative sign is due to the fact that if the electron were at a distance $r = 0$ from the nucleus, corresponding to the maximum stability of the system, the force of attraction would be $F_e = -\infty$ directed towards the center of the nucleus.

The motion of the electron around the nucleus is, therefore, regulated by the equality between the forces (1) and (2)

$$m_e \cdot \frac{v_t^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (3)$$

or:

$$m_e \cdot v_t^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (4)$$

However, the motion of the electron determines the formation of angular momentum, applied to the center of rotation of the electrons and parallel to the axis of rotation, given by:

$$L = m_e \cdot v_t \cdot r \quad (5)$$

where

L is the angular momentum [$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],

m_e is the mass of the electron [$9.1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$],

v_t is the tangential velocity of the electron [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$],

r is the distance of the electron from the nucleus [m].

In consideration of the microscopic characteristics of the electron's motion, its angular momentum can be related to the quantum of action (h) according to equality

$$m_e \cdot v_t \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

in which:

n is a natural number greater than zero ($n = \mathbf{N} > 0$) called the *principal quantum number*,

h is the Plank Constant [$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

If we get v_t from (6)

$$v_t = n \cdot \frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot r} \quad (7)$$

and replacing it in (4) we obtain:

$$m_e \cdot n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m_e^2 \cdot r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (8)$$

from which it can be deduced that the distance of the electron from the nucleus takes on values defined by the principal quantum number according to the relationship:

$$r_n = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \quad (9)$$

From this relation it can be stated that if $n = 1$, (9) becomes

$$r_1 = 1^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \quad (10)$$

from which it derives

$$r_1 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \quad (11)$$

and, therefore

$$r_n = n^2 \cdot r_1 \quad (12)$$

Since the kinetic energy (E_C) of the electron is given by the canonical form

$$E_C = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_t^2 \quad (13)$$

equality (4) takes the form:

$$\frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_n} \quad (14)$$

from which it is possible to calculate the potential energy (E_P) with which the electron is equipped equal to:

$$E_P = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_n} \quad (15)$$

If we admit that the electron and the nucleus of the atom to which it belongs are at rest, the value of the kinetic energy is canceled out, while the total energy (E_T) of the electron coincides with the value of the potential energy

$$E_T = E_P = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_n} \quad (16)$$

Substituting in (13) the value of r_n obtained from (9) we obtain

$$E_T = -\frac{1}{2} \cdot \frac{m_e \cdot e^4}{4 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (17)$$

Through the relations (9) and (14) it is, therefore, possible to calculate the distances from the nucleus and the total energies of the electron in a hydrogen atom reported in Table 2 and represented in the following Figure 2.

From relation (14) it is possible to obtain the

N	r_n [nm]	E_n [J·10 ⁻²⁰]	E_n [eV]
1	0,053	-217,55	-13,60
2	0,212	-54,39	-3,40
3	0,477	-24,17	-1,51
4	0,848	-13,60	-0,85
5	1,325	-8,70	-0,54
6	1,907	-6,04	-0,38
7	2,596	-4,44	-0,28
8	3,391	-3,40	-0,21
9	4,292	-2,69	-0,17
10	5,298	-2,18	-0,14

Table 2 – The distance from the nucleus (r_n) and energy (E_n) of the electron in a hydrogen atom as a function of the quantum number (n).

$$E_{T1} - E_{T2} = -\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2} + \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2} \quad (18)$$

and then the

$$\Delta E_T = \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (19)$$

through which it is possible to calculate the relative energy differences connected to the passage of an electron between two different energy levels corresponding to different quantum numbers.

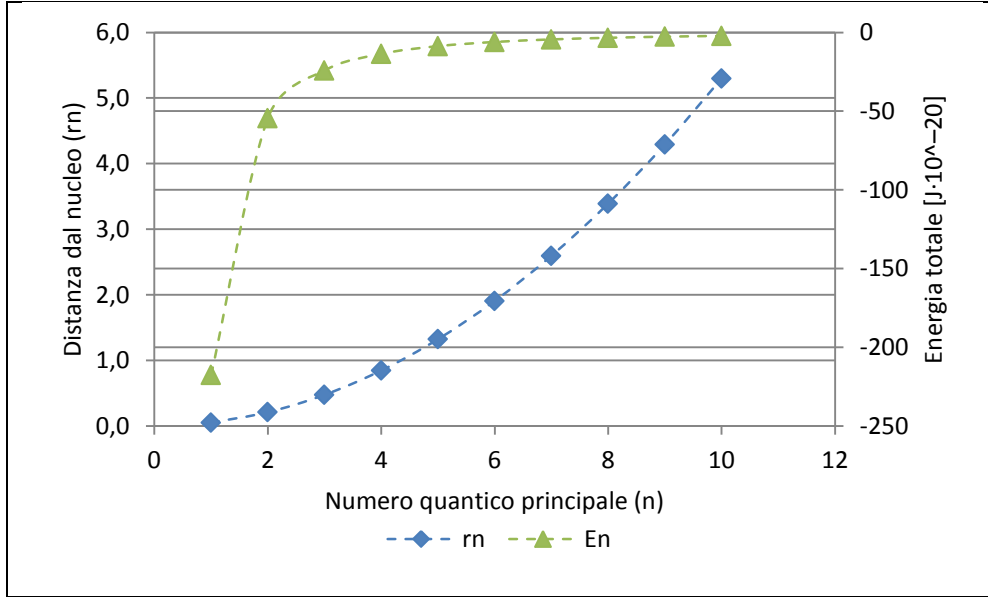


Figure 2 – The distance from the nucleus (r_n) and energy (E_n) of the electron in a hydrogen atom as a function of the quantum number (n).

The value of ΔE_T obtained from (16) can be introduced in the Planck relation

$$\Delta E_T = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (20)$$

The same values can be reached, much more simply, by indicating the Rydberg constant with k_R

$$k_R = \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^3 \cdot c} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (21)$$

obtaining the value of the wave number ($\bar{\nu}$) of the radiation corresponding to the energy connected to the different quantum leaps of the electron for the hydrogen atom

$$k_R \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \bar{\nu} \quad (22)$$

which will replace the corresponding factor in the Planck relation (17).

From the comparison between the differences between energy levels shown in Table 3 and the wave and energy properties of the electromagnetic spectrum shown in Table 4, it is possible to understand how the passage of an electron from one level to another occurs by acquiring or losing energy through the absorption

n	E_n [J·10 ⁻²⁰]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$n_x \rightarrow n_{x+1}$
			-217,55	-54,39	-24,17	-13,60	-8,70	-6,04	-4,44	-3,40	-2,69	
1	-217,55		163,16	193,38	203,95	208,85	211,51	213,11	214,15	214,86	215,37	
2	-54,39	-163,16		30,22	40,79	45,69	48,34	49,95	50,99	51,70	52,21	
3	-24,17	-193,38	-30,22		10,58	15,47	18,13	19,73	20,77	21,49	22,00	
4	-13,60	-203,95	-40,79	-10,58		4,89	7,55	9,16	10,20	10,91	11,42	
5	-8,70	-208,85	-45,69	-15,47	-4,89		2,66	4,26	5,30	6,02	6,53	
6	-6,04	-211,51	-48,34	-18,13	-7,55	-2,66		1,60	2,64	3,36	3,87	
7	-4,44	-213,11	-49,95	-19,73	-9,16	-4,26	-1,60		1,04	1,75	2,26	
8	-3,40	-214,15	-50,99	-20,77	-10,20	-5,30	-2,64	-1,04		0,71	1,22	
9	-2,69	-214,86	-51,70	-21,49	-10,91	-6,02	-3,36	-1,75	-0,71		0,51	
10	-2,18	-215,37	-52,21	-22,00	-11,42	-6,53	-3,87	-2,26	-1,22	-0,51		
$n_{x+1} \rightarrow n_x$												

Table 3 – Energy differences related to the passage of an electron between two different energy levels corresponding to different quantum numbers in a hydrogen atom.

or emission of characteristic radiofrequencies. Similar conclusions are reached if, instead of a hydrogen atom ($Z = 1$), we consider atoms having a greater number of protons (Z) in the nucleus.

	Energia (J·10 ⁻²⁰)		Frequenza (Hz)		Lungh. d'onda (m)	
	max	min	max	min	max	min
Raggi γ		$9,95 \cdot 10^5$		$1,50 \cdot 10^{19}$	$2,00 \cdot 10^{-11}$	
Raggi X	$1,99 \cdot 10^6$	$1,99 \cdot 10^3$	$3,00 \cdot 10^{19}$	$3,00 \cdot 10^{16}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
UV	$1,99 \cdot 10^3$	$4,81 \cdot 10^1$	$3,00 \cdot 10^{16}$	$7,25 \cdot 10^{14}$	$4,14 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$
Vis	$5,13 \cdot 10^1$	$2,72 \cdot 10^1$	$7,74 \cdot 10^{14}$	$4,11 \cdot 10^{14}$	$7,30 \cdot 10^{-7}$	$3,88 \cdot 10^{-7}$
IR	$2,72 \cdot 10^1$	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$4,11 \cdot 10^{14}$	$3,00 \cdot 10^{11}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-7}$
MO	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{11}$	$3,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Radio	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-13}$	$3,00 \cdot 10^8$	$3,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^0$

Table 4 – Wave and energy properties of the electromagnetic spectrum.

In this case (2) becomes

$$F_e = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r^2} \quad (23)$$

through which (9) becomes

$$r_n = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot Z \cdot e^2} \quad (24)$$

while (14) takes the form

$$E_T = -\frac{Z^2 \cdot e^4 \cdot m_e}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2 \cdot n^2} \quad (25)$$

and the (19)

$$Z^2 \cdot k_R \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \bar{\nu} \quad (26)$$

from which the total energy of the electron is obtained if the nucleus around which it moves contains $Z > 1$ protons (Table 5 and Figure 3)

Z	1		2		3		4		5		6	
	$E_{n,1}$		$E_{n,2}$		$E_{n,3}$		$E_{n,4}$		$E_{n,5}$		$E_{n,6}$	
n	$[J \cdot 10^{-20}]$	[eV]	$[J \cdot 10^{-20}]$	[eV]	$[J \cdot 10^{-20}]$	[eV]	$[J \cdot 10^{-20}]$	[eV]	$[J \cdot 10^{-20}]$	[eV]	$[J \cdot 10^{-20}]$	[eV]
1	-217,66	-13,60	-870,64	-54,41	-1958,94	-122,43	-3482,55	-217,66	-5441,49	-340,09	-7835,74	-489,73
2	-54,41	-3,40	-217,66	-13,60	-489,73	-30,61	-870,64	-54,41	-1360,37	-85,02	-1958,94	-122,43
3	-24,18	-1,51	-96,74	-6,05	-217,66	-13,60	-386,95	-24,18	-604,61	-37,79	-870,64	-54,41
4	-13,60	-0,85	-54,41	-3,40	-122,43	-7,65	-217,66	-13,60	-340,09	-21,26	-489,73	-30,61
5	-8,71	-0,54	-34,83	-2,18	-78,36	-4,90	-139,30	-8,71	-217,66	-13,60	-313,43	-19,59
6	-6,05	-0,38	-24,18	-1,51	-54,41	-3,40	-96,74	-6,05	-151,15	-9,45	-217,66	-13,60
7	-4,44	-0,28	-17,77	-1,11	-39,98	-2,50	-71,07	-4,44	-111,05	-6,94	-159,91	-9,99
8	-3,40	-0,21	-13,60	-0,85	-30,61	-1,91	-54,41	-3,40	-85,02	-5,31	-122,43	-7,65
9	-2,69	-0,17	-10,75	-0,67	-24,18	-1,51	-42,99	-2,69	-67,18	-4,20	-96,74	-6,05
10	-2,18	-0,14	-8,71	-0,54	-19,59	-1,22	-34,83	-2,18	-54,41	-3,40	-78,36	-4,90

Table 5 – Total energy possessed by a single electron moving around a nucleus of different atomic number (Z) corresponding to different quantum numbers (n).

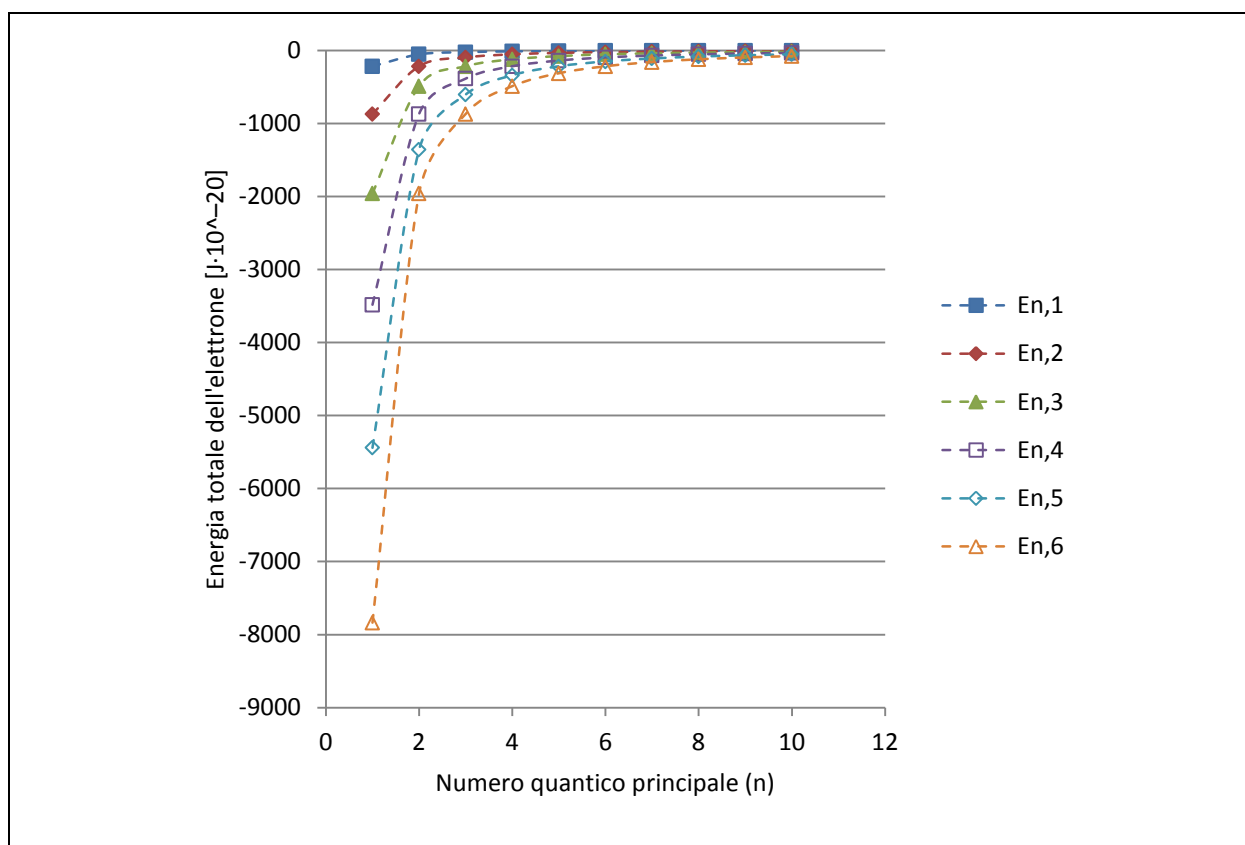


Figure 3 – Total energy of a single electron moving around a nucleus of atomic number Z at its principal quantum numbers (n).

By comparing the energy values of the single electron placed around nuclei heavier than hydrogen, it is possible to calculate the frequency of the electromagnetic radiation involved in the transition from one energy level to another.

In real atoms, however, apart from hydrogen, the presence of several electrons determines not only their mutual repulsion but is the reason why they are distributed in the space around the nucleus according to an order of increasing energy (Aufbau's principle) and according to the modalities established by the Pauli exclusion principle in obedience to which electrons with the same combination of quantum numbers (n, l, m e s) cannot coexist in the same atom.

However, here, in order not to go beyond the subject dealt with by engaging in calculations as laborious as they are complex, we will therefore rely on the results of the spectroscopic observations, in emission and absorption, and on the ionization values that allowed the summary given in Figure 4.

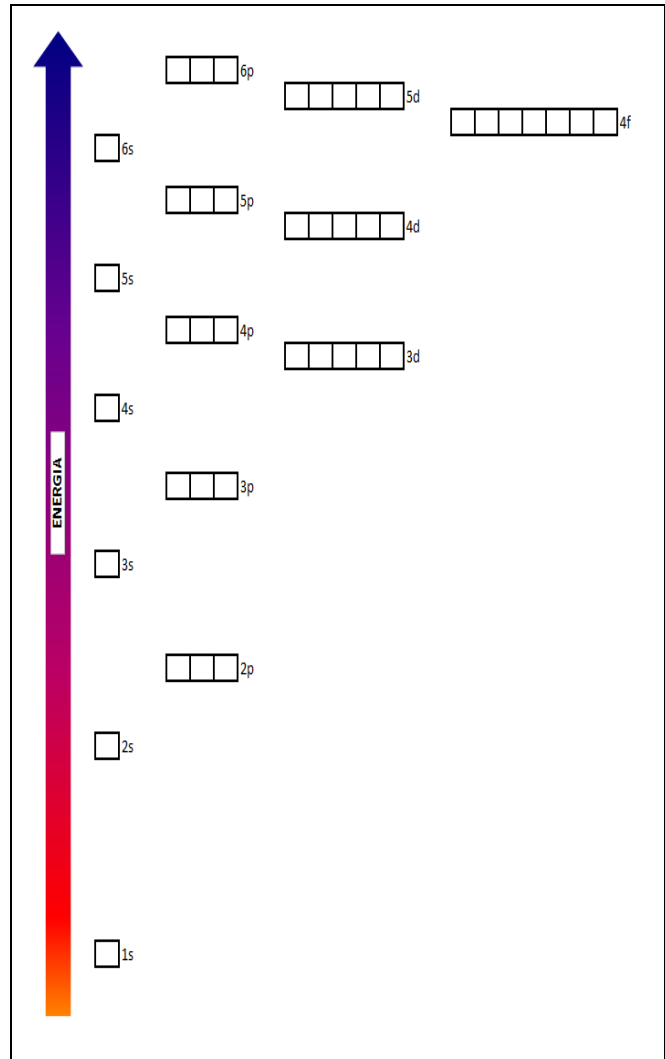


Figure 4 – Increasing order of the energies of the orbitals of a polyelectronic atom as n (1–6) and l (0–3) vary^[70]

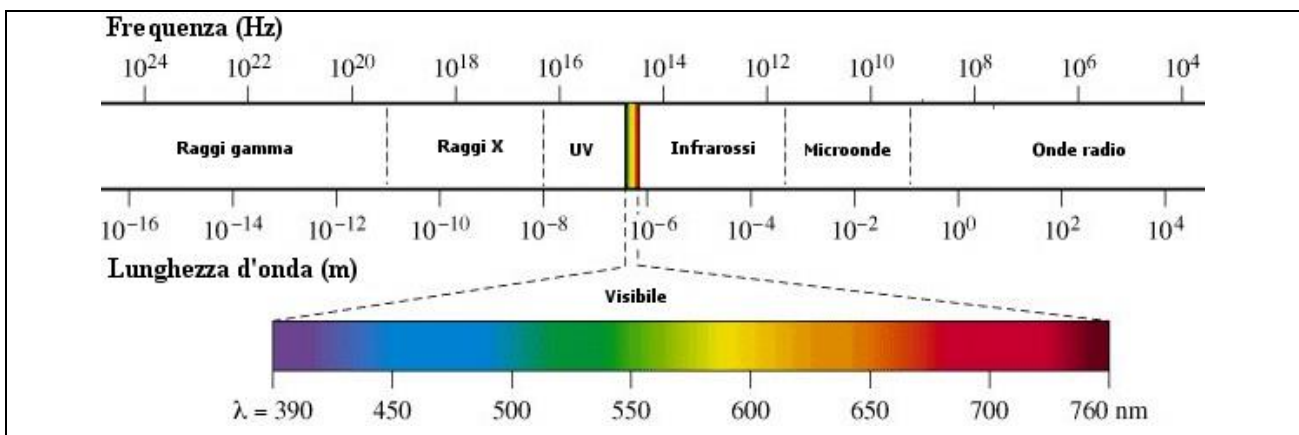


Figure 5 – The electromagnetic spectrum and its subdivision into frequency bands

Z=1	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	1		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
	2	UV		Vis	Vis	Vis	UV	UV	UV	UV	UV	
	3	UV	Vis		IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR	
	4	UV	Vis	IR		IR	IR	IR	IR	IR	IR	
	5	UV	Vis	IR	IR		IR	IR	IR	IR	IR	
	6	UV	UV	IR	IR	IR		IR	IR	IR	IR	
	7	UV	UV	IR	IR	IR	IR		IR	IR	IR	
	8	UV	UV	IR	IR	IR	IR	IR		IR	IR	
	9	UV	UV	IR	IR	IR	IR	IR	IR		IR	
10	UV	UV	IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR			
Z=2	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	1		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
	2	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	3	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	4	UV	UV	Vis		IR	Vis	Vis	Vis	Vis	Vis	
	5	UV	UV	UV	IR		IR	IR	IR	IR	IR	
	6	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	IR	IR	IR	
	7	UV	UV	UV	Vis	IR	IR		IR	IR	IR	
	8	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR		IR	IR	
	9	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR	IR		IR	
10	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR	IR	IR			
Z=3	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	1		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	2	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	3	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	4	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	UV	UV	
	5	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis	Vis	UV	UV	
	6	UV	UV	UV	UV	IR		IR	IR	Vis	Vis	
	7	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	IR	IR	
	8	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR		IR	IR	
	9	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR		IR	IR	
10	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR		IR		
Z=4	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	1		X	X	X	X	X	X	X	X	X	
	2	X		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	3	X	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	4	X	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	5	X	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	UV	
	6	X	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis	UV	UV	
	7	X	UV	UV	UV	UV	IR		IR	Vis	Vis	
	8	X	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	IR	
	9	X	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	IR	
10	X	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR		IR		
Z=5	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	1		X	X	X	X	X	X	X	X	X	
	2	X		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	3	X	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	4	X	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	5	X	UV	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	
	6	X	UV	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	
	7	X	UV	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis	UV	
	8	X	UV	UV	UV	UV	UV	IR		IR	Vis	
	9	X	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	
10	X	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR			
Z=6	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	1		X	X	X	X	X	X	X	X	X	
	2	X		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	3	X	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	4	X	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	
	5	X	UV	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	
	6	X	UV	UV	UV	UV		UV	UV	UV	UV	
	7	X	UV	UV	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	
	8	X	UV	UV	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis	
	9	X	UV	UV	UV	UV	UV	UV	IR		IR	
10	X	UV	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR			

Table 6 – Correspondence between electron energy levels in atoms with different atomic numbers (Z) and bands of the electromagnetic spectrum.

4.2. The electronic band structure

In solids, at temperature close to $T \approx 0$ °K, the electrons of the polyelectronic atoms occupy all the orbitals according to the Aufbau principle, the Pauli principle and the Hund rule according to the lowest energy levels calculated according to the Bohr and Schrödinger.

In this condition, the energy of the highest energy level occupied by the electrons is called *Fermi Energy* and its distance from the nucleus is called *Fermi Level* below which all the electrons belonging to the system are found (*Fermi sea*) generating an ideal surface called *Fermi's sphere* and moving according to a motion very similar to that hypothesized by Bohr in his atomic model and assuming the maximum electron density due to the minimum atomic volume assumed by the atoms.

At temperatures higher than the electron's energy in its ground state, the energy (E_B) connected with the higher absolute temperature $T > 0$ °K is added as established by Boltzmann in his simplified equation referring to an isolated particle

$$E_B = N \cdot \frac{f}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (27)$$

From this relationship, it follows that at temperature $T > 0$ °K the energy of the electron tends to be that of its ground state (E_P) determined by (22) and corresponding to that possessed at the temperature $T \approx 0$ °K to which it is added the energy input due to temperature (E_B).

Therefore, at the temperature $T > 0$ °K the same electron will take on energy equal to $E_P + E_B$

$$E_T = E_B + E_P = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T - \frac{Z^2 \cdot e^4 \cdot m_e}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2 \cdot n^2} \quad (28)$$

and then it will be possible to apply the relationship

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp \frac{(E_i - E_j)}{kT} \quad (29)$$

From this relation it is, therefore, possible to determine, according to the Boltzmann distribution, the probability that, at the temperature $T > 0$ °K, the single electron finds itself with the energy E_i or with that E_j .

Similar results are obtained, through the Fermi–Dirac distribution, i.e. the average number of fermions occupying a state of a single energy particle ε at temperature T ^[71]:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp \left(\frac{(\varepsilon_i - \mu_j)}{k_B \cdot T} \right) + 1} \quad (30)$$

where is it:

$\langle n \rangle$ is the average number of particles in the considered state;

\exp is the exponential function;

ε is the energy of the considered state;

μ is the electron chemical potential or Fermi level;

k_B is the Boltzmann constant;

T is the absolute temperature (measured in °K).

This phenomenon determines, in the polyelectronic atoms and, even more in the molecules, of the solids, in particular, the onset of a continuity character in the electronic distribution between the two energy levels which led to the creation of a new electronic called "band configuration model".

In molecules, in particular, the additive effect of thermal energy due to temperature and, therefore, the formation of energy bands within which the electrons "navigate", also occurs at the charge of the bond orbitals (σ , π), of anti–bonding (σ^* , π^*) and of non–bonding if they derive from hybridization phenomena between orbitals of different types.

In the band configuration, if at temperatures close to absolute zero the fundamental energy levels are sufficiently "close" – which is common for atoms with a high atomic number – it may happen that the

energetic extension of the bands due to temperature causes the overlapping of the lower average energy with higher average energy.

If this superposition affects the outermost electrons of the atom, but not only, we speak of "*valence band*" (VB), the internal band with lower energy, while we speak of "*conduction band*" (CB) referring to the outermost one having higher energy.

If despite, the "energetic expansion" due to temperature, the valence band does not overlap the conduction band, a region is defined, called "*forbidden band*" in which the electrons cannot be either due to the energy from them possessed in the ground state or by the effect of the energy due to the temperature $T > 0$ °K.

This explains some electrical properties of materials and, in particular, the reasons why some substances behave as electrical conductors, as semiconductors, or as insulators (Figure 6), opposing or not the passage of electrons when found in the solid state and when suitably excited.

The phenomena connected to the existence of this electronic structure, moreover, find their maximum expression in the so-called "black body radiation", whose intensity increases with increasing temperature due to the progressive expulsion of electrons from the increasingly internal bands of the materials used (Figure 7).

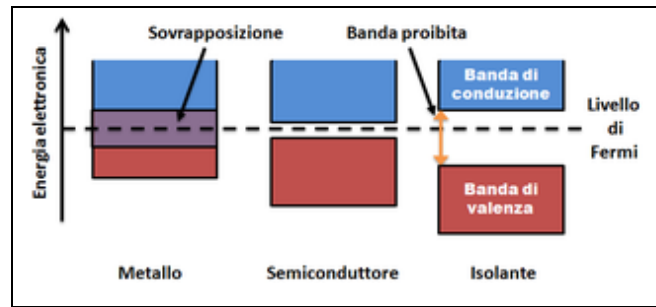


Figure 6 – the band electronic structure of an atom around the Fermi level

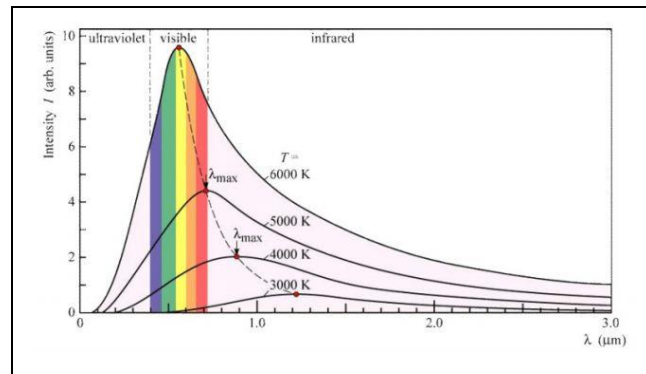


Figure 7 – The effects of the emission radiation at different temperatures (Wien's law)

4.3. The absorption of electromagnetic radiation

It is a common experience that when electromagnetic radiation strikes or passes through any substance it allows the realization of three distinct but contemporary phenomena in their evidence:

- reflection
- the transmission
- absorption

The reflection phenomenon, governed by the Fermat principle and by that of Huygens–Fresnel whose description is omitted, consists in the variation of the propagation direction of the incident electromagnetic radiation or of one of its spectral components depending on the reflecting material according to a specular angle that tends to be the same as the incident one (specular reflection) or in different directions (diffuse reflection).

The phenomenon of transmission is due to the ability of the materials to allow themselves to be crossed by electromagnetic radiation as well as the geometric properties of the body formed by the material used.

The nature and geometry of the materials allow the occurrence of a series of phenomena, among which the one that is more useful to remember the phenomenon of attenuation of the radiation by effect, as well as by the nature of the material, by the length of the optical path that the radiation travels in the body, a process described by Bouguer^[72] and later by Lambert^[73] and Beer^{[74],[75]}.

The absorption of electromagnetic radiation is one of the most important proofs of their quantum nature and is represented by the phenomenon of attenuation of the intensity of the incident radiation during its transit through the material used.

The interaction between electromagnetic radiation and matter was highlighted through the photoelectric effect and the Compton effect which allowed to demonstrate the phenomena related to the conservation of energy and momentum during the interaction between a photon and an electron.

In such interactions, the incident photon tends to yield its energy to the "target electron" causing the onset of electrical phenomena in the materials used and the emission of electromagnetic radiation with lower energy and, therefore, frequency.

It should be noted, however, that not all electrons represent a target for incident photons, but only those linked to the belonging atoms with an energy corresponding to that of the photon itself and, in the case of molecules, to the orbitals that form characteristic atomic groups said chromophoric groups (from the Greek $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ color and $\phi\acute{\epsilon}\rho\omega$ I bring) capable, therefore, of conferring particular optical properties to the materials of which they form the structure such as color.

In the case in question, the aims that we have set out to achieve concerning the photodegradation of organic compounds present in solution in wastewater of different origin and the spectrum frequencies used (ultraviolet and visible), are the reason why the importance attributed to the Compton effect is linked more to its thermodynamic and kinetic aspects than to the optical, electrical and quantum ones.

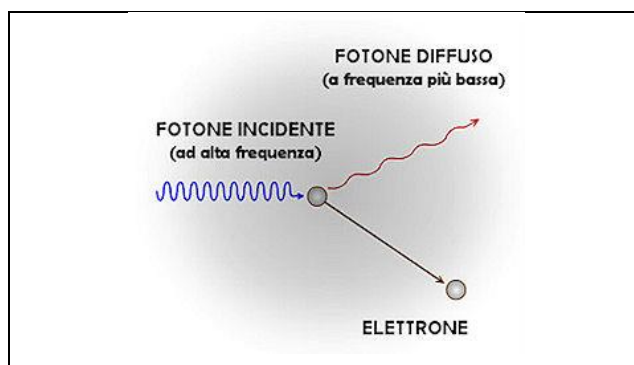


Figure 8 - Scheme of the Compton effect

As can be seen from the previous Table 4, the photons that make up the ultraviolet radiations are even more visible, unlike the X and γ radiations, while they have sufficient energy to make the atomic electrons transit from one energy level to the next, do not they can cause its ionization and the emission of diffuse radiations of lower frequency as foreseen by the scheme in Figure 8.

Limiting the considerations to ultraviolet and visible radiation only, for the target electron to make the jump from the valence band to the conduction band, the following conditions must occur:

- it must interact with the incident photon (elastic collision);

- the incident photon must have a frequency sufficient to provide the energy necessary for the transition (Grotthus–Draper law);
- the conduction band, in obedience to the Pauli exclusion principle, must not be saturated since the same energy level cannot host more electrons characterized by the same combination of quantum numbers.

Following these events, an excited electron-hole pair (e^-/h^+) is generated in the atom that interacted with the photon, according to the mechanism



which gives rise, for example, to type transitions



or



or also



generally involving the outermost electrons which, passing from the less energetic internal band to the more energetic external one, leave a gap ($h +$) in the original orbital.

In the case of molecules, the pair (h^+/e^*) is generated through the jump of the electron from the band corresponding to the orbital (σ , n or π) to the one corresponding to the antibonding orbital (σ^* , n^* or π^*), usually unoccupied, leaving the gap in the band of the orbital of origin according to the scheme in Table 7.

In this way, the loss of the excited electron by the band of the original binding orbital (σ or π) causes the weakening of the bond between the two atoms making up the molecule due to the decreased charge density between the two nuclei atomic bonds.

Transition	Chromophores	λ [nm]
$\pi \xrightarrow{h\nu} \pi^*$	$>C=C<$ $-C\equiv C-$	$200 \leq \lambda \leq 700$
$n \xrightarrow{h\nu} \pi^*$	$>C=C-C=C<$ Aromatic and heteroaromatic nuclei	
$n \xrightarrow{h\nu} \sigma^*$	Saturated compounds with S, N, Br, I	$\lambda < 200$
	Saturated compounds with O, Cl, I	UVB
$\sigma \xrightarrow{h\nu} \sigma^*$	Saturated hydrocarbons	UVC

Table 7 – Absorption frequencies of the main organic compounds^[76]

4.4. The photochemical decay processes

The electron transferred in the antibonding orbital band can undergo one of the following two different fates:

- the radiative decay
- the non–radiative decay
- the intermolecular non–radiative decay

In the case of radiative decay, the electron, once excited and passing through the band corresponding to the greatest energy acquired, makes the reverse transition from the excited state to one with lower energy (M^*) or ground state (M), emitting a photon according to the reaction



or



or also



giving rise to the phenomena of fluorescence and phosphorescence in which the value of the frequency (ν , ν' or ν'') depends on the energy difference between the level of the excited state and that of the decay state.

In the case of non-radiative decay, the electron, once excited by the incident photon, acquires its energy remaining in the band it belongs to or passing through the upper band corresponding to the greater energy acquired, it makes the inverse transition, losing energy in the form of heat without the emission of photons



On the other hand, in the case of intermolecular non-radiative decay, the energy supplied by the incident photon assumes the characteristics of that generally called activation energy thanks to which chemical reactions generally take place, while the atom or molecule containing the excited electron assumes the characteristics of the so-called “activated complex” (Figure 9).

The decay processes of this type can give rise to a very wide series of chemical processes that can be classified, for example as:

- unimolecular processes,
- bimolecular processes.

The first type includes those processes that see the activated reagent transform as a result of the absorption of the incident photon without the intervention of other molecules.

The second type, on the other hand, includes those processes that see the reactant excited by the photon participate in chemical reactions involving others, giving rise to secondary products as exemplified in the following Table 8.

Both types of reactions take place in obedience to the Stark–Einstein law according to which each quantum of energy absorbed will react to a molecule, a consequence of the energy loss of the incident photon in the collision of the target electron.

To these are added particular photochemical reactions called Norrish I and II of significant interest in the environmental field as well as in organic synthesis.^[78]

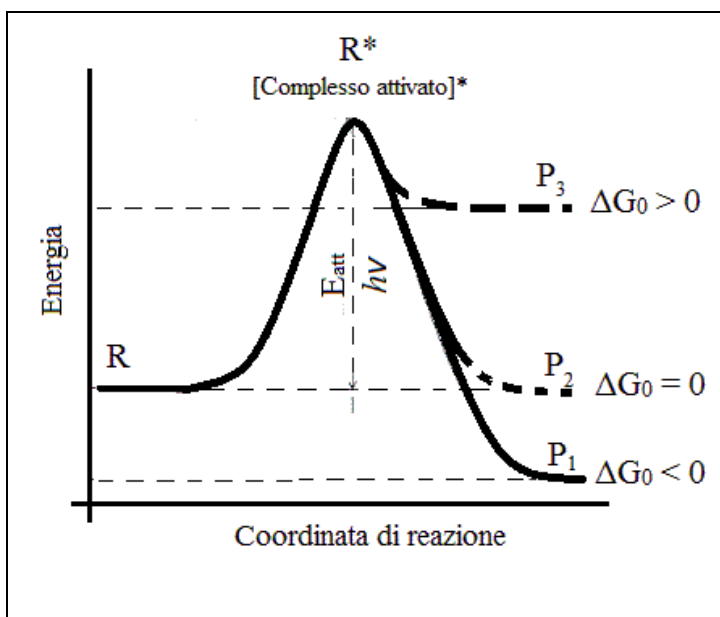


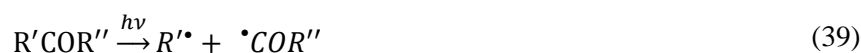
Figure 9 – Similarity of effects between activation energy (E_{att}) and photonic excitation ($h\nu$) of reagent R in a generic photochemical reaction.

Type	Generic Reaction	Examples
Unimolecular processes		
Ionization	$A^* \rightarrow A^+ + e^-$	$NO^* \xrightarrow{134\text{ nm}} NO^+ + e^-$
Dissociation	$A^* \rightarrow B^+ + C^-$	$O_3^* \xrightarrow{1180\text{ nm}} O_2 + O$
Isomerization	$cisA^* \rightarrow trans A$	$cis - Retinale \xrightarrow{380\text{ nm}} trans - Retinale$
Bimolecular processes		
Electron transfer	$A^* + B \rightarrow A^+ + B^-$	$[Ru(bpy)_3^{2+}]^* + Fe^{3+} \xrightarrow{452\text{ nm}} Ru(bpy)_3^{3+} + Fe^{2+}$
Addition	$2A^* \rightarrow AA$ $A^* + B \rightarrow AB$	$2CH_3(CH)(CH)CH_3 \xrightarrow{230\text{ nm}} (CH_3)_4(CH_2)_4$ (ciclico)
Substitution	$A^* + BC \rightarrow AB + C$	$Hg^* + H_2 \xrightarrow{254\text{ nm}} HgH + H$

(Ru (bpy)₃²⁺ = Tris (bipyridine) ruthenium (II))

Table 8 – Examples of photochemical reactions for inter- or intramolecular non-radiative decay^[77]

The first group (Norrish I) includes those involving ketones and aldehydes and, in their primary stage, the homolytic breaking of the bond between the carbonyl carbon and the one in position α takes place according to the scheme



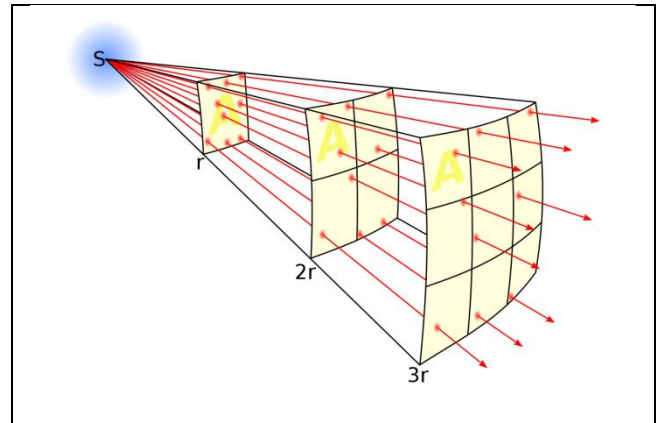
While the second group (Norrish II) are attributed those reactions which see, starting from a molecule containing the carbonyl group, the formation of two radical sites, one in the intramolecular α position and the other in the γ position which is followed by a transposition of the 'hydrogen in γ on the oxygen of the carbonyl group.



5. Materials and methods

5.1. The source of UV/Vis radiation

In nature, photochemical reactions, such as the various photosynthetic processes in plants or the reactions that lead to the activation of vitamin D in mammals or those that oversee the formation of thymine dimers responsible for many gene mutations in living organisms, occur, mainly, thanks to the action of the radiation that reaches the Earth from the sun.



In their path from the solar photosphere to the terrestrial ionosphere, the radiant power emitted by the star is distributed over spherical surfaces gradually larger with the increase of the distance traveled according to the "inverse square law" according to which, if from a point source the field of a conservative physical quantity originates, invariable, therefore, in its module as its position in space varies, this is distributed on the surfaces of the ideal spheres that originate from the source according to the relation

Figure 10 - Representation of the "Law of the inverse of the square"

$$I_{SC} = \frac{I_0}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (41)$$

From this relationship, considering the Sun-Earth distance (r) equal to 1 u.a. = $1,495978707 \cdot 10^{11}$ m, and the radiant power of the sun (I_0) equal to $3.83 \cdot 10^{26} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$, we can calculate the radiant power that reaches the plane delimited by a great earth circle and perpendicular to the straight line joining Sun-Earth, equal to $1367 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ($2.19 \cdot 10^{22} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) quantity called Solar Constant (I_{SC}).

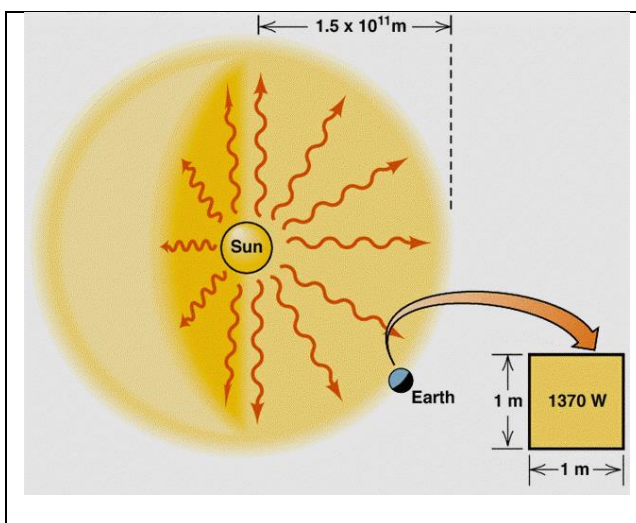


Figure 11 – The solar constant. The distribution of solar energy at a distance of one astronomical unit

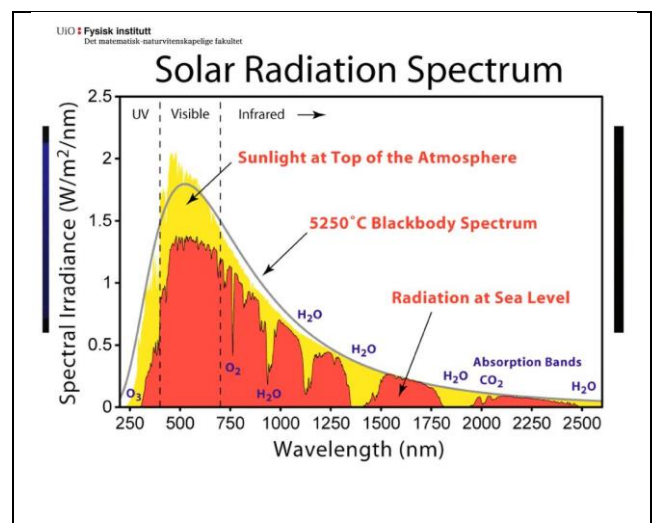


Figure 12 – Characters of the solar spectrum at the limit of the atmosphere, at sea level and comparison with the emission of the black body

Although the intensity of illumination of the Sun on the Earth is quite high, the electromagnetic radiations that reach the outer edges of the ionosphere are distributed in a similar way to that of the black body at 5250 °K according to the law of Wien through which it is possible to calculate the most intense wavelength (λ_m) among all those that make up the emission spectrum of the body in question at different temperatures through the relationship

$$\lambda_m = \frac{b}{T} \quad (42)$$

where b is the Wien displacement constant equal to approximately $2.898 \cdot 10^6 \text{ nm} \cdot \text{°K}$.

Therefore, taking into account the meteorological phenomena, those of reflection, dispersion, attenuation produced by the components of the earth's atmosphere, in addition to the absorptions produced by H₂O, CO₂ and O₂, the spectrum of electromagnetic radiation, at sea level, undergoes a reduction evaluated around 40% and assumes the distribution shown in Figure 12.

Finally, the effect of latitude should be considered, which at the poles and subpolar regions determines a further reduction in the intensity of radiation reaching the earth's surface which adds to the effect of the natural alternation between day and night.

5.2. The photocatalyst

For a primary intermolecular photochemical process to take place and from this to start the subsequent secondary processes that lead to the transformation of the substrate of interest, it is necessary that the excited electron (e^{-*}), to have absorbed the energy of the incident photon, transfer in the conduction band separating from the corresponding gap (h^+).

This separation is represented by the space corresponding to energy levels forbidden to the electron (band gap).

However, it should be noted that the physical separation between the excited electron and the hole of origin must last for a sufficiently long time to allow the mass transfer within the reaction mixture to lead the

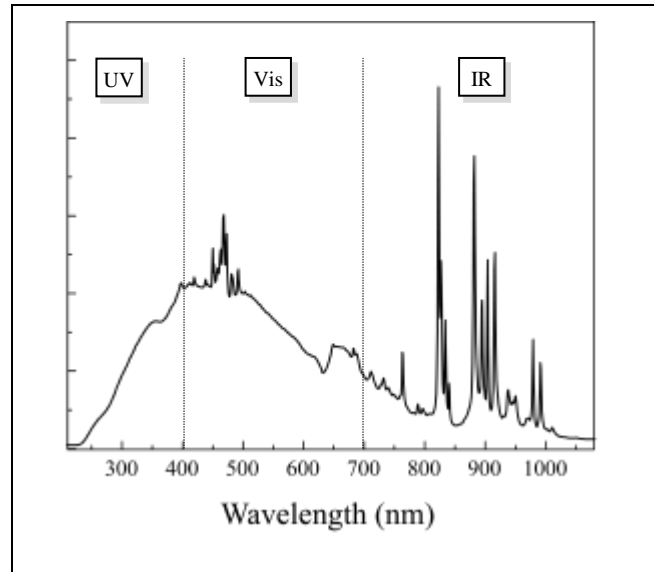


Figure 13 – Xenon lamp (approx. 1125 W = 1125 J·s = 1.802·10²² eV·s): emission spectrum

	E_{VB} [eV]	E_{CB} [eV]	ΔE [eV]	ΔE [J]	ν [s ⁻¹]	λ [nm]
TiO₂ (Rutile)	-0,05	-2,95	3,0	$4,80 \cdot 10^{-19}$	$7,24 \cdot 10^{14}$	414
TiO₂ (Anatasio)	-0,01	3,19	3,2	$5,12 \cdot 10^{-19}$	$7,73 \cdot 10^{14}$	388
SiC	2,99	5,99	3,0	$4,80 \cdot 10^{-19}$	$7,24 \cdot 10^{14}$	414
GaP	-0,71	1,59	2,3	$3,68 \cdot 10^{-19}$	$5,55 \cdot 10^{14}$	540
CdS	-0,50	1,90	2,4	$3,84 \cdot 10^{-19}$	$5,80 \cdot 10^{14}$	518
ZnO	-0,25	2,95	3,2	$5,12 \cdot 10^{-19}$	$7,73 \cdot 10^{14}$	388
Ta₂O₅	-8,00	-4,00	4,0	$6,40 \cdot 10^{-19}$	$9,66 \cdot 10^{14}$	311
WO₃	0,24	3,04	2,8	$4,48 \cdot 10^{-19}$	$6,76 \cdot 10^{14}$	444
SnO₂	-8,50	-4,70	3,8	$6,08 \cdot 10^{-19}$	$9,18 \cdot 10^{14}$	327

Table 9 – Energies of the valence (E_{VB}), conduction (E_{CB}) and bandgap bands of different semiconductors and related excitation energies

reactant species to interact with the catalyst allowing the electron to be transferred to the accepting chemical species and to the hole to steal an electron from the donor chemical species.

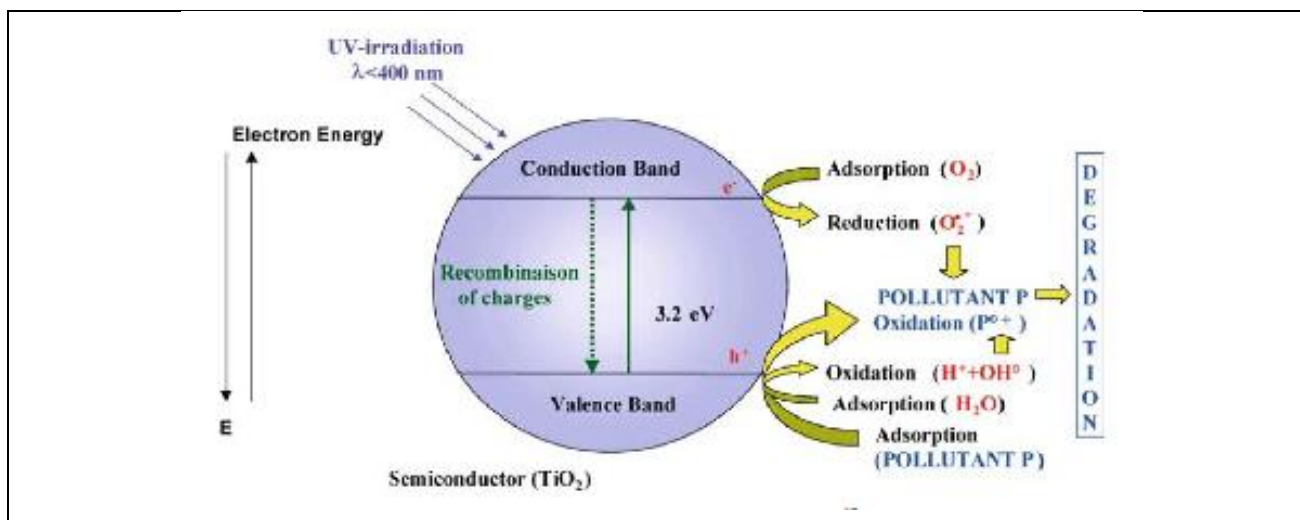


Figure 14 - Representation of the processes produced by UV radiation on the TiO₂ semiconductor

While in conductor metals the relative conduction and valence bands overlap each other and in insulating substances, the energy difference between the two bands is of such magnitude as not to allow the transfer of the electron by photons attributable to the frequencies of the spectrum UV–Vis, in semiconductor substances the band gap is not so marked (Table 9) and, therefore, can be used to conduct photochemical reactions according to the scheme represented in Figure 14.

5.3. The Norfloxacin

Norfloxacin (NOR) (Figure 15) is a fourth-generation antibiotic of the class of fluoroquinolones (Figure 16) and as such deriving from naxidylic acid (Figure 17).

Its antibacterial action is due to its ability to block DNA–gyrase and, therefore, microbial multiplication.

Although naxidylic acid does not belong to the class of quinolones, introduced in 1962 for the treatment of

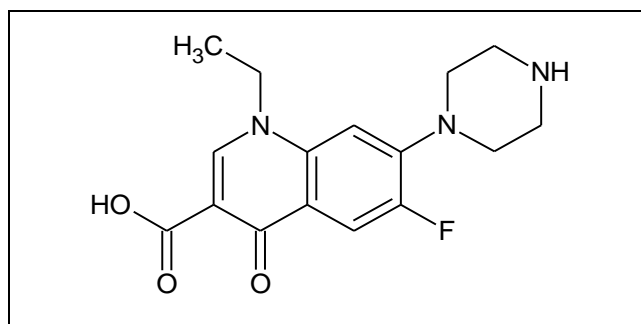


Figure 15 – Norfloxacin

Gram–bacterial infections of the urinary tract (UTI) in humans ^[79], the selection of bacterial strains resistant to naxidylic acid, the need to extend its use in different therapeutic protocols against infections also caused by Gram + bacteria and to avoid the serious side effects found in medical practice for patients, has led the pharmaceutical companies to synthesize, over time, over 10,000 different molecules including pipemidic acid, oxolinic acid, cinoxacin (I generation), introduced in 1970^[80].

Subsequently, to provide adequate lipophilicity, amphiproticity and metabolic inertness in the second (ofloxacin), third (levofloxacin) and fourth generation quinolone molecules, a fluorine atom was inserted on C6 for this purpose called fluoroquinolones^[81].

Tables 10 and 11 show the physical and chemical properties of Norfloxacin.

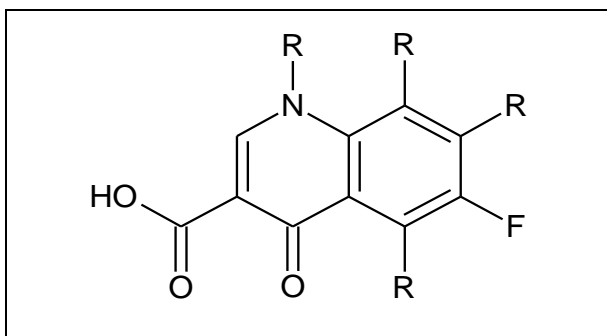


Figure 16 – General structure of fluoroquinolone antibiotics

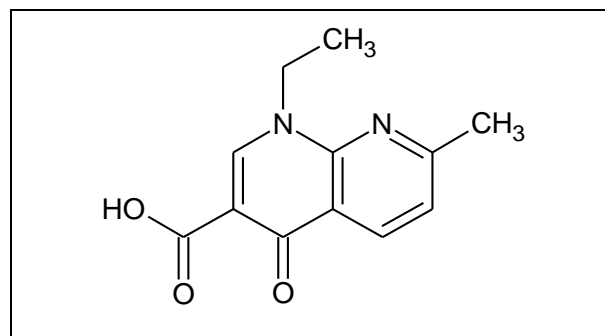


Figure 17 – Naxidylic acid

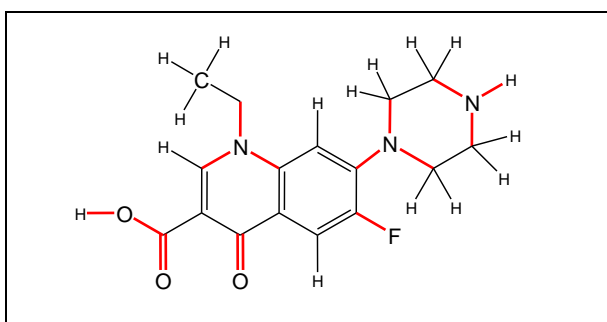


Figure 18 – Norfloxacin: type of constitutive bonds. In red the heteropolar covalent bonds

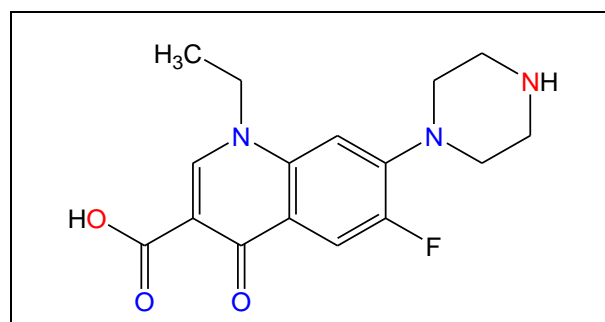


Figure 19 – Norfloxacin: acceptor groups (in blue and red) and donor groups (in red) of hydrogen bonds

Table 12, on the other hand, shows the electronegativity of the other atoms that make up Norfloxacin from which it is possible to deduce not only the type of bond existing between the components of the molecule shown in Figure 18 but also the asymmetry of the electron density in the bonds with the surrounding atoms.

Properties	Value	UM
Molecular Formula	$C_{16}H_{18}FN_3O_3$	
Molecular Weight	319,33	g/mol
XLogP3	-1	
Hydrogen Bond Donor Count	2	
Hydrogen Bond Acceptor Count	6	
Rotatable Bond Count	3	
Exact Mass	319,13322	g/mol
Monoisotopic Mass	319,13322	g/mol
Topological Polar Surface Area	72,9	\AA^2
Heavy Atom Count	23	
Formal Charge	0	

Table 10 – Norfloxacin: physical properties^[82]

Furthermore, the presence of atoms with high electronegativity (E_a), and of available lone pair orbitals, allows identifying which constituents of the molecule can behave as acceptors of hydrogen bonds and which as donors (Figure 19).

In particular, the carboxyl group, to which the value of pK_{a1} (6.34) can be associated, and the secondary amino group, which can be associated with the value of pK_{a2} (8.75), suggest the existence of a zwitterionic form in correspondence with the $pI = 7.545$ (isoelectric point) of the molecule the structure of which in Figure 20 would explain the referred variable solubility in water at different pH.

Properties	Value	UM
Physical Description	Solid	
Form	crystalline powder	
Color	White to light–yellow	
Melting Point	220–221	°C
Solubility at 25 °C		
– in water is pH-dependent, increasing sharply at pH<5 r pH >10	8,768·10 ⁻⁴ (0,28)	mol·L ⁻¹ (g·L ⁻¹)
– ethanol	3,069·10 ⁻³ (0,98)	
– ethanol	5,950·10 ⁻³ (1,90)	
– acetone	1,597·10 ⁻² (5,1)	
– chloroform	1,722·10 ⁻¹ (5,5)	
– diethyl ether	3,132·10 ⁻⁵ (0,01)	
– benzene	4,697·10 ⁻⁴ (0,15)	
– ethyl acetate	2,944·10 ⁻³ (0,94)	
– octyl alcohol	1,597·10 ⁻² (5,1)	
– glacial acetic acid	1,065 (340)	
Log Kow	0.46	
Dissociation Constants		
pKa₁	6.34	
pKa₂	8.75	
Other Properties	Hygroscopic in air, forms hemihydrate	
UV Spectra (0.1N NaOH)	274 325 336	nm
A(1%)(cm)	1109 437 425	

Table 11 – Norfloxacin: chemical properties^[83]

Atom	E _a
C	2,55
H	2,2
N	3,04
O	3,44
F	3,98
Type of bond	ΔE _a
Covalent homopolar	0 ≤ ΔE _a ≤ 0,4
Covalent eteropolar	0,4 ≤ ΔE _a ≤ 1,7
Ionico	ΔE _a ≥ 1,7

Table 12 – Electronegativity of atoms and classification criteria of the constitutive bonds of Norfloxacin.^[84]

Furthermore, the presence of atoms acting as acceptors of hydrogen bonds causes a modulation of the effect of the zwitterion on the solubility of the molecule.

In addition to the solubility of Norfloxacin in water, the charge deriving from the presence of these functional groups at different pH values has, predictably, a great influence on the composition of the mixture of products deriving from the photochemical process which, as previously mentioned, provides precisely the formation of electrically charged species by non-radiative decay processes.

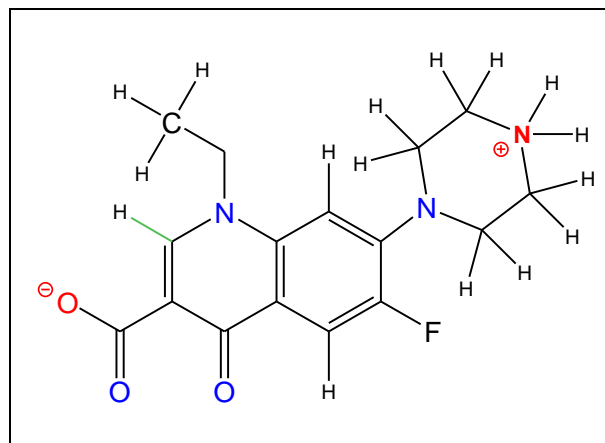


Figure 20 - Norfloxacin in the zwitterionic form

5.4. Thermodynamic and kinetic aspects of photochemical processes

As previously reported, fluoroquinolone antibiotics, as well as many other compounds of the PPCP group, are characterized by a characteristic chemical and metabolic inertness, useful for therapeutic purposes, but which makes their presence in wastewater inevitable and, therefore, in acceptor water bodies.

This chemical inertness can be traced back to thermodynamic or kinetic reasons.

The thermodynamic reasons can be traced back to the variation of Gibbs free energy (ΔG^0) connected to the degradation reaction through the relation:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{prod}^0 - \Delta G_{reag}^0 \quad (42)$$

with which, if $\Delta G^0 > 0$ the oxidation reaction can be attributed a character of endoergonia and, therefore, of non-spontaneity of the oxidative process.

It is worth remembering that ΔG^0 at constant pressure (1 bar) can be decomposed into its components according to the relationship

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (43)$$

in which:

ΔG^0 is the standard free energy change (ie at 1 bar and 298 °K) in [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ΔH^0 is the standard enthalpy change (i.e. at 298 °K) in [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T is the reference temperature in [°K]

ΔS^0 is the standard entropy change (ie at 298 °K) in [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

In the case in question, the relation (38) can be transcribed as follows:

$$\Delta G^0 = \sum (\Delta G^0)_{prod} - \sum (\Delta G^0)_{reag} \quad (44)$$

which, based on the following relation (39), becomes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (45)$$

from which we get:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (46)$$

and therefore:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \sum (\Delta H^0)_{prod} - \sum (T \cdot \Delta S^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0)_{reag} + \sum (T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (47)$$

Taking into account that the photodegradation reaction of Norfloxacin occurs in an aqueous environment and that the reaction temperature is kept constant, it can be legitimately believed that the entropic contribution

$$-T \cdot \Delta S^0 = - \sum (T \cdot \Delta S^0)_{prod} + \sum (T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (48)$$

becomes negligible and, therefore, it becomes possible, with an acceptable approximation, to estimate the change in free energy of reaction (ΔG^0) with the only change in enthalpy of reaction (ΔH^0)

$$\Delta H^0 = \sum (\Delta H^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0)_{reag} \quad (49)$$

Therefore, assuming zero the enthalpy of formation of the atoms making up Norfloxacin and assuming the enthalpy of the bonds that make up the antibiotic equal to the values shown in Table 13, through the application of Hess's law, it is possible to estimate the enthalpy of formation of the active ingredient in $-17515 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

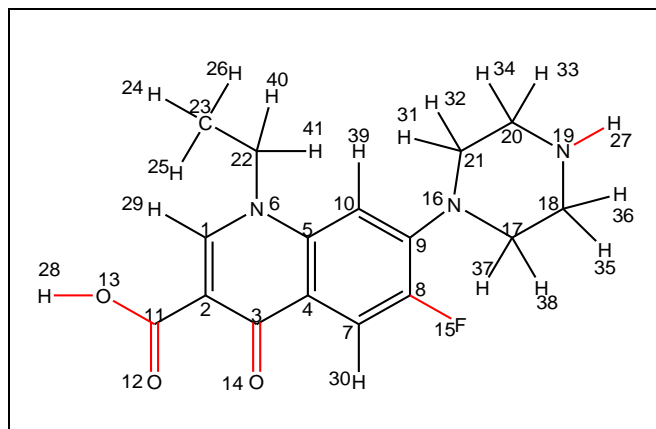


Figure 21 – The Norfloxacin molecule with numbered atoms

Type of bond	$\Delta_f H^0$ [kJ·mol ⁻¹]
C–N	276
C–C	347
C–O	351
N–H	386
C–H	414
C–F	485
C=C	619
C=O	724
C _{arvlic} –C _{arvlic}	483

Table 13 – Enthalpy of standard formation (101 hPa, 298 °K) of the bonds between the indicated atoms

This value is reached by applying the formation enthalpies of Table 13 to every single bond constituting the Norfloxacin molecule and identified through the numbering of the atoms shown in Figure 21.

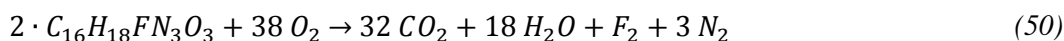
In Table 14, columns “a” and “b” contain references to the bonds between the atoms that make up the molecule, columns “A” and “B” show the symbols of the atoms involved in these bonds, while columns “n” indicates the number of bonds existing between one atom and another one.

In particular, the delocalization of the electrons forming the π orbitals between the carbon atoms {4, 5, 10, 9, 8, 7} making up the aromatic rings led to assigning them average enthalpy ($483 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) between that of the C - C bond and that of the C = C bond.

Ref	Atoms				$\Delta_f H^0$	Ref	Atoms				$\Delta_f H^0$	Ref	Atoms				$\Delta_f H^0$						
a	b	A	B	n	[kJ·mol ⁻¹]	a	b	A	B	n	[kJ·mol ⁻¹]	a	b	A	B	n	[kJ·mol ⁻¹]						
1	2	C	C	2	-619	6	22	N	C	1	-276	16	17	N	C	1	-276	20	33	C	H	1	-414
1	6	C	N	1	-276	7	8	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	16	21	N	C	1	-276	20	34	C	H	1	-414
1	29	C	H	1	-414	7	30	C	H	1	-414	17	18	C	C	1	-347	21	31	C	H	1	-414
2	3	C	C	1	-347	8	9	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	17	37	C	H	1	-414	21	32	C	H	1	-414
2	11	C	C	1	-347	8	15	C	F	1	-485	17	38	C	H	1	-414	22	23	C	C	1	-347
3	4	C	C	1	-347	9	10	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	18	19	C	N	1	-276	22	40	C	H	1	-414
3	14	C	O	2	-724	9	16	C	N	1	-276	18	35	C	H	1	-414	22	41	C	H	1	-414
4	5	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	10	39	C	H	1	-414	18	36	C	H	1	-414	23	24	C	H	1	-414
4	7	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	11	12	C	O	2	-724	19	20	N	C	1	-276	23	25	C	H	1	-414
5	6	C	N	1	-276	11	13	C	O	1	-351	19	27	N	H	1	-386	23	26	C	H	1	-414
5	10	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	13	28	O	H	1	-414	20	21	C	C	1	-347	Totale				-17515	

Table 14 – Thermodynamic properties of the bonds constituting the Norfloxacin molecule.

If the standard enthalpy of formation of Norfloxacin is applied to relation (45) together with the analogous values (Table 13) of products corresponding to an oxidation reaction such as



it is possible to estimate the standard reaction enthalpy ($\Delta_f H^0$) through the aforementioned (45)

$$\sum (\Delta H^0)_{prod} = -393,5 \cdot 32 - 285,8 \cdot 18 - 0,0 \cdot 1 - 0,0 \cdot 1 = -17736,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (51)$$

$$\sum (\Delta H^0)_{reag} = -17515 \cdot 2 - 0,00 \cdot 38 = -35030 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (52)$$

for which:

$$\Delta H^0 = -17736,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 35030 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +17293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (53)$$

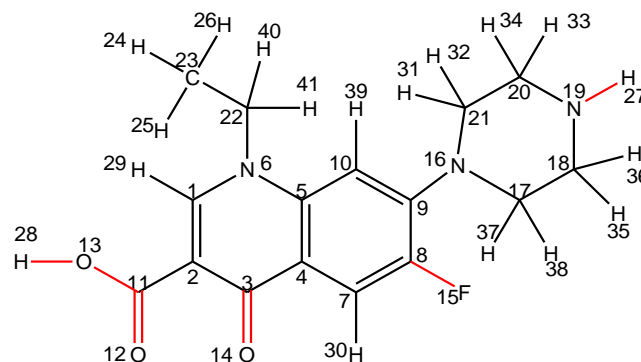
In this way, it is demonstrated that the oxidation reaction (44) is endothermic and, due to the approximations adopted previously, also thermodynamically disadvantaged.

For this reason, conducting the oxidation reaction described in point (44) would require, in the absence of catalysts, an activation energy input higher than the standard reaction enthalpy and, therefore, higher than $+17293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Furthermore, through the enthalpies of formation, it is possible to estimate the frequency of radiation such that the energy associated with them is equal to that of the bonds and such as to induce their breaking (Table 16).

Reagents	Coeff. Stech.	$\Delta_f H^0$ [kJ·mol ⁻¹]
C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃ (NOR)	2	-17515
O ₂	38	0
Prodotti	Coeff. Stech.	$\Delta_f H^0$ [kJ·mol ⁻¹]
CO ₂	32	-393,5
H ₂ O	18	-285,8
F ₂	1	0
N ₂	3	0

Table 15 – Standard enthalpy of formation of reagents and products participating in the reaction (50)



Ref.	Atoms		Type	$\Delta H^{0'}$	$\Delta H^{0'} \cdot N_A$	λ	Ref.	Atoms		Type	$\Delta H^{0'}$	$\Delta H^{0'} \cdot N_A$	λ	Ref.	Atoms		Type	$\Delta H^{0'}$	$\Delta H^{0'} \cdot N_A$	λ						
a	b	A	B	ΔE_a	Bond	[kJ·mol ⁻¹]	[J]	[nm]	a	b	A	B	ΔE_a	Bond	[kJ·mol ⁻¹]	[J]	[nm]	a	b	A	B	ΔE_a	Bond	[kJ·mol ⁻¹]	[J]	[nm]
1	2	C	C	0	Omop.	619	1,03·10 ⁻¹⁸	193	8	15	C	F	1,43	Heterop.	485	8,05·10 ⁻¹⁹	247	19	20	N	C	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433
1	6	C	N	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433	9	10	C	C	0	Omop.	483	8,02·10 ⁻¹⁹	248	19	27	N	H	0,84	Heterop.	386	6,41·10 ⁻¹⁹	310
1	29	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289	9	16	C	N	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433	20	21	C	C	0	Omop.	347	5,76·10 ⁻¹⁹	345
2	3	C	C	0	Omop.	347	5,76·10 ⁻¹⁹	345	10	39	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289	20	33	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
2	11	C	C	0	Omop.	347	5,76·10 ⁻¹⁹	345	11	12	C	O	0,89	Heterop.	724	1,20·10 ⁻¹⁸	165	20	34	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
3	4	C	C	0	Omop.	347	5,76·10 ⁻¹⁹	345	11	13	C	O	0,89	Heterop.	351	5,83·10 ⁻¹⁹	341	21	31	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
3	14	C	O	0,89	Heterop.	724	1,20·10 ⁻¹⁸	165	13	28	O	H	1,24	Heterop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289	21	32	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
4	5	C	C	0	Omop.	483	8,02·10 ⁻¹⁹	248	16	17	N	C	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433	22	23	C	C	0	Omop.	347	5,76·10 ⁻¹⁹	345
4	7	C	C	0	Omop.	483	8,02·10 ⁻¹⁹	248	16	21	N	C	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433	22	40	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
5	6	C	N	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433	17	18	C	C	0	Omop.	347	5,76·10 ⁻¹⁹	345	22	41	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
5	10	C	C	0	Omop.	483	8,02·10 ⁻¹⁹	248	17	37	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289	23	24	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
6	22	N	C	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433	17	38	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289	23	25	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
7	8	C	C	0	Omop.	483	8,02·10 ⁻¹⁹	248	18	19	C	N	0,49	Heterop.	276	4,58·10 ⁻¹⁹	433	23	26	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289
7	30	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289	18	35	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289	Table 16 – Standard enthalpy of formation of reagents and Products participating in the reaction (50)								
8	9	C	C	0	Omop.	483	8,02·10 ⁻¹⁹	248	18	36	C	H	0,35	Omop.	414	6,87·10 ⁻¹⁹	289									

The other reason why the chemical and metabolic inertia manifested by the molecules belonging to the group of fluoroquinolone antibiotics can be traced back to the reaction rate whose analytical expressions are shown in Table 17. Order Differential form Integrated form Unit of measurement of k

Order	Differential form	Differential form Integrated	Unit of meas. of k
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_0 - [A] = k \cdot t$	$[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$	$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$	$[s^{-1}]$
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = k \cdot t$	$[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$
2 ^a	$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$	$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \frac{[B] \cdot [A]_0}{[A] \cdot [B]_0} = k \cdot t$	$[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$

^a For $A + B \rightarrow$ Products

Table 17 – The reaction rate and related analytical expressions

in which:

$[R]_t$ is the concentration of the reagent at time t $[mol \cdot L^{-1}]$

$[R]_0$ is the initial concentration of the reagent $[mol \cdot L^{-1}]$

t is the considered time [s]

k is the rate constant $[s^{-1}]$ for 1st order reactions or $[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$ for reactions higher than 1st order.

From these relations, it would derive that the chemical inertia that deliberately characterizes Norfloxacin, is due not only to the very low concentration with which the molecule is present in the wastewater but above all to the low value of the speed constant which would slow down its transformation even if its concentrations were higher than in the therapeutic field.

Furthermore, the determination of the value of the rate constant of the degradation reaction (k_1) and that of the inverse reaction (k_{-1}) would allow to estimate the equilibrium constant of the transformation of the type



through the relationship

$$K_{eq} = \frac{k_{(1)}}{k_{(-1)}} \quad (55)$$

in which:

K_{eq} is the equilibrium constant

$k_{(1)}$ and $k_{(-1)}$ are the kinetic constants of the direct and inverse reaction

Moreover, again from the thermodynamic point of view, since the difference between free energy difference between products and reactants ($\Delta G_{(1)}^0$) in a reaction is the same, but of opposite sign to that of the same reaction proceeding in the opposite direction ($\Delta G_{(-1)}^0$), for a reaction in equilibrium conditions $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(-1)}^0 = 0 \quad (56)$$

the relationship

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[NOR]^a} = 0 \quad (57)$$

can be transformed into:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad (58)$$

from which it derives:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0/R \cdot T} \quad (59)$$

In this way, the dependence of the equilibrium of the reaction on the difference in standard free energy of the reaction involved and on the temperature (° K) at which this occurs in obedience to the law of Arrhenius, i.e. the standard free energy of the reactions, the entropic contributions of the photochemical reaction to which Norfloxacin is subjected can be estimated through the equilibrium between reactants and products.

5.5. Factors influencing the photochemical process

In light of these considerations, it is possible to identify the non-exhaustive series of parameters capable of influencing not only the type of reaction in which Norfloxacin participates but also the speed with which this occurs.

In addition to the frequency and intensity of the incident radiation, these parameters are:

- the temperature
- turbidity
- the pH
- the nature and composition of the dispersing medium,

to which is added the nature and purity and crystalline structure of the photocatalyst in addition to the concentration of Norfloxacin or the pollutant to be degraded.

5.5.1. The effect of the frequency and intensity of the incident radiation

Frequency and intensity, as previously mentioned, are related to the number of incident photons, to the number of substrate molecules involved in the photochemical reaction (Stark-Einstein law) and to their ability to participate in the reaction due to their energy (law of Grotthus-Draper).

In particular, while a specific frequency leads to excitation/breaking phenomena of specific bonds in specific functional groups, the increase in radiant intensity leads to expect for a higher reaction speed or, in the case of highly complex polyfunctional molecules, in a greater number of different products due to degradation reactions in successive stages.

5.5.2. The effect of temperature

Temperature is another parameter which, in addition to representing an indisputable energy source capable of contributing, in general, to the increase in the speed of chemical reactions, ensures, through the phenomenon of thermal agitation of the reactants in the reaction corpus, the essential mass transfer of the reagents towards the active site of the catalyst.

In particular, the material transfer of the reactants towards the active site becomes more important the more the catalyst is present in a heterogeneous phase with to the reaction mixture.

5.5.3. The effect of turbidity

The presence of suspended materials in the reaction mixture, again, determines the onset of competition between reactive molecules and particulate matter in undergoing the impact of the incident photon.

The phenomena of reflection and backscattering (backscattering or *Gegenschein*) occur when the photons that constitute an incident radiation hit objects larger than their wavelength dispersing in random directions without reaching the molecule being transformed.

In general, the phenomenon of random diffusion is accompanied by a dispersion of energy of the photon in the form of heat made, which determines a reduction in the reactive effects of the subsequent collisions of the photon with matter and the reduction of the quantum yield of the reaction.

5.5.4. The effect of pH

The effect of pH understood as the effect of the different concentrations of hydrogen ion (H⁺) and hydroxyl ion (HO⁻) must be sought, as in the case of Norfloxacin,

- in the net charge that the substrate assumes at different hydrogen ion concentrations in the medium which this is dispersed,
- in the variation of solubility of the substrate at different pH values,
- in the different ways in which the reduction processes promoted by the excited electrons present in the conduction band and the oxidation processes produced by the residual gaps in the valence band occur due to the effect of photochemical excitation.

Furthermore, it should be considered that, like Norfloxacin, also the reactive surface of the photocatalyst undergoes characteristic modifications due to the pH effect, being able, TiO₂, to assume a protonated form



or deprotonated



compared to that assumed at the point zero charge (PZC) which for Degussa P25 is close to pH = 6.^[85]

The reported greater solubility of the substrate at pH <5 and pH > 10 reduces the probability of formation of molecular aggregates and therefore increases the possibility that the greater dispersion in the solvent leads to a more efficient mass transport towards the photocatalyst.

Finally, the presence of electrically charged functional groups in the structure of the substrate molecule, again due to the different hydrogen ion concentration in the dispersing medium, confers a "preferentiality" of the latter to react in more favored ways.

5.5.5. The effect of the nature and composition of the dispersing medium

The dispersing medium, generally in the liquid phase, affects the photochemical reactions in three ways:

- directly participating in the primary intermolecular non-radiative decay;
- by competing with the substrate to be transformed through the transformation of secondary products;
- ensuring the permanence in the medium of the primary photochemical decay products for the time sufficient to allow their reaction with the substances to be transformed.

In this case, it is precisely the dispersing medium, water, that participates in the primary photochemical processes by producing the reactive species that will cause the transformation of Norfloxacin.

If in the dispersing medium there are substances capable of reacting with the products of the primary photochemical processes, reactions capable of competing with the object of interest, competing with it, reducing its yield may be established.

This is the case of the photodegradation of Norfloxacin in wastewater in which the presence of different ions such as Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} can cause a drastic reduction in the yield of the reaction of interest as their oxidation or reduction determines the formation of gaseous or insoluble species able to dampen the desired photochemical effect.

Furthermore, the nature of the dispersing medium has a great influence through the value of the relative dielectric constant and the temperature.

In fact, for the photochemical process on the substrate of interest to take place the free electrons and the corresponding holes produced by the primary photochemical process must be made available for a time sufficient to start the secondary reactions without re-associating due to the Coulomb force.

According to Onsager, this condition depends on the probability P that the electron (e^-) produced by the primary photochemical process at temperature T , and therefore endowed with the corresponding thermal energy (kT), placed at the distance r from the hole from which it originated (h^+) don't get attracted to it.

The relationship that allows us to calculate this probability is:

$$P = \exp\left(-\frac{r_c}{r}\right) \quad (62)$$

where is it:

r is the distance between the hole and the corresponding electron [m];

r_c is the distance at which the Coulomb potential between e^- and h^+ , which would cause its reassociation, is equivalent to the thermal energy possessed by the electron, favoring the dispersion given by the subsequent relationship.

$$r_c = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T} \quad (63)$$

where is it:

e is the elementary charge ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C),

ϵ_0 the permittivity (dielectric constant) of the vacuum ($8.854 \cdot 10^{-12} \cdot J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^{-1}$),

ϵ_r the permittivity (dielectric constant) of the dispersing medium [$J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^{-1}$],

k_B the Boltzmann constant ($1.38 \cdot 10^{-23} J \cdot ^\circ K^{-1}$) e

T the temperature ($^\circ K$).

By way of example, it can be calculated that, at the temperature of 298 $^\circ K$, if the dispersing medium is water ($\epsilon_{H_2O} = 78.5 J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^{-1}$) 50.97% of the electrons obtained from the primary photochemical process it is found at distances greater than 1nm from the corresponding hole while if the dispersing medium is benzene ($\epsilon_{C_6H_6} = 2 J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^{-1}$) 100% of the electrons are located at a shorter distance from the hole that originated it.

This explains the different behavior of the dispersing media during photochemical processes.

5.5.6. The effect of the photocatalyst

The passage of the electron, which once excited is in the conduction band of the photocatalyst, to the species destined to be reduced or, on the contrary, from the reduced species to the gap present in the corresponding valence band, occurs in a manner not unlike what happens in a process electrode.

For this reason, it is possible to associate the reduction process, as well as the oxidation process, with a useful work equal to

$$\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E \quad (64)$$

If you replace the ΔG with the energy value of the conduction band or the valence band, it is possible to attribute to both the corresponding reduction potentials thanks to which the oxidation and reduction processes take place on the surface of the photocatalyst.

Figure 22 shows the band gaps for different semiconductor substances and the reference to the standard reduction potential of the reference H_3O^+/H_2 pair ($E^0 = 0.00$ V).

From this comparison and from the consideration that the medium in which Norfloxacin is dispersed is an aqueous solution of which the water will undergo the primary photochemical processes, it appears evident that TiO_2 (anatase) represents the semiconductor of choice for conducting photochemical processes in phase watery.

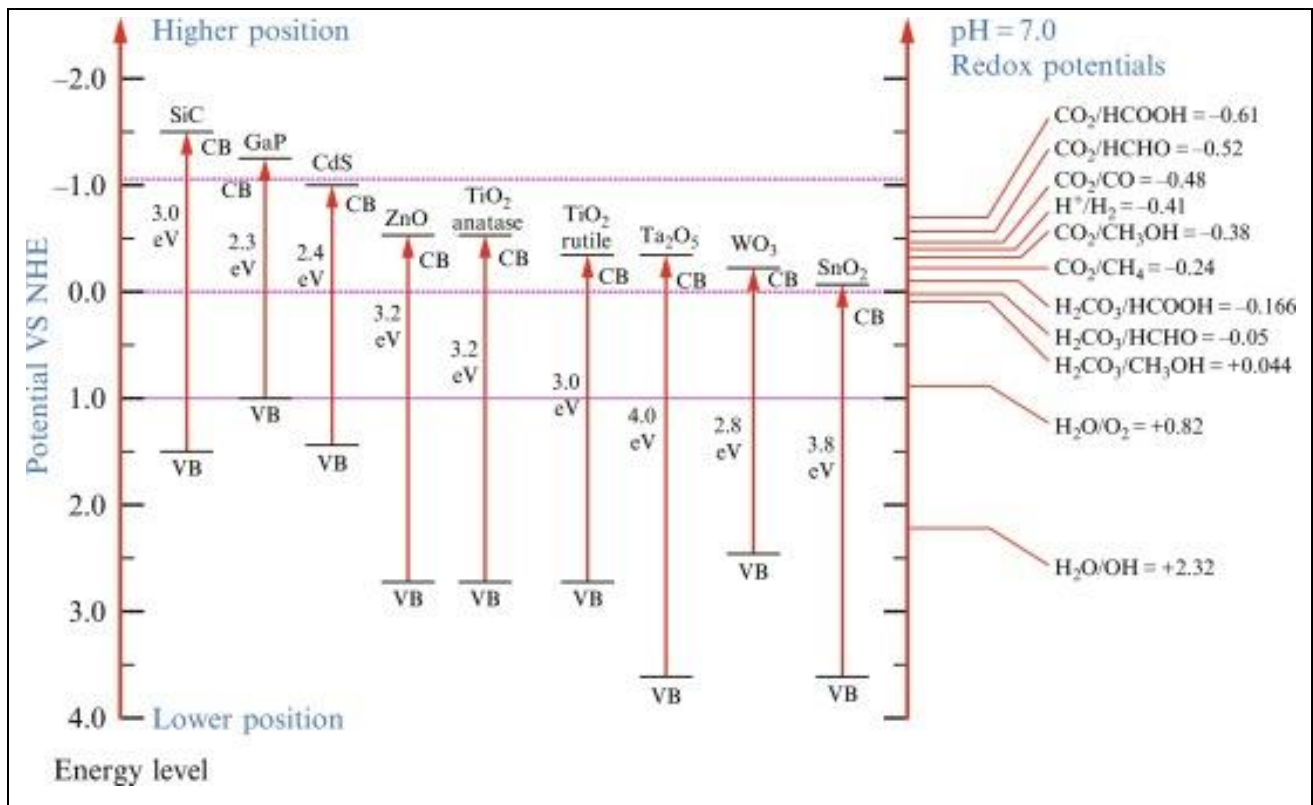


Figure 22 – Band gap for different semiconductors

6. Preliminary considerations

In light of the above, it was decided to experiment with the photodegradation of Norfloxacin under the conditions reported below.

Although the drug is a compound that in the pure state is present in the solid phase, in the experiment that we are about to describe it was used in an aqueous solution.

The reason for this choice is due to the fact that this molecule, together with other fluoroquinolones, is frequently found in secondary wastewater, that is, at the outlet of conventional treatment plants.

The chosen solvent is water both because in this way the discharge conditions are simulated, and those of dispersion in the natural acceptor water bodies.

The need to ensure the similarity of the experimental conditions to those that occur in reality and at the same time to facilitate the investigation work and make the measurements less difficult with the analytical instrumentation available has pushed towards the adoption of a drug concentration of $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obtained, however, with ultrapure distilled water ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) in order to avoid foreign substances that could interfere in the experiment by competing with fluoroquinolone in the reactions involving it or causing gegensein phenomena due to increased turbidity of the vehicle caused by their presence in suspension.

Regarding the form of TiO_2 used, in anticipation of a possible use of this material on an industrial scale, preference was given to that in which the semiconductor is immobilized on both cylindrical surfaces (internal and external) of a borosilicate glass tube.

The powder form dispersed in the reaction medium, although it has a specific surface extension greater than the immobilized one, would require, in the industrial field, its recovery from the reaction mixture, an operation which is not always practicable.

Furthermore, in an aqueous medium, the separation of the charges, (e^-/h^+) produced on the surface of the catalyst remain without recombining for a sufficiently long time to ensure their participation in the processes that lead to the transformation of norfloxacin as foreseen by the relation of Onsager cited above.

In consideration of the pK_{a1} and pK_{a2} values and the higher solubilities expressed by norfloxacin at $\text{pH} \neq 7$, three pH values (4, 10 and 7) were used to conduct the degradation tests (4, 10 and 7) in correspondence with

Proprietà	Valore	UM
Molecular Formula	TiO_2	
Molecular Weight	79,87	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hydrogen Bond Donor Count	0	
Hydrogen Bond Acceptor Count	2	
Rotatable Bond Count	0	
Exact Mass	79,93777	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Monoisotopic Mass	79,93777	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Topological Polar Surface Area	34,1	Å^2
Heavy Atom Count	3	
Formal Charge	0	
Physical Description	Solid	
Form	crystalline powder – Anatase – Rutile – Brookite	
Color	White	
Melting Point	1855	$^\circ\text{C}$
Solubility at 25 °C	in water Insoluble in organics Insoluble	
Density at 25 °C	3,9 – 4,3	kg m^{-3}

Table 18 – TiO_2 : chemical properties

which the drug can be reasonably found in protonated, deprotonated and zwitterionic form respectively to evaluate different reactive pathways.

7. Equipment used

During the experiments carried out during the Ph.D. program, to overcome the variable intensity of electromagnetic radiation, especially those falling in the UV–Vis region, the photochemical process was conducted with a solar simulator produced by HERAEUS–ATLAS Suntest CPS +, Chicago, USA equipped with a Xenon arc lamp capable of providing a constant intensity of electromagnetic radiation in the spectral regions of interest and shown in Figure 23.



Figure 23 - The HERAEUS – ATLAS Suntest CPS + solar simulator

The lamp mounted in the instrument, protected by quartz filter, expresses a maximum rated power of 1800 W ($1800 \text{ J}\cdot\text{s} = 2,884\cdot 10^{22} \text{ eV}\cdot\text{s}$) in the form of electromagnetic radiation falling in the UV–Vis spectral regions, including that of $\lambda=388 \pm 0,5 \text{ nm}$ ($\nu = 7,727\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) contributes approximately 2,22 W ($2,22 \text{ J}\cdot\text{s} = 1,386\cdot 10^{19} \text{ eV}\cdot\text{s}$) to the total radiated power corresponding to $4,336\cdot 10^{36} \text{ s}^{-1}$ calculated photons, gross of dispersions, absorption and reflections produced by the materials used, according to the relationship:

$$n_f = \frac{W_{388}^{Xe}}{h \cdot \nu} = \frac{W_{388}^{Xe}}{h \cdot \frac{c}{\lambda}} \quad (65)$$

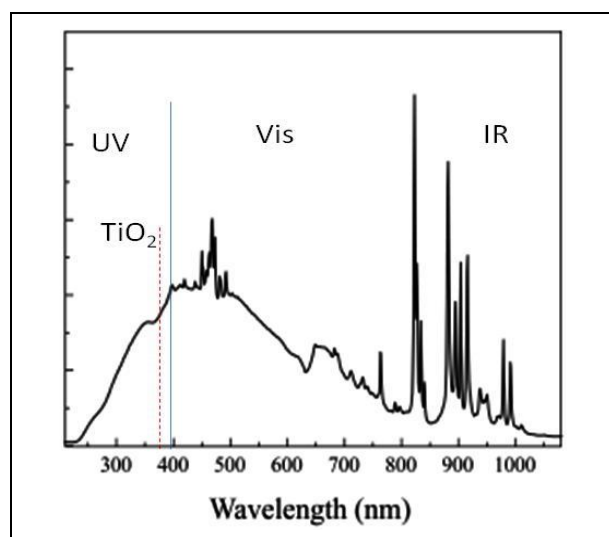
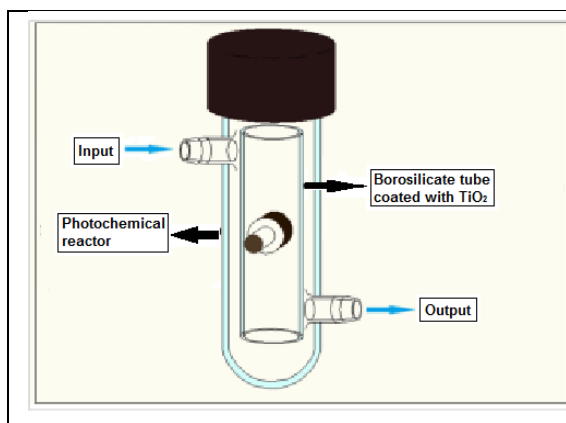


Figure 24 – Emission spectrum of the Xenon arc lamp with the indication of the frequency absorbed by TiO_2

The reactor consists of a 420 ml borosilicate glass vessel equipped with an opening for access to the inside and two hose holders for connection to the recycling pump.



Reactor	
Lunghezza [mm]	190
Diametro esterno [mm]	50
Diametro interno [mm]	46
Volume [ml]	420
Catalytic tube	
Lunghezza [mm]	149
Diametro esterno [mm]	31
Diametro interno [mm]	28
Spessore [mm]	2,5
Superficie esterna [mm ²]	14511,02
Superficie interna [mm ²]	13106,72
Superficie totale [mm ²]	27617,74

Figure 25 – The photochemical reactor and its geometric characteristics

Inside the reactor there is the housing for the catalytic tube and its fixing system.

The catalytic tube consists of a glass tube coated with TiO₂ according to the methods described by Khalaf (2018) which allowed the deposition of 40 ± 6 nm on each face of the 2.5 mm thick support.^{[86],[87],[88]}

The geometric characteristics of the elements that make up the photochemical reactor are shown in Figure 25.

The photoreactor is fed, in each test, with the norfloxacin solution used in the tests through a flow of 5 ml·min⁻¹ coming from the delivery of a peristaltic pump (Autoclude model V, Velp Scientifica Usmate, Milan, Italy) with variable flow.

The pump, as well as the SUNTEST, has a tank and a three-ways tap to be able to tap samples of the mixture of interest, all assembled according to the diagram in Figure 27.

The analysis and control section of the experiment is represented by an Agilent series 1200 HPLC apparatus (Agilent Scientific Instruments, Santa Clara CA, USA) consisting of:

- Chromatographic column (Sildenafil Kinetex C18 150mm, & 4,6mm, 5µm)
- Pumping group
- Autosampler
- DAD detector (295nm, 280nm, 254nm, 230nm)
- Computer for command, control and data acquisition.

The mobile phase necessary to elute, separate the products making up the reaction mixtures and allow the measurement of the concentration was obtained using the compounds shown in Figure 29 according to the method indicated therein.

The residual toxicity of the reaction mixes was assessed using the Microtox[®] Acute Toxicity Biological Test produced by AZUR Environmental. Strategic Diagnostics Inc. Newark, USA (Figure 30).



Figure 26 - Autoclude model V peristaltic pump

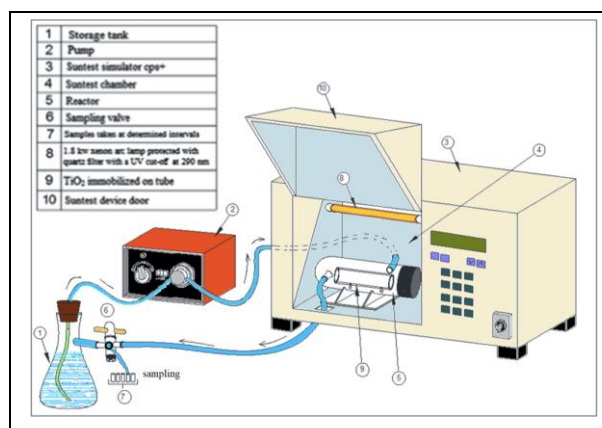


Figure 27 - Configuration of the reaction system

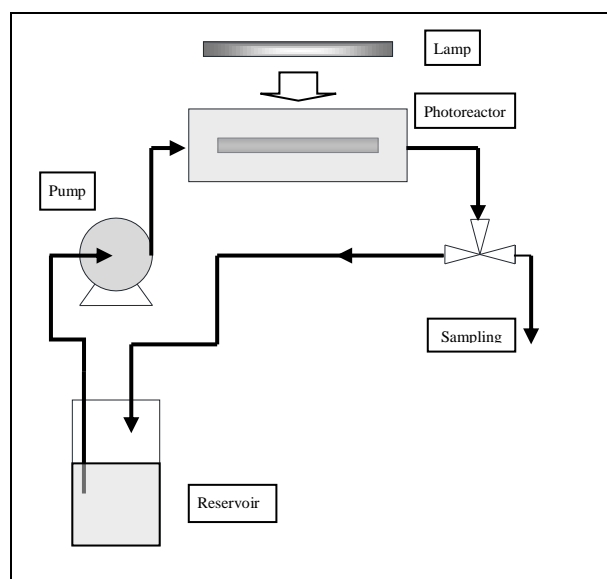


Figure 28 - Functional diagram of the reaction system



Time [min]	H ₂ O (18MΩ) + Formic Ac. (0,1%) [%]	Acetonitrile [%]	Flux [ml·min ⁻¹]	Pressure Max. [bar]
0	100	0	1,000	400
5	85	15	1,000	400
12	0	100	1,000	400
17	100	0	1,000	400
20	Stop			

Figure 29 – Agilent Technologies series 1200 HPLC station and chromatographic condition adopted

The method, which involves the use of the M500 luminometer, the data of which are processed with the Microtox Omni software, complies with the ISO 11348 standard, was introduced in Italy with Legislative Decree 152/99 and is based on the measurement of the reduction of the natural bioluminescence of bacteria of the species *Allivibrio fischeri* if the substrate with which they are put in contact contains toxic contaminants that cause the reduction of metabolism.

The temperature of the reaction mixture was estimated by measuring the surface temperature of the photoreactor using an infrared thermometer (Parkside PTIA1) having a measurement range between 380 °C and -50 °C and precision 1,5°C (T>0°C) o ±3,0°C (T<0°C) (Figure 31).



Figure 30 – M500 luminometer used in the execution of the tests (Photo AZUL Environmental. Strategic Diagnostics Inc. Newark, USA)



Figure 31 - Functional diagram of the reaction system

8. Experimental planning

The need to assess the degradability of Norfloxacin by photochemistry and to be able to easily identify the reaction products led to the adoption, in carrying out the experiments, of antibiotic concentrations equal to $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ equal to $31 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ instead of those commonly measured in wastewater as such and variable around $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ equal to $31 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

In this way, while keeping the concentration of the pollutant low, the residual concentrations and the concentrations of the reaction products can be determined, trusting that these take values that are easily detectable with the instruments used.

Like the characteristic matrix of the discharges, the solvent used was ultrapure water whose pH was brought to values 4 and 10 by adding 1ml 0.1N of H_2SO_4 or NaOH respectively.

The solution at pH 7 was obtained in a similar way by adding 1ml of diluted PBS solution ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) and subsequently correcting the pH by adding the necessary volumes of 0.1N H_2SO_4 or NaOH solution.

The choice of sodium hydroxide, sulfuric acid and PBS was linked to the foreseeable poor ability of the component ions to participate in the radical reactions promoted by TiO_2 .

Following these criteria, the stock solutions each having a volume of 1000 mL were produced.

From each stock solution, 800 mL volumes were taken from time to time with which the reactor feed tank was filled.

The peristaltic pump was then started and, once the reactor was filled stably in its volume, the SUNTEST lamp was turned on.

In a similar way, a test was carried out in which the TiO_2 , instead of fixed on an inert support, was dispersed in suspension in the reaction mixture at pH = 7 obtained by using PBS.

In this case, the amount of TiO_2 used was $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

The exposure times were 6 hours for the tests with the immobilized catalyst and 5 hours if the catalyst was dispersed.

Figure 32 summarizes the compositions of the reaction mixtures and the reaction conditions.

At the end of each test, the samples tapped from the reactor were collected in glass vials and analyzed by HPLC according to the method described in the previous Figure 29.

In all tests, the temperature of the reaction mixture, measured at the time of sampling on the external surface of the reaction tube employing an infrared thermometer, fluctuated between $27.4 \text{ }^\circ\text{C}$ and $29.3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Finally, for the samples deriving from the reaction mixtures at pH 4, pH 7 and pH 10 and limited to the initial ($t = 0$) and final ($t = 360$) reaction times, acute toxicity tests were carried out with the aforementioned

Microtox[®] performed at the laboratory of the National Research Council – Institute of Research on Waters (CNR–IRSA) of Taranto which described the method.^[89]

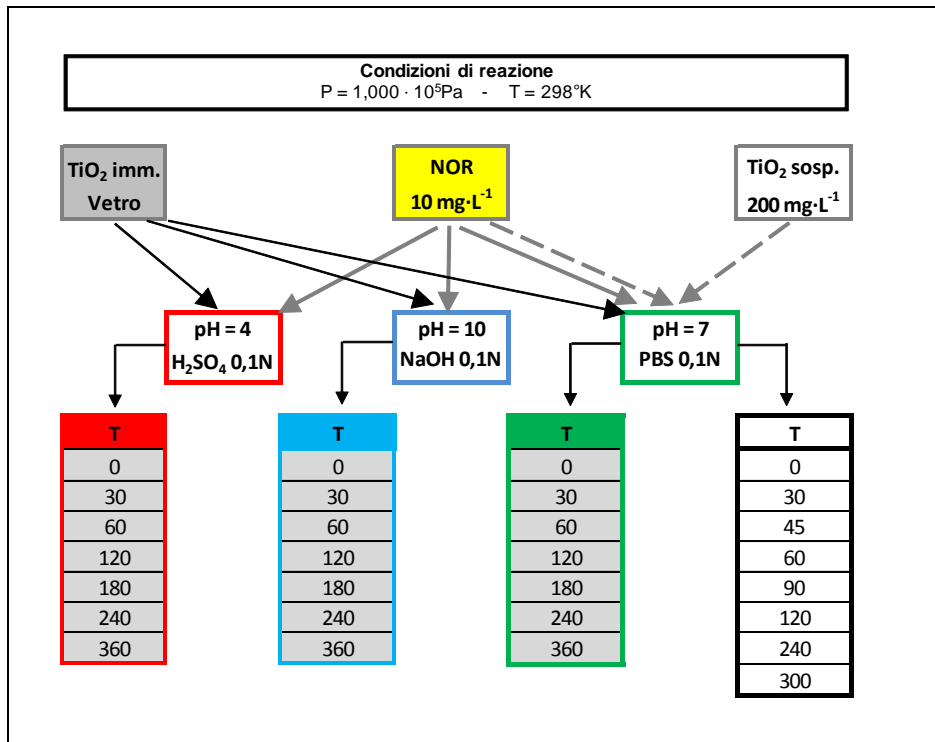


Figure 32 – the compositions of the reaction mixtures and the reaction conditions.

9. Experimental results

In each test – both in those with immobilized catalyst and in that one with the catalyst in suspension – once the flow of NOR/H₂O solution was started by starting the peristaltic pump, the initial sample was taken (t = 0).

Subsequently, after having also started the irradiation by lighting the Xenon arc lamp, from the appropriate derivation, the samples corresponding to the irradiation times indicated in Figure 32 were taken from the reaction mixtures of each test

Before each sample thus obtained was subjected to chromatographic analysis employing the HPLC station and according to the conditions described above, it was necessary

- identify the signal produced by the detector corresponding to the transit of Norfloxacin among those possibly obtained from the same chromatographic run at different wavelengths,
- select the wavelength read by the detector at which the signal attributed to Norfloxacin is less disturbed,
- adapt the composition of the mobile phase and its flow rate to obtain a usable signal to be used in subsequent calculations.

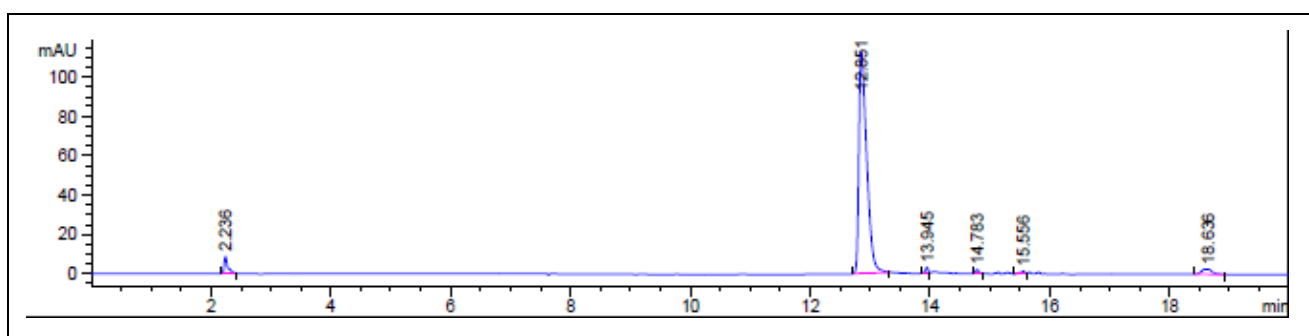


Figure 33 – The chromatogram of Norfloxacin (DAD $\lambda = 280$ nm)

These operations made it possible to obtain, through the DAD detector, a signal at 280 nm under the conditions reported above, a signal shown in Figure 33 corresponding to the concentration of Norfloxacin equal to 10 mg·L⁻¹ in a solution at pH = 7 for PBS and having the characteristics indicated in Table 19

Furthermore, to be able to calculate the concentrations of the antibiotic in the samples subjected to irradiation, it is necessary to correlate the intensity of the signal, understood as the area subtended by the peak produced by the passage of the analyte through the detector, with the concentration of Norfloxacin in the solution that generated the signal itself.

Retention Time	[min]	12,851
Width	[min]	0,1380
Area	[mAU*s]	1045,00
Height	[mAU]	113,10798
Area	%	91,1653

Table 19 – Characteristics of the HPLC signal attributed to Norfloxacin

The proportionality between concentration and peak area $A = f([C])$

allows us to calculate an inverse equation $[C] = f'(A)$ from which to obtain the unknown value of the solute concentration having known values of the peak area (Figure 34).

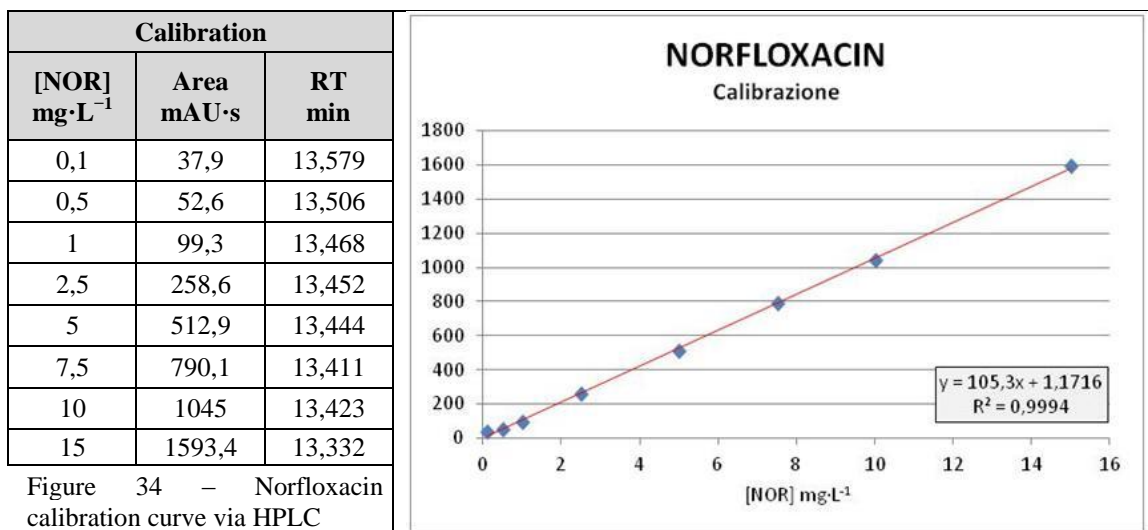


Figure 34 – Norfloxacin calibration curve via HPLC

Therefore, by arranging in a graph the points representing the pairs of values (x; y), attributing to x the known concentrations used in the calibration phase and to y the areas underlying the peaks corresponding to the different concentrations, it is possible to calculate the straight line of regression or calibration,

$$y = 105,3 \cdot x + 1,1716 \tag{66}$$

from which the inverse function can be processed

$$\frac{(y - 1,1716)}{105,3} = x \tag{67}$$

through which to calculate the unknown concentrations of Norfloxacin of the analyzed samples.

The chromatographic runs to which the samples obtained in the different tests were subjected made it possible to determine the residual concentrations of the antibiotic as a function of the irradiation time represented in Figures 35, 36, 37 and 38.

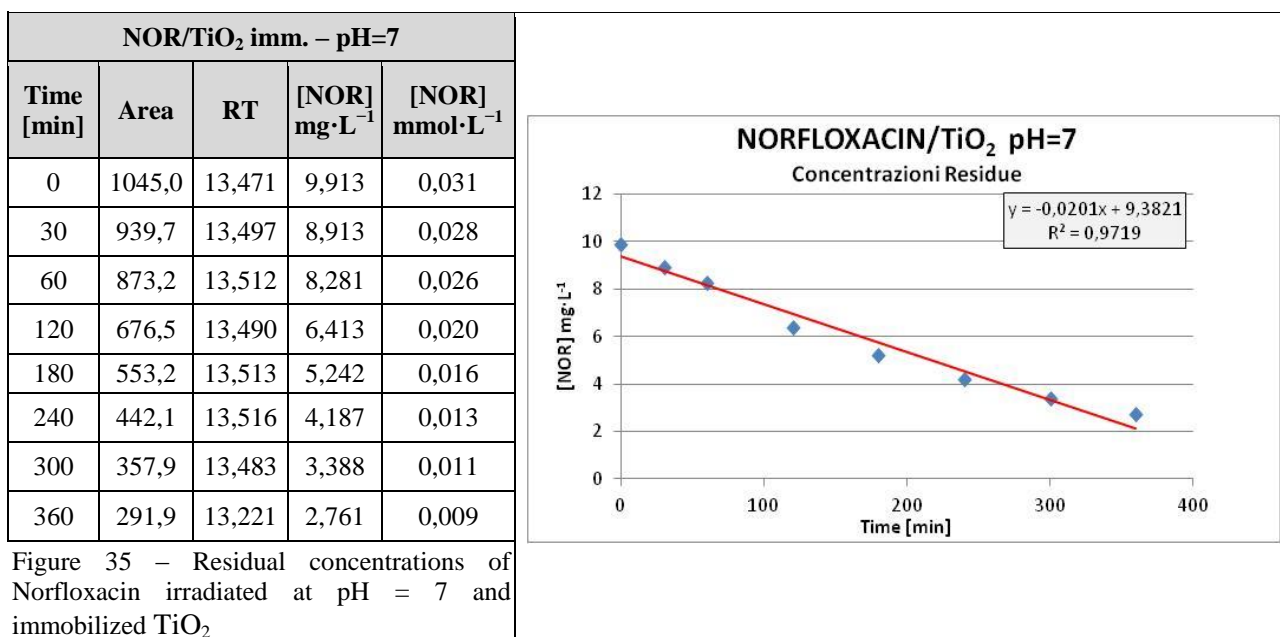
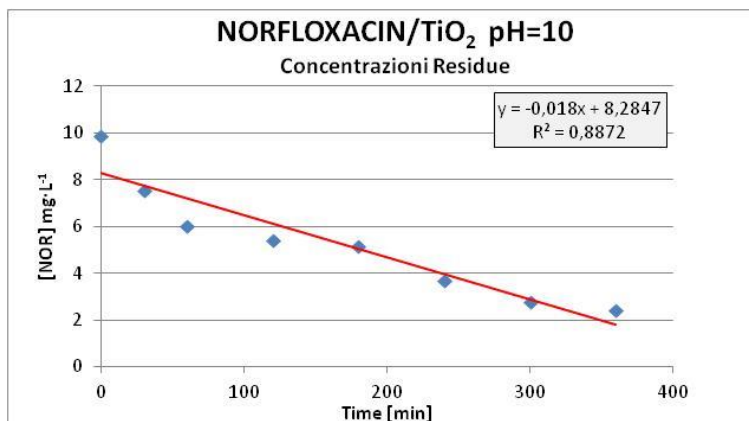


Figure 35 – Residual concentrations of Norfloxacin irradiated at pH = 7 and immobilized TiO₂

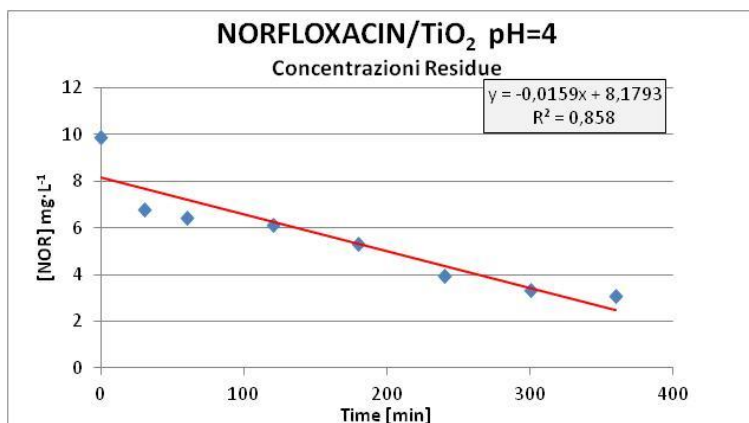
NOR/TiO ₂ imm. – pH=10				
Time [min]	Area	RT	[NOR] mg·L ⁻¹	[NOR] mmol·L ⁻¹
0	1045,0	13,359	9,913	0,031
30	797,3	13,341	7,561	0,024
60	638,0	13,366	6,048	0,019
120	575,2	13,329	5,451	0,017
180	544,3	13,309	5,158	0,016
240	389,8	13,328	3,691	0,012
300	294,3	13,266	2,784	0,009
360	257,6	13,289	2,435	0,008

Figure 36 – Residual concentrations of Norfloxacin irradiated at pH = 10 and immobilized TiO₂



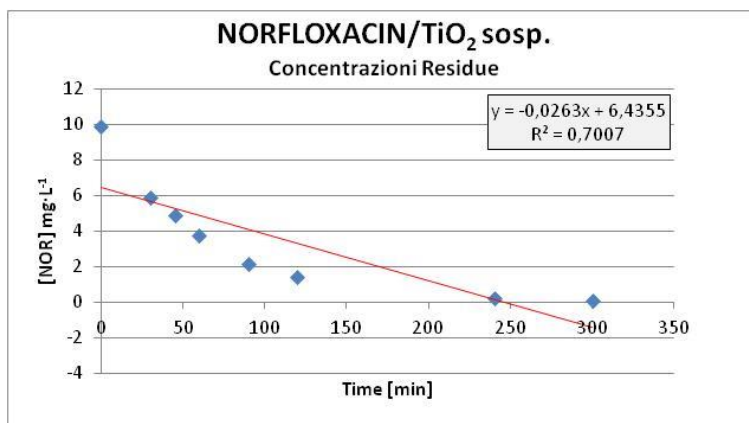
NOR/TiO ₂ imm. – pH=4				
Time [min]	Area	RT	[NOR] mg·L ⁻¹	[NOR] mmol·L ⁻¹
0	1045,0	13,323	9,913	0,031
30	717,8	13,360	6,806	0,021
60	679,1	13,413	6,438	0,020
120	645,4	13,297	6,118	0,019
180	564,0	13,332	5,345	0,017
240	415,8	13,306	3,938	0,012
300	353,3	13,293	3,344	0,010
360	324,6	13,321	3,071	0,010

Figure 37 – Residual concentrations of Norfloxacin irradiated at pH = 4 and immobilized TiO₂



NOR/TiO ₂ susp. – pH=7				
Time [min]	Area	RT	[NOR] mg·L ⁻¹	[NOR] mmol·L ⁻¹
0	1045,0	13,323	9,913	0,031
30	679,1	13,413	5,891	0,018
45	645,4	13,297	4,867	0,015
60	564,0	13,332	3,736	0,012
90	415,8	13,306	2,137	0,007
120	353,3	13,293	1,394	0,004
240	324,6	13,321	0,214	0,001
300	122,9	13,326	0,081	0,000

Figure 38 – Residual concentrations of Norfloxacin irradiated at pH = 7 and TiO₂ in suspension



From the comparison between the residual concentrations of Norfloxacin determined analytically at the sampling times (C_t) and those calculated for the same times (C_t^*) by applying the integrated forms corresponding to the zero-order kinetics

$$C_t = C_o - k \cdot t \quad (68)$$

to order one kinetics

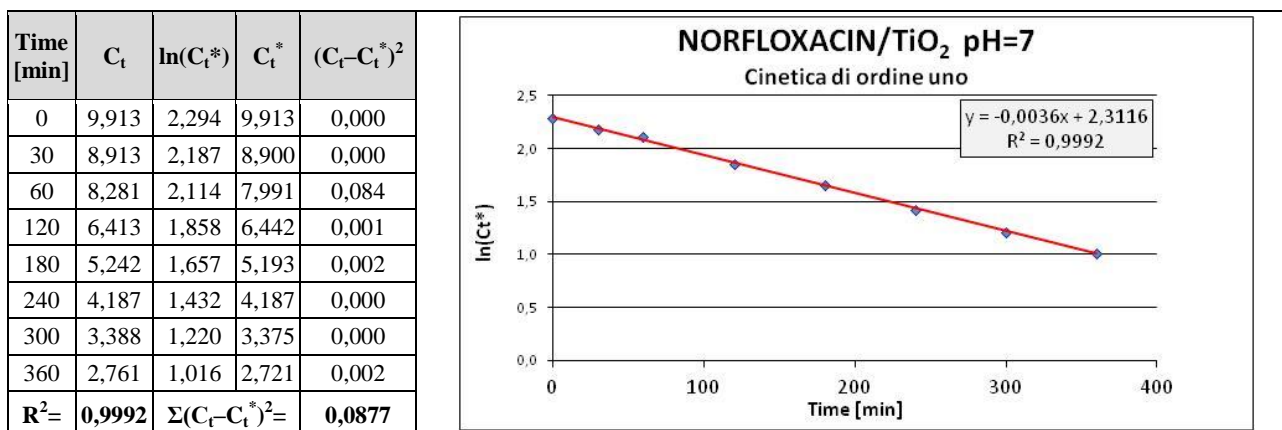
$$C_t = C_o \cdot e^{-k \cdot t} \quad (69)$$

and order two kinetics

$$\frac{C_o}{C_t} = 1 + \frac{1}{(t_{1/2} \cdot t)} \quad (70)$$

it was possible to determine the order of reaction for each test and appreciate the goodness of this determination by calculating the respective correlation coefficients (R^2) and squares of the rejects.

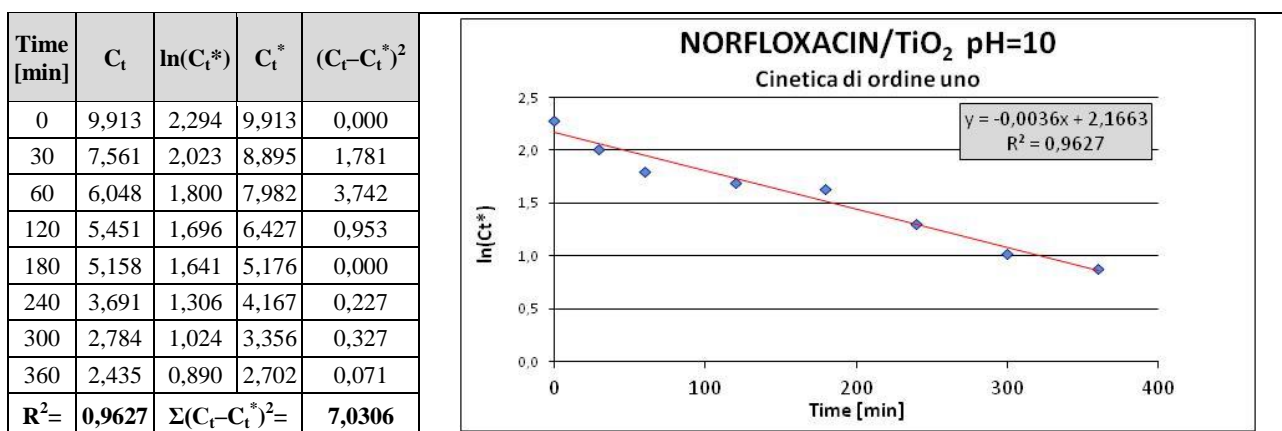
From these elaborations, it was found that all the reactions that see the concentration of Norfloxacin decrease due to the effect of irradiation using TiO_2 both in suspension and in an immobilized form on a glass support, follow an order one kinetics as can be seen from Figures 39 – 42.



C_t concentrations of Norfloxacin determined analytically at the sampling times (t)

C_t^* concentrations of Norfloxacin calculated at the same times

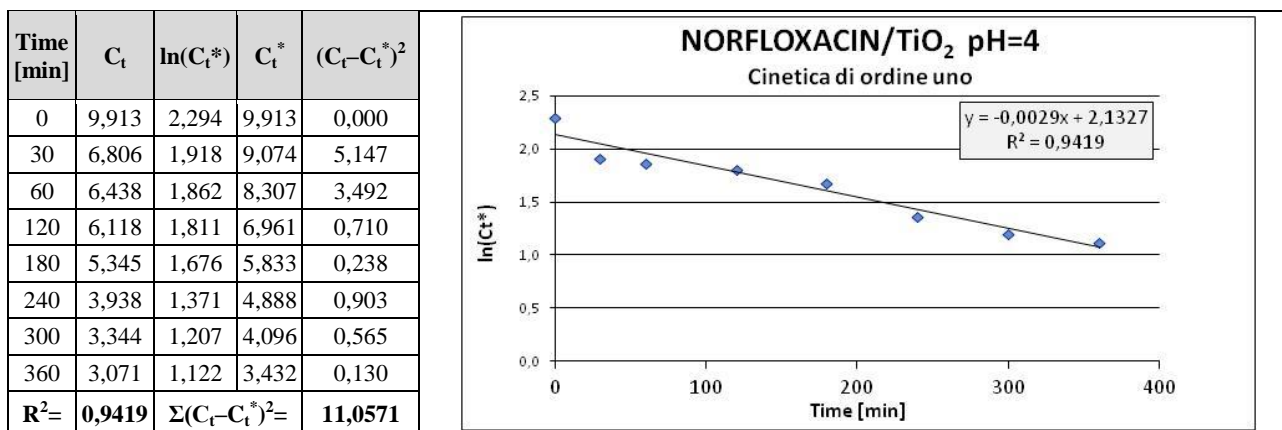
Figure 39 – Norfloxacin/ TiO_2 at pH 7: Calculation of the order 1 kinetics



C_t concentrations of Norfloxacin determined analytically at the sampling times (t)

C_t^* concentrations of Norfloxacin calculated at the same times

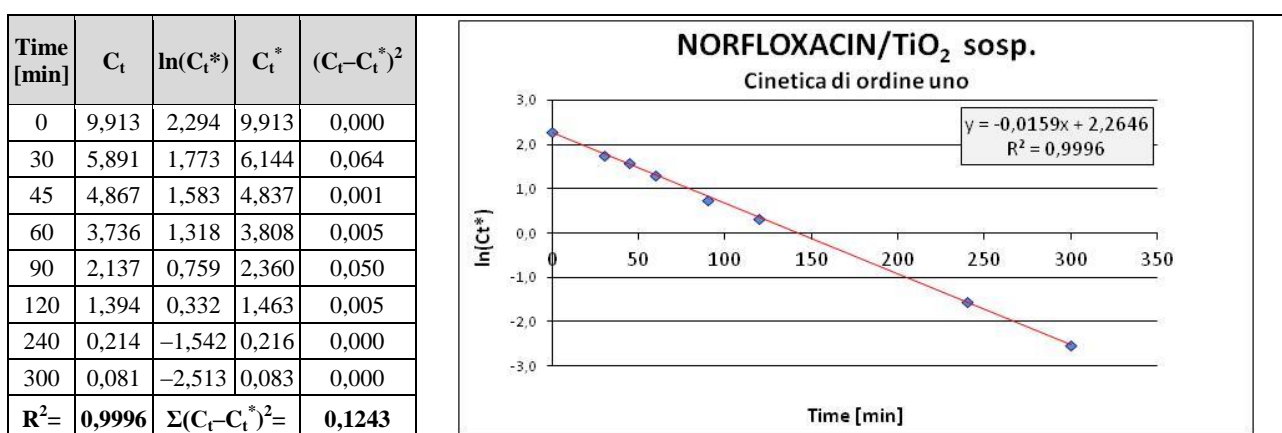
Figure 40 – Norfloxacin/ TiO_2 at pH 10: Calculation of the order 1 kinetics



C_t concentrations of Norfloxacin determined analytically at the sampling times (t)

C_t^* concentrations of Norfloxacin calculated at the same times

Figure 41 – Norfloxacin/TiO₂ at pH 4: Calculation of the order 1 kinetics



C_t concentrations of Norfloxacin determined analytically at the sampling times (t)

C_t^* concentrations of Norfloxacin calculated at the same times

Figure 42 – Norfloxacin/TiO₂ in suspension at pH 7: Calculation of the order 1 kinetics

The correspondence between the order of the kinetics of the reactions and those calculated can also be seen from the superimposition of the analytically determined concentration values with those calculated as can be seen from Figures 43 – 46

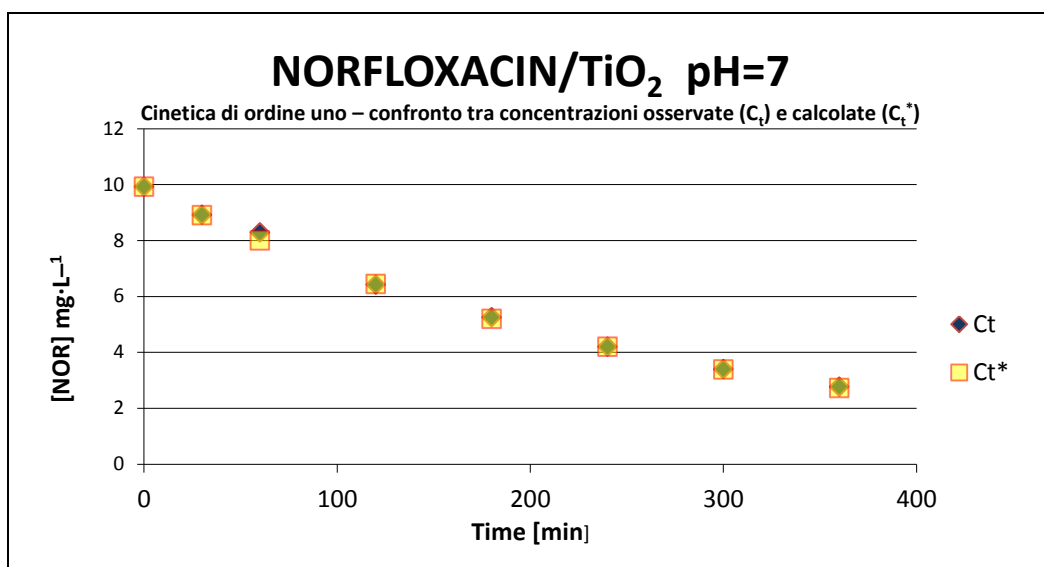


Figure 43 – Norfloxacin/TiO₂ at pH 7: Comparison between calculated (C_t^*) and measured (C_t) concentrations

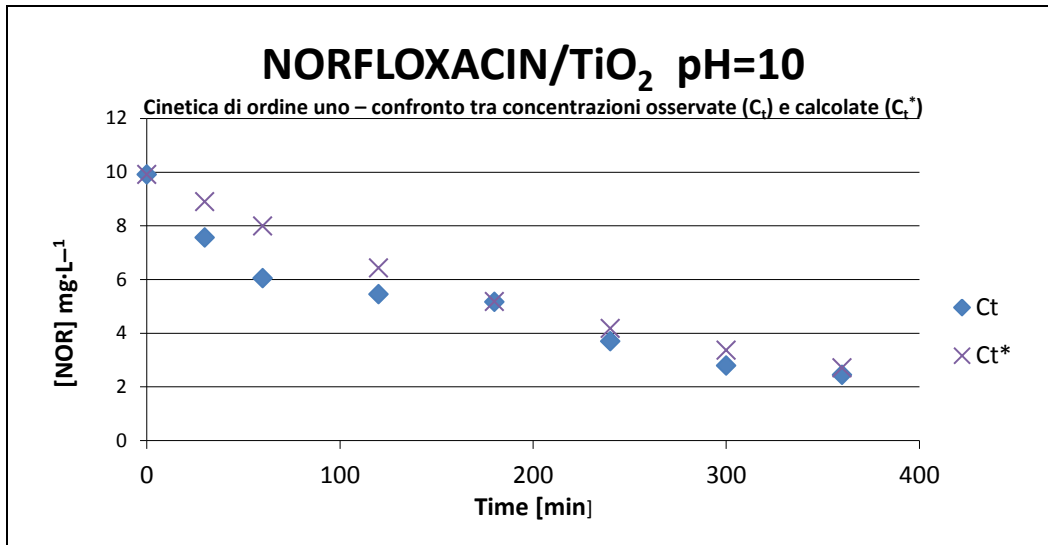


Figure 44 – Norfloxacin/TiO₂ at pH 10: Comparison between calculated (C_t^{*}) and measured (C_t) concentrations

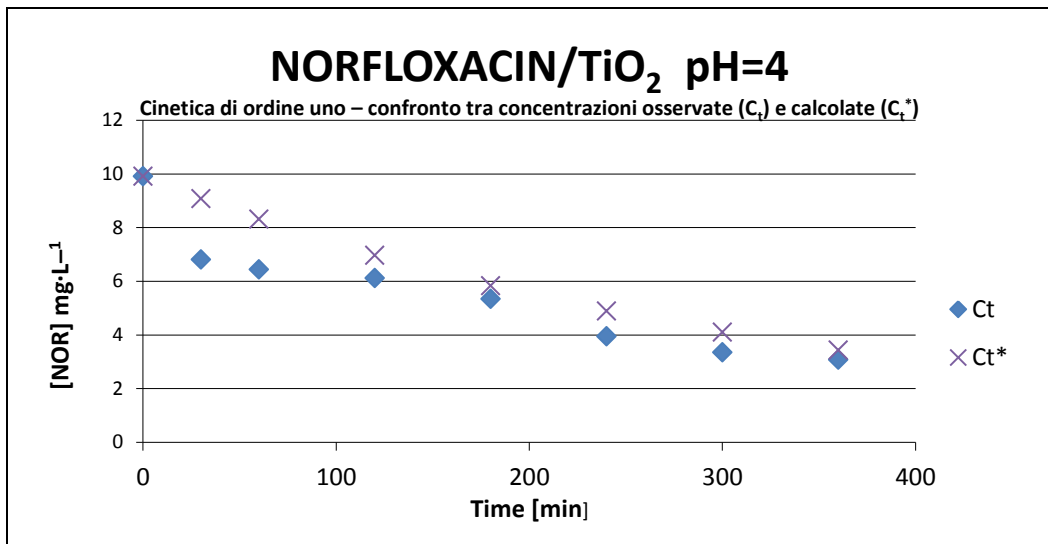


Figure 44 – Norfloxacin/TiO₂ at pH 10: Comparison between calculated (C_t^{*}) and measured (C_t) concentrations

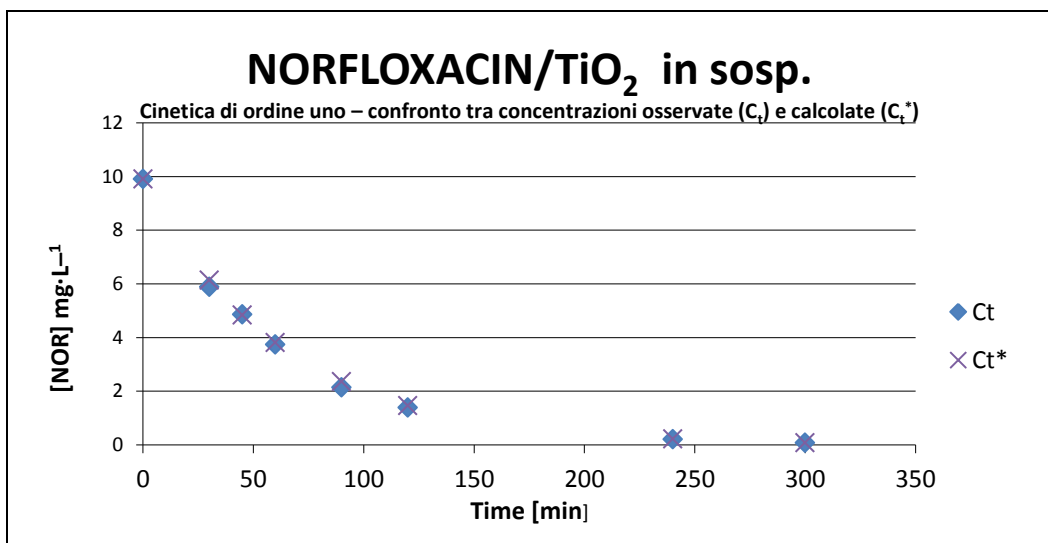


Figure 46 - Norfloxacin/TiO₂ in susp. at pH 7: Comparison between calculated (C_t^{*}) and measured (C_t) concentrations

The speed of the photodegradation reactions carried out by Norfloxacin and described in this work can be expressed more intuitively through the half-life ($t_{1/2}$ in minutes) which, in the case of first-order reactions, is calculated with the relation

$$k_v \cdot t_{1/2} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2} \cdot [NOR]_0}{[NOR]_0}\right) = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2 \quad (71)$$

from which it is obtained

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v} \quad (72)$$

Furthermore, from the processing of the data, it was possible to calculate, depending on the pH and the form in which the photocatalyst is used, the half-life ($t_{1/2}$ in minutes) during which the concentration of the antibiotic in the reaction assumes values equal to half of the initial ones.

pH	$t_{1/2}$	
	TiO ₂ glass	TiO ₂ sosp.
4	235,28	
7	193,01	43,47
10	191,98	

Table 20 – Norfloxacin half-life ($t_{1/2}$ in minutes) in reactions at different pH and dispersion phase of the catalyst

Table 20 and Figure 47 show the values of $t_{1/2}$ corresponding to the reaction parameters that determined them.

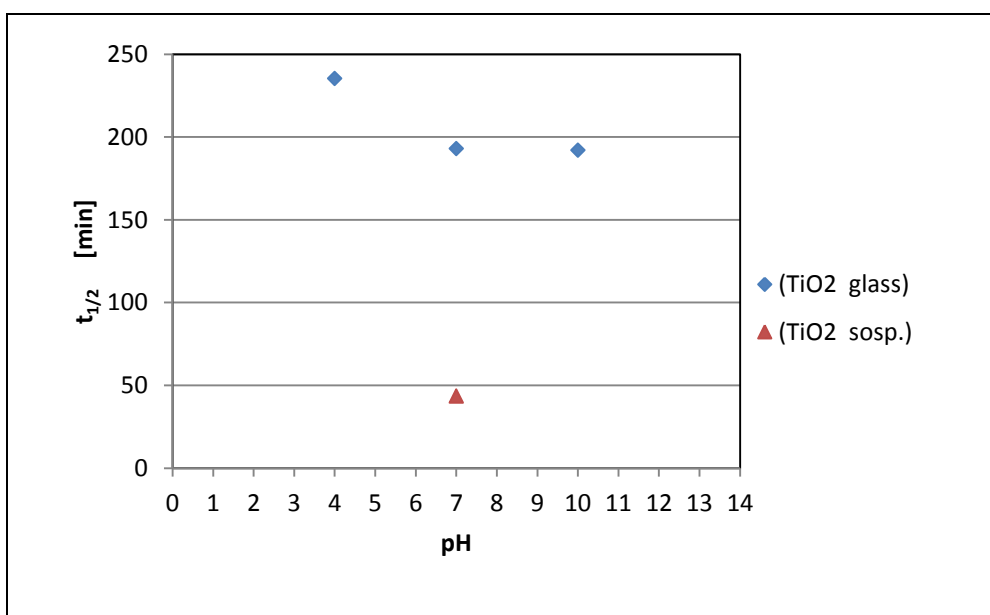


Figure 47 – Half-life ($t_{1/2}$) of Norfloxacin as a function of the pH and the form of TiO₂ used

The comparison of the residual concentrations of Norfloxacin detected in the tests carried out allows us to highlight how the reaction rates vary as the state of the photocatalyst – immobilized or in suspension – differs and the trend assumed by these variations in correspondence with the pH values at which these are made (Figure 48)

Further information regarding the degradation process was obtained through the implementation of the MICROTOX[®] acute toxicity test developed by IRSA–CNR based on the inhibition of the bioluminescence of colonies of the NRRL–B–11177 strain of the Gram– di *Vibrio fischeri* (Lehmann, Neumann, 1896) later reclassified as *Allivibrio fischeri* by Urbanczyk et al. (2007)^[90].

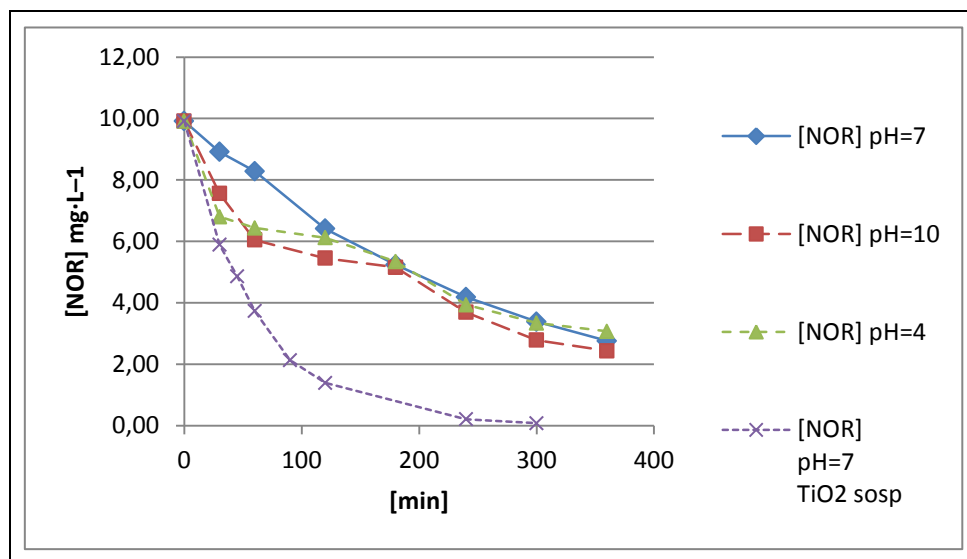


Figure 48 – The concentrations of Norfloxacin during the reactions carried out

The method, which involves the use of a bacterial suspension obtained by dispersing the microorganism (0.1 ml) in an isotonic solution (0.9 ml), distributed within 2.5 ml vials.

1 ml of the sample whose acute toxicity is to be determined was then added to the volume of bacterial suspension, taking care to distribute it in the vials to halve the concentration according to the scheme shown in table 21.

The subsequent dilutions of the sample examined, carried out to obtain concentrations – referred to the antibiotic – decreasing according to the relationship

$$[NOR]_n = [NOR]_0 \cdot 2^{-n} = [NOR]_0 \cdot \frac{1}{2^n} \quad (73)$$

they determine a modification of the bacterium's metabolism which results in a reduction of its natural bioluminescence assumed as an index of the acute toxicity of the reaction mixture at the corresponding dilution.

From the measurement of the residual luminescence emitted by the bacteria (in candles [cd]), performed after 30 min. from the addition of the more or less diluted sample, an acute toxicity index is obtained (Effect %), which in the experiments conducted with a photocatalyst in suspension at pH 7 and with an immobilized photocatalyst at pH 4, 7 and 10 assumes the trends shown in the figures from 50 to 53 and referring to the reaction mixtures corresponding to the irradiation times 0 min. and 360 min. (300 min. In case TiO₂ in suspension was used).

Dilution	[NOR]	Sample	Bacteria	Soluz. isotonic	Vol. totale
2 ⁻ⁿ	mg·L ⁻¹	ml	ml	ml	ml
0	10	1	0,1	0,9	1
1	5	1	0,1	0,9	1
2	2,5	1	0,1	0,9	1
3	1,25	1	0,1	0,9	1
4	0,625	1	0,1	0,9	1
5	0,3125	1	0,1	0,9	1
6	0,15625	1	0,1	0,9	1
7	0,078125	1	0,1	0,9	1
8	0,039063	1	0,1	0,9	1
9*	0	1*	0,1	0,9	1

* distilled water

Table 21 - Sample dilution scheme

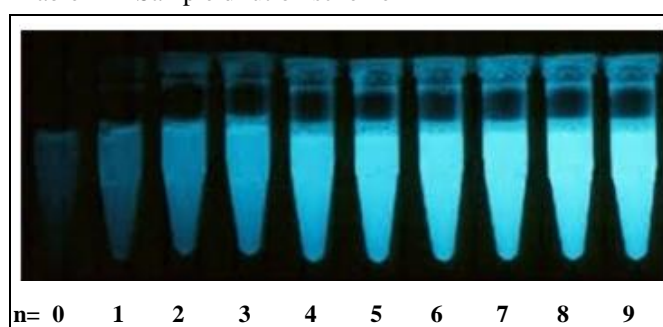


Figure 49 - Variations of the bioluminescence in correspondence of the different dilutions of the sample

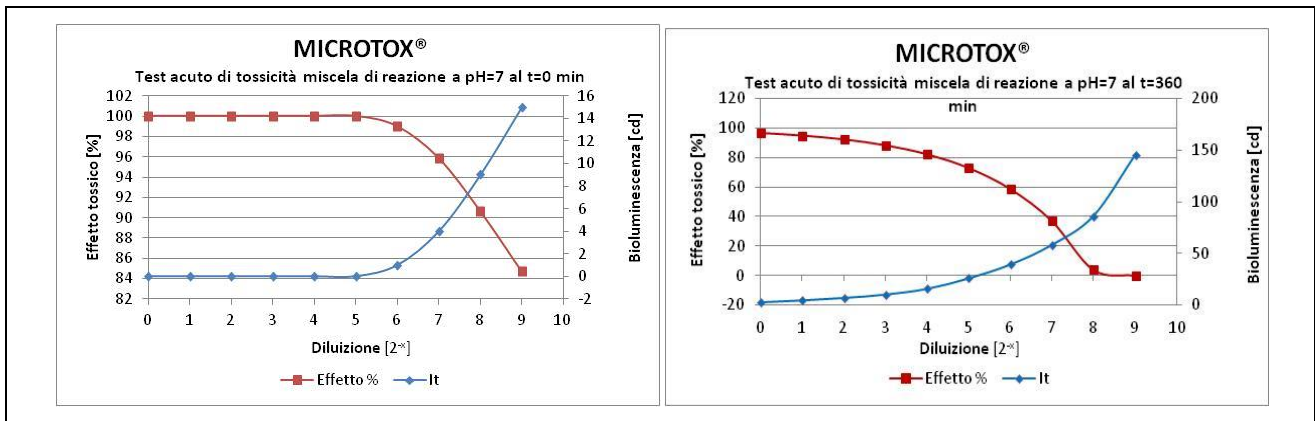


Figure 50 – Norfloxacin/TiO₂ at pH 7: acute toxicity of the reaction mixture at t = 0 and at t = 360 min.

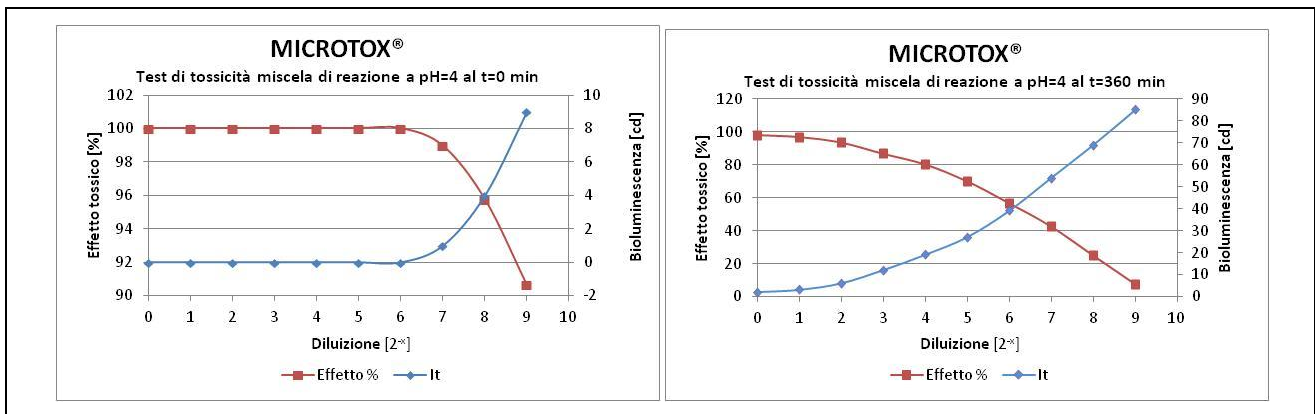


Figure 51 – Norfloxacin/TiO₂ at pH 4: acute toxicity of the reaction mixture at t = 0 and at t = 360 min.

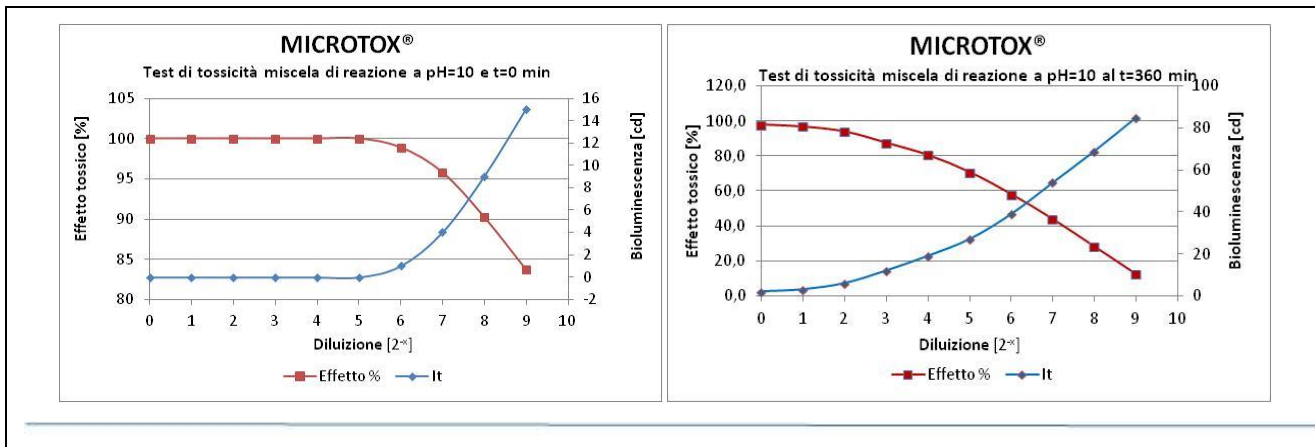


Figure 52 – Norfloxacin, TiO₂ at pH 10: acute toxicity of the reaction mixture at t = 0 and at t = 360 min.

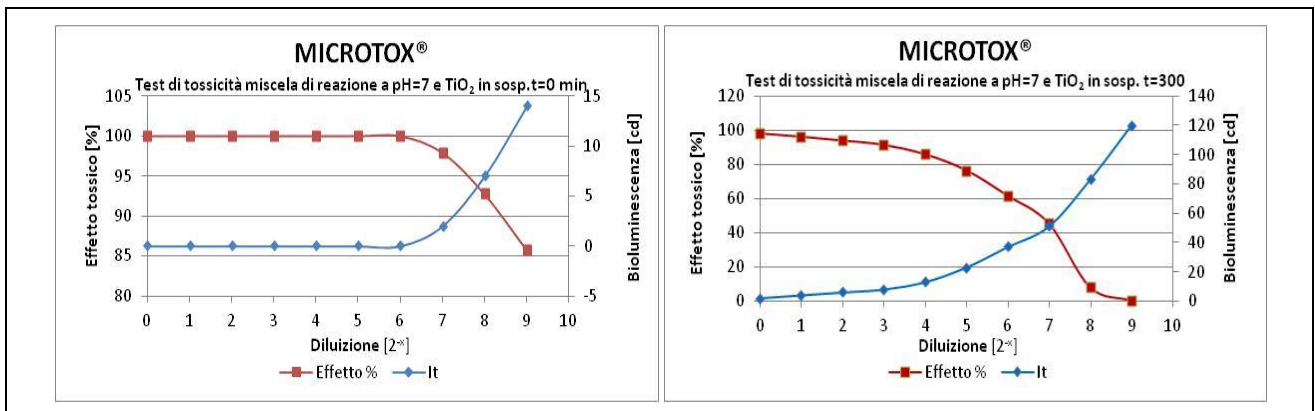


Figure 53 – Norfloxacin, TiO₂ in suspension at pH 7: acute toxicity of the reaction mixture at t = 0 and at t = 300 min.

10. Discussion

From the examination of the analytical results collected during the experiences it was possible to make a series of relevant observations:

- the participation of Norfloxacin in photochemical processes,
- the effect of the pH of the reaction mixture on the photochemical process,
- the effect of the phase in which TiO₂ has performed the catalytic effect,
- terminal toxicity of reaction mixtures (MICROTOX®)

Furthermore, following the particular type of reactor adopted including the circuitry system of the reaction mixture, some reflections were made about the effect that the flow created in a closed circuit between the reactor itself and the tank connected to it on the flow photochemical reaction in which Norfloxacin participated.

10.1. The participation of Norfloxacin in the photochemical processes

The participation of Norfloxacin in the photochemical process promoted by TiO₂ is evident through the reduction of ultraviolet absorption observed in the HPLC analysis.

In fact, as well as the area of the peak detected at the DAD in correspondence with the wavelength of 280 nm in the chromatographic run at $t = 0$, the initial concentration of Norfloxacin equal to antibiotic equal to 10 mg·L⁻¹ (31 μmol·L⁻¹), the smaller areas of the peaks measured at the same wavelength during the chromatographic runs of the samples taken in subsequent times have been attributed the meaning of a lower concentration of the antibiotic in the reaction mixture.

This decrease, although it was not possible to ascertain it by spectrometry, is believed to be produced by the disappearance of the corresponding chromophore group caused by the photochemical process.

In consideration of the value of the band gap that occurs with the electronic excitation of the photocatalyst, it is conceivable that, during the photochemical process, the bonds affected by the subsequent lysis phenomena are those C – N of Norfloxacin.

If we assume the free energy associated with the band gap (bg) of 3.2 V according to the relationship

$$\Delta G^\circ_{(bg)} = \Delta H^\circ_{(bg)} - T\Delta S^\circ_{(bg)} = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ_{(bg)} = -1 \cdot 96485 \cdot 3,2 \quad (73)$$

corresponds to a value of -308.7 kJ·mol⁻¹ capable of causing the breaking of the C – N bond ($\Delta_f H^\circ = -276$ kJ·mol⁻¹ see table 13) through a process whose “exergony” is given, net of the entropic contribution $T\Delta S^\circ_{(bg)}$, from:

$$\Delta H^\circ_{(bg)} = \Delta H^\circ_{(bg)} - \Delta_f H^\circ_{(C-N)} = -308,7 + 276 = -32,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (74)$$

From these considerations, it would seem reasonable to expect, in the absence of detectable findings in mass spectrometry, that the photodegradation process of Norfloxacin may give rise to secondary products afferent to the structure shown in figure 54 deriving from the deamination of the starting molecule due to the lower energy with which, in the molecule under examination, nitrogen binds to carbon, according to a hypothetical reaction such as:

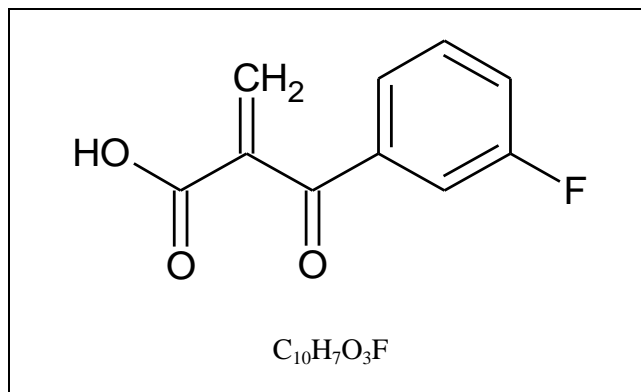
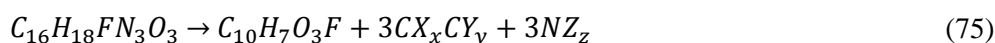


Figure 54 – Possible photodegradation product of Norfloxacin



(in which X, Y and Z represent the different groups linked to the carbon and nitrogen atoms deriving from the Norfloxacin molecule) made favored for the formation of any gaseous by-products.

10.2. The effect of the pH of the reaction mixture on the photodegradation of Norfloxacin

The effect of the pH of the reaction mixture does not seem to significantly influence the kinetics of the photodegradation reaction.

In fact, in correspondence with the different pHs at which the experiments were carried out, the reactions seem to assume the kinetic characteristics of the first order, the differences of which, although detected, are not such as to arouse interest.

The half-life of Norfloxacin in the reactions carried out at pH 7 and pH 10, as previously calculated, is practically the same being equal to 193 and 192 minutes respectively.

Slightly slower is the reaction at pH 4 ($t_{1/2} = 235$ min) probably due to the protonation of the amino groups.

If they are really involved in the photolytic process, the protonation makes them less available for interaction with the photocatalyst.

10.3. The effect of the phase in which TiO_2 has carried out the catalytic effect

From the comparison between the kinetics of the reaction carried out at pH 7 using TiO_2 in suspension and that, again at pH 7, but with the immobilized photocatalyst, it is clear that the process carried out with the dispersed TiO_2 appears decidedly faster.

In fact, in this case, the half-life of the antibiotic concentration ($t_{1/2} = 43,47$ min) is far lower than that observed in the corresponding reaction promoted by the immobilized TiO_2 ($t_{1/2} = 193.01$ min) reaching the almost complete removal of Norfloxacin in about 300 minutes against the over 400 expected for other cases.

10.4. Acute terminal toxicity of reaction mixtures (MICROTOX®)

The MICROTOX® tests conducted to evaluate the toxicity of the reaction mixtures at the beginning and at the end of the irradiation allowed to highlight how the toxicity of the reaction mixtures before the photochemical reaction began ($t = 0$) produced the total reduction of the bioluminescence of indicator bacteria.

The toxic effect of the mixtures thus highlighted, before the start of the photochemical process starting from the initial concentration of Norfloxacin ($[NOR] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), lasts until the sixth dilution ($[NOR] = 0.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) to reduce to 50% in correspondence with antibiotic concentrations lower than $[NOR] < 0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (9th dilution).

A very different behavior was expressed by the reaction mixtures at the end of the photolytic process.

In all cases, the reduction of the residual toxic effect expressed by the end-of-reaction mixtures, at different pH and different phase of action of the photocatalyst, has been observed since the first dilution, already halving at concentrations of antibiotic between 0.16 and 0.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ corresponding to the 6th and 7th dilution.

11. Further considerations on the process under study

Although the evaluations carried out so far are interesting from the point of view of the ability of the photochemical process to promote, in aqueous environments with different hydrogen ionic forces, the transformation of Norfloxacin, it is necessary to make some considerations regarding the particularities of the system used which are believed to lead to underestimating the speed of the photochemical reaction carried out.

In fact, by evaluating the results obtained from the experience conducted in the laboratory, it is possible to deduce that in a generic photoreactor the rate of decay of the concentration, in this case, of Norfloxacin, depends

- on the initial concentration of antibiotic,
- on its photochemical reactivity,
- on the frequency of the emitted radiation,
- and on the power of the radiant source,
- on the chemical and physical properties of the reaction medium
- on the temperature.

In addition to these factors, the photochemical transformation process of Norfloxacin, in the case under examination, was influenced by the constructional peculiarities of the system in which the reaction was carried out.

These peculiarities, of a purely hydraulic type, concern the effects of the circulation of the reaction mixtures within the photochemical reactor and specifically:

- the influence of the configuration in which the photochemical reactor was inserted,
- the flow characteristics of the reaction mixture within the immobilized photocatalyst reactor.

As previously described, the configuration in which the photochemical reactor is part can be defined as a “batch photochemical reactor with a closed-circuit tank”.

The photochemical reactor proper, within which the reaction under study is carried out, occupies a volume of only 420 mL out of a total volume of 800 mL determined by the total volume of the reaction mixture.

The remaining 380 mL of solution is contained

- in a container outside the SUNTEST,
- in the peristaltic pump

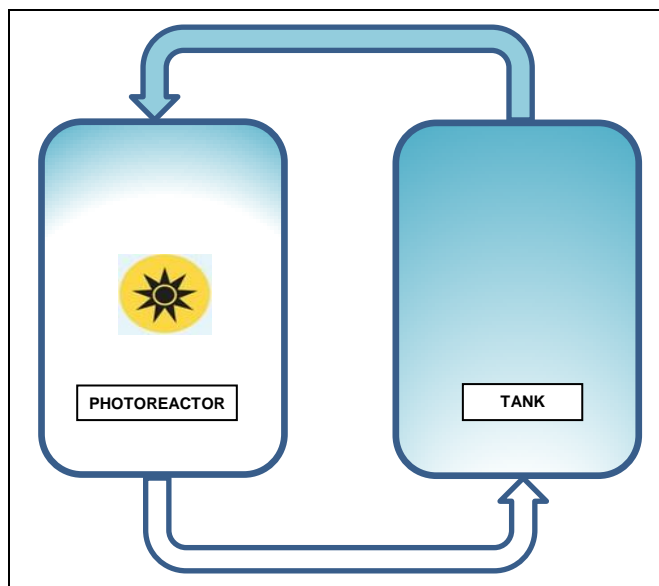


Figure 55 - Representation of the concentration variations of Norfloxacin in the "Batch photochemical reactor with a closed-circuit tank"

— and in the connection pipes to the photochemical reactor which we will collectively call "external reservoir".

During the study experiences, therefore, the photochemical reaction carried out by Norfloxacin took place only in the reactor contained in the SUNTEST (420 mL) because the remaining 380 mL of the mixture was contained in what we have defined as "external tank" to the instrument and, therefore, neither irradiated nor in contact with the catalyst.

During the irradiation phase, the peristaltic pump created a flow ($5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) which, if on one hand removed the already irradiated mixture from the photochemical reactor, supplied the reaction vessel with material not yet treated or previously treated for a less time.

Therefore, the concentration of Norfloxacin in the photoreactor can be considered variable not only due to the radiation emitted by the lamp within the SUNTEST but also due to the flow of material entering and leaving the reaction environment.

In fact, along the entire path from the external vessel to the photoreactor, the antibiotic concentration tends to be higher than that expected after irradiation, while it tends to be lower in the remaining part of the circuit to dilute in the tank, a phenomenon that does not it is carried out in a batch reactor, due to the necessary agitation that takes place there.

The effect of the recycling rate in the reactor used on the antibiotic concentration measured in experience compared to what occurs in a batch reactor is better highlighted in figure 55 in which they are reported, assuming a decay rate of Norfloxacin equal to $1\% \cdot [\text{NOR}]_t \cdot \text{min}^{-1}$.

A further cause capable of producing an altered reading of the kinetic results of the reaction, albeit less evident than that already mentioned, lies in the total volume and the volumetric ratio of the reactor/tank complex.

The effects of the volumetric ratio between photoreactor and external tank at constant total volume and that of the total volume of the reactor used, which, I recall, is identified in the total volume of the reaction mixture, at an unchanged volumetric ratio, were estimated in the same way.

These evaluations were conducted considering the same hypothetical decay rate of Norfloxacin ($1\% \cdot [\text{NOR}]_t \cdot \text{min}^{-1}$) and imposing the same concentration of antibiotic used in the experiments carried out in the laboratory ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

From the examination of these simulations (Figures 56, 57 and 58), the dependence of the variability of the antibiotic concentrations inside the photoreactor (and the external tank) on the hydraulic solutions adopted appears clear.

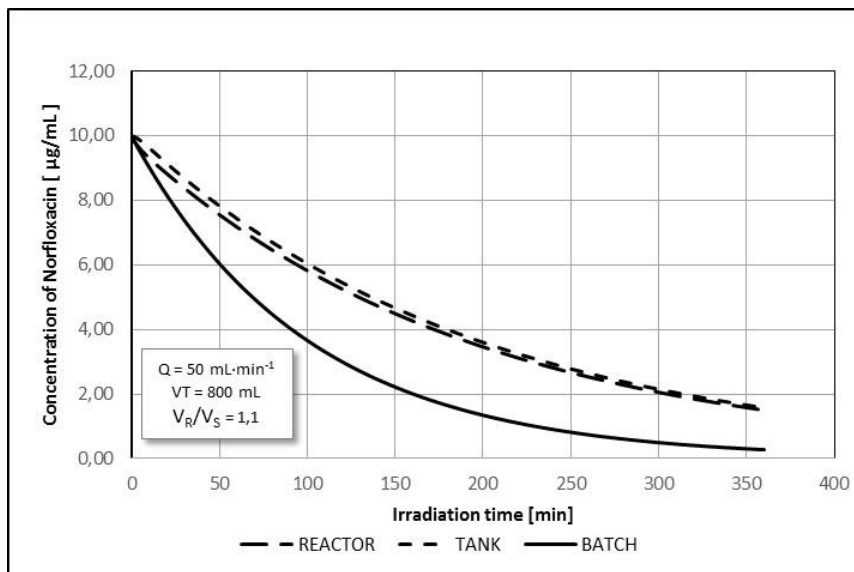
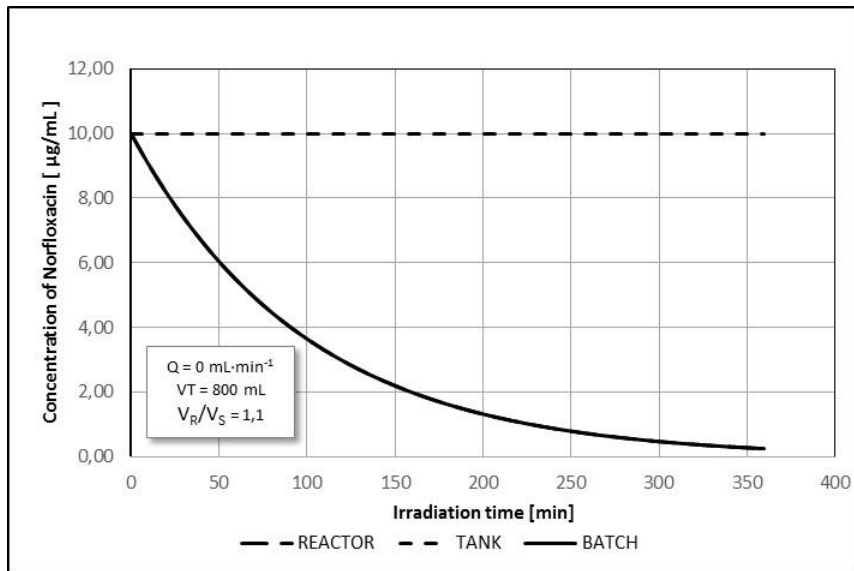
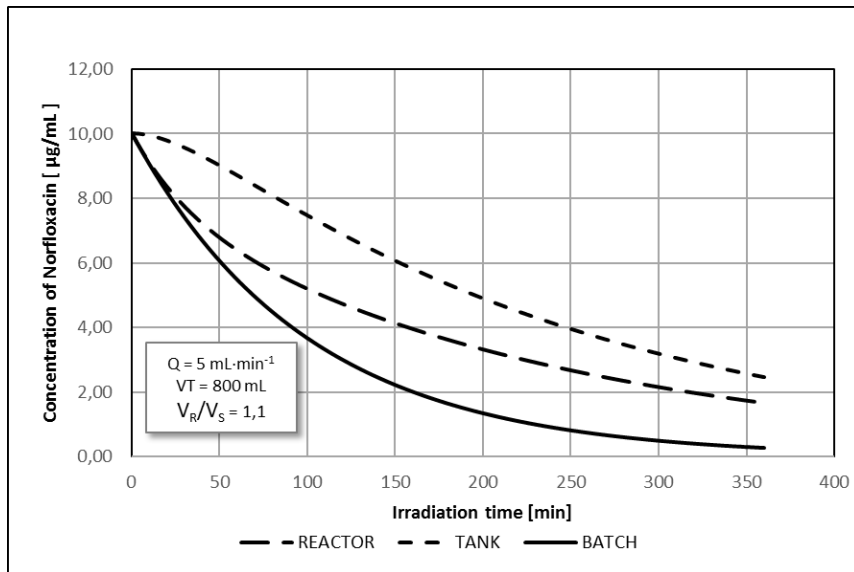


Figure 56 - Influence of the recycling flow rate with the same total volume and photoreactor/tank volumetric ratio

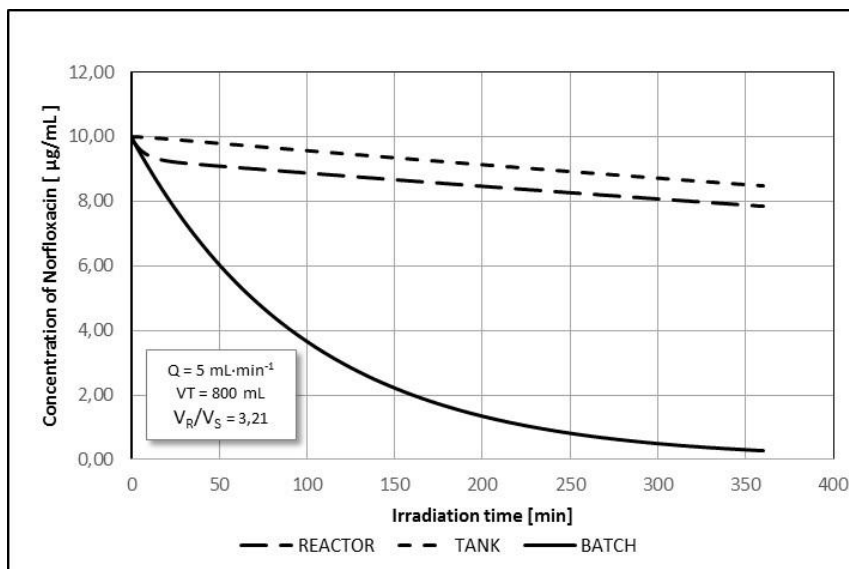
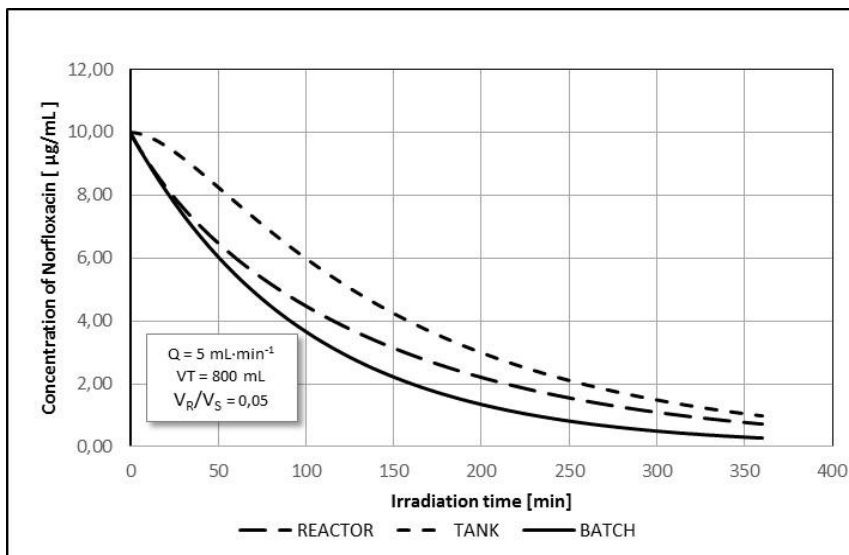
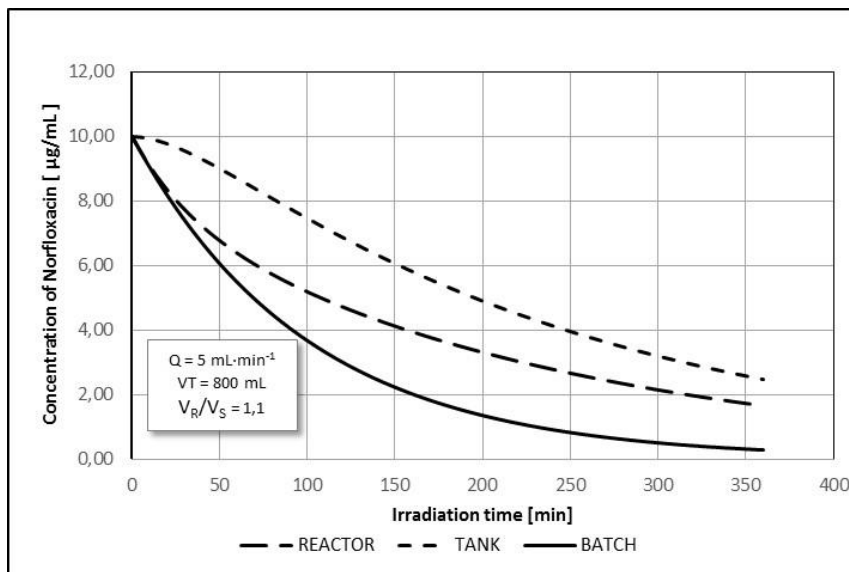


Figure 57 - Influence of the photoreactor/tank volumetric ratio with the same total volume and flow rate of the recycling flow

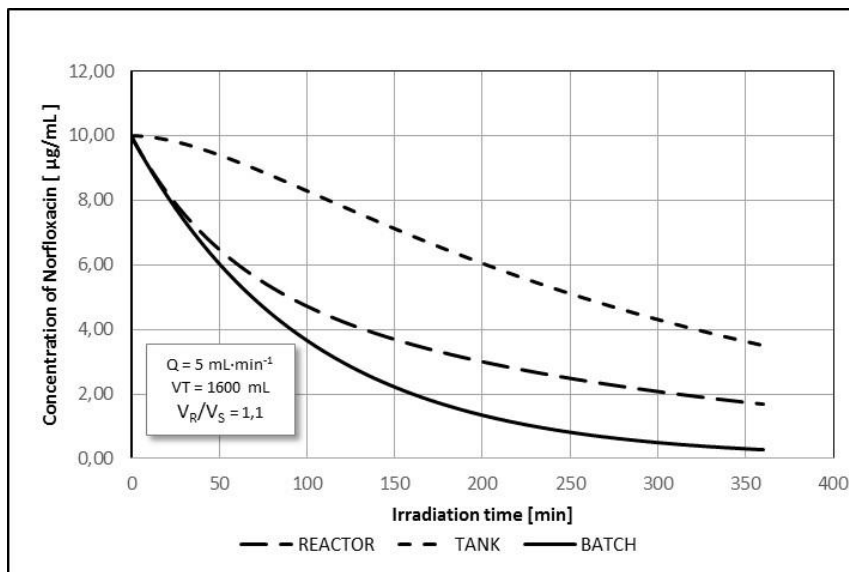
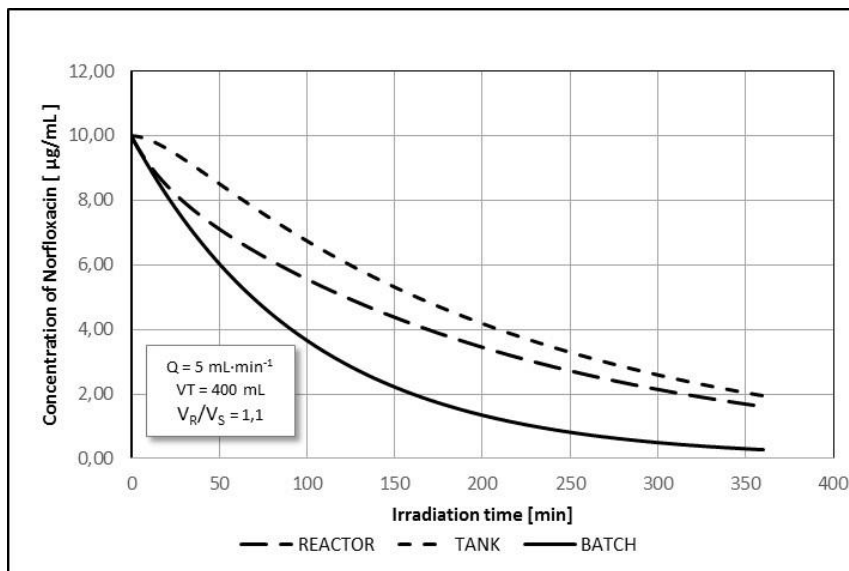
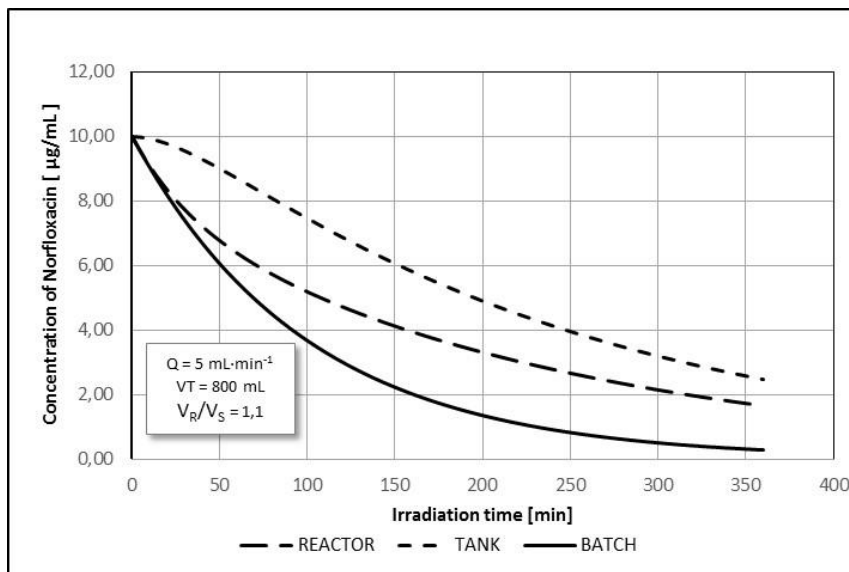


Figure 58 - Influence of the total volume with the same photoreactor,tank volumetric ratio and recycling flow rate

On the contrary, the different trend in the concentration of the substrate to be degraded is evident - and moreover at the maximum possible speed, for the conditions imposed - in a batch reactor, a condition that is indispensable for the kinetic evaluation of the process studied.

This is due to the fact that in a batch reactor the influence of the hydraulic parameters considered simply does not exist.

The other peculiarity which, reasonably, is thought to have contributed to the overestimation of the residual Norfloxacin concentrations and, therefore, to suggest that the photochemical reaction in which this participated was less fast than reality, is to be found in the characteristics of the motion of the reaction mixture inside the photoreactor.

It was considered to establish whether, inside the photoreactor, in that part of the system in which the antibiotic irradiation occurs, the motion of the reaction mixture is such as to ensure the necessary contact with the catalyst and, therefore, if the flow occurs in a turbulent regime or, on the contrary, in a laminar regime.

Only thanks to the turbulence of the motion it was possible, under the operating conditions adopted, to ensure the substrate, the Norfloxacin, contact with the immobilized TiO_2 so that the reaction speed expresses its maximum value.

For this reason, considering the considerable dilution of the drug in the volume of the reaction mixture, the dilution of the substances used to bring the pH of the *medium* to the pH values adopted and the nature of the solvent in which the solutes are dissolved (ultrapure distilled water), it is considered reasonable to assimilate, from the physical point of view only, the different reaction mixtures of pure water.

According to this point of view, water is a continuous, amorphous, deformable, incompressible, Newtonian system.

This derives from the fact that it is a body consisting of a decidedly large number of particles (continuous system) arranged in a disordered way (amorphous) with variable relative positions (deformable) having a volume not dependent on the pressure exerted on it (incompressible) in which tangential forces exerted on its surface determine characteristic velocity gradients in the adjacent layers (Newtonian).

This last property allows defining with the term *viscosity* the friction force, internal to the fluid, which opposes the sliding of a generic fluid plane on the adjacent one due to the tangential stress imposed.

Due to the viscosity (Figure 59), the imposed stress determines the onset of a speed gradient between the stress application plane and the reference plane according to the relationship

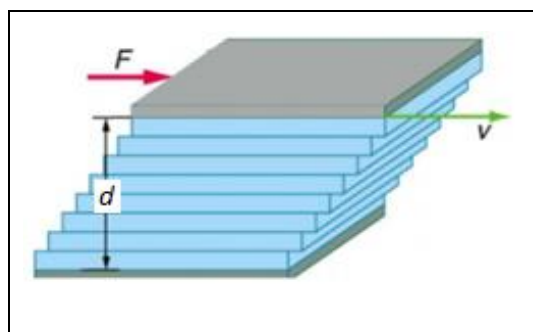


Figure 59 - The viscosity and motion of Newtonian fluids

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{v}{d} \quad (76)$$

in which:

F is the stress exerted [N],

A the area of the fluid sheet to which the force F is applied [m^2],

v the speed impressed on the sheet on which the stress is applied [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

d the distance from the reference sheet (where $v = 0$) [m]

η the kinematic viscosity [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$].

The fact of being a Newtonian fluid means that when, in what has been defined as "discontinuous photochemical reactor with a closed-circuit tank", the different reaction mixtures are given the motion to create the recycling flow to the fluid threads that make up the corpus, a motive force (F_m) equal to is applied

$$F_m = m \cdot a = \rho \cdot A \cdot L \cdot \frac{L}{t^2} = \rho \cdot V \cdot \frac{L}{t^2} \quad (77)$$

where it is indicated with:

m the mass of solution considered [kg],

a the acceleration impressed [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$],

ρ the density of the mixture [$\text{kg}\cdot\text{m}^3$],

A the area of the fluid sheet to which the force F is applied [m^2],

L the path considered [m],

V the volume considered [m^3],

t the measurement time [s].

This force is countered by that of friction (F_a) caused by the viscosity

$$F_a = \frac{\eta \cdot A \cdot L}{\rho \cdot L \cdot t} = \mu \frac{A \cdot L}{L \cdot t} \quad (78)$$

where it is indicated with:

A the area of the fluid sheet to which the force F is applied,

L the path considered

ρ the density of the mixture,

t the measurement time [s],

η the kinematic viscosity [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],

μ the dynamic viscosity [$\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$],

Defining with the term *Reynolds number* (Re) the dimensionless ratio between the driving force (F_m), necessary to set the considered fluid in motion, and the friction force (F_a), generated by its viscosity

$$Re = \frac{F_m}{F_a} = \frac{\rho \cdot A \cdot v \cdot \frac{L}{t}}{\mu \frac{A \cdot L}{L \cdot t}} = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} = \frac{v \cdot L}{\eta} \quad (79)$$

it is possible to establish whether, in the case in question, inside the photoreactor, considered a cylindrical tube, the motion is laminar ($R_e < 2000$), in transition regime ($2000 < R_e < 4000$) or turbulent ($R_e > 4000$).

With this aim, assuming the kinematic viscosity value of the water ($\eta = 1.004 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) corresponding to the average temperature of the reaction mixture measured during the experience (28 °C) and converting the dimensions of the reaction vessel to suitable and homogeneous units of measurement it is possible to calculate

the Reynolds number and, therefore, to establish the flow rate of the mixtures in the cylindrical photoreactor.

From this it can be deduced that the motion of the reaction mixtures in the cylindrical photoreactor is in a laminar regime, that is, of the type shown in Figure 60 a).

$$R_e = \frac{v \cdot L}{\eta} = \frac{5,01 \cdot 10^{-5} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2}}{1,00 \cdot 10^{-5}} = 2,297 \quad (80)$$

Under these conditions, the fillets slide one over the other without mixing, as Reynolds was able to show, while their speed is distributed, according to the roughness of the walls of the container that contains them, according to a characteristic parabolic profile (Figure 61).

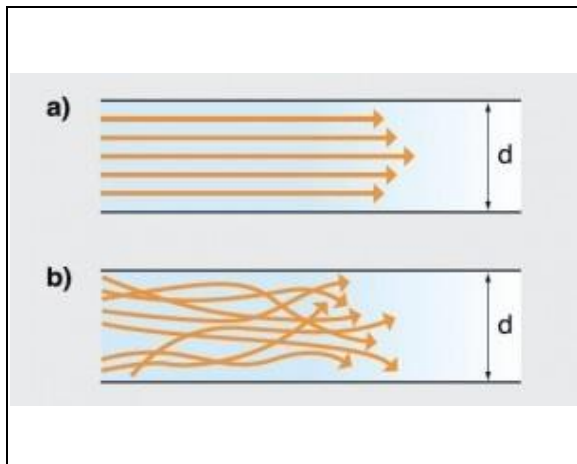


Figure 60 - Laminar motion (a) and turbulent motion (b) in Newtonian fluids.

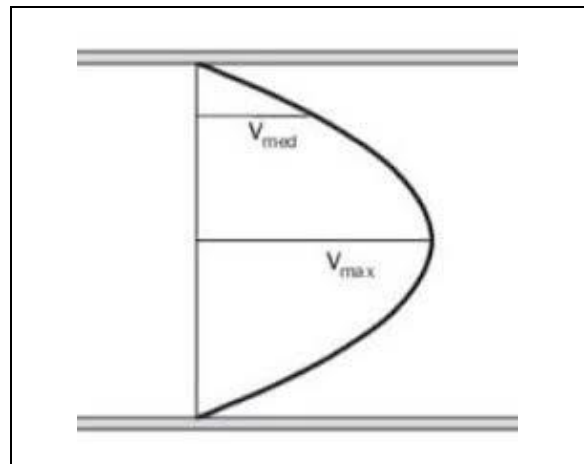


Figure 61 - Distribution of velocities in the laminar motion of Newtonian fluids.

It would have been quite different if the R_e had been greater than the critical value of 2000 at which, in the circular section tube, the transition to the transitory regime would have occurred to become, beyond the critical value of 4000, a fully turbulent motion in which every molecule component of the reaction mixture, moving in a stochastic way would have could come into contact with the TiO_2 and react (Figure 60 b)

Volumetric flow rate of the closed circuit	Q	5	ml/min
		5	cm ³ /min
		$5,00 \cdot 10^{-6}$	m ³ /min
		$8,33 \cdot 10^{-8}$	m ³ ·s ⁻¹
Photoreactor diameter	L	46	mm
		0,046	m
Cross section area of the photoreactor	A	0,001662	m ²
Average flow rate in the photoreactor	v	$5,01 \cdot 10^{-5}$	m·s ⁻¹
Kinematic viscosity	η	1,004	mm ² ·s
		$1,00 \cdot 10^{-6}$	m ² ·s ⁻¹

Table 22 - Recycle flow characters within the photoreactor

However, this last consideration regarding the characteristics of the motion of the reaction mixtures in the photoreactor is not such as to invalidate the study performed.

In fact, by making the appropriate dimensional or recycling flow rate corrections to the system, it is possible to obtain, in this case theoretically, a R_e higher than the critical threshold of 4000 and, therefore, to develop a fully turbulent flow within the photoreactor with consequent increase of the reaction speed.

By way of example, but not limited to, by varying the volume flow rate of the recycling, the diameter of the photoreactor, or both according to the values shown in table 23, the set objective can be comfortably achieved without prejudice to technical measures.

			Experimental conditions	Changes in Flows	Changes in Diameter	Changes in Flows and Diameter
Volumetric flow rate of the closed circuit	Q	ml/min	5,000	8705	5,000	1000
		cm ³ /min	5,000	8705	5,000	1000
		m ³ /min	$5,000 \cdot 10^{-6}$	$8,705 \cdot 10^{-3}$	$5,000 \cdot 10^{-6}$	$1,000 \cdot 10^{-3}$
		m ³ ·s ⁻¹	$8,333 \cdot 10^{-8}$	$1,451 \cdot 10^{-4}$	$8,333 \cdot 10^{-8}$	$1,667 \cdot 10^{-5}$
Photoreactor diameter	L	mm	46,00	46,00	0,026	5,284
		m	0,046	0,046	$2,642 \cdot 10^{-5}$	$5,284 \cdot 10^{-3}$
Cross section area of the photoreactor	A	m ²	$1,662 \cdot 10^{-3}$	$1,662 \cdot 10^{-3}$	$5,482 \cdot 10^{-10}$	$2,193 \cdot 10^{-5}$
Average flow rate in the photoreactor	v	m·s ⁻¹	$5,014 \cdot 10^{-5}$	$8,730 \cdot 10^{-2}$	$1,520 \cdot 10^2$	$7,600 \cdot 10^{-1}$
Kinematic viscosity	η	mm ² ·s	1,004	1,004	1,004	1,004
		m ² ·s	$1,004 \cdot 10^{-6}$	$1,004 \cdot 10^{-6}$	$1,004 \cdot 10^{-6}$	$1,004 \cdot 10^{-6}$
Reynolds number	R_e		2,297	4000	4000	4000

Table 23 - Characteristics of the recycling flow adopted and necessary to obtain a turbulent flow.

12. Conclusions

The results of the experiments carried out lead to the conclusion that, despite its "thermodynamic resistance" to the oxidation of Norfloxacin, it is possible to carry out the degradation process of the antibiotic using optical radiation produced by a Xenon arc lamp, for TiO₂ catalyst ($\lambda = 388$ nm) both in an immobilized form on inert support and dispersed in suspension and at different pH values.

The similarity of the kinetics of the reactions conducted with immobilized TiO₂ and the one that saw the use of TiO₂ in suspension leads us to believe that the products and reaction mechanisms may be similar or slightly different.

In fact, from the examination of the results obtained it can be observed that in all cases the reaction kinetics are of order one.

However, the rate of decrease in the concentration of the antibiotic in the experience carried out with the immobilized catalyst is much slower (on average $t_{1/2} = 207$ min) than that achieved using the catalyst in dispersed form ($t_{1/2} = 43$ min).

It would seem, therefore, that the catalysis mode can influence the rate but not the reaction mechanism.

Different conclusions are reached, on the other hand, by observing the profiles relating to the acute terminal toxicity of the reaction mixtures using immobilized TiO₂ and suspended TiO₂ and evaluated with the MICROTOX® method.

As can be seen from figures 50, 51, 52 and 53, the acute toxic effect of all mixtures at the end of the reaction reaches the value of 50% at the sixth and seventh dilutions.

However, it must be borne in mind that the antibiotic concentrations in the mixtures, always at the end of the reaction, vary, as indicated in tables 35, 36, 37 and 38, between 3.071 mg·L⁻¹ (TiO₂ imm., PH 4) and 0.081 mg·L⁻¹ (TiO₂ susp., PH 7) due to the different reaction rate.

This implies that at a dilution equal to 2^{-6.5} - taken on average between 2⁻⁶ and 2⁻⁷ - the antibiotic concentrations that produced a toxic effect equal to 50% are those shown in table 24.

	TiO ₂ imm.			TiO ₂ susp.
pH	4	7	10	7
[NOR] ₃₆₀	3,071	2,761	2,435	–
[NOR] ₃₀₀	–	–	–	0,081
Dil. _{50%} = (2 ^{-6,5})	0,110	0,110	0,110	0,110
[NOR] _{50%}	0,339	0,305	0,269	0,009

From this, it is possible to deduce that the reaction mixture that saw the use of TiO₂ in suspension contains, apparently, products of toxicity equivalent to that of the antibiotic from which they derive.

Although the concentration of the antibiotic in this mixture is close to zero, the reaction products contained in it make it toxic as much as those in which the concentration of Norfloxacin is higher.

This would lead to the conclusion that the reaction products have a residual toxicity that was expected to disappear with the decrease in the concentration of the antibiotic.

Unfortunately, the impossibility of performing mass spectrometry analyzes (LC-HRMS/MS) of the different reaction mixtures has made it uncertain the possibility of identifying with certainty, here, the products obtained and therefore clarifying the doubts in this regard.

Added to this is the uncertainty about the reliability of the measurement of the speed of the photochemical processes due to the adoption of the "photochemical reactor with closed-circuit tank" used and caused by the flow of material produced by the recycling of the reaction mixtures.

Furthermore, there is also the lack of the mixing of the reactants introduced into the photoreactor due to the laminar regime that characterizes the motion of the reaction mixtures used with the immobilized catalyst and revealed, as previously specified, by the very low value of the Reynolds number.

These uncertainties, however, could be easily overcome both by adopting a different type of photoreactor that does not provide for the recycling of the reaction mixture and by ensuring the mass transfer of the reactants towards the catalyst through mechanical agitation or by adopting a geometry and tense measures. to facilitate the contact between the reactants and the catalyst and that they are compatible with the aim we intend to achieve.

In view, therefore, of a possible future application of the method assigned to the industrial field and based on the considerations expressed above, it would be appropriate to evaluate other aspects that at the moment are not discussed with due depth, but which seem to assume such importance as to stimulate further studies.

These aspects, which we hope will provide an opportunity for investigation, can be identified in the characteristics of motion in the reaction mixture and its properties such as:

- type and shape of the reactor
- shape and size of the photocatalyst holder.
- temperature
- composition

The large volumes of wastewater expected to be treated in a hypothetical application on an industrial scale, or even only on a pilot scale, make the reaction system used in the present work to reduce the concentration of Norfloxacin appears unsuitable for the purpose for two. orders of reasons.

The first derives from the fact that, in addition to not responding to the characteristics of the reactors normally used in practice, the recycling circuit between the photoreactor and the "tank" connected to it generates a flow of material to slow down the antibiotic removal process.

As shown in Figure 56, only if the volumetric flow rate of a recycling flow is zero, the concentration of the pollutant in the photoreactor used becomes the same as that which would be found in a batch photoreactor.

In all other cases, in the same time intervals, both by changing the volumetric flow rate (figure 56), the volumetric ratio between photoreactor and tank (figure 57), and the total volume of the reaction mixture used (figure 58), the concentration of the antibiotic, although it was only calculated, was higher than that calculated for a discontinuous reactor, a situation that is undesirable in practice given the large volumes of wastewater to be treated and the high transformation rates of the pollutant requests.

Much more suitable would seem to be the adoption of a continuous reactor of the CSTR type (Continuous Stirred Tank Reactor, continuous reactor with total mixing tank), or PFR (Plug Flow Reactor, continuous tubular reactor) LFR (Laminar Flow Reactor, continuous reactor with laminar motion) or FBR (Fixed Bed Reactor) through which it is no longer necessary to accumulate the material to be treated in large tanks as in the case of batch reactors.

The other reason that makes the reaction system used unsuitable for this purpose lies in its shape.

As described in point 5.1 above, in the case of a point source or similar to it, the light energy necessary to produce the photochemical reaction is distributed in the surrounding space according to spherical surfaces.

Similarly, as in the case of the equipment used, considering the distance between the SUNTEST lamp and the ballast, the respective shapes and sizes, as well as the low power delivered in correspondence with the wavelength absorbed by the TiO_2 (2.22 W at 388 nm), it can be hypothesized that this energy is distributed according to a surface of an ideal cylinder having as a radius the distance between the axis of the lamp and the axis of the photoreactor, both of which can be assimilated to as many cylinders.

This situation makes the distribution of radiation on the photoreactor and on the cylindrical support of the photocatalyst uneven which, in particular, would be partially in "shadow" respect to the light source position.

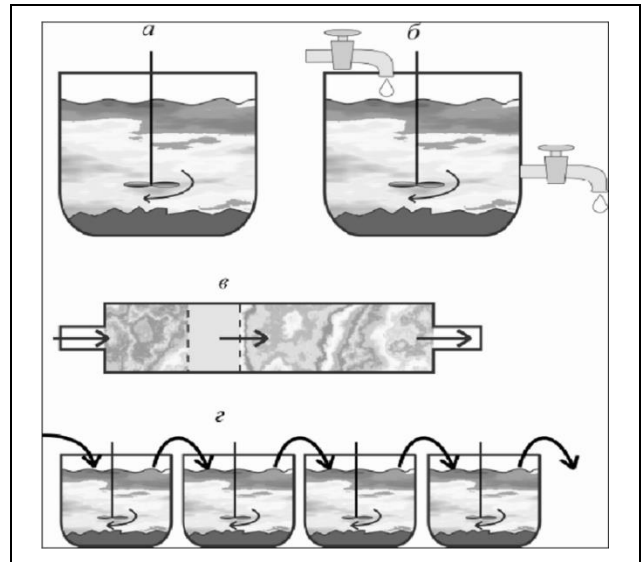


Figure 62 - a) batch reactor; b) continuous reactor with ideal mixing; c) continuous reactor with ideal displacement; d) stepped reactor with ideal mixing

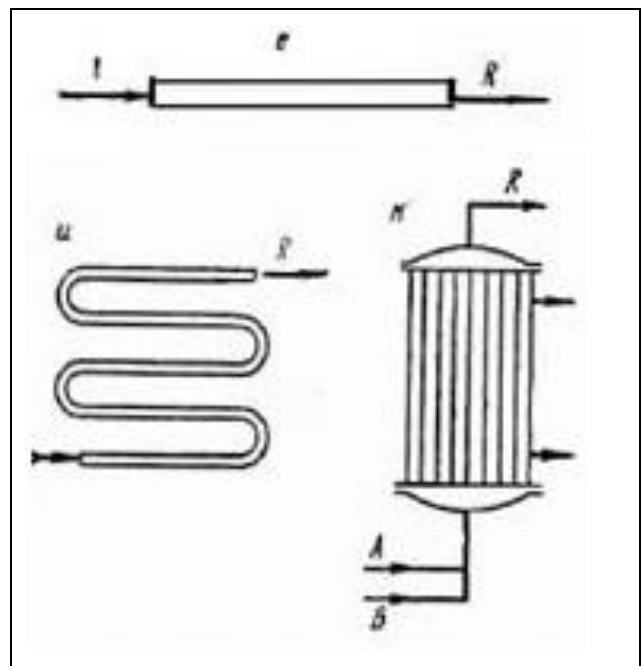


Figure 63 – Schemes of continuous tubular reactor (PFR)

In this regard, the possibility of positioning the light source inside the photoreactor in a coaxial position should be evaluated, thus allowing a more uniform distribution of the energy supplied on the surface of the support tube of the photocatalyst and crossing equal thicknesses. of the reaction mixture (Figure 64).

It is interesting to adopt a parallelepiped-shaped photoreactor, of reduced thickness which, with the same volume, would have a greater surface exposed to radiation, especially solar, and, therefore, ensure the catalytic support greater exposure to the light source that could allow the system to express a greater speed of reaction.

Furthermore, the adoption of a flattened prismatic photoreactor would allow obtaining a profile of the speeds with which the fluid threads of the reaction mixture move which, unlike the cylindrical one used in the current experience and with the same volumetric flow rate of the mixture of reaction in motion inside it, it no longer has cylindrical symmetry.

In fact, the resistance offered by the walls to the fluid motion changes according to the distances between them, thus generating different frictional forces causing a lowering of the critical value of the Reynolds number and a greater propensity of the reaction mixtures to assume a turbulent motion, a necessary condition for a high reaction rate (Figure 65).

To facilitate the development of a vortex flow of the reaction mixture, the replacement of the cylindrical support of the photocatalyst with Raschig's rings (Figure 66) in vitreous material could help to allow the coating with a layer of TiO_2 with a thickness of $40 \pm 6\text{nm}$ according to the methods described by Khalaf.^{[91],[92],[93]}

By adopting elements of appropriate size, a fixed bed reactor (Figure 67) would be created, already used in the chemical industry to conduct catalyzed reactions, in which the reaction mixture is pushed along non-preferential tortuous paths that simulate the effect of agitation.

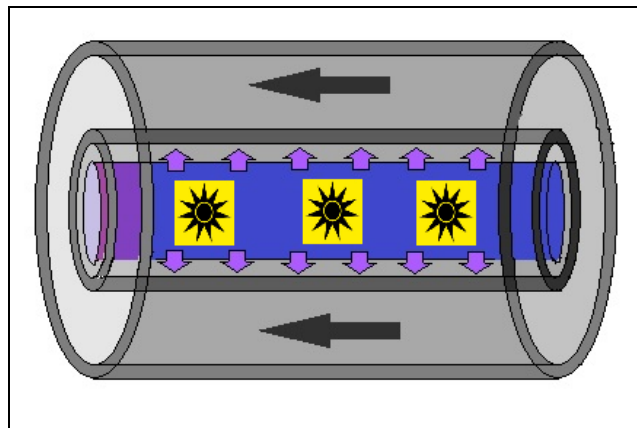


Figure 64 - Diagram of a continuous cylindrical photochemical reactor with coaxial lamp

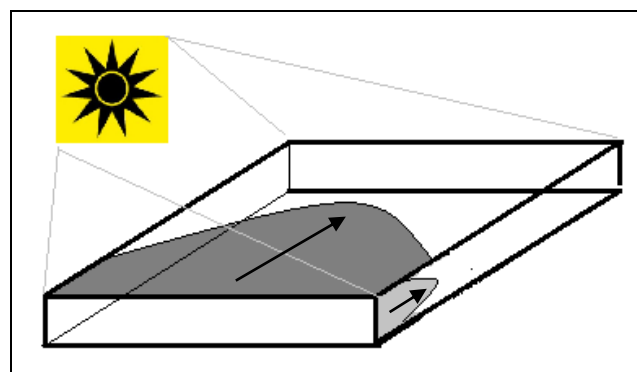


Figure 65 - Speed distribution of fluid threads in a rectangular section pipeline



Figure 67 - Raschig rings in glass

Under these conditions, the literature reports^{[94],[95],[96]} that the transfer of matter within the reactant mass due to the motion of the liquid phase at the interface with the solid one allows to reach high reaction rates and, therefore, a high efficiency, with small reactors.

Regarding the operating temperature of the reactor, regardless of the type adopted, its influence on the performance of the photochemical process should be tested by its influence on the speed of reactions due to the increase in the entropic contribution in the relationship that sees the expression of the free energy (43), and their equilibrium conditions (59).

In addition, it determines, in the case in question, a variation in the distribution of the kinetic energy of the molecules that form the reaction mixture in question, causing the consequent thermal expansion with a reduction in density and kinematic viscosity.

These variations could determine an increase in the Reynolds number (79) of the fluid within the photoreactor and with a consequent greater propensity of the reaction mixture to assume a turbulent motion and, therefore, contribute to increasing the mass transfer at the interface of the catalyst with consequent increase of the reaction speed and reduction of the treatment times of the matrix to be processed.

Finally, the influences that the composition of the wastewater has on the photochemical removal process of Norfloxacin should be evaluated.

Neither the actions that other oxidizable substances in the same range of potential produced by the electronic excitation of TiO_2 on the degradation process of the antibiotic are to be underestimated nor the effect that suspended solids certainly exert in producing the absorption phenomena. and of "gegensein", of reflection, of the radiation used to conduct the photochemical process of interest, as well as an increase in the viscosity and density of the reaction mixture with the result of making the fluid containing the antibiotic to be removed less Newtonian.

In summary, therefore, as well as the chemical and toxicological properties of the reaction products, the geometrical and constructive characteristics of the reactor to be used in the process to be carried out should be studied and thoroughly evaluated, paying particular attention to the physical properties (density and viscosity) of the phases involved in the reactions, the temperatures to be reached and the control methods, the residence time of the mixtures in the reactor depending on the volumes of wastewater to be treated, the

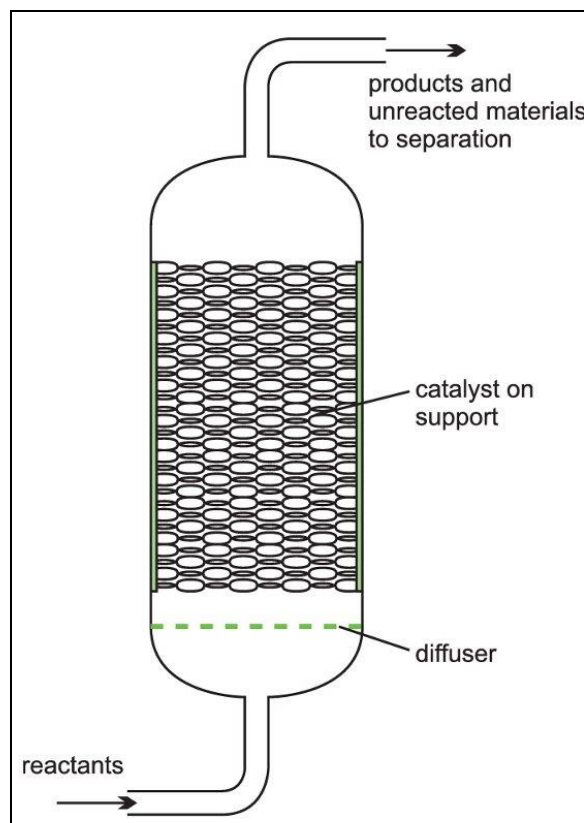


Figure 67 – Schema di reattore a letto fisso (FBR)

methods of recovering the heat involved in the process and the phenomena that could compete with the reaction reducing its chemical and energy efficiency which would affect its practical feasibility

Versione Italiana

0. Riassunto

Questo lavoro di tesi ricostruisce, nella sua prima sezione, i motivi che hanno portato all'insorgenza nell'opinione pubblica di una nuova sensibilità rivolta verso il problema dell'esauribilità delle risorse minerarie e, per simpatia, anche verso quelle naturali malgrado apparentemente inesauribili.

Questa sensibilità ha indotto gli Stati ad adottare misure legislative obbligatorie volte alla salvaguardia dell'ambiente e a promuovere la ricerca tesa a individuare fonti di inquinamento dovute non solo a sostanze delle quali è nota l'evidenza, ma anche a quelle incluse nel raggruppamento dei prodotti farmaceutici e per la cura della persona (PPCP) per la loro subdola pericolosità ambientale.

Molti ricercatori, esaminando i processi convenzionalmente adottati per la depurazione delle acque reflue, hanno rilevato che alcuni PPCP sono dotati di una particolare inerzia chimica che ne impedisce la trasformazione in composti innocui per gli ecosistemi naturali.

In una seconda sezione, si riporta la letteratura scientifica che individua, tra altre, la classe dei fluorochinoloni tra i composti che, per la loro inerzia metabolica, vengono escreti tal quali dall'uomo dopo aver svolto la loro azione terapeutica esprimendo in tal modo la loro capacità di interferire pericolosamente con gli ecosistemi acquatici naturali.

Infatti, avendo questi composti proprietà antibiotiche, superano indisturbati gli impianti di depurazione civile per essere rilasciati nei corpi idrici naturali accettori.

Tra gli effetti ambientali più dannosi si riconosce la modifica della composizione delle popolazioni microbiche naturalmente presenti in quegli ambienti, l'alterazione degli equilibri esistenti tra queste, l'ingresso nella catena alimentare e l'insorgenza di ceppi microbici, anche patogeni, resistenti e la conseguente proliferazione di nuove molecole ad uso terapeutico con effetti ambientali sconosciuti.

Nelle sezioni successive, al fine di proporre metodi adeguati a rimuovere queste sostanze dalle acque reflue secondarie, sono stati discussi i fondamenti teorici su cui si basa il processo fotochimico e le modalità di azione delle sostanze fotocatalitiche.

In seguito, prendendo in considerazione la struttura e le proprietà e la natura zwitterionica della norfloxacin, un antibiotico fluorochinolonico, la tesi valuta la sua degradabilità fotochimica focalizzando l'attenzione sul pH di reazione, e l'efficacia catalitica del TiO₂ immobilizzato sul vetro in confronto con quanto avviene utilizzando il catalizzatore disperso in sospensione nella miscela di reazione, mediante un simulatore solare nel quale l'irraggiamento è ottenuto mediante una lampada ad arco allo xeno emittente nelle regioni dell'UV-Vis dello spettro elettromagnetico.

Inoltre, delle miscele di reazione è stata valutata la tossicità iniziale e residua, mediante il metodo Microtox.

1. Introduzione

La storia e l'evoluzione dell'uomo sul nostro pianeta si sono sempre accompagnate allo sviluppo tecnico-scientifico e dallo sviluppo tecnologico, economico e sociale che ne hanno rappresentati i presupposti.

Così come il passaggio dal sistema di “*caccia e raccolta*”, ancora diffuso tra diverse popolazioni africane, sud-americane e del sudest asiatico¹, al sistema “coltivazione e allevamento” – la cosiddetta *rivoluzione neolitica* – ha permesso all'uomo di giungere ad un *habitus* stanziale.²

La messa a punto delle prime tecniche di coltivazione e di allevamento ha condotto allo sviluppo della prima agricoltura di sussistenza³.

Successivamente, l'incremento demografico che l'agricoltura stanziale consentiva e l'evoluzione dei centri abitati, ha portato allo sviluppo dei primi insediamenti rurali, delle prime civiltà palaziali e dei relativi sistemi politici di governo.

Grazie a questi eventi l'agricoltura ebbe un'evoluzione di tipo estensivo basato sul latifondo pubblico (*ager publicus*⁴) o privato sul quale si avvicendavano colture cerealicole e maggese.

Tale pratica, originaria dell'area denominata “*mezza luna fertile*”, si diffuse dal medio oriente all'Europa dove fu adottata fino al XVII sec. d.C. ovvero fino a quando i conflitti dinastici e religiosi in Europa e l'incremento dei commerci marittimi con le Americhe, l'Africa ed il Sudest Asiatico determinarono la cosiddetta *Prima rivoluzione agricola*.

Grazie a questa evoluzione si ebbe la diffusione di nuove coltivazioni e nuovi strumenti per lavorare il terreno secondo il cosiddetto “*sistema di Norfolk*” descritto da Richard Weston⁵ intorno al 1650.

Ma il cambiamento che maggiormente ha influito sullo sviluppo economico mondiale, sotto la spinta dell'ampliamento delle conoscenze scientifiche e tecnologiche, permettendo in molti Paesi il passaggio da un'economia incentrata sulle attività produttive del settore primario a quella costituita dalle prime attività industriali e commercialiterziario fu quello conosciuto col nome di *Rivoluzione industriale*.

Malgrado che i primi tentativi di trasformare il calore in lavoro risalgano al periodo ellenista, l'inizio della Rivoluzione industriale viene fatta risalire a James Watt^{6,7,8} (1765) ispirato dalla precedente Macchina di Papin⁹.

Gli effetti principali derivati dall'introduzione della macchina a vapore nei differenti settori produttivi furono non solo l'aumento della produttività del lavoro ma anche lo sviluppo dei settori industriali e terziario.

Alla crescita demografica seguì, nei paesi industrializzati, l'inurbamento di grandi quote di popolazione in grandi centri urbani determinò il cambio di destinazione della produzione primaria dall'autoconsumo alla commercializzazione e, quindi, la nascita dell'economia di mercato.

Questo fenomeno ha condotto ad una rapida sostituzione della legna da ardere come fonte energetica e lo sviluppo delle industrie estrattive del carbone (1805) e del petrolio (1859).

L'invenzione dei motori endotermici e l'introduzione dell'energia elettrica nei processi produttivi, ha permesso lo sviluppo dei trasporti terrestri, navali ed aerei determinando, nei Paesi più industrializzati, l'insorgenza di una grande fiducia nei progressi scientifici, tecnologici, economici e sociali, la nascita di nuove correnti di pensiero.

Il positivismo che ne è scaturito ha condizionato non solo le politiche industriali nazionali e coloniali, ma ha determinato anche il conseguente e l'incremento esponenziale dell'utilizzo dei combustibili fossili.

Nel corso del XX secolo l'industria petrolifera e mineraria in genere che ha accompagnato lo sviluppo di molti Paesi, ha stimolato la ricerca di nuovi giacimenti di petrolio, gas naturale, carbone e metalli in ogni angolo del mondo per soddisfare la crescente domanda.

Nell'ambito della propria attività di ricerca per conto di Shell Co., nel 1956, Marion King Hubbert, analizzando le serie storiche di produzione di petrolio, così come anche degli altri minerali, osservò come la quantità del petrolio estratto, e quindi prodotto, è determinata dalla velocità nello scoprire nuovi giacimenti petroliferi.

Infatti, riportando in un grafico $Q_t=f(t)$ i valori delle produzioni annue (Q_t) per ogni anno di riferimento (t) si otteneva una curva che prevedibilmente presentava un picco massimo (*picco di Hubbert*) oltre il quale la produzione decresceva fino ad annullarsi¹⁰.

Da tale curva Hubbert dedusse che tale "picco" sarebbe stato osservato nella realtà intorno all'anno 1970 e che, per poter ridurre gli effetti del decremento previsto, diventava necessario per le Compagnie petrolifere estendere la ricerca di nuovi giacimenti in regioni sempre più remote affrontando costi di estrazione e di distribuzione crescenti.

Le crisi petrolifere conseguenti alla Guerra del Kippur (6-25 ottobre 1973) e della Rivoluzione Iraniana (1979) resero reali le previsioni di Hubbert in materia petrolifera permettendo che tali previsioni fossero riconosciute valide per tutte le risorse energetiche fossili e minerarie.

La limitatezza delle risorse minerarie fu riconosciuta valida dall'opinione pubblica e la sensibilità che ne derivò permise che questa fosse avvertita anche in relazione alle risorse naturali quali aria, acqua, suolo, e determinò l'insorgere di una cultura ambientalista, che sin dagli anni '60, si dimostrò attenta alla sostenibilità ambientale delle attività produttive.

L'azione politica dei primi movimenti ecologisti spinse il Club di Roma a pubblicare, nel 1972, un rapporto dal titolo "*I limiti dello sviluppo*", noto anche come "*Rapporto Meadows*", nel quale veniva messo in evidenza come la crescita produttiva illimitata avrebbe portato al consumo delle risorse energetiche e ambientali, ma anche che era possibile giungere a un tipo di sviluppo in grado di preservare e proteggere, le risorse del pianeta.

L'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU) fece proprie queste e le successive conclusioni del Club di Roma^{11, 12, 13, 14, 15, 16} e tramite una serie di conferenze, ha permesso che fossero adottate, dagli Stati membri, ove più ove meno, una serie di azioni tese alla conservazione della Natura e degli equilibri ambientali, alla

protezione degli ecosistemi, alla protezione della fauna selvatica, alla costituzione di aree protette, allo sviluppo della produzione da agricola biologica, alla prevenzione dei mutamenti climatici.

Si riconobbe, allora, come tali obiettivi potessero essere raggiunti attraverso l'adozione una serie di iniziative legislative mirate alla razionalizzazione dell'uso delle risorse energetiche, l'efficientamento energetico, lo sviluppo delle fonti alternative e/o rinnovabili di energia, l'adozione di stili di consumo appropriati, l'ottimizzazione della gestione dei rifiuti, ma soprattutto mediante la riduzione dell'inquinamento.

Così come avvenuto nella maggior parte dei Paesi Industrializzati, in Italia, la risposta alle direttive indicate dall'ONU, alla particolare sensibilità sorta nell'opinione pubblica e alla effettiva necessità di limitare l'introduzione in natura di sostanze tossiche per l'uomo, fu la promulgazione della Legge n. 319 del 10 maggio 1976 “*Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento*”¹⁷, detta “Legge Merli”, dalla quale hanno avuto origine tutte le successive norme in materia ambientale ispirate dallo sviluppo delle conoscenze scientifiche a riguardo.

1972	Stoccolma – Conferenza ONU sull'Ambiente Umano
1980	IUCN (International Union for Conservation of Nature) Strategia Mondiale per la Conservazione della Natura
1983	Istituzione Commissione Mondiale ONU Sviluppo e Ambiente
1987	Commissione Mondiale ONU Sviluppo e Ambiente Rapporto Brudtland – Il Futuro di tutti noi
1992	Rio de Janeiro – Conferenza ONU su Ambiente e Sviluppo Programma d'Azione Agenda 21 New York – Convenzione Quadro sui Cambiamenti Climatici
1993	Italia – Piano Nazionale per lo Sviluppo Sostenibile
1994	Aalborg – 1° Conferenza Europea sulle Città Sostenibili
1996	Lisbona – 2° Conferenza Europea sulle Città Sostenibili
2000	Hannover – 3° Conferenza Europea sulle Città sostenibili
2001	IV Piano d'Azione UE 2002/2010 Ambiente 2010: Il nostro futuro, la nostra scelta
2002	Johannesburg – Vertice Mondiale sullo Sviluppo Sostenibile
2003	Milano – Conferenza ONU sui Cambiamenti Climatici
2009	Copenaghen – Conferenza ONU sui Cambiamenti Climatici
2010	Cancun – Conferenza ONU sui Cambiamenti Climatici
2012	Rio de Janeiro – Conferenza ONU su Ambiente e Sviluppo Programma d'Azione Agenda 21 New York – Convenzione Quadro sui Cambiamenti Climatici
2014	Lima – Conferenza ONU sui Cambiamenti Climatici
2015	Parigi – Conferenza ONU sui Cambiamenti Climatici
2016	Marrakech – Conferenza ONU sui Cambiamenti Climatici
2018	Katowice – Conferenza ONU sui Cambiamenti Climatici

Tabella 1 – Principali iniziative internazionali in materia di Ambiente e Sviluppo sostenibile

È, quindi, in questo quadro che il Programma di Dottorato di ricerca in “*Applied Biology and Environmental Safeguard*” dell'Università della Basilicata, e questa tesi in particolare, che trova le proprie finalità.

2. Obiettivi

Con il termine “inquinamento” si intende l’alterazione dell’ambiente (aria, acqua, suolo) da parte di agenti chimici o fisici, prodotto dalle attività antropiche.

Le diverse forme di inquinamento che interessano l’idrosfera possono essere distinte a seconda dell’agente che produce l’alterazione ambientale e, precisamente:

- inquinanti microbici tra i quali prevale l’*Escherichia coli*, batterio che colonizza gli intestini degli animali a sangue caldo, che si può accompagnare a parassiti intestinali, protozoi, batteri (*Escherichia spp.*, *Salmonella spp.*, *Vibrio spp.*, ecc.) e virus,¹⁸
- sostanze organiche biologicamente ossidabili¹⁹
- sostanze organiche di origine petrolifera
- sostanze organiche non naturali: come ad esempio pesticidi, tensioattivi, solventi organici, olii minerali, materie plastiche, ecc.,²⁰
- ioni dei metalli pesanti come ad esempio Hg^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Pb^{4+} ,
- sostanze inorganiche eutrofizzanti (fosfati, nitrati, nitriti, ecc.)
- sostanze inorganiche nocive quali: acidi e basi forti,
- solidi sospesi,
- calore (attraverso la diminuzione della solubilità dell’ossigeno nell’acqua (9mg/l a 20°C e 1atm) che questo provoca in obbedienza alla legge di Bunsen.²¹).

Quest’ampia varietà di tali inquinanti, sempre più frequentemente rinvenuti nei sistemi idrici, deriva da differenti fonti quali gli scarichi domestici, gli effluenti dai centri urbani, le attività industriali ed agricole^{22, 23, 24}.

Le conoscenze scientifiche accumulate nel corso degli anni e le soluzioni tecnologiche che ne sono derivate hanno condotto allo sviluppo di impianti di trattamento delle acque reflue e dei fanghi da questi prodotti che fino agli ultimi anni del XX secolo hanno permesso di risolvere, all’apparenza in maniera brillante, i problemi di inquinamento attraverso processi di setacciatura, sedimentazione ai quali segue il processo di ossidazione biologica^{25, 26, 27, 28}.

Tuttavia, con lo sviluppo e la diffusione in campo scientifico delle tecniche di spettrometrie di massa, è stato possibile avere prova che, a causa della loro inerzia chimica e della loro elevata lipoaffinità, alcune sostanze, gli “inquinanti organici persistenti” (POP o POPs), tendevano ad accumularsi nei tessuti degli esseri viventi in seguito al loro ingresso nella catena alimentare determinando la loro presenza in residui di pesci, animali selvatici, e nei tessuti, nel latte²⁹ e nel sangue umani, oltre che in campioni alimentari³⁰, ed alle relative conseguenze sanitarie ed ambientali³¹.

La tossicità, la stabilità alla decomposizione naturale e la persistenza nell’ambiente dei POP sono stati motivo di grande preoccupazione per le società di tutto il mondo³² e la loro regolamentazione ha condotto al bando del loro utilizzo nei Paesi dell’Unione Europea³³ firmatari della Convenzione Intergovernativa di

Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti, stipulata il 22 maggio 2001, nell'ottica delle determinazioni della Conferenza sull'ambiente e lo sviluppo delle Nazioni Unite tenuta a Rio de Janeiro dal 3 al 14 giugno 1992.

Malgrado quest'iniziativa legislativa, molte altre molecole organiche dotate di notevole tossicità o attività biologica, refrattari o non ossidabili dai tradizionali impianti di biodegradazione, sono state riconosciute come contaminanti le acque potabili, quelle superficiali, quelle freatiche e soprattutto quelle reflue dagli impianti di depurazione convenzionali.

Tali sostanze, appartenenti ai più disparati gruppi di composti chimici, possono essere collettivamente indicati con l'acronimo PPCP (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*) tra i quali i prodotti di origine farmaceutica risaltano per il loro numero, la differente struttura e composizione chimica, la varietà di proprietà chimiche e fisiche e la diversificata attività terapeutica.

Una volta somministrati in ambito domestico o nosocomiale, molti prodotti farmaceutici possono essere escreti *tal quali* o come metaboliti attivi ed essere rilevate nelle acque reflue primarie e/o secondarie, giungere ai corpi d'acqua naturali e, quindi, diffondersi nell'ambiente secondo modalità ed in misura variabili³⁴.

Frequentemente i metaboliti farmaceutici, e a maggior ragione i farmaci escreti immo­dificati, possiedono un'attività biologica o una tossicità residua capaci di modificare le condizioni ambientali che regolano le nicchie ecologiche di molti organismi viventi o di alterarne i processi biochimici che regolano il loro metabolismo³⁵.

Tali interazioni possono produrre, a carico degli organismi che popolano gli ecosistemi naturali:

- variazioni dei parametri chimici e fisici delle diverse nicchie ecologiche^{36, 37},
- interferenze a carico della loro capacità moltiplicativa o riproduttiva^{38, 39},
- fenomeni di bioaccumulo e di tossicità cronica^{40, 41},
- alterazioni dei processi metabolici che provocano la morte degli organismi^{42, 43},
- selezione di ceppi resistenti a specifiche molecole^{44, 45}.

E' questo il caso delle molecole ad attività antibiotica le quali, se impropriamente smaltite o escrete tal quali, proprio perché tossiche verso un ampio spettro di microrganismi, superano facilmente la barriera rappresentata dagli impianti di depurazione biologica convenzionali – che avrebbero inattivato data la loro attività se presenti in concentrazioni più elevate – per essere convogliate nei corpi d'acqua naturali accettori.

Una volta giunte in tali corpi d'acqua questi antibiotici promuovono, malgrado le infime concentrazioni, la selezione di ceppi batterici, anche patogeni, resistenti e generando, per diffusione tramite le catene trofiche, effetti devastanti su popolazioni di organismi che occupano nicchie ecologiche apparentemente molto distanti dai siti inquinati, uomo incluso.

Inoltre, questa azione selettiva risulta essere dannosa oltre che per l'ambiente, anche per "l'obsolescenza" indotta sui farmaci i quali, diventando col tempo inefficaci, spingono l'industria farmaceutica a produrre nuove molecole che ripropongono indefinitamente le problematiche citate⁴⁶.

Appare, quindi evidente l'importanza rivestita da un adeguato sistema di monitoraggio teso sia a determinare la natura della contaminazione ambientale da parte dei prodotti farmaceutici, sia per giungere ad una valutazione attendibile dei rischi per l'ambiente e per l'uomo e mettere a punto delle tecniche di rimozione di tali inquinanti prima della loro diffusione in natura.

Tuttavia, un monitoraggio affidabile è di difficile realizzazione a causa dell'eccessivo numero di farmaci e metaboliti diversi per struttura e proprietà fisico-chimiche⁴⁷ inducendo il mondo scientifico a concentrarsi sulle molecole di interesse ambientale per gli elevati volumi di vendita o per l'attività biologica o la tossicità registrate (ormoni, farmaci anti-cancro)^{48, 49, 50}, o per la loro inerzia alla degradazione negli impianti di trattamento delle acque reflue (STP) e nelle acque superficiali^{51, 52}.

Tra le sostanze sulle quali si è concentrata l'attenzione del mondo scientifico vi sono quelle afferenti la classe di composti denominata fluorochinoloni⁵³.

Il Norfloxacin è uno di questi composti caratterizzati da una evidente inerzia metabolica che permette a queste molecole, per effetto della presenza dell'atomo di fluoro, di non essere modificata dal metabolismo del paziente e di essere escrete immutate⁵⁴, attraversare gli scarichi, e passare indenni attraverso gli impianti di trattamento delle acque reflue^{55, 56} per essere disperse nell'ambiente dove continuano ad espletare la loro attività biologica^{57, 58}.

Con il presente lavoro di tesi, si intende valutare la possibilità di degradare questa molecola, appartenente alla classe dei fluorochinoloni di terza generazione, attraverso l'impiego di radiazioni elettromagnetiche appartenenti allo spettro UV/Vis tipiche della radiazione solare nella troposfera al fine di proporre una metodica di rimozione dalle acque reflue prima della loro dispersione nei corpi d'acqua naturali accettori.

3. Le principali tecniche per la degradazione degli inquinanti organici persistenti

La scelta delle tecniche generalmente adottate per la depurazione delle acque negli impianti convenzionali è legata al valore del C.O.D. degli effluenti e segue il criterio riassunto nella Figura 1.

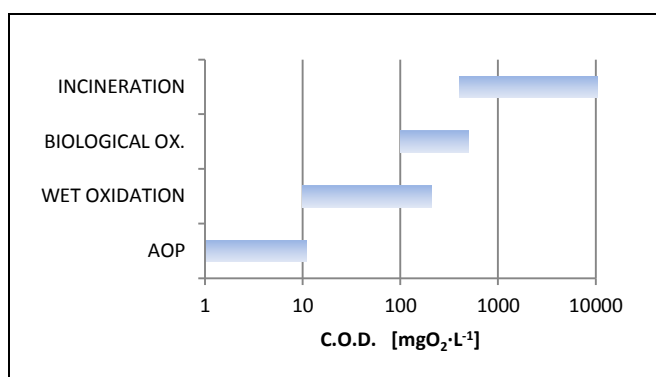


Figura 1 – Criteri guida per l'adozione del processo di depurazione delle acque

Malgrado molti PPCP siano presenti nelle acque reflue in concentrazioni infime, dell'ordine del µg/L, la gravità dei loro citati effetti sull'ambiente e sugli organismi viventi che lo popolano ha indotto la comunità scientifica ad esplorare nuove vie che consentano di rimediare ai danni prodotti da tali sostanze.

Tra le tecniche sperimentate nel corso degli anni per degradare questi microinquinanti ritroviamo:

- l'ossidazione *in situ* (ISCO) tramite l'impiego di Perossido d'Idrogeno, Ozono, Permanganati, Perossidisolfati, Perossosolfati, Cloro, Reagente di Fenton;
- l'ossidazione elettrochimica,
- l'ossidazione con acqua supercritica,
- separazione mediante processi a membrana,
- ossidazione in reattori enzimatici a membrana (EMR)
- ossidazione mediante metodi radiochimici (attraverso radiazioni ionizzanti quali raggi γ e raggi X) e fotochimici (mediante radiazioni UV e Vis).

L'efficacia e l'efficienza delle differenti tecniche di depurazione differiscono da caso a caso in base al principio sul quale si fonda il loro funzionamento e dalla natura delle sostanze da degradare.

Infatti mentre l'ossidazione *in situ* prevede l'uso di sostanze ossidanti che, oltre a presentare i limiti legati al loro potenziale standard di riduzione espresso nelle condizioni operative da non poter assicurare la necessaria mineralizzazione dei soluti presenti nelle acque da trattare, rappresentano un ulteriore carico di sostanze che potrebbero aggiungersi o sostituirsi a quelle che si intendeva rimuovere come nel caso del Mn^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Inoltre, è il caso del processo di clorazione, è possibile si formino intermedi organici refrattari all'ossidazione ai quali l'aggiunta di atomi di cloro conferisce caratteri di tossicità e/o cancerogenicità di nuova insorgenza.

Nel caso, invece, dell'ossidazione elettrochimica, pur non prevedendo l'aggiunta dei reagenti menzionati in precedenza, a causa della prevedibile abbondanza di ioni metallici appartenenti al I e II Gruppo della Tavola di Mendeleev caratterizzati da potenziale di riduzione decisamente bassi determinano una elevata conducibilità elettrica delle acque da trattare, ma anche un elevatissimo fabbisogno energetico che potrebbe rendere eccessivamente costoso e poco efficiente il processo di rimozione degli inquinanti organici che si intende ossidare anche per la ripartizione delle cariche tra i POP, PPCP, i composti organici solubili, ioni metallici e relativi anioni.

Anche l'ossidazione dei POP e dei PPCP attraverso l'impiego di acqua supercritica e cioè a $T > 647^{\circ}\text{K}$ pari a 374°C e $P > 22 \text{ MPa}$ pari a 220 bar, sembra rispondere alla necessità connesse alla depurazione di reflui contenenti inquinanti recalcitranti.

Tuttavia, per il fatto di avvenire in condizioni di temperatura e pressione molto elevate, necessarie per indurre la scissione omolitica delle molecole d'acqua ed ottenere l'ossidazione di carichi inquinanti organici molto elevati, e malgrado la possibilità di recupero energetico dal vapore generato, il processo richiede impianti decisamente costosi e risulta essere energeticamente dispendiosa quando il carico inquinante organico non è sufficientemente elevato.

Più adatte a rimuovere i POP e i PPCP presenti nelle acque reflue sembrerebbero le tecniche che prevedono l'impiego di membrane sia in flusso transiente, come quelle utilizzate per l'ultrafiltrazione o per l'osmosi inversa, sia in flusso tangenziale, come nel caso dei reattori enzimatici a membrana (EMR).

I limiti di questi metodi risiedono, in un caso, nella ridotta portata di permeazione attraverso le membrane utilizzate nell'ultrafiltrazione o nell'osmosi inversa, oppure nella facilità con la quale gli enzimi utilizzati possono essere dilavati dalle sostanze contenute nelle acque reflue qualora queste competano con il catalizzatore per il sito al quale questo è fissato o da queste inattivato (acidi e basi forti, metalli pesanti, ecc.) oppure subire la degradazione microbica.

A tale proposito va menzionata anche la possibilità che alcune sostanze contenute nelle acque reflue, come i cianuri, si leghino stabilmente al sito attivo dell'enzima in competizione con il substrato da degradare determinandone, in tal modo, l'inattivazione irreversibile, l'"avvelenamento".

Nel caso di processi di separazione a membrana il superamento di tali limiti può essere ottenuto adottando membrane di amplissima estensione superficiale in modo da compensare la loro scarsa permeabilità dovuta alla necessaria ridottissima porosità dei materiali impiegati.

Nel caso dei EMR, alla ridotta efficienza dovuta all'inattivazione dell'enzima adoperato del processo di ossidazione, si può ovviare disponendo di adeguate quantità di enzima da impiegare in sostituzione dell'enzima inattivato nel corso del trattamento delle acque reflue ottenendo un incremento del costo del processo.

Tuttavia, al fine di ridurre il rischio di inattivazione enzimatica, il trattamento ossidativo può essere fatto precedere da un processo di depurazione primaria in grado di evitare che sostanze inibitrici dell'enzima

seguito da un secondo processo di concentrazione dei soluti residui e del substrato da ossidare in modo da compensare la ridotta velocità di reazione che si accompagna alla estrema diluizione dei composti da ossidare.

Nel caso dei reattori radiochimici o, come nel caso in esame, fotochimici l'energia fornita al sistema, per quanto elevata, è proporzionata alla portata di acqua da trattare avendo come limite più influente sull'efficienza del processo (limitatamente alla sola fotolisi) solo la turbidità del mezzo e la distribuzione delle intensità delle frequenze nello spettro delle radiazioni elettromagnetiche adoperate.

Al fine di inquadrare in maniera organica il processo fotochimico, poterne spiegare il meccanismo d'azione, individuarne le modalità ed i limiti d'impiego, giustificare i risultati ottenuti e dare spunto a successive evoluzioni tecniche, nel presente lavoro saranno richiamate alcune conoscenze che, malgrado rappresentino il fondamento della chimica moderna, sono state nel tempo accantonate a causa della maggiore attenzione prestata dall'autore ad altri argomenti di contingente interesse. [n.d.a.]

4. Il processo fotochimico: i principi di base

Malgrado i processi di degradazione fotochimica di composti organici rappresentino una tecnica nota già negli anni '30⁵⁹, i primi impieghi della “luce” in chimica possono essere fatti risalire ai primi studi attinenti i processi fotografici⁶⁰ se non, addirittura, all’assedio di Siracusa del 212 a.C., durante la seconda guerra punica, quando, la tradizione narra, Archimede ideò gli specchi ustori tramite i quali le navi romane al comando del Console Marco Claudio Marcello (ante 268 a.C. – 208 a.C.), subirono gravi danni durante l’assalto della città.

Specchi tutt’ora usati per accendere la fiaccola nella cerimonia d’inaugurazione dei Giochi Olimpici nella città di Olimpia, in Grecia.

Sin dalle prime applicazioni il processo fotochimico ha dimostrato una particolare attitudine alla mineralizzazione dei composti in soluzione acquosa tra i quali composti alifatici, aromatici^{61, 62} coloranti e tensioattivi, che possono essere completamente ossidati utilizzando il TiO₂ come catalizzatore^{63, 64}.

I primi lavori sulla purificazione dell’acqua mediante fotocatalisi si sono concentrati principalmente sulla fotoossidazione di sostanze organiche disciolte in soluzione acquosa che di solito impiega il TiO₂ in polvere sotto forma di sospensione.

L’efficienza del TiO₂ in sospensione è dovuta all’ampia superficie del catalizzatore e all’agevole trasferimento di massa delle molecole reagenti verso le superfici del fotocatalizzatore alle quali si contrappone la necessità di recupero e riciclo dell’ossido per rendere economicamente realizzabile la sua applicazione al processo di trattamento delle acque.^{65,66}

4.1. La quantizzazione dell’energia degli elettroni

E’ noto, che nella loro essenziale dualità di particella ed onda elettromagnetica, gli elettroni atomici “navigano”, in obbedienza al teorema di Earnshaw⁶⁷, in quelle regioni di spazio che sono definite da numeri quantici caratteristici.

I numeri quantici determinano, oltre che le corrispondenti funzioni d’onda di Schrödinger, la forma degli orbitali⁶⁸, la loro distanza dal nucleo e, quindi, il loro livello energetico⁶⁹.

A causa del suo moto attorno al nucleo, all’elettrone è applicata una forza centripeta data dall’equazione:

$$F_c = m_e \cdot \frac{v_t^2}{r} \quad (1)$$

nella quale:

F_c è la forza centripeta dell’elettrone in movimento rotatorio attorno al nucleo [kg·m·s⁻² = N],

m_e è la massa dell’elettrone pari a quella del nucleo [kg]

v_t è la velocità tangenziale dell’elettrone [m·s⁻¹],

r è la distanza dell’elettrone dal nucleo [m].

Nello stesso tempo, a causa dell'attrazione esercitata su di esso dal nucleo dotato di carica positiva, all'elettrone, dotato di carica negativa, è applicata la forza di attrazione elettrostatica (F_e) pari a:

$$F_e = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (2)$$

in cui:

F_e è la forza di Coulomb tra due cariche elettriche [$\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2} = \text{N}$]

ϵ_0 è la costante dielettrica nel vuoto [$8,859\cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1} = 8,859\cdot 10^{-12}\cdot\text{s}^4\cdot\text{C}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$],

e è la carica elettrica dell'elettrone pari a quella del nucleo [$1,602\cdot 10^{-19} \text{ C}$]

r è la distanza elettrone nucleo [m].

Il segno negativo è dovuto al fatto che se l'elettrone fosse a distanza $r = 0$ dal nucleo, corrispondente alla massima stabilità del sistema, la forza di attrazione sarebbe $F_e = -\infty$ diretta verso il centro del nucleo.

Il moto dell'elettrone attorno al nucleo è, quindi, regolato dall'uguaglianza tra le forze (1) e (2)

$$m_e \cdot \frac{v_t^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (3)$$

ovvero:

$$m_e \cdot v_t^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (4)$$

Tuttavia, il moto dell'elettrone determina la formazione di un momento angolare, applicato al centro di rotazione dell'elettroni e parallelo all'asse di rotazione, dato da:

$$L = m_e \cdot v_t \cdot r \quad (5)$$

ove

L è il momento angolare [$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$],

m_e è la massa dell'elettrone [$9,1094\cdot 10^{-31} \text{ kg}$],

v_t è la velocità tangenziale dell'elettrone [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],

r è la distanza dell'elettrone dal nucleo [m].

In considerazione dei caratteri microscopici del moto dell'elettrone, il suo momento angolare può essere rapportato al quanto d'azione (h) secondo l'uguaglianza

$$m_e \cdot v_t \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

in cui:

n è un numero naturale maggiore di zero ($n \in \mathbb{N} > 0$) denominato *numero quantico principale*,

h è la Costante di Plank [$6,626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 6,626\cdot 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$].

Se si ricava v_t dalla (6)

$$v_t = n \cdot \frac{h}{2\pi \cdot m_e \cdot r} \quad (7)$$

e lo sostituisce nella (4) si ottiene:

$$m_e \cdot n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m_e^2 \cdot r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (8)$$

dalla quale si deduce che la distanza dell'elettrone dal nucleo assume valori definiti tramite il numero quantico principale secondo la relazione:

$$r_n = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \quad (9)$$

Da tale relazione si può affermare che se $n = 1$, la (9) diventa

$$r_1 = 1^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \quad (10)$$

dalla quale deriva

$$r_1 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \quad (11)$$

e, quindi

$$r_n = n^2 \cdot r_1 \quad (12)$$

Poichè l'energia cinetica (E_c) dell'elettrone è data dalla forma canonica

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_t^2 \quad (13)$$

l'uguaglianza (4) assume la forma:

$$\frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_n} \quad (14)$$

dalla quale risulta possibile calcolare l'energia potenziale (E_p) di cui è dotato l'elettrone pari a:

$$E_p = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_n} \quad (15)$$

Se si ammette che l'elettrone ed il nucleo dell'atomo a cui appartiene siano in quiete, il valore dell'energia cinetica si annulla, mentre l'energia totale (E_T) dell'elettrone coincide con il valore dell'energia potenziale

$$E_T = E_p = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_n} \quad (16)$$

Sostituendo nella (13) il valore di r_n ottenuto dalla (9) si ottiene

$$E_T = -\frac{1}{2} \cdot \frac{m_e \cdot e^4}{4 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (17)$$

Tramite le relazioni (9) e (14) è possibile, quindi, calcolare le distanze dal nucleo e le energie totali dell'elettrone in un atomo di idrogeno riportate in Tabella 2 e rappresentate nella successiva Figura 2.

Dalla relazione (14) è possibile ricavare la

N	r_n [nm]	E_n [J·10 ⁻²⁰]	E_n [eV]
1	0,053	-217,55	-13,60
2	0,212	-54,39	-3,40
3	0,477	-24,17	-1,51
4	0,848	-13,60	-0,85
5	1,325	-8,70	-0,54
6	1,907	-6,04	-0,38
7	2,596	-4,44	-0,28
8	3,391	-3,40	-0,21
9	4,292	-2,69	-0,17
10	5,298	-2,18	-0,14

Tabella 2 – La distanza dal nucleo (r_n) ed energia (E_n) dell'elettrone in un atomo d'idrogeno in funzione del numero quantico (n). [1 eV = 1,602·10⁻¹⁹ J]

$$E_{T1} - E_{T2} = -\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2} + \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2} \quad (18)$$

e quindi la

$$\Delta E_T = \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (19)$$

attraverso la quale è possibile calcolare le differenze energetiche relative connesse al passaggio di un elettrone tra due livelli energetici differenti corrispondenti a numeri quantici differenti.

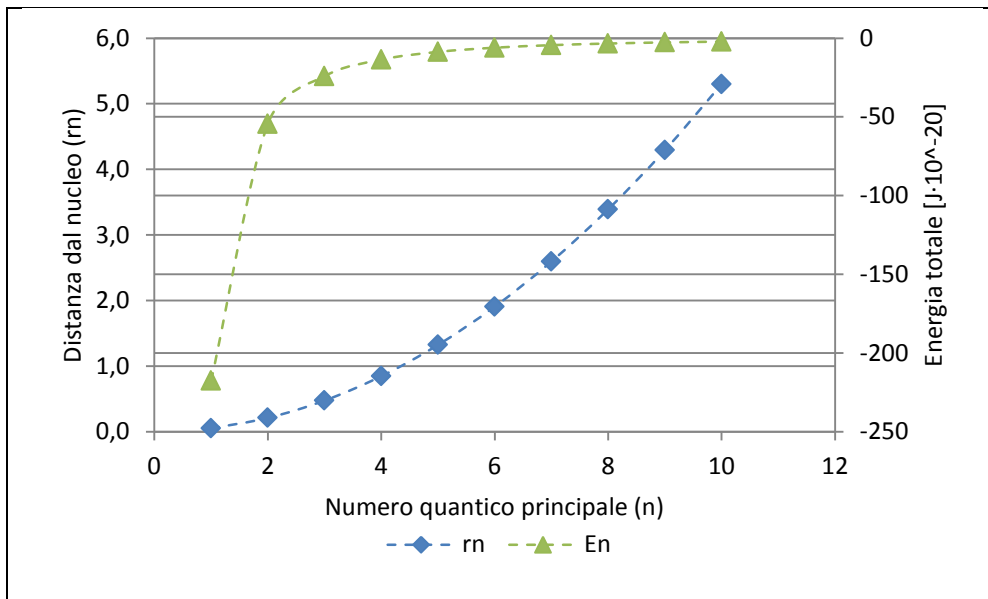


Figura 2 – La distanza dal nucleo (rn) ed energia (En) dell'elettrone in un atomo d'idrogeno in funzione del numero quantico (n).

Il valore di ΔE_T ricavato dalla (16) può essere introdotto nella relazione di Planck

$$\Delta E_T = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (20)$$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
	E_n [J·10⁻²⁰]	-217,55	-54,39	-24,17	-13,60	-8,70	-6,04	-4,44	-3,40	-2,69	-2,18	
1	-217,55		163,16	193,38	203,95	208,85	211,51	213,11	214,15	214,86	215,37	$n_x \rightarrow n_{x+1}$
2	-54,39	-163,16		30,22	40,79	45,69	48,34	49,95	50,99	51,70	52,21	
3	-24,17	-193,38	-30,22		10,58	15,47	18,13	19,73	20,77	21,49	22,00	
4	-13,60	-203,95	-40,79	-10,58		4,89	7,55	9,16	10,20	10,91	11,42	
5	-8,70	-208,85	-45,69	-15,47	-4,89		2,66	4,26	5,30	6,02	6,53	
6	-6,04	-211,51	-48,34	-18,13	-7,55	-2,66		1,60	2,64	3,36	3,87	
7	-4,44	-213,11	-49,95	-19,73	-9,16	-4,26	-1,60		1,04	1,75	2,26	
8	-3,40	-214,15	-50,99	-20,77	-10,20	-5,30	-2,64	-1,04		0,71	1,22	
9	-2,69	-214,86	-51,70	-21,49	-10,91	-6,02	-3,36	-1,75	-0,71		0,51	
10	-2,18	-215,37	-52,21	-22,00	-11,42	-6,53	-3,87	-2,26	-1,22	-0,51		
		$n_{x+1} \rightarrow n_x$										

Tabella 3 – Differenze energetiche connesse al passaggio di un elettrone tra due livelli energetici differenti corrispondenti a numeri quantici differenti in un atomo d'idrogeno.

Agli stessi valori si giunge, molto più semplicemente, indicando con k_R la costante di Rydberg

$$k_R = \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^3 \cdot c} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (21)$$

ottenendo il valore del numero d'onda ($\bar{\nu}$) della radiazione corrispondente all'energia connessa ai differenti salti quantici dell'elettrone per l'atomo di idrogeno

$$k_R \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \bar{\nu} \quad (22)$$

che sostituirà il corrispondente fattore nella relazione di Planck (17) Dal confronto tra le differenze tra livelli energetici riportate nella Tabella 3 e le proprietà ondulatorie ed energetiche dello spettro elettromagnetico riportate nella Tabella 4 è possibile intuire come il passaggio di un elettrone da un livello ad un altro avviene acquisendo o perdendo energia mediante assorbimento od emissione di radiofrequenze caratteristiche.

A simili conclusioni si arriva se, anziché un atomo di idrogeno ($Z=1$), si considerano atomi aventi nel nucleo un numero di protoni maggiore (Z).

	Energia ($J \cdot 10^{-20}$)		Frequenza (Hz)		Lungh. d'onda (m)	
	max	min	max	min	max	min
Raggi γ		$9,95 \cdot 10^{+5}$		$1,50 \cdot 10^{+19}$	$2,00 \cdot 10^{-11}$	
Raggi X	$1,99 \cdot 10^{+6}$	$1,99 \cdot 10^{+3}$	$3,00 \cdot 10^{+19}$	$3,00 \cdot 10^{+16}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
UV	$1,99 \cdot 10^{+3}$	$4,81 \cdot 10^{+1}$	$3,00 \cdot 10^{+16}$	$7,25 \cdot 10^{+14}$	$4,14 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$
Vis	$5,13 \cdot 10^{+1}$	$2,72 \cdot 10^{+1}$	$7,74 \cdot 10^{+14}$	$4,11 \cdot 10^{+14}$	$7,30 \cdot 10^{-7}$	$3,88 \cdot 10^{-7}$
IR	$2,72 \cdot 10^{+1}$	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$4,11 \cdot 10^{+14}$	$3,00 \cdot 10^{+11}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-7}$
MO	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{+11}$	$3,00 \cdot 10^{+8}$	$1,00 \cdot 10^{+0}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Radio	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-13}$	$3,00 \cdot 10^{+8}$	$3,00 \cdot 10^{+0}$	$1,00 \cdot 10^{+8}$	$1,00 \cdot 10^{+0}$

Tabella 4 – Proprietà ondulatorie ed energetiche dello spettro elettromagnetico.

In questo caso la (2) diventa

$$F_e = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r^2} \quad (23)$$

attraverso la quale la (9) diventa

$$r_n = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot Z \cdot e^2} \quad (24)$$

mentre la (14) assume la forma

$$E_T = - \frac{Z^2 \cdot e^4 \cdot m_e}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2 \cdot n^2} \quad (25)$$

e la (19)

Z	1		2		3		4		5		6	
	$E_{n,1}$		$E_{n,2}$		$E_{n,3}$		$E_{n,4}$		$E_{n,5}$		$E_{n,6}$	
n	[$J \cdot 10^{-20}$]	[eV]	[$J \cdot 10^{-20}$]	[eV]	[$J \cdot 10^{-20}$]	[eV]	[$J \cdot 10^{-20}$]	[eV]	[$J \cdot 10^{-20}$]	[eV]	[$J \cdot 10^{-20}$]	[eV]
1	-217,66	-13,60	-870,64	-54,41	-1958,94	-122,43	-3482,55	-217,66	-5441,49	-340,09	-7835,74	-489,73
2	-54,41	-3,40	-217,66	-13,60	-489,73	-30,61	-870,64	-54,41	-1360,37	-85,02	-1958,94	-122,43
3	-24,18	-1,51	-96,74	-6,05	-217,66	-13,60	-386,95	-24,18	-604,61	-37,79	-870,64	-54,41
4	-13,60	-0,85	-54,41	-3,40	-122,43	-7,65	-217,66	-13,60	-340,09	-21,26	-489,73	-30,61
5	-8,71	-0,54	-34,83	-2,18	-78,36	-4,90	-139,30	-8,71	-217,66	-13,60	-313,43	-19,59
6	-6,05	-0,38	-24,18	-1,51	-54,41	-3,40	-96,74	-6,05	-151,15	-9,45	-217,66	-13,60
7	-4,44	-0,28	-17,77	-1,11	-39,98	-2,50	-71,07	-4,44	-111,05	-6,94	-159,91	-9,99
8	-3,40	-0,21	-13,60	-0,85	-30,61	-1,91	-54,41	-3,40	-85,02	-5,31	-122,43	-7,65
9	-2,69	-0,17	-10,75	-0,67	-24,18	-1,51	-42,99	-2,69	-67,18	-4,20	-96,74	-6,05
10	-2,18	-0,14	-8,71	-0,54	-19,59	-1,22	-34,83	-2,18	-54,41	-3,40	-78,36	-4,90

Tabella 5 – Energia totale posseduta da un singolo elettrone in moto attorno ad un nucleo di differente numero atomico (Z) in corrispondenza di differenti numeri quantici (n).

$$Z^2 \cdot k_R \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \bar{\nu} \quad (26)$$

dalla quali si ricava l'energia totale dell'elettrone qualora il nucleo attorno al quale esso si muove contenga $Z > 1$ protoni (Tabella 5 e Figura 3)

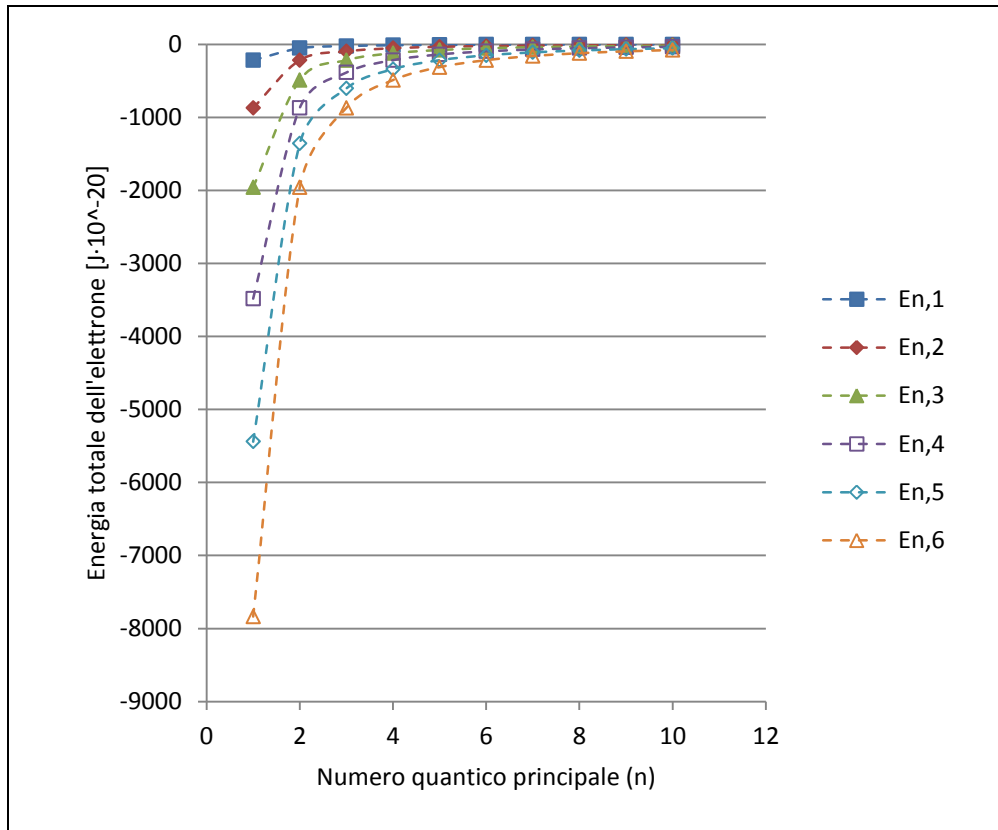


Figura 3 – Energia totale di un elettrone singolo in moto attorno ad un nucleo di numero atomico Z in corrispondenza dei relativi numeri quantici principali (n).

Dal confronto tra i valori di energia dell'unico elettrone posto attorno a nuclei più pesanti dell'idrogeno è possibile calcolare la frequenza della radiazione elettromagnetica coinvolta dalla transizione da un livello energetico all'altro.

Negli atomi reali però, idrogeno a parte, la presenza di più elettroni determina non solo la loro reciproca repulsione, ma è motivo per il quale gli stessi si distribuiscono nello spazio attorno al nucleo secondo un ordine di energia crescente (Principio di Aufbau) e secondo le modalità stabilite dal Principio di esclusione di Pauli in obbedienza al quale non possono coesistere nello stesso atomo elettroni dotati della stessa combinazione di numeri quantici.

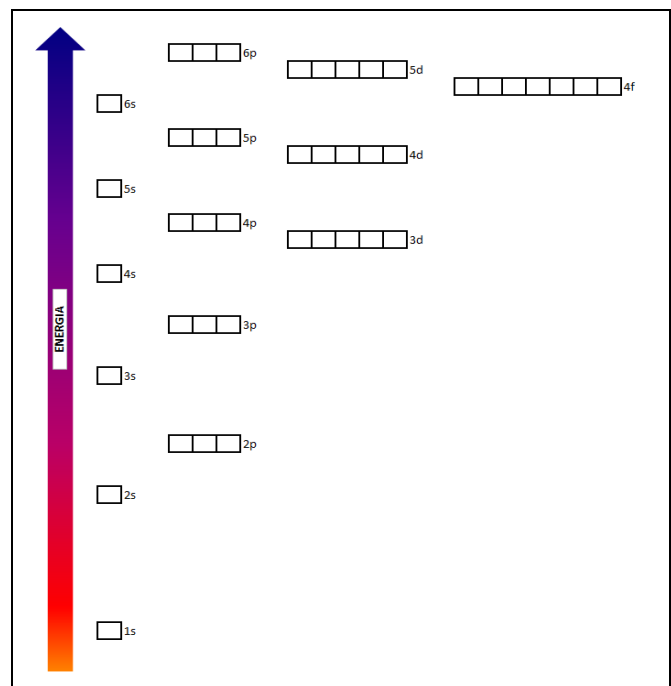


Figura 4 – Energie crescenti degli orbitali di un atomo polielettronico al variare di n (1-6) e di l (0-3)⁷⁰

Tuttavia, in questa sede, al fine di non esulare dall'argomento trattato impegnandosi in calcoli tanto laboriosi quanto complessi, ci si affiderà, pertanto, ai risultati delle osservazioni spettroscopiche, in emissione e in assorbimento, e dai valori di ionizzazione che hanno permesso la sintesi data dalla Figura 4.

Z=1											Z=2										
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	1		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
2	UV		Vis	Vis	Vis	UV	UV	UV	UV	UV	2	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
3	UV	Vis		IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR	3	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	UV	UV	UV
4	UV	Vis	IR		IR	IR	IR	IR	IR	IR	4	UV	UV	Vis		IR	Vis	Vis	Vis	Vis	Vis
5	UV	Vis	IR	IR		IR	IR	IR	IR	IR	5	UV	UV	UV	IR		IR	IR	IR	IR	IR
6	UV	UV	IR	IR	IR		IR	IR	IR	IR	6	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	IR	IR	IR
7	UV	UV	IR	IR	IR	IR		IR	IR	IR	7	UV	UV	UV	Vis	IR	IR		IR	IR	IR
8	UV	UV	IR	IR	IR	IR	IR		IR	IR	8	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR		IR	IR
9	UV	UV	IR	IR	IR	IR	IR	IR		IR	9	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR	IR		IR
10	UV	UV	IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR		10	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR	IR	IR	

Z=3											Z=4										
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	1		X	X	X	X	X	X	X	X	X
2	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	2	X		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
3	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	3	X	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
4	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	UV	UV	4	X	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV
5	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis	Vis	UV	UV	5	X	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	UV
6	UV	UV	UV	UV	IR		IR	IR	Vis	Vis	6	X	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis	UV	UV
7	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	IR	IR	7	X	UV	UV	UV	UV	IR		IR	Vis	Vis
8	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR		IR	IR	8	X	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	IR
9	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR		IR	9	X	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR
10	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	IR		10	X	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	IR	

Z=5											Z=6										
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		X	X	X	X	X	X	X	X	X	1		X	X	X	X	X	X	X	X	X
2	X		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	2	X		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
3	X	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	3	X	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
4	X	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV	4	X	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	UV
5	X	UV	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV	5	X	UV	UV	UV		UV	UV	UV	UV	UV
6	X	UV	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	UV	6	X	UV	UV	UV	UV		UV	UV	UV	UV
7	X	UV	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis	UV	7	X	UV	UV	UV	UV		Vis	UV	UV	UV
8	X	UV	UV	UV	UV	UV	IR		IR	Vis	8	X	UV	UV	UV	UV	UV	Vis		IR	Vis
9	X	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		IR	9	X	UV	UV	UV	UV	UV	UV	IR		IR
10	X	UV	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR		10	X	UV	UV	UV	UV	UV	UV	Vis	IR	

Tabella 6 – Corrispondenza tra i livelli di energia dell'elettrone in atomi a differente numero atomico (Z) e bande dello spettro elettromagnetico.

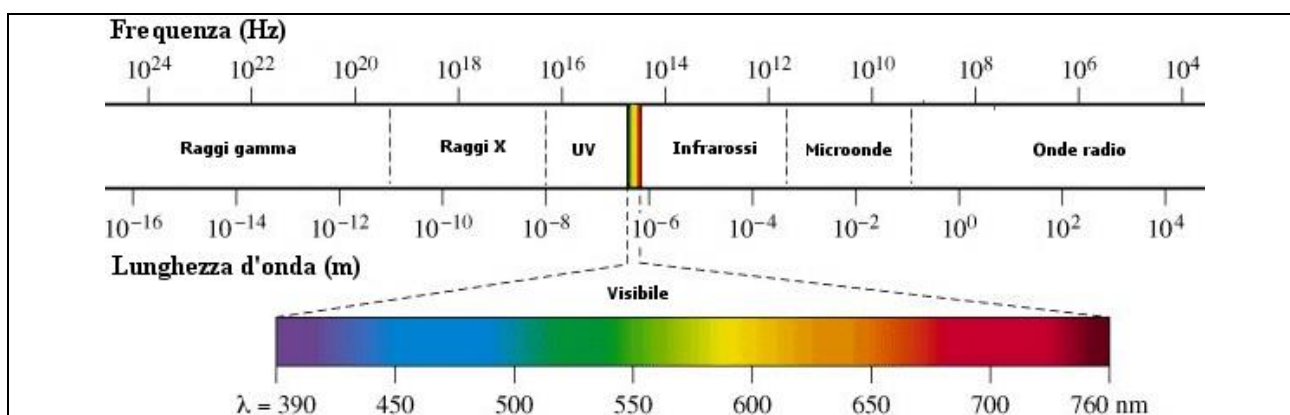


Figura 5 – Lo spettro elettromagnetico e la sua suddivisione in bande di frequenza

4.2. La struttura elettronica a bande

Nei solidi, alla temperatura prossima a $T \approx 0^\circ\text{K}$, gli elettroni degli atomi polielettronici occupano tutti gli orbitali secondo il principio di Aufbau, quello di Pauli e la regola di Hund secondo i livelli energetici più bassi calcolati secondo i modelli di Bohr e di Schrödinger.

In questa condizione, l'energia del più alto livello energetico occupato dagli elettroni prende il nome di *Energia di Fermi* e la sua distanza dal nucleo è denominato *Livello di Fermi* al disotto del quale si trovano tutti gli elettroni appartenenti al sistema (*mare di Fermi*) generando una superficie ideale denominata *Sfera di Fermi* e muovendosi secondo un moto molto simile a quello ipotizzato da Bohr nel suo modello atomico ed assumendo la massima densità elettronica per effetto del minimo volume atomico assunto dagli atomi.

A temperature superiori all'energia propria dell'elettrone nel suo stato fondamentale si aggiunge l'energia (E_B) connessa con la maggiore temperatura assoluta $T > 0^\circ\text{K}$ secondo quanto stabilito da Boltzmann nella sua equazione semplificata riferita ad una particella isolata

$$E_B = N \cdot \frac{f}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (27)$$

Da tale relazione deriva che a temperatura $T > 0^\circ\text{K}$ l'energia dell'elettrone tende ad essere quella del suo stato fondamentale (E_P) determinato dalla (22) e corrispondente a quella posseduta alla temperatura $T \approx 0^\circ\text{K}$ alla quale si addiziona l'apporto energetico dovuto alla temperatura (E_B).

Pertanto, alla temperatura $T > 0^\circ\text{K}$ lo stesso elettrone assumerà una energia pari a $E_P + E_B$

$$E_T = E_B + E_F = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T - \frac{Z^2 \cdot e^4 \cdot m_e}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^2 \cdot n^2} \quad (28)$$

e quindi sarà possibile applicare la relazione

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right) \quad (29)$$

Da tale relazione è possibile, quindi, determinare, secondo la distribuzione di Boltzmann la probabilità che, alla temperatura $T > 0^\circ\text{K}$, il singolo elettrone si ritrovi con l'energia E_i o con quella E_j .

A risultati analoghi si giunge, attraverso la distribuzione di Fermi–Dirac, cioè del numero medio di fermioni che occupano uno stato di singola particella di energia ε alla temperatura T :⁷¹

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{(\varepsilon_i - \mu_j)}{k_B \cdot T}\right) + 1} \quad (30)$$

dove:

$\langle n \rangle$ è il numero medio di particelle nello stato considerato;

\exp è la funzione esponenziale;

ε è l'energia dello stato considerato;

μ è il potenziale chimico elettronico, o livello di Fermi;

k_B è la costante di Boltzmann;

T è la temperatura assoluta (misurata in °K).

Questo fenomeno determina, negli atomi polielettronici ed, ancor più nelle molecole, dei solidi in particolare, l'insorgere di un carattere di continuità nella distribuzione elettronica tra i due livelli energetici che ha portato all'ideazione di una nuova modello configurazione elettronica denominato "a bande".

Nelle molecole, in particolare, l'effetto additivo dell'energia termica dovuto alla temperatura e, quindi, la formazione di bande energetiche entro le quali "navigano" gli elettroni, si realizza anche a carico degli orbitali di legame (σ , π), di anti-legame (σ^* , π^*) ed in quelli di non-legame qualora derivino da fenomeni di ibridizzazione tra orbitali di tipo diverso.

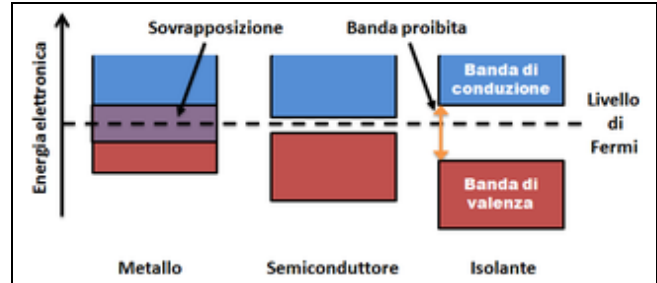


Figura 6 – la struttura elettronica a bande di un atomo attorno al livello di Fermi

Nella configurazione a bande, se a temperature prossime allo zero assoluto i livelli energetici fondamentali sono sufficientemente "vicini" – cosa comune per gli atomi aventi numero atomico elevato – può capitare che l'estensione energetica delle bande dovuta alla temperatura provochi la sovrapposizione della banda ad energia media inferiore con quella ad energia media superiore.

Nel caso in cui questa sovrapposizione interessi gli elettroni più esterni dell'atomo, ma non solo, si parla di "banda di valenza" (VB), la banda interna ad energia minore, mentre si parla di "banda di conduzione" (CB) riferendosi a quella più esterna avente energia maggiore.

Se, malgrado "l'espansione energetica" dovuta alla temperatura, la banda di valenza non si sovrappone a quella di conduzione, si delimita una regione, detta "banda proibita" nella quale gli elettroni non possono trovarsi né per effetto dell'energia da loro posseduta allo stato fondamentale né per effetto dell'energia dovuta alla temperatura $T > 0^\circ\text{K}$.

Si spiegano, così, alcune proprietà elettriche dei materiali e, in particolare, le ragioni per le quali alcune sostanze si comportano da conduttori elettrici, da semi-conduttori, oppure da isolanti (Figura 6), opponendosi o meno al passaggio degli elettroni quando si trovano allo stato solido e qualora vengano opportunamente eccitate.

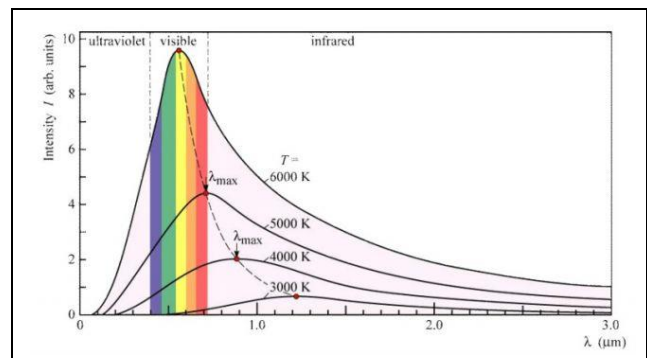


Figura 7 – Legge di Wien: gli effetti della temperatura sulla radiazione emessa dal "corpo nero"

I fenomeni connessi all'esistenza di tale struttura elettronica, inoltre, trovano la loro massima espressione nella cosiddetta "radiazione di corpo nero", la cui intensità cresce con l'aumentare della temperatura a causa della progressiva espulsione degli elettroni dalle bande via via più interne dei materiali impiegati (Figura 7).

4.3. L'assorbimento della radiazione elettromagnetica

È esperienza comune che quando una radiazione elettromagnetica colpisce o attraversa una qualsiasi sostanza questa permette la realizzazione di tre fenomeni distinti ma contemporanei nella loro evidenza:

- la riflessione
- la trasmissione
- l'assorbimento.

Il fenomeno di riflessione, governato dal principio di Fermat e da quello di Huygens–Fresnel la cui descrizione si tralascia, consiste nella variazione della direzione di propagazione della radiazione elettromagnetica incidente o di una sua componente spettrale a seconda del materiale riflettente secondo un angolo speculare che tende ad essere uguale a quello incidente (riflessione speculare) o secondo direzioni differenti (riflessione diffusa).

Il fenomeno della trasmissione è dovuto alla capacità dei materiali di lasciarsi attraversare dalle radiazioni elettromagnetiche nonché dalle proprietà geometriche del corpo formato dal materiale utilizzato.

La natura e la geometria dei materiali permettono il verificarsi di una serie di fenomeni tra i quali quello che è più utile ricordare il fenomeno di attenuazione della radiazione per effetto, oltre che dalla natura del materiale, dalla lunghezza del cammino ottico che la radiazione percorre nel corpo, processo descritto da Bouguer⁷² e successivamente da Lambert⁷³ e da Beer.^{74, 75}

L'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche è una delle prove più importanti della loro natura quantistica ed è rappresentato dal fenomeno di attenuazione dell'intensità della radiazione incidente durante il suo transito attraverso il materiale adoperato.

L'interazione tra radiazioni elettromagnetica e materia è stata evidenziata attraverso l'effetto fotoelettrico e l'effetto Compton che permisero di dimostrare i fenomeni relativi alla conservazione dell'energia e della quantità di moto nel corso dell'interazione tra un fotone ed un elettrone.

In tali interazioni, infatti, il fotone incidente tende a cedere la propria energia all' "elettrone bersaglio" determinando l'insorgenza di fenomeni elettrici nei materiali utilizzati e l'emissione di radiazioni elettromagnetiche aventi minore energia e, quindi, frequenza.

Occorre precisare, tuttavia, che non tutti gli elettroni rappresentano un bersaglio per i fotoni incidenti, ma solo quelli legati agli atomi di appartenenza con una energia corrispondente a quella del fotone stesso e, nel caso delle molecole, a gli orbitali che formano gruppi atomici caratteristici detti gruppi cromofori (dal greco $\chi\rho\omega\mu\alpha$ colore e $\phi\acute{\epsilon}\rho\omega$ porto, portare) capaci, quindi, di conferire particolari proprietà ottiche ai materiali dei quali formano la struttura quale il colore, appunto.

Nel caso in esame, gli scopi che ci si è riproposti di raggiungere in merito alla fotodegradazione di composti organici presenti in soluzione nelle acque reflue di differente origine e le frequenze dello spettro utilizzate (ultravioletto e visibile), sono motivo per il quale l'importanza attribuita all'effetto Compton è legata più ai suoi aspetti termodinamici e cinetici che a quelli ottici, elettrici e quantistici.

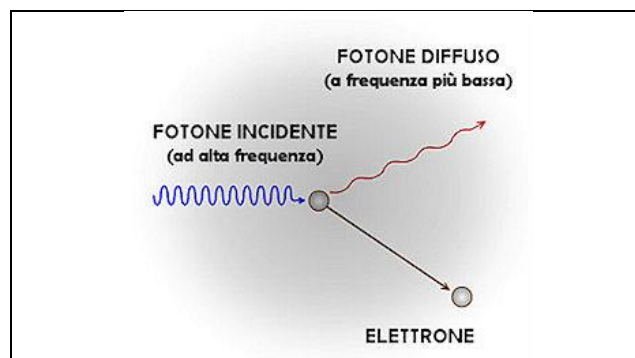


Figura 8 – Schema dell'effetto Compton

Infatti, come si evince dalla precedente Tabella 4, i fotoni che compongono le radiazioni ultraviolette e ancor più visibili, al contrario delle radiazioni X e γ , mentre hanno l'energia sufficiente per far transitare gli elettroni atomici da un livello energetico al successivo, non sono in grado di provocare la sua ionizzazione e l'emissione di radiazioni diffuse di frequenza inferiore come previsto dallo schema in Figura 8.

Limitando le considerazioni alle sole radiazioni ultraviolette e visibili, perché l'elettrone bersaglio possa compiere il salto dalla banda di valenza a quella di conduzione, devono verificarsi le seguenti condizioni:

- deve interagire con il fotone incidente (urto elastico);
- il fotone incidente deve avere una frequenza sufficiente a fornire l'energia necessaria alla transizione (legge di Grotthus–Draper);
- la banda di conduzione, in obbedienza al principio di esclusione di Pauli, non deve essere saturata non potendo lo stesso livello energetico ospitare più elettroni caratterizzati dalla stessa combinazione di numeri quantici.

In seguito a questi eventi si genera, nell'atomo che ha interagito con il fotone, una coppia elettrone eccitato–lacuna (e^{-*}/h^{+}) secondo il meccanismo



che dà origine, ad esempio, alle transizioni del tipo



oppure



od anche



coinvolgendo, in genere, gli elettroni più esterni i quali, passando dalla banda meno energetica interna a quella più energetica esterna, lasciano una lacuna (h^{+}) nell'orbitale originario.

Nel caso delle molecole, la coppia (h^{+}/e^{-*}) si genera attraverso il salto dell'elettrone dalla banda corrispondente all'orbitale (σ , n o π) a quella corrispondente l'orbitale di antilegame (σ^{*} , n o π^{*}), solitamente non occupato, lasciando la lacuna nella banda dell'orbitale di origine secondo lo schema in Tabella 7.

Transizione	Cromofori	λ [nm]
$\pi \xrightarrow{h\nu} \pi^*$	$>C=C<$ $-C\equiv C-$	$200 \leq \lambda \leq 700$
$n \xrightarrow{h\nu} \pi^*$	$>C=C-C=C<$ Nuclei aromatici ed eteroaromatici	
$n \xrightarrow{h\nu} \sigma^*$	Comp. Saturi con S, N, Br, I	$\lambda < 200$
	Comp. Saturi con O, Cl, I	UVB
$\sigma \xrightarrow{h\nu} \sigma^*$	Idrocarburi saturi	UVC

Tabella 7 – Frequenze di assorbimento dei principali composti organici⁷⁶

In tal modo, la perdita dell'elettrone eccitato da parte della banda dell'orbitale di legame originario (σ o π) provoca l'indebolimento del legame tra i due atomi che costituiscono la molecola per effetto della diminuita densità di carica tra i due nuclei atomici legati.

4.4. I processi di decadimento fotochimico

L'elettrone trasferito nella banda dell'orbitale di antilegame può subire uno dei due seguenti differenti destini:

- il decadimento radiativo
- il decadimento non radiativo
- il decadimento non radiativo intermolecolare

Nel caso del decadimento radiativo l'elettrone, una volta eccitato e transitato nella banda corrispondente alla maggior energia acquisita, compie la transizione inversa dallo stato eccitato verso uno ad energia inferiore (M^*) o stato fondamentale (M) emettendo un fotone secondo la reazione



o



oppure



dando luogo ai fenomeni di fluorescenza e fosforescenza nei quali il valore della frequenza (ν , ν' o ν'') dipende dalla differenza di energia tra il livello dello stato eccitato e quello dello stato di decadimento.

Nel caso del decadimento non radiativo l'elettrone, una volta eccitato dal fotone incidente ne acquisisce l'energia rimanendo nella banda di appartenenza o transitando nella banda superiore corrispondente alla maggior energia acquisita, compie la transizione inversa perdendo energia sottoforma di calore senza emissione di fotoni



Nel caso, invece, del decadimento non radiativo intermolecolare l'energia fornita dal fotone incidente assume le caratteristiche di quella generalmente denominata energia di attivazione grazie alla quale avvengono in genere le reazioni chimiche, mentre l'atomo o la molecola contenente l'elettrone eccitato assume i caratteri propri del cosiddetto "complesso attivato" (Figura 9).

I processi di decadimento di questo tipo possono dare origine ad una serie molto ampia di processi chimici classificabili, in maniera esemplificativa come:

- processi unimolecolari,
- processi bimolecolari.

Al primo tipo appartengono quei processi che vedono il reagente attivato trasformarsi per effetto dell'assorbimento del fotone incidente senza l'intervento di altre molecole.

Al secondo tipo, invece, sono ascritti quei processi che vedono il reagente eccitato dal fotone partecipare a reazioni chimiche che coinvolgono altre dando origine a prodotti secondari come esemplificato nella seguente Tabella 8.

Entrambi i tipi di reazione si svolgono in obbedienza alla legge di Stark–Einstein secondo la quale ogni quanto di energia assorbita reagirà una molecola, conseguenza della perdita di energia del fotone incidente nell'urto dell'elettrone–bersaglio.

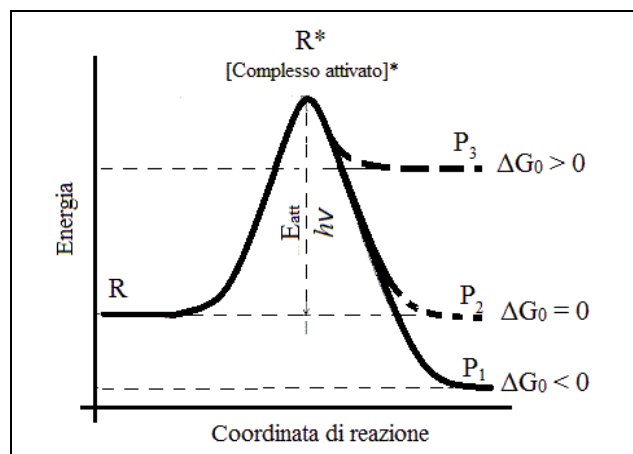


Figura 9 – Similitudine di effetti tra energia di attivazione (E_{att}) ed eccitazione fotonica ($h\nu$) del reagente R in una generica reazione fotochimica.

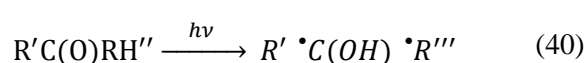
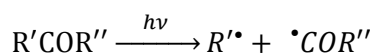
Tipo	Reazione generale	Esempio
Processi unimolecolari		
Ionizzazione	$A^* \longrightarrow A^+ + e^-$	$NO^* \xrightarrow{134\text{ nm}} NO^+ + e^-$
Dissociazione	$A^* \longrightarrow B^+ + C^-$	$O_3^* \xrightarrow{1180\text{ nm}} O_2 + O$
Isomerizzazione	$cisA^* \longrightarrow trans A$	$cis - Retinale \xrightarrow{380\text{ nm}} trans - Retinale$
Processi bimolecolari		
Trasferimento di elettroni	$A^* + B \longrightarrow A^+ + B^-$	$[Ru(bpy)_3^{2+}]^* + Fe^{3+} \xrightarrow{452\text{ nm}} Ru(bpy)_3^{3+} + Fe^{2+}$
Addizione	$2A^* \longrightarrow AA$ $A^* + B \longrightarrow AB$	$2CH_3(CH)(CH)CH_3 \xrightarrow{230\text{ nm}} (CH_3)_4(CH_2)_4 \text{ (ciclico)}$
Sostituzione	$A^* + BC \longrightarrow AB + C$	$Hg^* + H_2 \xrightarrow{254\text{ nm}} HgH + H$

($Ru(bpy)_3^{2+}$ = Tris(bipyridine)ruthenium(II))

Tabella 8 – Esempi di reazioni fotochimiche per decadimento non radiativo inter- o intramolecolare⁷⁷

A queste si aggiungono particolari reazioni fotochimiche dette *Norrish I* e *II* di rilevante interesse in campo ambientale oltre che della sintesi organica.⁷⁸

Al primo gruppo (*Norrish I*) afferiscono quelle che coinvolgono i chetoni e le aldeidi e vedono realizzarsi, nel loro stadio primario, la rottura omolitica del legame tra carbonio carbonilico e quello in posizione α secondo lo schema (39)



Mentre al secondo gruppo (*Norrish II*) si attribuiscono quelle reazioni che vedono, a partire da una molecola contenente il gruppo carbonilico, la formazione di due siti radicalici, uno in posizione α intramolecolare e l'altro in posizione γ alla quale segue una trasposizione dell'idrogeno in γ sull'ossigeno del gruppo carbonilico (40).

5. Materiali e metodi

5.1. La sorgente di radiazione UV/Vis

In natura, le reazioni fotochimiche, come i vari processi fotosintetici dei vegetali o le reazioni che portano all'attivazione della vitamina D nei mammiferi oppure quelle che sovrintendono alla formazione dei dimeri di Timina responsabili di molte mutazioni geniche a carico degli organismi viventi, avvengono, principalmente, grazie all'azione della radiazione che dal sole giungono sulla Terra.

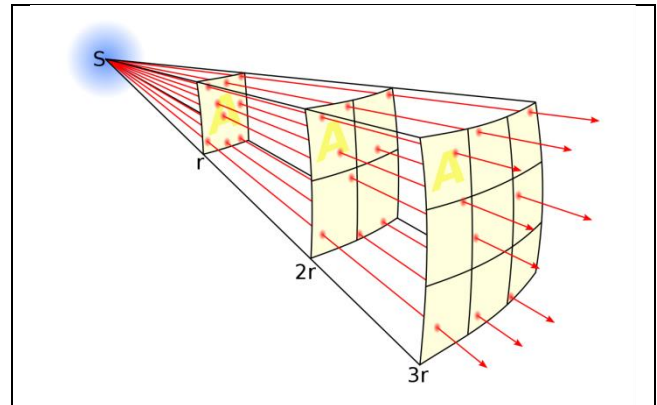


Figura 10 – Rappresentazione della “Legge dell’inverso del quadrato”

Nel loro percorso dalla fotosfera solare alla ionosfera terrestre, la potenza radiante emessa dalla stella si ripartisce su superfici sferiche via via più grandi con il crescere della distanza percorsa secondo la “legge dell’inverso del quadrato” secondo la quale, se da una fonte puntiforme ha origine il campo di una grandezza fisica conservativa, invariabile, quindi, nel suo modulo al variare della sua posizione nello spazio, questa si ripartisce sulle superfici delle sfere ideali che originano dalla fonte secondo la relazione

$$I_{SC} = \frac{I_0}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (41)$$

Da tale relazione, considerando la distanza Sole–Terra (r) pari ad 1 u.a. = $1,495978707 \cdot 10^{11}$ m, e la potenza radiante del sole (I_0) pari a $3,83 \cdot 10^{26}$ J·s⁻¹, si può calcolare la potenza radiante che giunge sul piano delimitato da un cerchio massimo terrestre e perpendicolare alla retta congiungente Sole–Terra, pari a 1367 J·s⁻¹·m⁻² ($2,19 \cdot 10^{22}$ eV·s⁻¹·m⁻²) quantità denominata Costante Solare (I_{SC}).

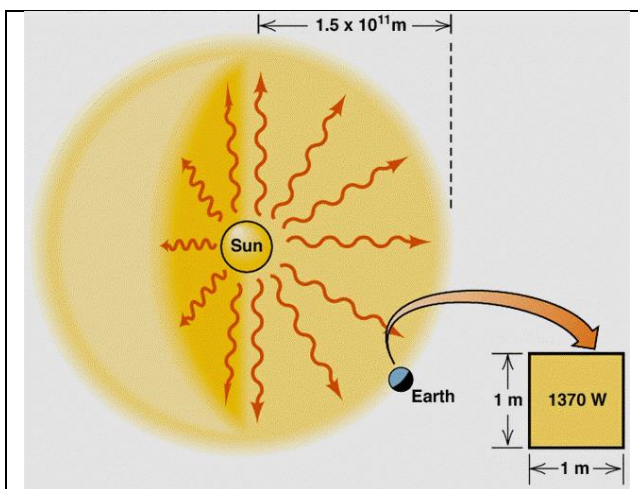


Figura 11 – La costante solare. La ripartizione dell'energia solare alla distanza di una unità astronomica

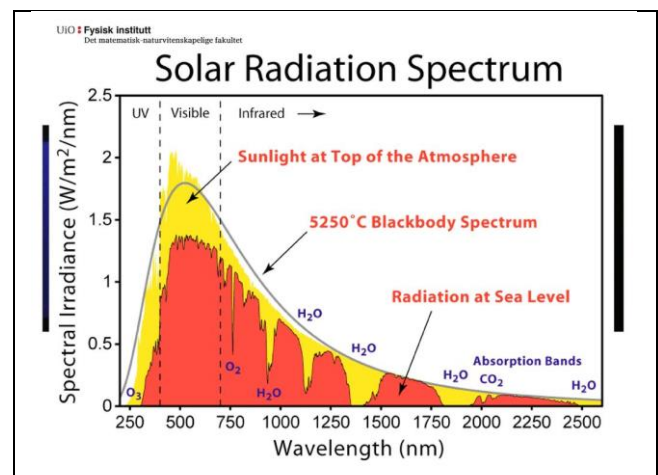


Figura 12 – Caratteri dello spettro solare al limite dell'atmosfera, al livello del mare e paragone con l'emissione del corpo nero

Malgrado l'intensità di illuminamento del Sole sulla Terra sia piuttosto elevata, le radiazioni elettromagnetiche che giungono ai margini esterni della ionosfera si distribuiscono in modo analogo a quello del corpo nero a 5250 °K secondo la legge di Wien tramite la quale è possibile calcolare la lunghezza d'onda più intensa (λ_m) tra tutte quelle che compongono lo spettro di emissione del corpo in questione alle diverse temperature attraverso la relazione

$$\lambda_m = \frac{b}{T} \quad (42)$$

in cui b è la costante di scostamento di Wien pari a circa $2,898 \cdot 10^6 \text{ nm} \cdot \text{K}$.

Pertanto, tenendo conto dei fenomeni meteorologici, quelli di riflessione, di dispersione, di attenuazione prodotti dai componenti l'atmosfera terrestre, oltre agli assorbimenti prodotti da H_2O , CO_2 ed O_2 , lo spettro delle radiazioni elettromagnetiche, al livello del mare, subisce una riduzione valutata attorno al 40% circa ed assume la distribuzione riportata nella Figura 12.

Va considerato, infine, l'effetto della latitudine che ai poli e nelle regioni sub-polari determina un'ulteriore riduzione dell'intensità delle radiazioni giunte sulla superficie terrestre che si aggiunge all'effetto della naturale alternanza giorno-notte.

5.2. Il fotocatalizzatore

Affinché un processo fotochimico intermolecolare primario possa avvenire e da questo si avviino i processi secondari successivi che portano alla trasformazione del substrato d'interesse è necessario che l'elettrone eccitato (e^{-*}), per aver assorbito l'energia del fotone incidente, si trasferisca nella banda di conduzione separandosi dalla corrispondente lacuna (h^+).

Tale separazione è rappresentata dallo spazio corrispondente a livelli energetici proibiti all'elettrone (*gap di banda*).

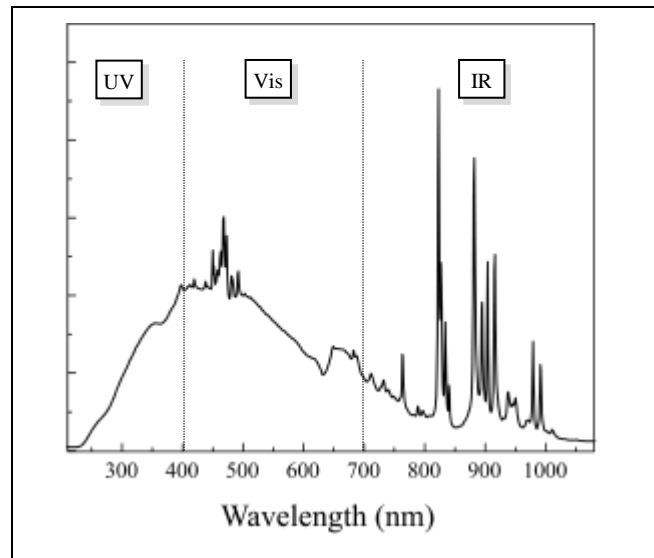


Figura 13 – Lampada allo xenon (ca. 1125 W = 1125 J·s = $1,802 \cdot 10^{22} \text{ eV} \cdot \text{s}$): spettro di emissione

	E_{VB} [eV]	E_{CB} [eV]	ΔE [eV]	ΔE [J]	ν [s ⁻¹]	λ [nm]
TiO₂ (Rutile)	-0,05	-2,95	3,0	4,80E-19	7,24E+14	414
TiO₂ (Anatasio)	-0,01	3,19	3,2	5,12E-19	7,73E+14	388
SiC	2,99	5,99	3,0	4,80E-19	7,24E+14	414
GaP	-0,71	1,59	2,3	3,68E-19	5,55E+14	540
CdS	-0,50	1,90	2,4	3,84E-19	5,80E+14	518
ZnO	-0,25	2,95	3,2	5,12E-19	7,73E+14	388
Ta₂O₅	-8,00	-4,00	4,0	6,40E-19	9,66E+14	311
WO₃	0,24	3,04	2,8	4,48E-19	6,76E+14	444
SnO₂	-8,50	-4,70	3,8	6,08E-19	9,18E+14	327

Tabella 9 – Energie delle bande di valenza (EVB), di conduzione (ECB) e di banda proibita di differenti semiconduttori e relative energie di eccitazione

Occorre, tuttavia, rilevare che la separazione fisica tra elettrone eccitato e lacuna di origine deve durare per un tempo sufficientemente lungo da consentire che il trasferimento di massa all'interno della miscela di reazione porti le specie reagenti ad interagire con il catalizzatore permettendo all'elettrone di essere trasferito alla specie chimica accettrice e alla lacuna di sottrarre un elettrone alla specie chimica donatrice.

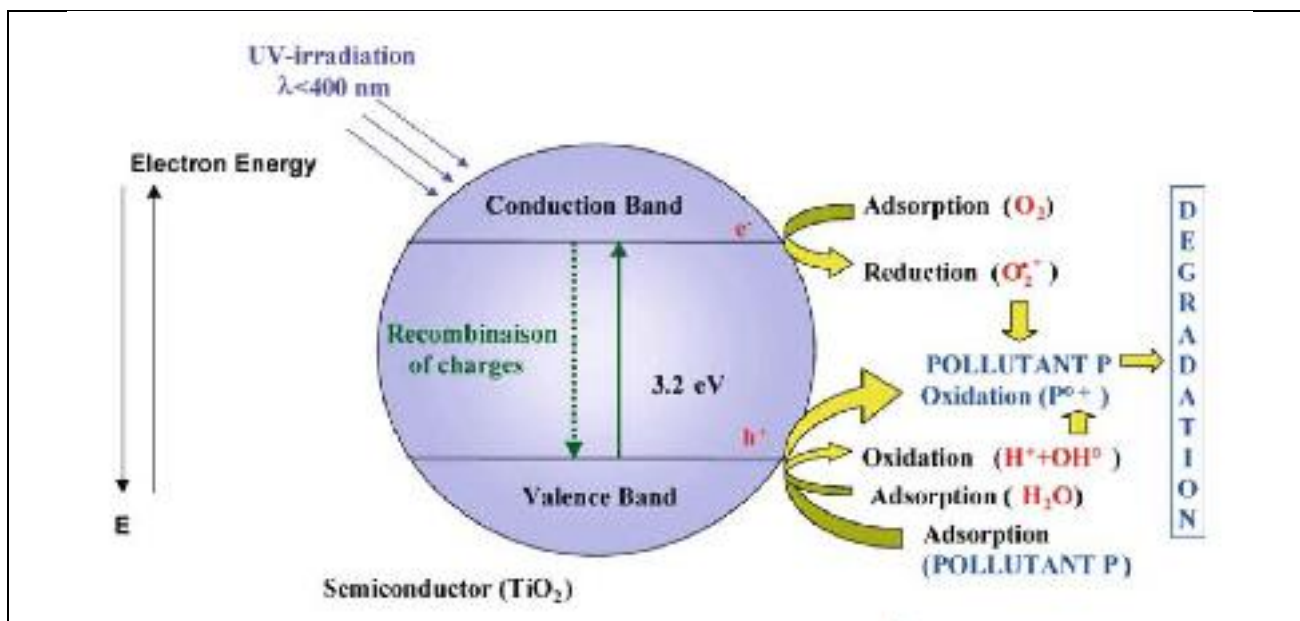


Figura 14 – rappresentazione dei processi prodotti dall'irraggiamento UV sul semiconduttore TiO_2

Mentre nei metalli conduttori le relative bande di conduzione e di valenza si sovrappongono l'una all'altra e nelle sostanze isolanti la differenza energetica tra le due bande è di tale entità da non permettere il trasferimento dell'elettrone mediante fotoni riconducibili alle frequenze dello spettro UV-Vis, nelle sostanze semiconduttrici il gap di banda non così marcato (Tabella 9) e, pertanto, risultano essere utilizzabili per condurre reazioni fotochimiche secondo lo schema rappresentato in Figura 14.

5.3. Il Norfloxacin

Il Norfloxacin (NOR) (Figura 15) è un antibiotico della classe dei fluorochinoloni (Figura 16) di quarta generazione e come tale derivante dall'acido naxidilico (Figura 17).

La sua azione antibatterica è dovuta alla sua capacità di bloccare la DNA-girasi e, quindi, la moltiplicazione microbica.

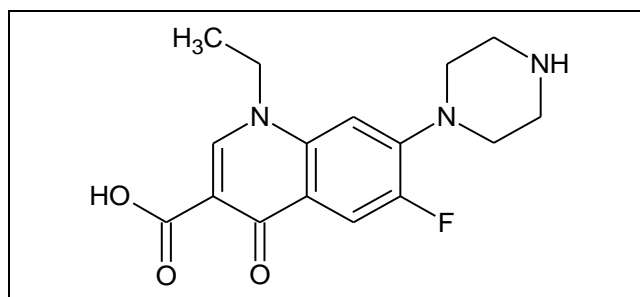


Figura 15 – Norfloxacin

Sebbene l'acido naxidilico non appartenga alla classe degli chinoloni, introdotto nel 1962 per il trattamento delle infezioni da batteri Gram⁻ del tratto urinario (IVU) nell'uomo^{79[71]}, la selezione di ceppi batterici resistenti all'acido naxidilico, la necessità di estenderne l'uso in differenti protocolli terapeutici contro infezioni provocate anche da batteri Gram⁺ e

di evitare ai pazienti i gravi effetti collaterali rilevati nella pratica medica, ha condotto le Case farmaceutiche a sintetizzare, nel tempo, oltre 10.000 molecole differenti tra i quali: l'acido pipemidico, l'acido ossolinico, il cinoxacin (I generazione), introdotti nel 1970^{80[73]}.

Successivamente, al fine di fornire adeguate liofilicità, anfiproticità ed inerzia metabolica nelle molecole chinoloniche di seconda (ofloxacina), terza (levofloxacina) e quarta generazione è stato inserito sul C₆ un atomo di fluoro per questo detti fluorochinoloni^{81[72]}.

Nelle Tabelle 10 e 11 sono riportate le proprietà fisiche e chimiche del Norfloxacin.

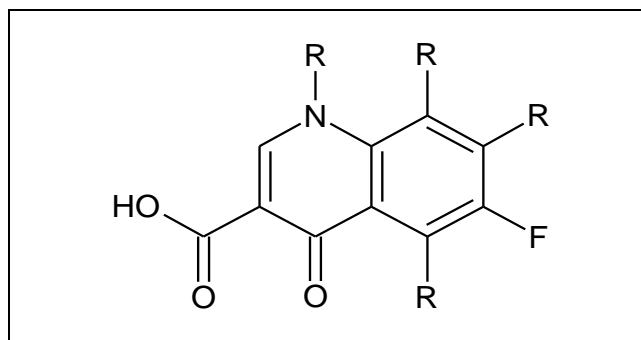


Figura 16 - Struttura generale degli antibiotici fluorochinoloni

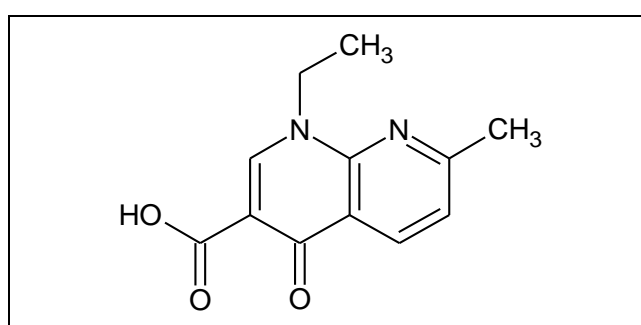


Figura 17 - Acido naxidilico

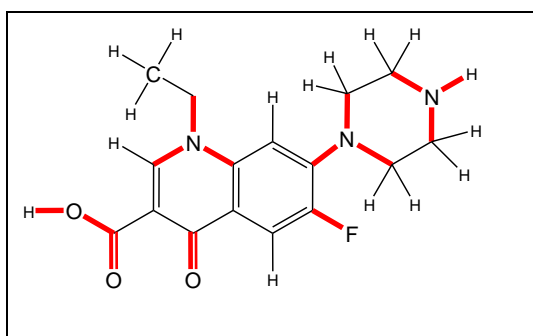


Figura 18 - Norfloxacin: tipo di legami costitutivi. In rosso i legami covalenti eteropolari

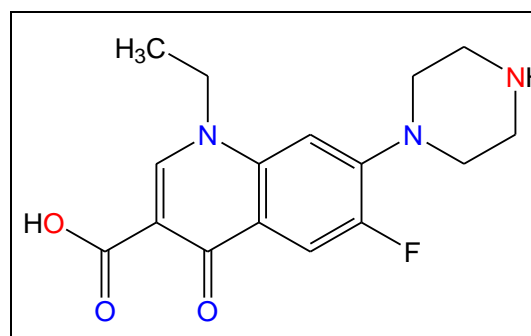


Figura 19 - Norfloxacin: gruppi accettori (in blu e rosso) e donatori (in rosso) di legami ad idrogeno

In Tabella 12, invece, sono riportati le elettronegatività degli altri atomi che costituiscono il Norfloxacin dai quali si può dedurre non solo il tipo di legame esistente tra i componenti della molecola riportati in Figura 18, ma anche l'asimmetria della densità elettronica nei legami con gli atomi circostanti.

Inoltre, la presenza di atomi dotati di elevata elettronegatività (E_a), e di orbitali di *lone pairs* disponibili, permette di individuare quali costituenti della molecola hanno la capacità di comportarsi come accettori di legami ad idrogeno e quali come donatori (Figura 19).

Proprietà	Valore	UM
Molecular Formula	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	
Molecular Weight	319,33	g/mol
XLogP3	-1	
Hydrogen Bond Donor Count	2	
Hydrogen Bond Acceptor Count	6	
Rotatable Bond Count	3	
Exact Mass	319,13322	g/mol
Monoisotopic Mass	319,13322	g/mol
Topological Polar Surface Area	72,9	Å ²
Heavy Atom Count	23	
Formal Charge	0	

Tabella 10 – Norfloxacin: proprietà fisiche⁸²

Proprietà	Valore	UM
Physical Description	Solid	
Form	crystalline powder	
Color	White to light-yellow	
Melting Point	220–221	°C
Solubility at 25 °C		
– in water is pH dependent, increasing sharply at pH<5 or pH >10	8,768·10 ⁻⁴ (0,28)	mol·L ⁻¹ (g·L ⁻¹)
– methanol	3,069·10 ⁻³ (0,98)	
– ethanol	5,950·10 ⁻³ (1,90)	
– acetone	1,597·10 ⁻² (5,1)	
– chloroform	1,722·10 ⁻¹ (5,5)	
– diethyl ether	3,132·10 ⁻⁵ (0,01)	
– benzene	4,697·10 ⁻⁴ (0,15)	
– ethyl acetate	2,944·10 ⁻³ (0,94)	
– octyl alcohol	1,597·10 ⁻² (5,1)	
– glacial acetic acid	1,065 (340)	
Log Kow	0,46	
Dissociation Constants		
pKa₁	6,34	
pKa₂	8,75	
Other Properties	Hygroscopic in air, forms hemihydrate	
UV Spectra (0.1N NaOH)	274 325 336	nm
A(1%)(cm)	1109 437 425	

Tabella 11 – Norfloxacin: proprietà chimiche⁸³

Atomoe	E _a
C	2,55
H	2,2
N	3,04
O	3,44
F	3,98
Tipo di legame	ΔE _a
Covalente omopolare	0 ≤ ΔE _a ≤ 0,4
Covalente eteropolare	0,4 ≤ ΔE _a ≤ 1,7
Ionico	ΔE _a ≥ 1,7

Tabella 12 – Elettronegatività degli atomi e criteri di classificazione dei legami costitutivi del Norfloxacin.⁸⁴

In particolare, il gruppo carbossilico, al quale è associabile il valore di pK_{a1} (6,34), e quello amminico secondario, associabile al valore di pK_{a2} (8,75), lasciano supporre l'esistenza di una forma zwitterionica in corrispondenza del $pI = 7,545$ (punto isoelettrico) della molecola la struttura della quale in Figura 20 spiegherebbe la riferita variabile solubilità in acqua a differenti pH.

Inoltre, la presenza di atomi agenti come accettori di legami ad idrogeno provoca una modulazione dell'effetto dello zwitterione sulla solubilità della molecola.

Oltre che sulla solubilità del Norfloxacin in acqua, la carica derivante dalla presenza di tali gruppi funzionali a differenti valori di pH ha, prevedibilmente, una grande influenza sulla composizione della miscela di prodotti derivanti dal processo fotochimico che, come detto in precedenza, prevede proprio la formazione di specie elettricamente cariche dai processi non radiativi di decadimento.

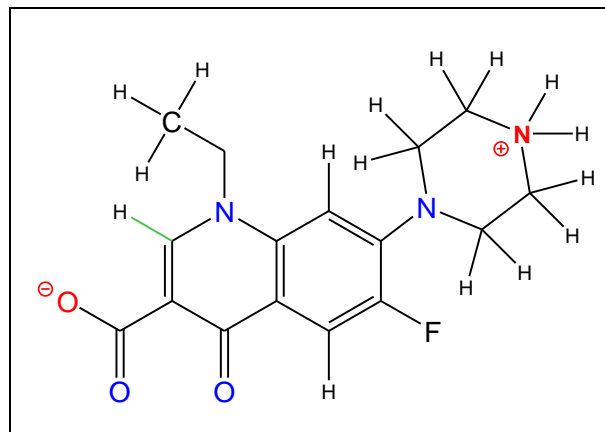


Figura 20 – Il Norfloxacin in forma zwitterionica

5.4. Aspetti termodinamici e cinetici dei processi fotochimici

Così come riferito in precedenza, gli antibiotici fluorochinolonici, come, peraltro, molti altri composti del gruppo PPCP, sono caratterizzati da una caratteristica inerzia chimica e metabolica, utile ai fini terapeutici, ma che ne rende inevitabile la loro presenza nelle acque reflue e, quindi, nei corpi d'acqua accettori.

Tale inerzia chimica può essere fatta risalire a ragioni termodinamiche oppure a ragioni cinetiche.

Le ragioni termodinamiche sono riconducibili alla variazione di energia libera di Gibbs (ΔG^0) connessa alla reazione di degradazione tramite la relazione:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{prod}^0 - \Delta G_{reag}^0 \quad (42)$$

tramite la quale, se $\Delta G^0 > 0$ alla reazione di ossidazione può essere attribuita una caratteristica di endoergonia e, quindi, di non spontaneità del processo ossidativo.

Val la pena ricordare che ΔG^0 a pressione costante (1 bar) può essere scomposto nelle sue componenti secondo la relazione

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (43)$$

in cui:

ΔG^0 è la variazione di energia libera standard (cioè a 1 bar e 298°K) in $[J \cdot mol^{-1}]$

ΔH^0 è la variazione di entalpia standard (cioè a 298°K) in $[J \cdot mol^{-1}]$

T è la temperatura di riferimento in $[°K]$

ΔS^0 è la variazione di entropia standard (cioè a 298°K) in $[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

Nel caso in esame la relazione (38) può essere trascritta come segue:

$$\Delta G^0 = \sum (\Delta G^0)_{prod} - \sum (\Delta G^0)_{reag} \quad (44)$$

che, in base alla successiva relazione (39), diventa:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (45)$$

dalla quale si ricava:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (46)$$

e quindi:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \sum (\Delta H^0)_{prod} - \sum (T \cdot \Delta S^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0)_{reag} + \sum (T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (47)$$

Tenendo conto che la reazione di fotodegradazione del Norfloxacin avviene in ambiente acquoso e che la temperatura di reazione è mantenuta costante, si può legittimamente ritenere che il contributo entropico

$$-T \cdot \Delta S^0 = - \sum (T \cdot \Delta S^0)_{prod} + \sum (T \cdot \Delta S^0)_{reag} \quad (48)$$

diventa trascurabile e, pertanto, diventa possibile, con approssimazione accettabile, stimare la variazione di energia libera di reazione (ΔG^0) con la sola variazione di entalpia di reazione (ΔH^0)

$$\Delta H^0 = \sum (\Delta H^0)_{prod} - \sum (\Delta H^0)_{reag} \quad (49)$$

Pertanto, assumendo nulla l'entalpia di formazione degli atomi componenti il Norfloxacin ed assumendo l'entalpia dei legami che costituiscono l'antibiotico pari ai valori riportati in Tabella 13, attraverso l'applicazione della legge di Hess, si può stimare l'entalpia di formazione del principio attivo in $-17515 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

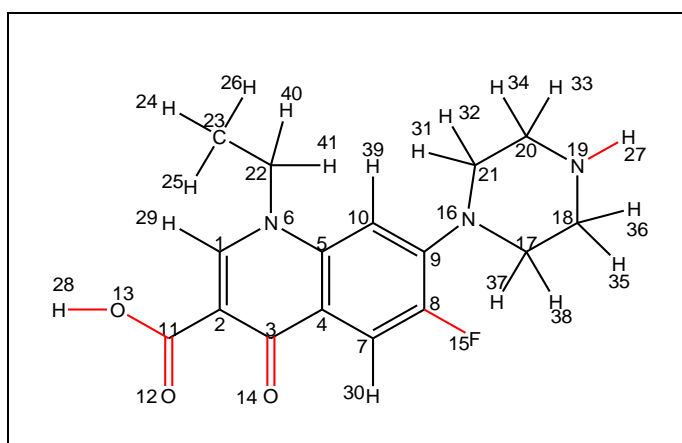


Figura 21 – La molecola di Norfloxacin con atomi numerati per poterne identificare i legami costituenti.

Tipo di legame	$\Delta_f H^0$ [kJ·mol ⁻¹]
C–N	276
C–C	347
C–O	351
N–H	386
C–H	414
C–F	485
C=C	619
C=O	724
C _{arilico} –C _{arilico}	483

Tabella 13 – Entalpia di formazione standard (101 hPa, 298°K) dei legami tra gli atomi indicati

A tale valore si giunge applicando le entalpie di formazione della Tabella 13 ad ogni singolo legame costituente la molecola di Norfloxacin ed individuati tramite la numerazione degli atomi riportata in Figura 21.

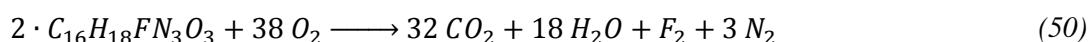
Nella Tabella 14 le colonne “a” e “b” contengono i riferimenti ai legami tra gli atomi che compongono la molecola. Le colonne “A” e “B” riportano i simboli degli atomi coinvolti in tali legami. Nelle colonne “n” è

indicato il numero di legami esistenti tra un atomo e l'altro badando al fatto che la delocalizzazione dei legami π dell'anello aromatico formato dai legami tra gli atomi {4, 5, 10, 9, 8, 7} rende il legame in questione di lunghezza intermedia tra un legame C–C ed un legame C=C e di entalpia pari a $483 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e cioè pari alla media tra le entalpie dei due legami.

Ref	Atoms		n	$\Delta_f H^0$	Ref	Atoms		n	$\Delta_f H^0$	Ref	Atoms		n	$\Delta_f H^0$	Ref	Atoms		n	$\Delta_f H^0$				
a	b	A	B	[kJ·mol ⁻¹]	a	b	A	B	[kJ·mol ⁻¹]	a	b	A	B	[kJ·mol ⁻¹]	a	b	A	B	[kJ·mol ⁻¹]				
1	2	C	C	2	-619	6	22	N	C	1	-276	16	17	N	C	1	-276	20	33	C	H	1	-414
1	6	C	N	1	-276	7	8	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	16	21	N	C	1	-276	20	34	C	H	1	-414
1	29	C	H	1	-414	7	30	C	H	1	-414	17	18	C	C	1	-347	21	31	C	H	1	-414
2	3	C	C	1	-347	8	9	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	17	37	C	H	1	-414	21	32	C	H	1	-414
2	11	C	C	1	-347	8	15	C	F	1	-485	17	38	C	H	1	-414	22	23	C	C	1	-347
3	4	C	C	1	-347	9	10	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	18	19	C	N	1	-276	22	40	C	H	1	-414
3	14	C	O	2	-724	9	16	C	N	1	-276	18	35	C	H	1	-414	22	41	C	H	1	-414
4	5	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	10	39	C	H	1	-414	18	36	C	H	1	-414	23	24	C	H	1	-414
4	7	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	11	12	C	O	2	-724	19	20	N	C	1	-276	23	25	C	H	1	-414
5	6	C	N	1	-276	11	13	C	O	1	-351	19	27	N	H	1	-386	23	26	C	H	1	-414
5	10	C _{ar}	C _{ar}	1,5	-483	13	28	O	H	1	-414	20	21	C	C	1	-347	Totale				-17515	

Tabella 14 – Proprietà termodinamiche dei legami costituenti la molecola di Norfloxacin.

Se si applica l'entalpia standard di formazione del Norfloxacin alla relazione (45) assieme agli analoghi valori (Tabella 13) di prodotti corrispondenti ad una reazione di ossidazione quale



è possibile stimare l'entalpia di reazione standard ($\Delta_r H^0$) attraverso la citata (45)

$$\sum (\Delta H^0)_{prod} = -393,5 \cdot 32 - 285,8 \cdot 18 - 0,0 \cdot 1 - 0,0 \cdot 1 = -17736,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (51)$$

$$\sum (\Delta H^0)_{reag} = -17515 \cdot 2 - 0,00 \cdot 38 = -35030 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (52)$$

Per cui

$$\Delta H^0 = -17736,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 35030 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +17293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (53)$$

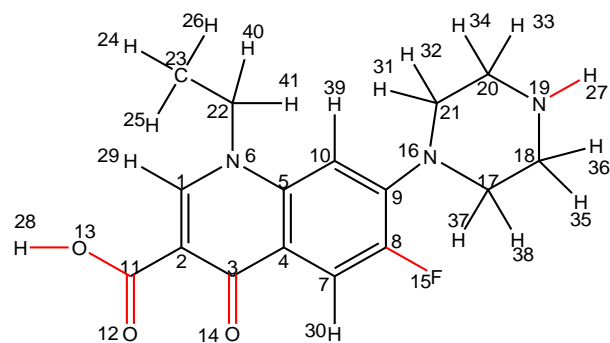
Si dimostra in tal modo come la reazione di ossidazione (44) sia endotermica e, per le approssimazioni adottate in precedenza, anche termodinamicamente svantaggiata.

Per questo motivo la conduzione della reazione di ossidazione descritta al punto (44) richiederebbe, in assenza di catalizzatori, un apporto energetico di attivazione superiore all'entalpia standard di reazione e, quindi, superiore a $+17293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tramite le entalpie di formazione, inoltre, è possibile stimare la frequenza delle radiazioni tali che l'energia ad esse associate sia pari a quella dei legami e tale da indurne la loro rottura (Tabella 16).

Reagenti	Coeff. Stech.	$\Delta_f H^0$ [kJ·mol ⁻¹]
C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃ (NOR)	2	-17515
O ₂	38	0
Prodotti	Coeff. Stech.	$\Delta_f H^0$ [kJ·mol ⁻¹]
CO ₂	32	-393,5
H ₂ O	18	-285,8
F ₂	1	0
N ₂	3	0

Tabella 15 – Entalpia standard di formazione dei reagenti e dei prodotti partecipanti alla reazione (50)



Rif.	Atomi		Tipo	ΔH^{0i}	$\Delta H^{0i} \cdot N_A$	λ	Rif.	Atomi		Tipo	ΔH^{0i}	$\Delta H^{0i} \cdot N_A$	λ	Rif.	Atomi		Tipo	ΔH^{0i}	$\Delta H^{0i} \cdot N_A$	λ						
a	b	A	B	ΔE_a	Legame	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	[J]	[nm]	a	b	A	B	ΔE_a	Legame	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	[J]	[nm]	a	b	A	B	ΔE_a	Legame	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	[J]	[nm]
1	2	C	C	0	Omop.	619	1,03E-18	193	8	15	C	F	1,43	Eterop.	485	8,05E-19	247	19	20	N	C	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433
1	6	C	N	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433	9	10	C	C	0	Omop.	483	8,02E-19	248	19	27	N	H	0,84	Eterop.	386	6,41E-19	310
1	29	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289	9	16	C	N	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433	20	21	C	C	0	Omop.	347	5,76E-19	345
2	3	C	C	0	Omop.	347	5,76E-19	345	10	39	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289	20	33	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
2	11	C	C	0	Omop.	347	5,76E-19	345	11	12	C	O	0,89	Eterop.	724	1,20E-18	165	20	34	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
3	4	C	C	0	Omop.	347	5,76E-19	345	11	13	C	O	0,89	Eterop.	351	5,83E-19	341	21	31	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
3	14	C	O	0,89	Eterop.	724	1,20E-18	165	13	28	O	H	1,24	Eterop.	414	6,87E-19	289	21	32	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
4	5	C	C	0	Omop.	483	8,02E-19	248	16	17	N	C	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433	22	23	C	C	0	Omop.	347	5,76E-19	345
4	7	C	C	0	Omop.	483	8,02E-19	248	16	21	N	C	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433	22	40	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
5	6	C	N	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433	17	18	C	C	0	Omop.	347	5,76E-19	345	22	41	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
5	10	C	C	0	Omop.	483	8,02E-19	248	17	37	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289	23	24	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
6	22	N	C	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433	17	38	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289	23	25	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
7	8	C	C	0	Omop.	483	8,02E-19	248	18	19	C	N	0,49	Eterop.	276	4,58E-19	433	23	26	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289
7	30	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289	18	35	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289									
8	9	C	C	0	Omop.	483	8,02E-19	248	18	36	C	H	0,35	Omop.	414	6,87E-19	289									

Tabella 16 – Proprietà dei legami costituenti il Norfloxacin e relativa lunghezza d'onda equivalente

L'altra ragione a causa della quale può essere fatta risalire l'inerzia chimica e metabolica manifestata dalle molecole afferenti al gruppo degli antibiotici fluorochinolonici risiede nella velocità di reazione le cui espressioni analitiche sono riportate in Tabella 17.

Ordine	Forma differenziale	Forma integrata	Unità di misura di k
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_0 - [A] = k \cdot t$	$[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$	$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$	$[s^{-1}]$
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = k \cdot t$	$[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$
2 ^a	$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$	$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \frac{[B] \cdot [A]_0}{[A] \cdot [B]_0} = k \cdot t$	$[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$

^a Per $A + B \longrightarrow Prodotti$

Tabella 17 – La velocità di reazione e relative espressioni analitiche

in cui:

$[R]_t$ è la concentrazione del reagente al tempo t $[mol \cdot L^{-1}]$

$[R]_0$ è la concentrazione iniziale del reagente $[mol \cdot L^{-1}]$

t è la tempo considerato $[s]$

k è la costante di velocità $[s^{-1}]$ per le reazioni di 1° ordine oppure $[L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}]$ per le reazioni di ordine superiore al 1°.

Da tali relazioni deriverebbe che l'inerzia chimica che caratterizza, volutamente, il Norfloxacin, sia dovuta non solo alla bassissima concentrazione con la quale la molecola è presente nelle acque reflue ma soprattutto al basso valore della costante di velocità che ne rallenterebbe la trasformazione anche se le sue concentrazioni fossero maggiori come in campo terapeutico.

Inoltre, la determinazione del valore della costante di velocità della reazione di degradazione (k_1) e quella della reazione inversa (k_{-1}) permetterebbe di stimare la costante di equilibrio della trasformazione del tipo



i attraverso la relazione

$$K_{eq} = \frac{k_{(1)}}{k_{(-1)}} \quad (55)$$

nella quale:

K_{eq} è la costante di equilibrio

$k(1)$ e $k(-1)$ sono le costanti cinetiche della reazione diretta e di quella inversa.

Inoltre, ancora dal punto di vista termodinamico, poichè la differenza tra differenza di energia libera tra prodotti e reagenti ($\Delta G_{(1)}^0$) in una reazione è uguale, ma di segno opposto a quello della stessa reazione procedente in senso contrario $\Delta G_{(-1)}^0$, per una reazione in condizioni di equilibrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(-1)}^0 = 0 \quad (56)$$

la relazione

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[NOR]^a} = 0 \quad (57)$$

può essere trasformata in:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad (58)$$

dalla quale deriva:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0/R \cdot T} \quad (59)$$

Si evince in tal modo la dipendenza dell'equilibrio della reazione dalla differenza di energia libera standard della reazione coinvolta e dalla temperatura (°K) alla quale questa avviene in obbedienza alla legge di Arrhenius, ovvero l'energia libera standard delle reazioni, i contributi entropici della reazione fotochimica alla quale il Norfloxacin è sottoposto possono essere stimati attraverso l'equilibrio tra reagenti e prodotti.

5.5. Fattori influenzanti il processo fotochimico

Alla luce di tali considerazioni è possibile individuare la serie, non esaustiva, di parametri in grado di influire, non solo sul tipo di reazione alla quale il Norfloxacin partecipa, ma anche la velocità con la quale questa avviene.

Oltre alla frequenza e all'intensità della radiazione incidente, tali parametri sono:

- la temperatura
- la torbidità
- il pH
- la natura e la composizione del mezzo disperdente,

ai quali si aggiunge la natura e la purezza e la struttura cristallina del fotocatalizzatore oltre alla concentrazione del Norfloxacin o dell'inquinante da degradare.

5.5.1. Effetto della frequenza e dell'intensità della radiazione incidente

Frequenza ed intensità, come detto in precedenza, sono in rapporto al numero di fotoni incidenti, al numero di molecole di substrato interessate dalla reazione fotochimica (legge di Stark–Einstein) ed alla loro capacità di partecipare alla reazione per effetto della loro energia (legge di Grotthus–Draper).

In particolare, mentre una frequenza specifica conduce a fenomeni di eccitazione/rottura di legami specifici in specifici gruppi funzionali, l'aumento dell'intensità radiante induce ad attendere una maggiore velocità di reazione o, nel caso di molecole polifunzionali di elevata complessità, in un numero maggiore di prodotti differenti per effetto di reazioni di degradazione a stadi successivi.

5.5.2. Effetto della temperatura

La temperatura è un altro parametro che, oltre a rappresentare una indiscutibile fonte energetica in grado di contribuire, in generale, all'aumento della velocità delle reazioni chimiche, assicura, tramite il fenomeno dell'agitazione termica dei reagenti nel *corpus* di reazione, l'indispensabile trasferimento di massa dei reagenti verso il sito attivo del catalizzatore.

In particolare, il trasferimento di materia dei reagenti verso il sito attivo assume una importanza tanto maggiore quanto più il catalizzatore è presente in una fase eterogenea rispetto alla miscela di reazione.

5.5.3. Effetto della turbidità

La presenza di materiali sospesi nella miscela di reazione, ancora, determina l'insorgere di una competizione tra molecole reattive e particolato nel subire l'urto del fotone incidente.

Infatti i fenomeni di riflessione e di retrodiffusione (backscattering o Gegenschein) si verifica quando i fotoni che costituiscono una radiazione incidente colpiscono oggetti di dimensioni maggiori della propria lunghezza d'onda disperdendosi secondo direzioni casuali senza raggiungere la molecola oggetto di trasformazione.

In genere al fenomeno di diffusione casuale si accompagna una dispersione di energia del fotone in forma di calore fatto, questo che determina una riduzione dell'efficacia reattiva delle successive collisioni del fotone con la materia e la riduzione della resa quantica della reazione.

5.5.4. Effetto del pH

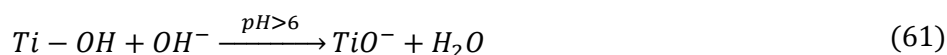
L'effetto del pH inteso come effetto delle differenti concentrazioni di ione idrogeno (H^+) e di ione ossidrilico (OH^-) va ricercato, come nel caso del Norfloxacin,

- nella carica netta che il substrato assume in corrispondenza di differenti concentrazioni idrogenioniche nel mezzo in cui questo è disperso,
- nella variazione di solubilità del substrato in corrispondenza di differenti valori di pH,
- nelle differenti modalità con cui avvengono i processi di riduzione promossi dagli elettroni eccitati presenti nella banda di conduzione e quelli di ossidazione prodotti dalle lacune residue nella banda di valenza per effetto dell'eccitazione fotochimica.

Inoltre va considerato che, come il Norfloxacin, anche la superficie reattiva del fotocatalizzatore subisce caratteristiche modificazioni per effetto del pH potendo, il TiO_2 , assumere una forma protonata



o deprotonata



rispetto a quella assunta in corrispondenza del punto di carica zero (PZC) che per il Degussa P25 è prossimo a $\text{pH}=6^{85}$.

La riferita maggior solubilità del substrato a $\text{pH} < 5$ e $\text{pH} > 10$ riduce la probabilità di formazione di aggregati molecolari e quindi aumenta la possibilità che la maggior dispersione nel solvente porti ad un più efficiente trasporto di massa verso il fotocatalizzatore.

Infine la presenza di gruppi funzionali elettricamente carichi nella struttura della molecola del substrato, dovuta sempre alla differente concentrazione idrogenionica nel mezzo disperdente, conferisce una “preferenzialità” di questa a reagire secondo modalità più favorite.

5.5.5. Effetto della natura e della composizione del mezzo disperdente

Il mezzo disperdente, in genere in fase liquida influisce sulle reazioni fotochimiche secondo tre modalità:

- partecipando direttamente al decadimento primario non radiativo intermolecolare;
- competendo con il substrato che si intende trasformare attraverso la trasformazione di prodotti secondari;
- assicurando la permanenza nel mezzo dei prodotti del decadimento fotochimico primario per il tempo sufficiente a permettere la loro reazione con le sostanze da trasformare.

Nel caso di specie, infatti, è proprio il mezzo disperdente, l’acqua, a partecipare ai processi fotochimici primari producendo le specie reattive che causeranno la trasformazione del Norfloxacin.

Nel caso in cui nel mezzo disperdente siano presenti sostanze in grado di reagire con i prodotti dei processi fotochimici primari è possibile che si instaurino reazioni in grado di competere con quella oggetto di interesse competendo con questa riducendone il rendimento.

E’ questo il caso della fotodegradazione del Norfloxacin nelle acque reflue nelle quali la presenza di ioni differenti quali Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} possono determinare una drastica riduzione del rendimento della reazione di interesse in quanto la loro ossidazione o riduzione determina la formazione di specie gassose o insolubili in grado di smorzare l’effetto fotochimico desiderato.

Grande influenza ha, inoltre, la natura del mezzo disperdente attraverso il valore della relativa costante dielettrica e la temperatura.

Infatti, perché il processo fotochimico a carico del substrato di interesse possa avvenire occorre che gli elettroni liberi e le corrispondenti lacune prodotte dal processo fotochimico primario siano rese disponibili per un tempo sufficiente ad avviare le reazioni secondarie senza riassociarsi per effetto della forza di Coulomb.

Secondo Onsagen questa condizione dipende dalla probabilità P che l’elettrone (e^-) prodotto dal processo fotochimico primario alla temperatura T , e quindi dotato della corrispondente energia termica (kT), posto alla distanza r dalla lacuna dalla quale ha avuto origine (h^+) non ne venga attratto.

La relazione che permette di calcolare tale probabilità è:

$$P = \exp\left(-\frac{r_c}{r}\right) \quad (62)$$

dove:

r è la distanza tra la lacuna ed il corrispondente elettrone [m];

r_c è la distanza alla quale il potenziale di Coulomb tra e^- ed h^+ , che ne causerebbe la riassociazione, equivale all'energia termica posseduta dall'elettrone favorendone la dispersione data dalla relazione successiva.

$$r_c = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T} \quad (63)$$

dove:

e è la carica elementare ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C),

ϵ_0 la permittività (costante dielettrica) del vuoto ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$),

ϵ_r la permittività (costante dielettrica) del mezzo disperdente ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$),

k_B la costante di Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) e

T la temperatura in Kelvin.

A titolo esemplificativo, si può calcolare che, alla temperatura di 298°K, se il mezzo disperdente è acqua ($\epsilon_{H_2O} = 78,5 \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$) il 50,97% degli elettroni ottenuti dal processo fotochimico primario si trova a distanze superiori ad 1nm dalla corrispondente lacuna mentre se il mezzo disperdente è il benzene ($\epsilon_{C_6H_6} = 2 \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$) il 100% degli elettroni si trova ad una distanza inferiore dalla lacuna che lo ha originato.

Si spiega in tal modo il differente comportamento dei mezzi disperdenti durante i processi fotochimici.

5.5.6. Effetto del fotocatalizzatore

Il passaggio dell'elettrone, che una volta eccitato si trova nella banda di conduzione del fotocatalizzatore, alla specie destinata ad essere ridotta o al contrario dalla specie ridotta alla lacuna presente nella corrispondente banda di valenza avviene in maniera non dissimile a quanto avviene in un processo elettrodico.

Per questo motivo, è possibile associare al processo di riduzione, come anche a quello di ossidazione un lavoro utile pari a

$$\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E \quad (64)$$

Se si sostituisce il ΔG con il valore energetico della banda di conduzione o della banda di valenza è possibile attribuire all'una e all'altra i corrispondenti potenziali di riduzione grazie ai quali avvengono i processi di ossidazione e di riduzione sulla superficie del fotocatalizzatore.

Nella Figura 22 sono riportati i gap di banda per differenti sostanze semiconduttrici ed il riferimento al potenziale standard di riduzione della coppia $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ di riferimento ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

Da tale confronto e dalla considerazione che il mezzo in cui è disperso il Norfloxacin è una soluzione acquosa della quale proprio l'acqua subirà i processi fotochimici primari, appare evidente come il TiO_2 (anatase) rappresenti il semiconduttore di elezione per condurre processi fotochimici in fase acquosa.

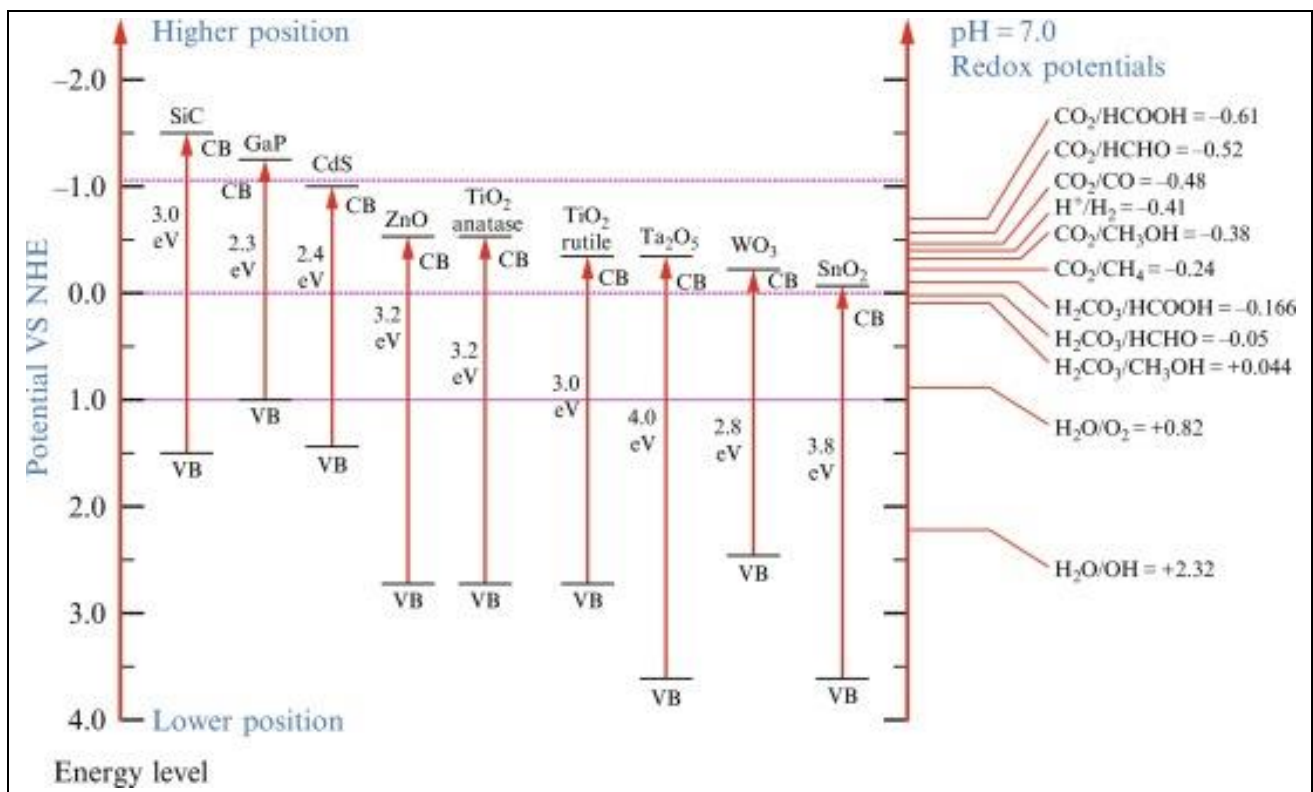


Figura 22 – Gap di banda per differenti semiconduttori

6. Considerazioni preliminari

Alla luce di quanto esposto si è deciso di sperimentare la fotodegradazione del Norfloxacin nelle condizioni sotto riportate.

Malgrado il farmaco sia un composto che allo stato puro si presenti in fase solida, nella sperimentazione che ci si accinge a descrivere è stato utilizzato in soluzione acquosa.

La ragione di questa scelta è dovuta al fatto che questa molecola, assieme ad altri fluorochinoloni, è rinvenuta frequentemente in acque reflue secondarie, e cioè in uscita dagli impianti di trattamento convenzionali.

Il solvente prescelto è l'acqua sia perché in tal modo si simulano le condizioni di scarico, sia quelle di dispersione nei corpi d'acqua naturali accettori.

La necessità di assicurare la similitudine delle condizioni sperimentali a quelle che si verificano nella realtà e nel contempo di rendere agevole il lavoro di indagine e rendere meno ardue le misure con la strumentazione analitica disponibile, ha spinto verso l'adozione di una concentrazione del farmaco di 10 mg·L⁻¹ ottenuta, tuttavia, con acqua distillata ultrapura (18 MΩ·cm) onde evitare sostanze estranee potessero interferire nella sperimentazione competendo con il fluorochinolone nelle reazioni che lo coinvolgono o determinando i fenomeni di gegenschein a causa dell'aumentata turbidità del mezzo causata dalla loro presenza in sospensione.

L'abbondante presenza dell'acqua nella miscela che simula l'acqua reflua contenente il norfloxacin induce a scegliere, tra le sostanze semiconduttrici in grado di catalizzare la reazione fotochimica, il biossido di titanio in quanto, alla temperatura di reazione (25°C), alle energie della banda di valenza e di quella di conduzione del TiO₂ corrispondono dei potenziali di riduzione in grado di promuovere la riduzione e l'ossidazione dell'acqua con la necessaria abbondante produzione di specie radicaliche che inizieranno le reazioni a carico del norfloxacin.

La scelta del TiO₂ come fotocatalizzatore ha imposto l'adozione di una sorgente luminosa in grado di emettere la radiazione con lunghezza d'onda di 388nm indispensabile per permettere al semiconduttore di produrre le specie radicaliche che avvieranno il processo di trasformazione del fluorochinolone.

Circa la forma di TiO₂ utilizzata, in previsione di una possibile utilizzazione di questo materiale su scala industriale, è stata accordata la preferenza a quella nella

Proprietà	Valore	UM
Molecular Formula	TiO ₂	
Molecular Weight	79,87	g/mol
Hydrogen Bond Donor Count	0	
Hydrogen Bond Acceptor Count	2	
Rotatable Bond Count	0	
Exact Mass	79,93777	g/mol
Monoisotopic Mass	79,93777	g/mol
Topological Polar Surface Area	34,1	Å ²
Heavy Atom Count	3	
Formal Charge	0	
Physical Description	Solid	
Form	crystalline powder – Anatase – Rutile – Brookite	
Color	White	
Melting Point	1855	°C
Solubility at 25 °C	in water Insoluble in organics Insoluble	
Density at 25 °C	3,9 – 4,3	kg m ⁻³

Tabella 18 – TiO₂: proprietà chimiche

quale il semiconduttore è immobilizzato su entrambe le superfici cilindriche (interna ed esterna) di un tubo di vetro di borosilicato.

La forma in polvere dispersa nel mezzo di reazione, per quanto presenti una estensione superficiale specifica maggiore di quella immobilizzata, richiederebbe, in campo industriale, il suo recupero dalla miscela di reazione, operazione questa non sempre praticabile.

Inoltre, in mezzo acquoso, la separazione delle cariche, (e^{-}/h^{+}) prodotte sulla superficie del catalizzatore permangono senza ricombinarsi per un tempo sufficientemente lungo da assicurare la loro partecipazione ai processi che portano alla trasformazione del norfloxacin così come previsto dalla relazione di Onsager citata in precedenza.

In considerazione dei valori di pK_{a1} e pK_{a2} e le maggiori solubilità espresse dal norfloxacin a $pH \neq 7$, per condurre le prove di degradazione sono stati adottati tre valori di pH (4, 10 e 7) in corrispondenza dei quali il farmaco si possa trovare ragionevolmente in forma rispettivamente protonata, deprotonata e zwitterionica al fine di valutare percorsi reattivi differenti.

7. Attrezzature utilizzate

Nel corso delle esperienze condotte durante il corso di Dottorato, per ovviare alla variabile intensità delle radiazioni elettromagnetiche, specialmente quelle ricadenti nella regione dell'UV-Vis, il processo fotochimico è stato condotto con un simulatore solare prodotto dalla HERAEUS-ATLAS Suntest CPS+, Chicago, USA equipaggiato con una lampada ad arco allo Xenon in grado di fornire una intensità costante di radiazioni elettromagnetiche nelle regioni spettrali di interesse e riportate in Figura 23.



Figura 23 – Il simulatore solare HERAEUS-ATLAS Suntest CPS+

La lampada montata nello strumento, protetta da un filtro al quarzo, esprime una potenza nominale massima di 1800 W ($1800 \text{ J}\cdot\text{s} = 2,884 \cdot 10^{22} \text{ eV}\cdot\text{s}$) sottoforma di radiazioni elettromagnetiche ricadenti nelle regioni spettrali UV-Vis, tra le quali quella di $\lambda=388 \pm 0,5 \text{ nm}$ ($\nu = 7,727 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) contribuisce per circa 2,22 W ($2,22 \text{ J}\cdot\text{s} = 1,386 \cdot 10^{19} \text{ eV}\cdot\text{s}$) alla potenza totale irradiata alla quale corrispondono $4,336 \cdot 10^{36} \text{ s}^{-1}$ fotoni calcolati, al lordo delle dispersioni, dell'assorbimento e delle riflessioni prodotti dei materiali impiegati, secondo la relazione:

$$n_f = \frac{W_{388}^{Xe}}{h \cdot \nu} = \frac{W_{388}^{Xe}}{h \cdot \frac{c}{\lambda}} \quad (65)$$

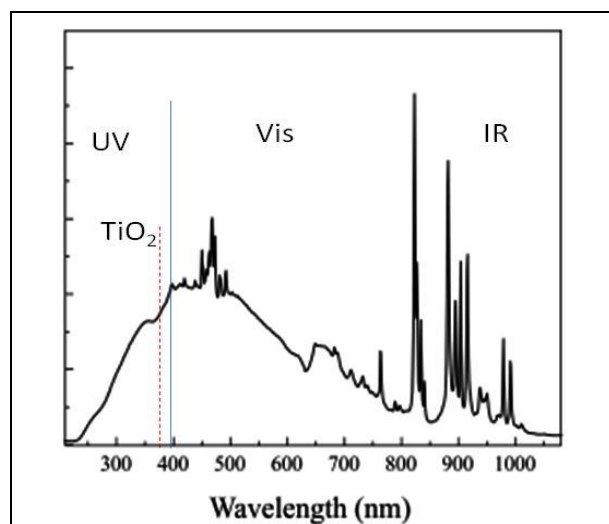
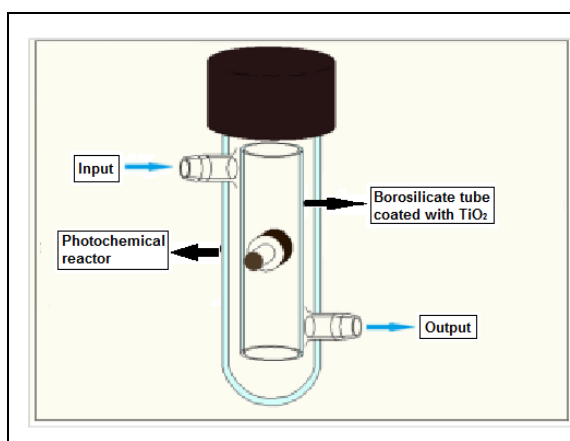


Figura 24 – Spettro di emissione della lampada ad arco di Xenon con indicazione della frequenza assorbita dal TiO_2

Il reattore consta di un recipiente di vetro al borosilicato del volume di 420 ml dotato di un'apertura per l'accesso all'interno e due becchi portatubo per il collegamento alla pompa di riciclo.



Reattore	
Lunghezza [mm]	190
Diametro esterno [mm]	50
Diametro interno [mm]	46
Volume [ml]	420
Tubo catalitico	
Lunghezza [mm]	149
Diametro esterno [mm]	31
Diametro interno [mm]	28
Spessore [mm]	2,5
Superficie esterna [mm ²]	14511,02
Superficie interna [mm ²]	13106,72
Superficie totale [mm ²]	27617,74

Figura 25 – Il reattore fotochimico e le sue caratteristiche geometriche

All'interno del reattore si trova l'alloggiamento per il tubo catalitico e il relativo sistema di fissaggio.

Il tubo catalitico è costituito da un tubo di vetro rivestito da TiO_2 secondo le modalità descritte da Khalaf (2018) che hanno permesso la deposizione di $40 \pm 6 \text{ nm}$ su ciascuna faccia del supporto di 2,5mm di spessore.^{86, 87, 88}

Le caratteristiche geometriche degli elementi che costituiscono il reattore fotochimico sono riportate nella Figura 25.

Il fotoreattore è alimentato, in ciascuna prova, della soluzione di norfloxacin impiegata nelle prove attraverso un flusso di $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ proveniente dalla mandata di una pompa peristaltica (Autoclude model V, Velp Scientifica Usmate, Milano, Italy) a portata variabile.

Alla pompa, come anche al SUNTEST, fa capo un serbatoio ed un rubinetto a tre vie per poter spillare campioni della miscela d'interesse il tutto montato secondo lo schema in Figura 27.

La sezione di analisi e controllo dell'esperimento è rappresentata da un apparato HPLC Agilent series 1200 (Agilent Scientific Instruments, Santa Clara CA, USA) costituito da:

- Colonna cromatografica (Sildenafil Kinetex C18 150mm, & 4,6mm, 5 μm)
- Gruppo di pompaggio
- Campionatore automatico
- Rilevatore DAD (295nm, 280nm, 254nm, 230nm)
- Computer di comando, controllo ed acquisizione dati.

La fase mobile necessaria ad eluire, separare i prodotti componenti le miscele di reazione e permetterne la misura della concentrazione è stata ottenuta utilizzando i composti riportati nella Figura 29 secondo la metodica ivi indicata.

La tossicità residua delle miscele di reazione è stata valutata mediante il test biologico di tossicità acuta Microtox® prodotto da AZUR Environmental. Strategic Diagnostics Inc. Newark, USA (Figura 30).



Figura 26 – Pompa peristaltica Autoclude model V

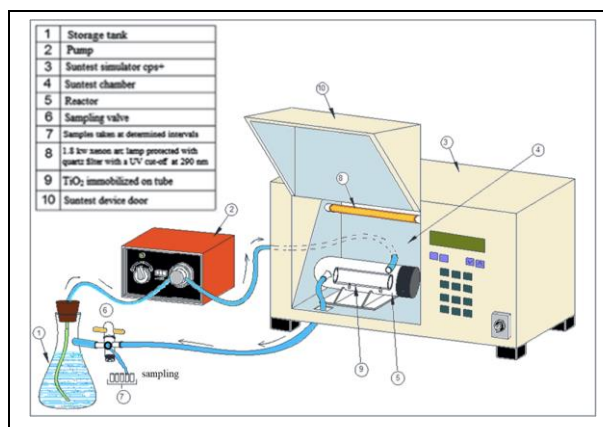


Figura 27 – Configurazione del sistema di reazione

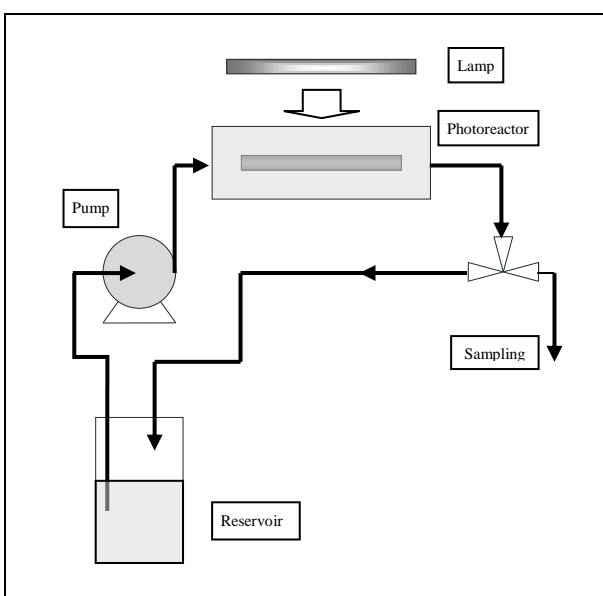


Figura 28 – Schema funzionale del sistema di reazione



Tempo [min]	H ₂ O (18MΩ) + Formic Ac. (0,1%) [%]	Acetonitrile [%]	Flusso [ml·min ⁻¹]	Pressione Max. [bar]
0	100	0	1,000	400
5	85	15	1,000	400
12	0	100	1,000	400
17	100	0	1,000	400
20	Stop			

Figura 29 – Postazione HPLC Agilent Technologies series 1200 e condizione cromatografiche adottate

Il metodo, che prevede l'impiego del luminometro M500 i dati del quale sono elaborati con il software Microtox Omni, è conforme allo standard ISO 11348, è stato introdotto in Italia con D. Lgs. 152/99 e si basa sulla misura della riduzione della bioluminescenza naturale dei batteri della specie *Allivibrio fischeri* qualora il substrato con il quale questi sono messi in contatto contenga contaminanti tossici che ne provochino la riduzione del metabolismo.

La temperatura della miscela di reazione è stata stimata misurando la temperatura della superficie del fotoreattore mediante un termometro ad infrarossi (Parkside PTIA1) avente un range di misura compreso tra 380°C e -50°C e precisione $\pm 1,5^\circ\text{C}$ ($T > 0^\circ\text{C}$) o $\pm 3,0^\circ\text{C}$ ($T < 0^\circ\text{C}$) (Figura 31).



Figura 30 – Luminometro M500 utilizzato nei test (Foto AZUL Environmental. Strategic Diagnostics Inc. Newark, USA)



Figura 31 – Termometro ad infrarossi (Parkside PTIA1)

8. Pianificazione della sperimentazione

La necessità di valutare la degradabilità del Norfloxacin per via fotochimica e poterne agevolmente individuare i prodotti di reazione ha spinto ad adottare, nell'esecuzione delle esperienze, concentrazioni di antibiotico pari a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pari a $31 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ invece di quelle comunemente misurate nelle acque reflue tal quali e variabili intorno a $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pari a $31 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

In tal modo, pur mantenendo bassa la concentrazione dell'inquinante, si possono determinare le concentrazioni residue e le concentrazioni dei prodotti di reazione confidando che queste assumano valori facilmente rilevabili con gli strumenti utilizzati.

Al pari della matrice caratteristica degli scarichi, il solvente utilizzato è stato acqua ultrapura il cui pH è stato portato a valori 4 e 10 mediante aggiunte di 1ml 0,1N di H_2SO_4 o NaOH rispettivamente.

La soluzione a pH 7 è stata ottenuta in modo analogo per aggiunta di 1ml di soluzione PBS ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) diluita e correggendo successivamente il pH mediante aggiunte dei necessari volumi di soluzione 0,1N di H_2SO_4 o NaOH.

La scelta dell'idrossido di sodio, dell'acido solforico e del PBS è stata legata alla prevedibile scarsa capacità degli ioni componenti di partecipare alle reazioni radicaliche promosse dal TiO_2 .

Seguendo questi criteri sono state prodotte le soluzioni madre ciascuna del volume di 1000 mL.

Da ciascuna soluzione madre sono stati prelevati, di volta in volta, volumi di 800 mL con i quali è stato riempito il serbatoio di alimentazione del reattore.

È stata quindi avviata la pompa peristaltica e, una volta che il reattore fosse riempito stabilmente nel suo volume, è stata accesa la lampada del SUNTEST.

In modo analogo è stata condotta una prova nella quale il TiO_2 , anziché fissato su supporto inerte, è stato disperso in sospensione nella miscela di reazione a pH=7 ottenuto mediante PBS.

In questo caso la quantità di TiO_2 , utilizzata è stata di $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

I tempi di esposizione sono stati di 6 ore per le prove con catalizzatore immobilizzato e di 5 ore nel caso in cui il catalizzatore era disperso.

In Figura 32 sono sintetizzate le composizioni delle miscele di reazione e le condizioni di reazione.

Al termine di ogni prova i campioni spillati dal reattore sono stati raccolti in vials di vetro ed analizzati mediante HPLC secondo la metodica descritta nella precedente Figura 29.

In tutte le prove la temperatura della miscela di reazione, misurata all'atto del campionamento sulla superficie esterna del tubo di reazione mediante termometro ad infrarossi, è oscillata tra $27,4^\circ\text{C}$ e $29,3^\circ\text{C}$.

Gli stessi campioni sono stati inviati presso il laboratorio di Lab Instruments S.r.l. di Castellana Grotte per essere sottoposti a HPLC-MS al fine di identificare i prodotti di reazione.

Infine, per i campioni derivanti dalle miscele di reazione a pH 4, pH 7 e a pH 10 e limitatamente ai tempi di reazione iniziali (t=0) e finali (t=360) sono state effettuate delle prove di tossicità acuta con il citato Microtox® eseguite presso il laboratorio del Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto di Ricerche Sulle Acque (CNR–IRSA) di Taranto che ne ha descritto la metodica⁸⁹.

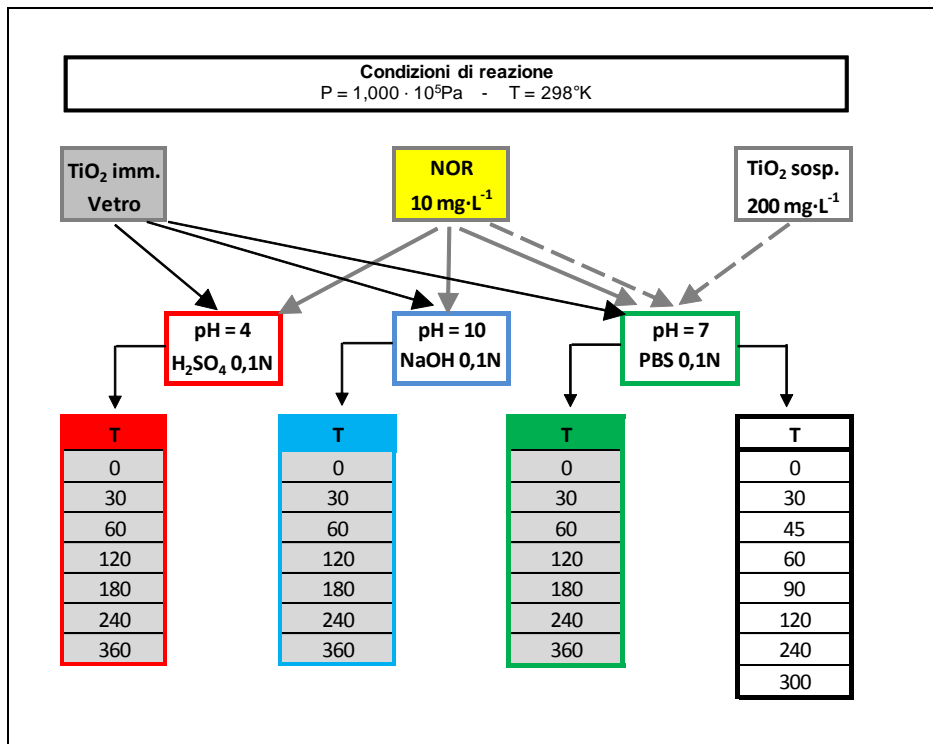


Figura 32 – le composizioni delle miscele di reazione e le condizioni di reazione.

9. Risultati sperimentali

In ogni test – sia nel corso di quelli con catalizzatore immobilizzato che in quello con catalizzatore in sospensione – una volta avviato il flusso di soluzione NOR/H₂O attraverso l'avvio della pompa peristaltica, è stato prelevato il campione iniziale (t=0).

Successivamente, dopo aver provveduto ad avviare anche l'irraggiamento mediante l'accensione della lampada ad arco di Xenon, dall'apposita derivazione, sono stati prelevati dalle miscele di reazione di ciascun test i campioni corrispondenti ai tempi di irraggiamento indicati in Figura 32

Prima che ogni campione così ottenuto fosse sottoposto ad analisi cromatografica mediante la stazione HPLC e secondo le condizioni descritte in precedenza, si è reso necessario

- individuare il segnale prodotto dal rivelatore corrispondente al transito del Norfloxacin fra quelli eventualmente ottenuti dalla stessa corsa cromatografica a differenti lunghezze d'onda,
- selezionare la lunghezza d'onda letta dal rivelatore in corrispondenza della quale il segnale attribuito al Norfloxacin risulti essere meno disturbato,
- adattare la composizione della fase mobile e la sua portata al fine di ottenere un segnale utilizzabile per essere utilizzato nei calcoli successivi.

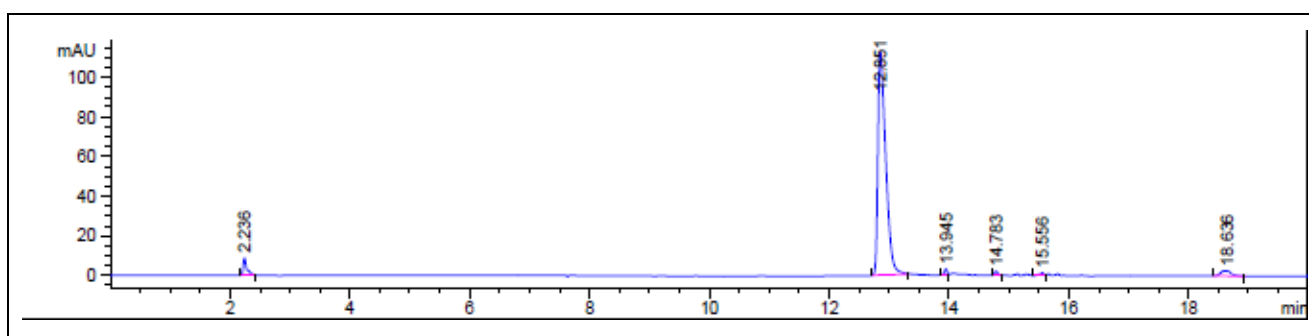


Figura 33 – Il cromatogramma del Norfloxacin ($\lambda=280$ nm)

Tali operazioni hanno permesso di ottenere, tramite il rivelatore a DAD, un segnale a 280 nm alle condizioni riportate in precedenza, un segnale riportato in Figura 33 corrispondente alla concentrazione di Norfloxacin pari a 10 mg·L⁻¹ in una soluzione a pH=7 per PBS ed avente le caratteristiche indicate in Tabella 19

Inoltre, al fine di poter calcolare le concentrazioni dell'antibiotico nei campioni sottoposti ad irraggiamento è necessario correlare l'intensità del segnale, intesa come area sottesa dal picco prodotto dal passaggio dell'analita attraverso il rivelatore, con la concentrazione di Norfloxacin nella soluzione che ha generato il segnale stesso.

Retention Time	[min]	12,851
Width	[min]	0,1380
Area	[mAU*s]	1045,00
Height	[mAU]	113,10798
Area	%	91,1653

L'espressione che mette in relazione l'intensità del segnale e concentrazione si ottiene determinando, a concentrazioni di analita variabili e note, l'intensità delle aree sottese dai picchi prodotti dallo stesso analita.

Tabella 19 – Caratteristiche del segnale HPLC attribuito al Norfloxacin

La proporzionalità tra concentrazione e area del picco $A = f([C])$ permette di calcolare una equazione inversa $[C] = f'(A)$ dalla quale ottenere il valore incognito della concentrazione del soluto disponendo di noti valori di area del picco (Figura 34).

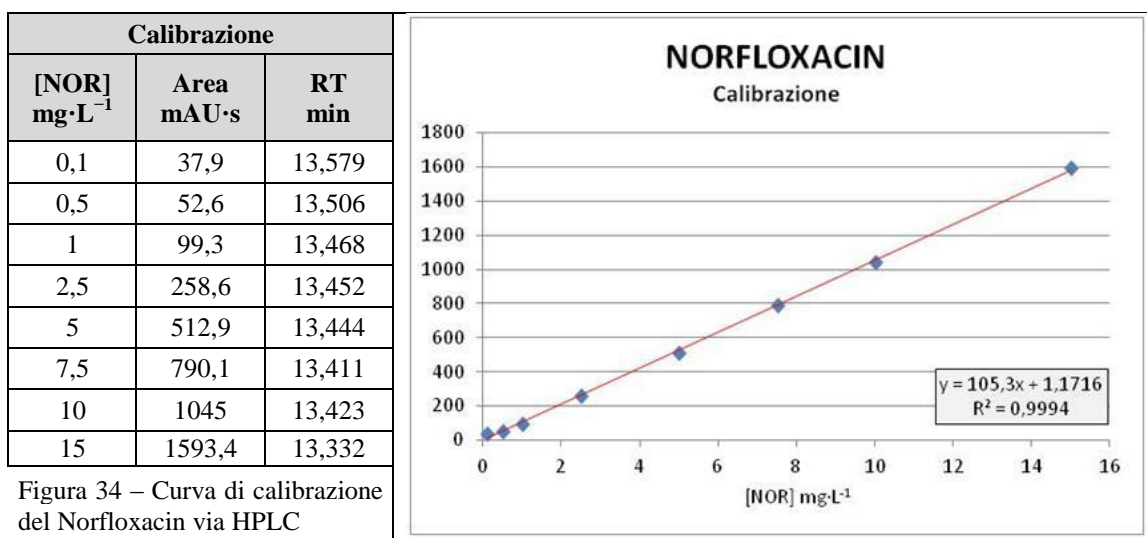


Figura 34 – Curva di calibrazione del Norfloxacin via HPLC

Pertanto, disponendo in un grafico i punti che rappresentano le coppie di valori (x;y), attribuendo ad x le concentrazioni note utilizzate in fase di calibrazione e ad y le aree sottese al picchi corrispondenti alle differenti concentrazioni, è possibile calcolare la retta di regressione, o di calibrazione,

$$y = 105,3 \cdot x + 1,1716 \quad (66)$$

dalla quale si può elaborare la funzione inversa

$$\frac{(y - 1,1716)}{105,3} = x \quad (67)$$

attraverso la quale calcolare le concentrazioni incognite di Norfloxacin dei campioni analizzati.

Le corse cromatografiche alle quali sono stati sottoposti i campioni ottenuti nei differenti test hanno permesso di determinare le concentrazioni residue dell'antibiotico in funzione del tempo di irraggiamento rappresentate nelle Figure 35, 36, 37 e 38

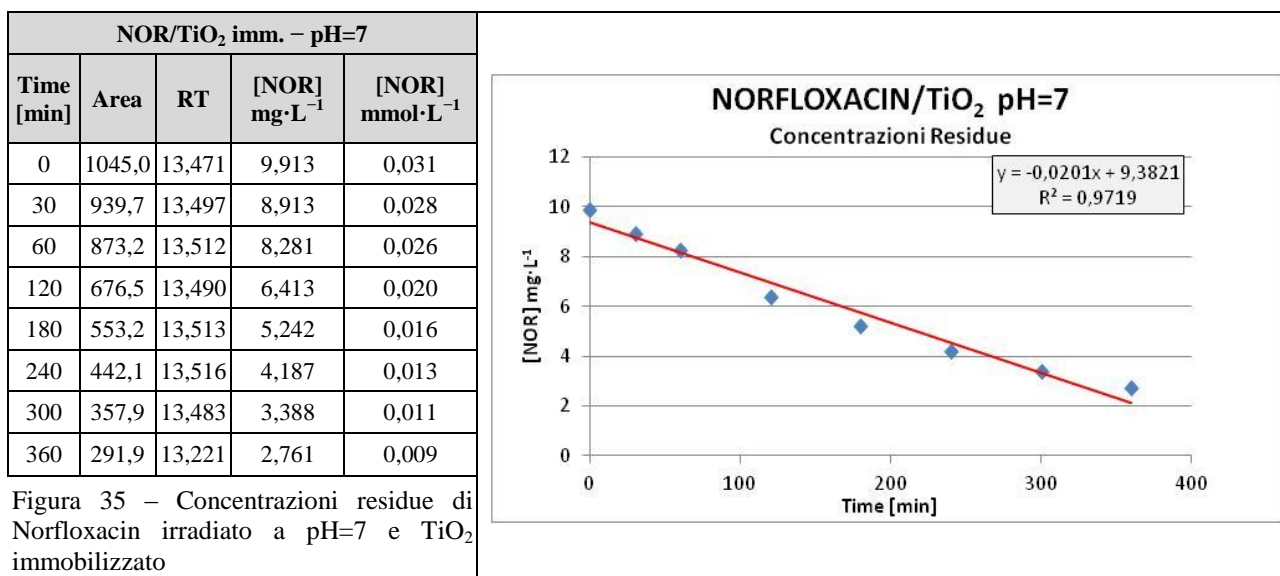
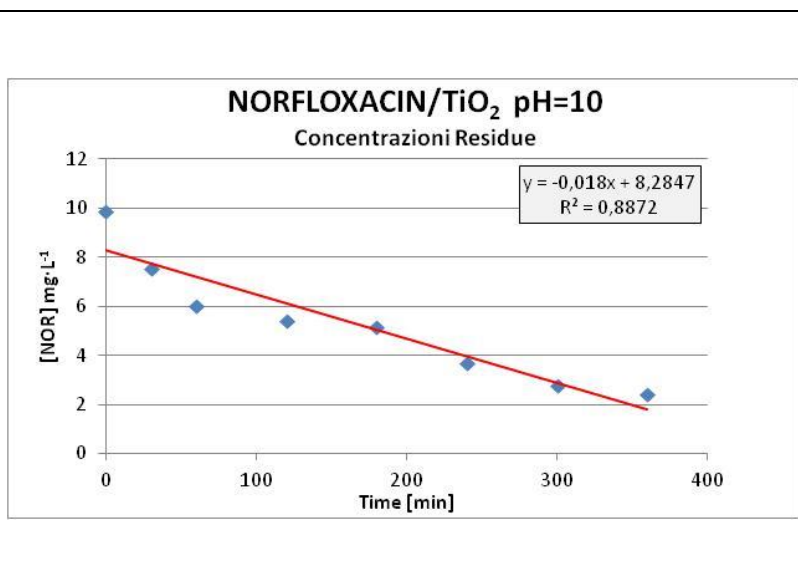


Figura 35 – Concentrazioni residue di Norfloxacin irradiato a pH=7 e TiO₂ immobilizzato

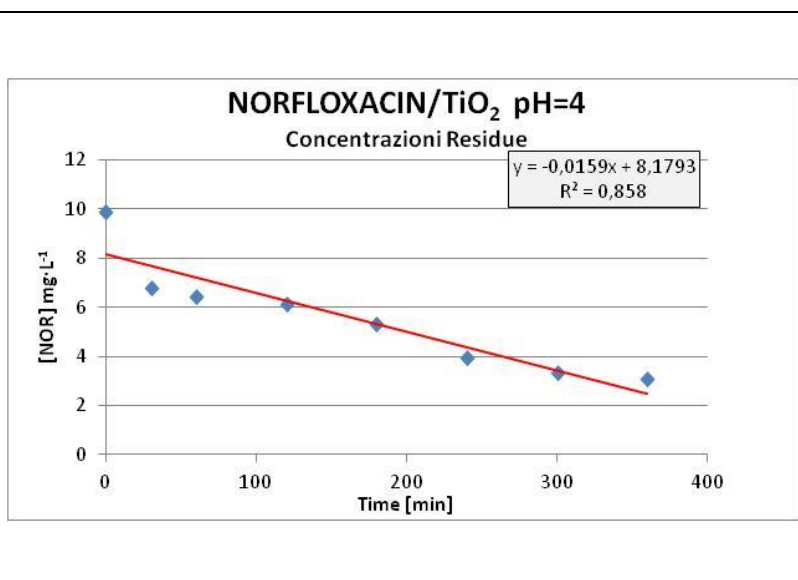
NOR/TiO ₂ imm. – pH=10				
Time [min]	Area	RT	[NOR] mg·L ⁻¹	[NOR] mmol·L ⁻¹
0	1045,0	13,359	9,913	0,031
30	797,3	13,341	7,561	0,024
60	638,0	13,366	6,048	0,019
120	575,2	13,329	5,451	0,017
180	544,3	13,309	5,158	0,016
240	389,8	13,328	3,691	0,012
300	294,3	13,266	2,784	0,009
360	257,6	13,289	2,435	0,008

Figura 36 – Concentrazioni residue di Norfloxacin irradiato a pH=10 e TiO₂ immobilizzato



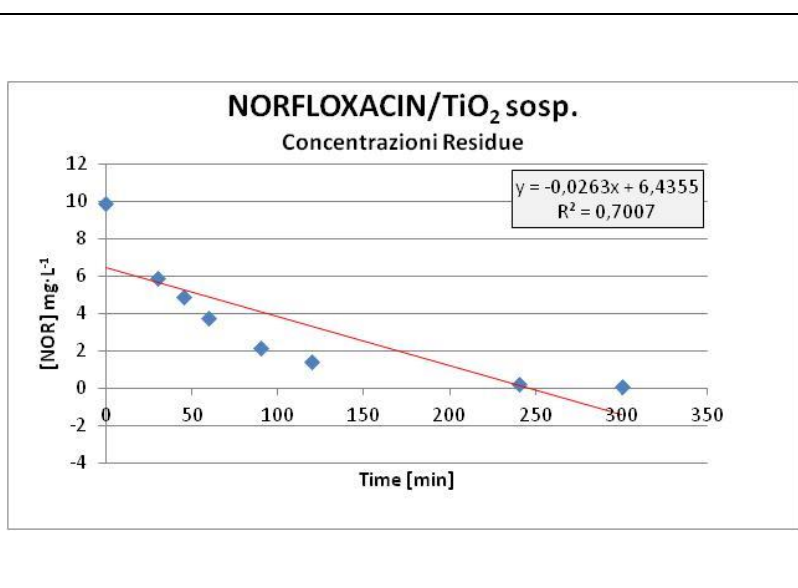
NOR/TiO ₂ imm. – pH=4				
Time [min]	Area	RT	[NOR] mg·L ⁻¹	[NOR] mmol·L ⁻¹
0	1045,0	13,323	9,913	0,031
30	717,8	13,360	6,806	0,021
60	679,1	13,413	6,438	0,020
120	645,4	13,297	6,118	0,019
180	564,0	13,332	5,345	0,017
240	415,8	13,306	3,938	0,012
300	353,3	13,293	3,344	0,010
360	324,6	13,321	3,071	0,010

Figura 37 – Concentrazioni residue di Norfloxacin irradiato a pH=4 e TiO₂ immobilizzato



NOR/TiO ₂ susp. – pH=7				
Time [min]	Area	RT	[NOR] mg·L ⁻¹	[NOR] mmol·L ⁻¹
0	1045,0	13,323	9,913	0,031
30	679,1	13,413	5,891	0,018
45	645,4	13,297	4,867	0,015
60	564,0	13,332	3,736	0,012
90	415,8	13,306	2,137	0,007
120	353,3	13,293	1,394	0,004
240	324,6	13,321	0,214	0,001
300	122,9	13,326	0,081	0,000

Figura 38 – Concentrazioni residue di Norfloxacin irradiato a pH=7 e TiO₂ in sospensione



Dal confronto tra le concentrazioni residue di Norfloxacina determinate analiticamente ai tempi di campionamento (C_t) e quelle calcolate per gli stessi tempi (C_t^*) tramite l'applicazione delle forme integrate e corrispondenti alle cinetiche di ordine zero

$$C_t = C_o - k \cdot t \quad (68)$$

uno

$$C_t = C_o \cdot e^{-k \cdot t} \quad (69)$$

e due

$$\frac{C_o}{C_t} = 1 + \frac{1}{(t_{1/2} \cdot t)} \quad (70)$$

è stato possibile determinare l'ordine di reazione per ciascun test e apprezzare la bontà di tale determinazione calcolando i rispettivi coefficienti di correlazione (R^2) e quadrati degli scarti.

Da tali elaborazioni è risultato che tutte le reazioni che vedono diminuire la concentrazione del Norfloxacina per effetto dell'irraggiamento utilizzando TiO_2 sia in sospensione, sia in forma immobilizzata su supporto vetroso, seguono una cinetica di ordine uno come si evince dalle Figure 39 – 42.

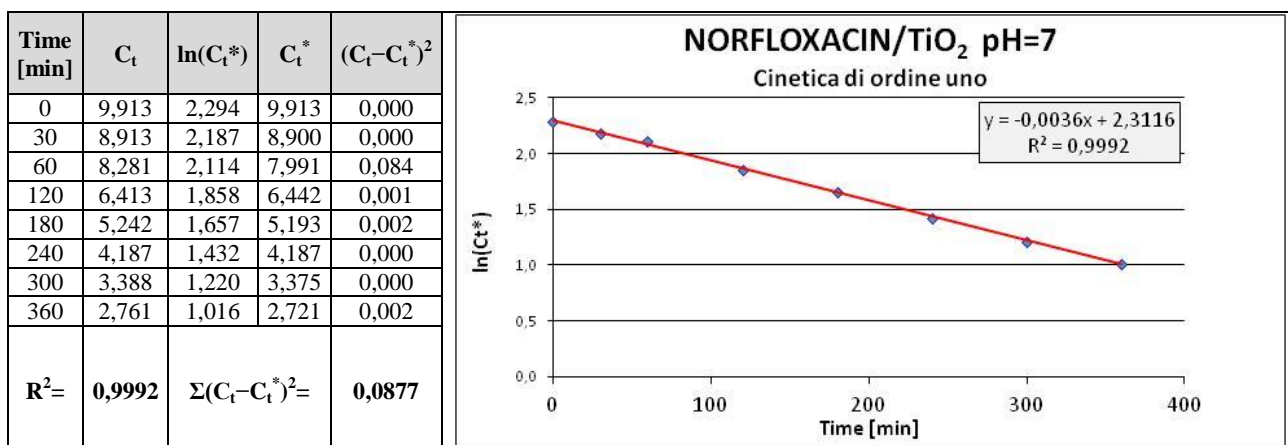


Figura 39 – Norfloxacina/ TiO_2 a pH 7: Calcolo della cinetica di ordine 1

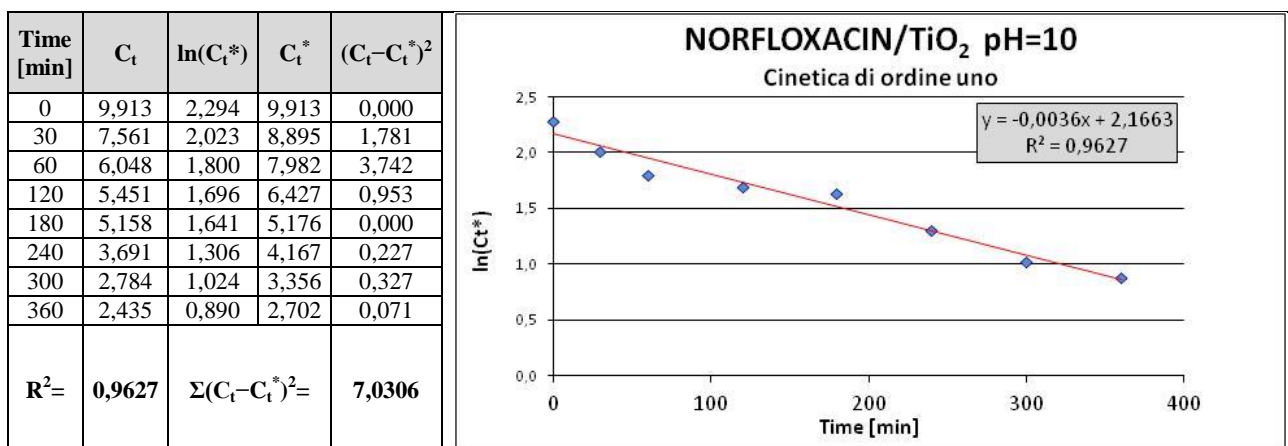


Figura 40 – Norfloxacina/ TiO_2 a pH 10: Calcolo della cinetica di ordine 1

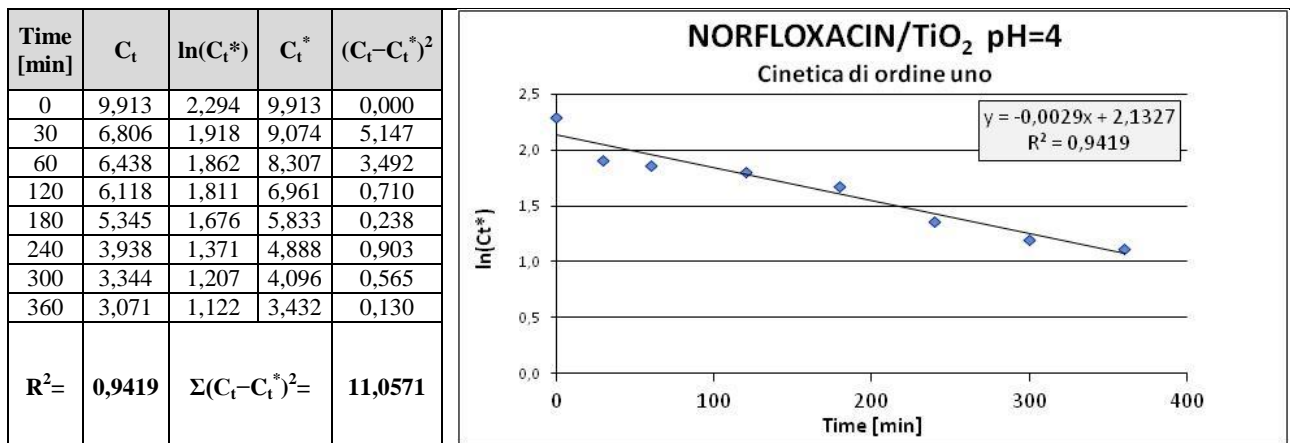


Figura 41 – Norfloxacin/ TiO₂ a pH 4: Calcolo della cinetica di ordine 1

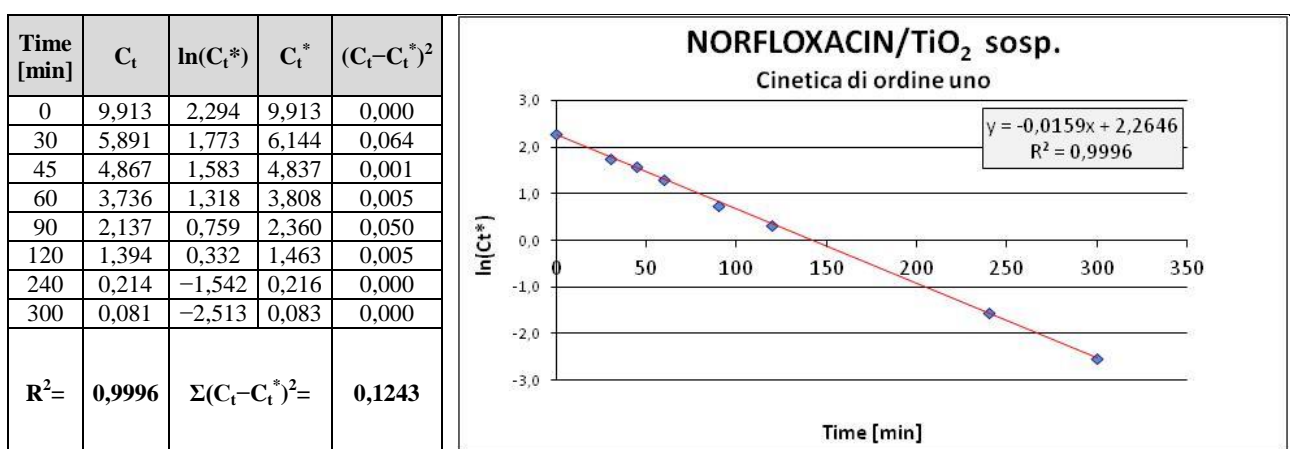


Figura 42 – Norfloxacin/ TiO₂ in sospensione a pH 7: Calcolo della cinetica di ordine 1

La corrispondenza tra l'ordine delle cinetiche delle reazioni e quelle calcolate si evince, inoltre, anche dalla sovrapposibilità dei valori delle concentrazioni determinati analiticamente con quelli calcolati così come si evince dalle Figure 43 – 46

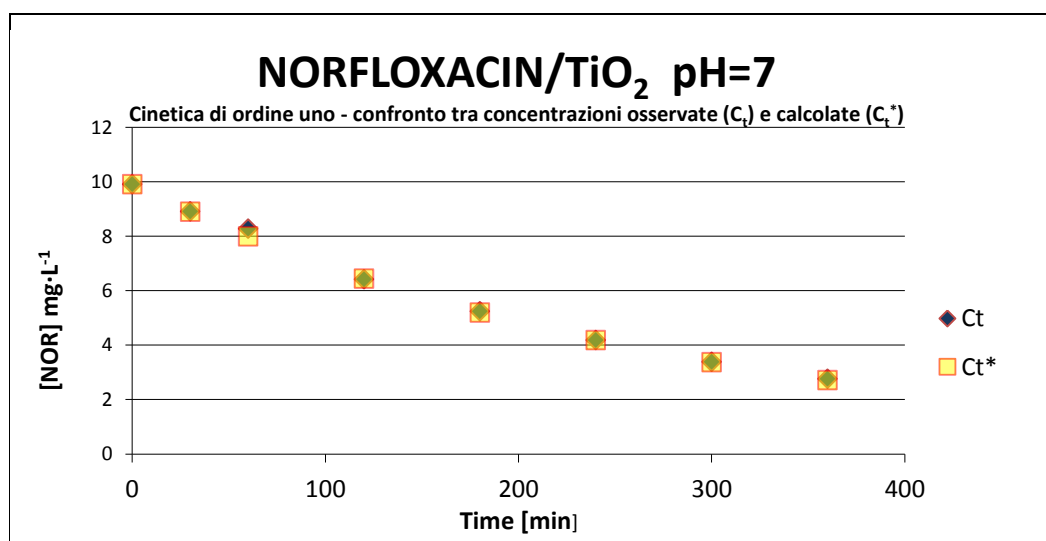


Figura 43 – Norfloxacin/TiO₂ a pH 7: Confronto tra concentrazioni calcolate (C_t^*) e misurate (C_t)

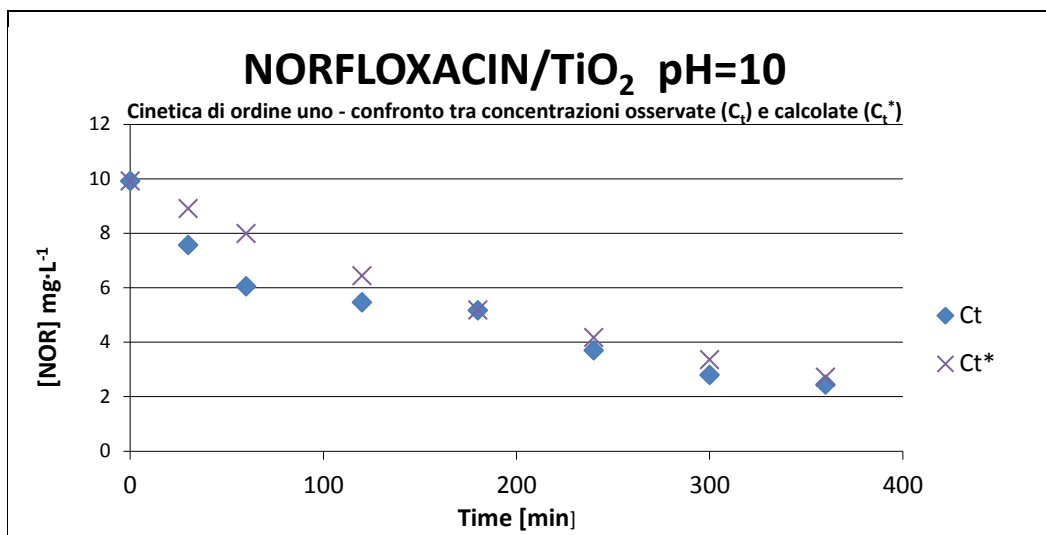


Figura 44 – Norfloxacin/TiO₂ a pH 10: Confronto tra concentrazioni calcolate (C_t^{*}) e misurate (C_t)

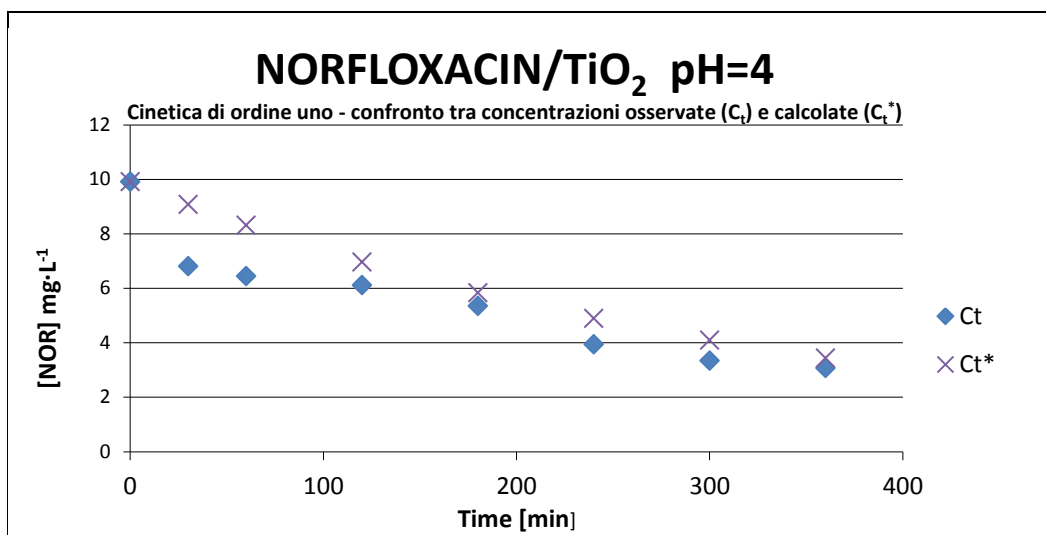


Figura 45 – Norfloxacin/TiO₂ a pH 4: Confronto tra concentrazioni calcolate (C_t^{*}) e misurate (C_t)

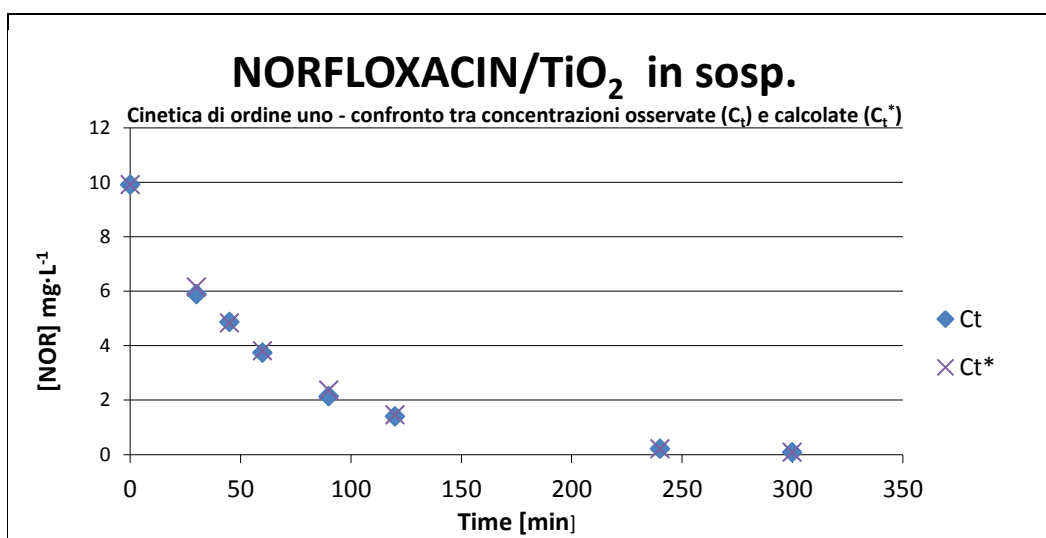


Figura 46 – Norfloxacin/TiO₂ sosp. a pH 7: Confronto tra concentrazioni calcolate (C_t^{*}) e misurate (C_t)

La velocità delle reazioni di fotodegradazione condotte a carico del Norfloxacin e descritte nel presente lavoro può essere espressa in maniera più intuitiva attraverso il tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$ in minuti) che, nel caso delle reazioni di primo ordine, è calcolato con la relazione

$$k_v \cdot t_{1/2} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2} \cdot [NOR]_0}{[NOR]_0}\right) = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2 \quad (71)$$

dalla quale si ottiene

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v} \quad (72)$$

Dall'elaborazione dei dati, inoltre, è stato possibile calcolare, in funzione del pH e della forma con la quale il fotocatalizzatore è utilizzato, il tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$ in minuti) durante il quale la concentrazione dell'antibiotico nella miscela di reazione assume valori pari alla metà di quelli iniziali.

pH	$t_{1/2}$	
	(TiO ₂ glass)	(TiO ₂ sosp.)
4	235,28	
7	193,01	43,47
10	191,98	

Tabella 20 – Emivita del Norfloxacin nelle reazioni a pH differente e fase di dispersione del catalizzatore

Nella tabella 20 e in figura 47 sono riportati i valori di $t_{1/2}$ corrispondenti ai parametri di reazione che li hanno determinati.

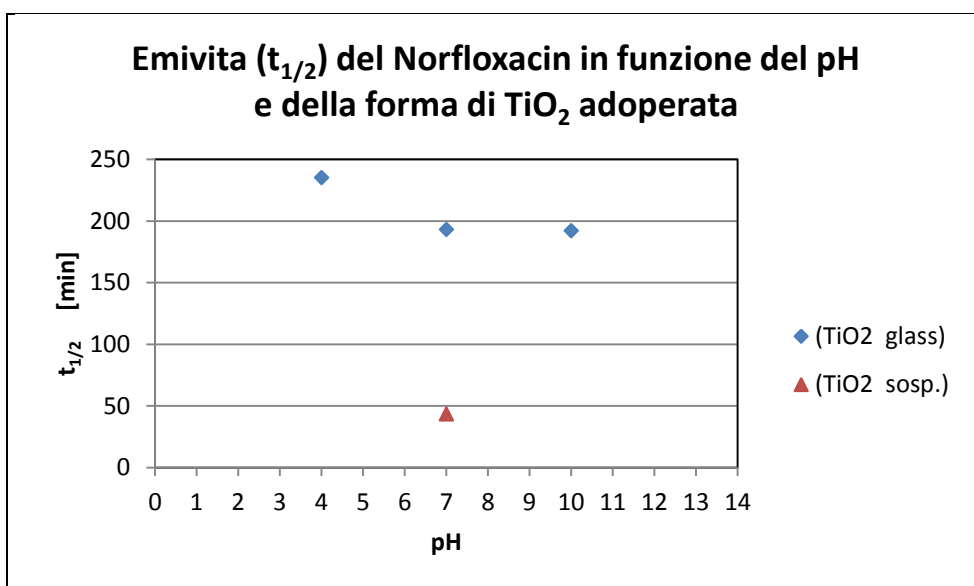


Figura 47 – Emivita ($t_{1/2}$) del Norfloxacin in funzione del pH e della forma di TiO₂ adoperata

La comparazione delle concentrazioni residue di Norfloxacin rilevate nelle prove effettuate permette di mettere in evidenza come le velocità di reazione varino al differire dello stato del fotocatalizzatore – immobilizzato o in sospensione – e l'andamento assunto da tali variazioni in corrispondenza dei valori di pH ai quali queste sono realizzate (Figura 48)

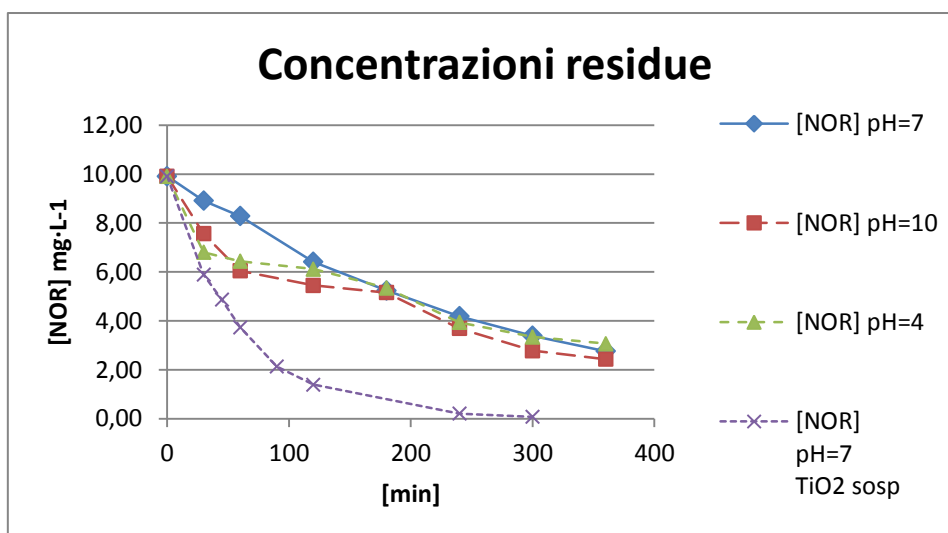


Figura 48 – Le concentrazioni di Norfloxacin nel corso delle reazioni realizzate

Ulteriori informazioni riguardanti il processo di degradazione sono state ottenute attraverso la realizzazione del test di tossicità acuta MICROTOX[®] messo a punto da IRSA-CNR basato sull'inibizione della bioluminescenza di colonie del ceppo NRRL-B-11177 del batterio Gram- di *Vibrio fischeri* (Lehmann, Neumann, 1896) in seguito riclassificato come *Allivibrio fischeri* da Urbanczyk ed altri (2007)⁹⁰.

Il metodo, che vede l'impiego di una sospensione batterica ottenuta mediante la dispersione del microrganismo (0,1 ml) in una soluzione isotonica (0,9 ml), distribuita entro vials da 2,5 ml.

Al volume di sospensione batterica è stato, in seguito, aggiunto 1 ml del campione di cui si vuole determinare la tossicità acuta avendo cura di distribuirlo nei vials in modo da dimezzarne la concentrazione secondo lo schema riportato in tabella 21.

Le successive diluizioni del campione esaminato, eseguite in modo da ottenere concentrazioni – riferite all'antibiotico – decrescenti secondo la relazione

$$[NOR]_n = [NOR]_0 \cdot 2^{-n} = [NOR]_0 \cdot \frac{1}{2^n} \quad (73)$$

determinano una modificazione del metabolismo del batterio che si traduce in una riduzione della sua naturale bioluminescenza assunta come indice della tossicità acuta della miscela di reazione alla corrispondente diluizione.

Diluizione	[NOR]	Campione	Batteri	Soluz. isotonica	Vol. totale
2 ⁻ⁿ	mg·L ⁻¹	ml	ml	ml	ml
0	10	1	0,1	0,9	1
1	5	1	0,1	0,9	1
2	2,5	1	0,1	0,9	1
3	1,25	1	0,1	0,9	1
4	0,625	1	0,1	0,9	1
5	0,3125	1	0,1	0,9	1
6	0,15625	1	0,1	0,9	1
7	0,078125	1	0,1	0,9	1
8	0,039063	1	0,1	0,9	1
9*	0	1*	0,1	0,9	1

*acqua distillata

Tabella 21 – Schema di diluizione del campione

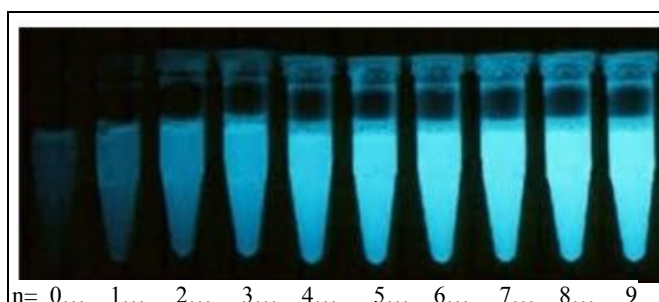


Figura 49 – Variazioni della bioluminescenza in corrispondenza delle differenti diluizione del campione

Dalla misura della luminescenza residua emessa dai batteri (in candele [cd]), eseguita dopo 30 min. dall'aggiunta del campione più o meno diluito, si ricava un indice di tossicità acuta (Effetto %), che nelle esperienze condotte con fotocatalizzatore in sospensione a pH 7 e con fotocatalizzatore immobilizzato a pH 4, 7 e 10 assume gli andamenti riportati nelle figure da 50 a 53 e riferiti alle miscele di reazione corrispondenti ai tempi di irraggiamento 0 min. e 360 min. (300 min. nel caso in cui si è usato TiO_2 in sospensione).

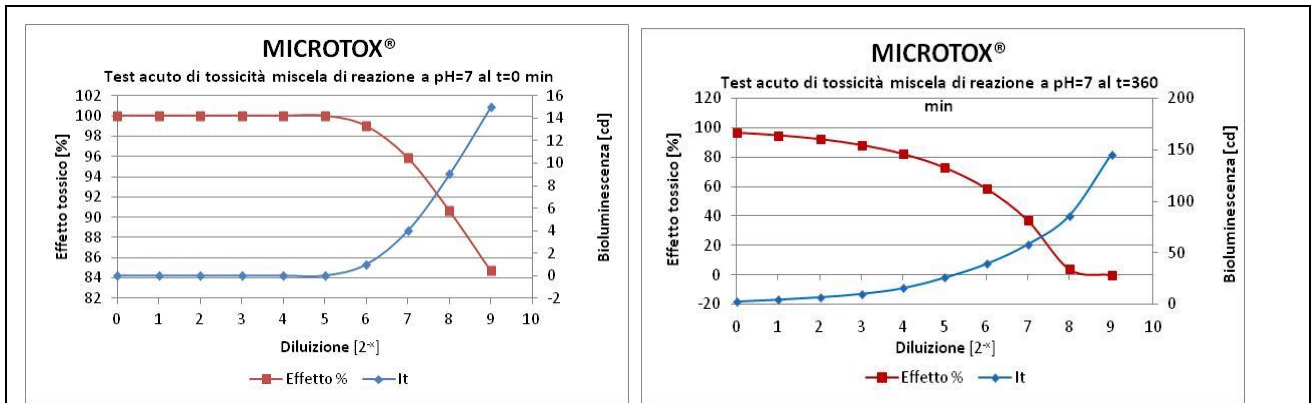


Figura 50 – Norfloxacin/ TiO_2 a pH 7: tossicità acute della miscela di reazione a t = 0 e a t = 360 min.

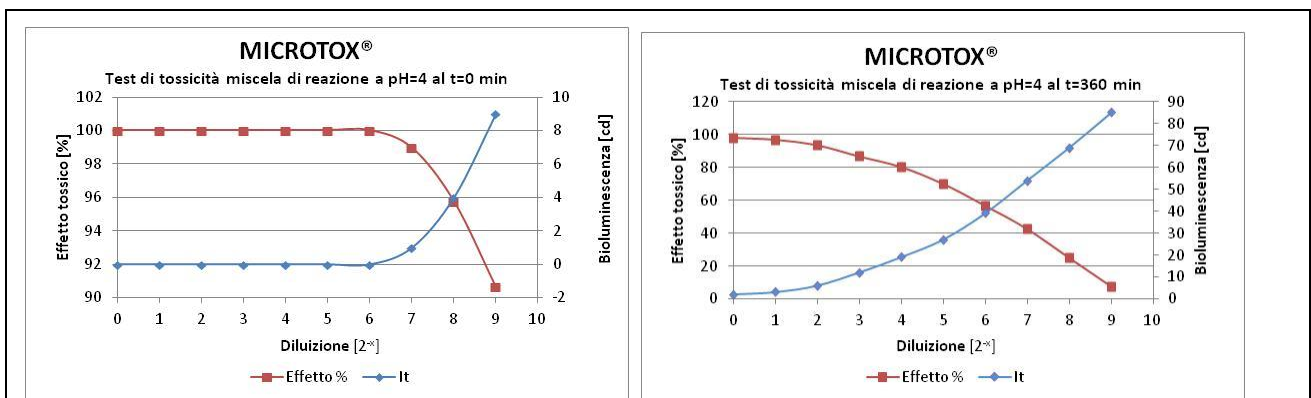


Figura 51 – Norfloxacin/ TiO_2 a pH 4: tossicità acute della miscela di reazione a t = 0 e a t = 360 min.

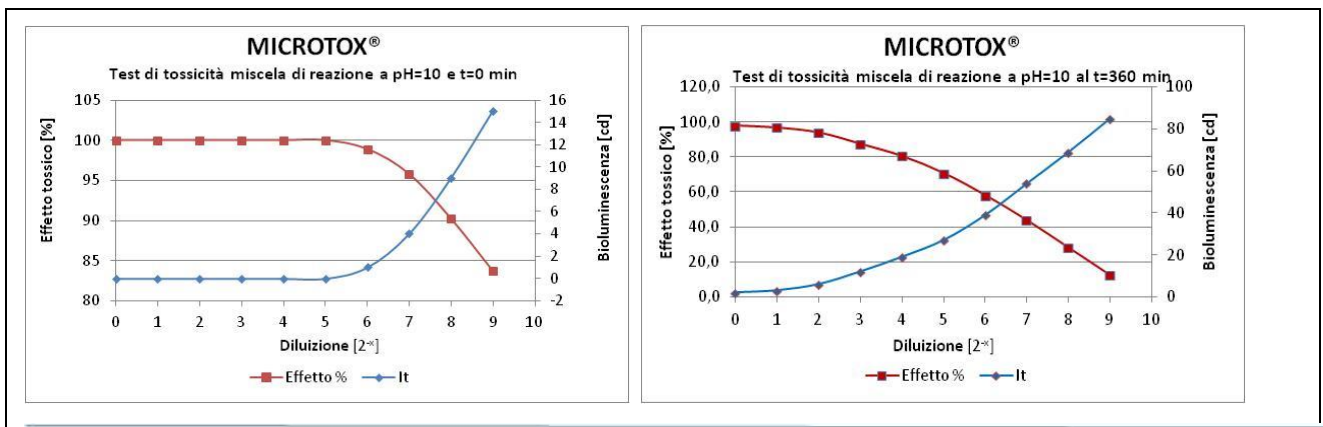


Figura 52 – Norfloxacin/ TiO_2 a pH 10: tossicità acute della miscela di reazione a t = 0 e a t = 360 min.

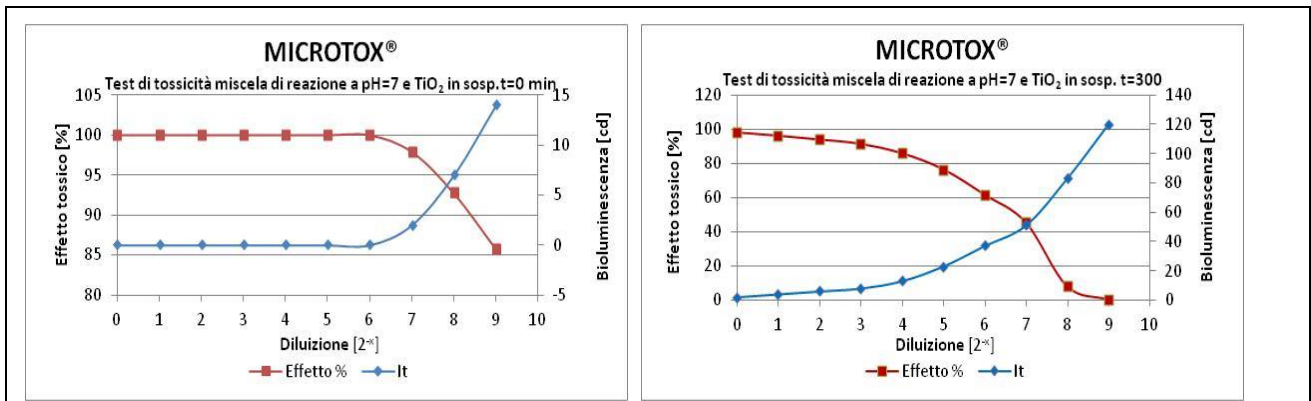


Figura 53 – Norfloxacin/TiO₂ in sospensione a pH 7: tossicità acute della miscela di reazione a t = 0 e a t = 300 min.

10. Discussione

Dall'esame di risultati analitici raccolti durante le esperienze è stato possibile effettuare una serie di osservazioni attinenti:

- la partecipazione del Norfloxacin a processi di fotochimici,
- l'effetto del pH della miscela di reazione sul processo fotochimico,
- l'effetto della fase nella quale il TiO₂ ha espletato l'effetto catalitico,
- la tossicità terminale delle miscele di reazione (MICROTOX[®])

Inoltre, in seguito al particolare tipo di reattore adottato comprensivo del sistema di circuitazione della miscela di reazione, sono state fatte alcune riflessioni circa l'effetto che il flusso realizzato in circuito chiuso tra il reattore stesso e il serbatoio ad esso connesso sull'andamento della reazione fotochimica alla quale il Norfloxacin ha partecipato.

10.1. La partecipazione del Norfloxacin a processi di fotochimici

La partecipazione del Norfloxacin al processo fotochimico promosso dal TiO₂ si evince attraverso la riduzione dell'assorbimento nell'ultravioletto osservato in sede di analisi HPLC.

Infatti, così come all'area del picco rilevato al DAD in corrispondenza della lunghezza d'onda di 280nm nella corsa cromatografica al t = 0 è stata associata la concentrazione di Norfloxacin iniziale pari a antibiotico pari a 10 mg·L⁻¹ (31 μmol·L⁻¹), alle minori aree dei picchi misurati alla stessa lunghezza d'onda in occasione delle corse cromatografiche dei campioni prelevati nei tempi successivi è stato attribuito il significato di una minore concentrazione dell'antibiotico nella miscela di reazione.

Tale decremento, malgrado non sia stato possibile accertarlo per via spettrometrica, si ritiene sia prodotto dalla scomparsa del gruppo cromoforo corrispondente causata dal processo fotochimico.

In considerazione del valore del gap di banda che si realizza con l'eccitazione elettronica del fotocatalizzatore è ipotizzabile che, nel corso del processo fotochimico, i legami interessati dai successivi fenomeni di lisi siano quelli C–N del Norfloxacin.

Infatti, se si assume l'energia libera associata al gap di banda (bg) di 3,2 V secondo la relazione

$$\Delta G^{\circ}_{(bg)} = \Delta H^{\circ}_{(bg)} - T\Delta S^{\circ}_{(bg)} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}_{(bg)} = -1 \cdot 96485 \cdot 3,2 \quad (73)$$

corrisponda ad un valore di -308,7 kJ·mol⁻¹ in grado di provocare la rottura del legame C–N ($\Delta_f H^{\circ} = -276$ kJ·mol⁻¹ v. tab. 13) attraverso un processo la cui esoergonia è data, al netto del contributo entropico $T\Delta S^{\circ}_{(bg)}$, da:

$$\Delta H^{\circ}_{(bg)} = \Delta H^{\circ}_{(bg)} - \Delta_f H^{\circ}_{(C-N)} = -308,7 + 276 = -32,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (74)$$

Da tale considerazioni sembrerebbe ragionevole attendersi, in assenza di riscontri rilevabili in spettrometria di massa, che il processo di fotodegradazione del Norfloxacin possa dare origine a prodotti secondari afferenti alla struttura riportata nella figura 54 derivante dalla deaminazione della molecola di partenza per effetto della minore energia con la quale, nella molecola in esame, l'azoto si lega al carbonio, secondo una reazione ipotetica del tipo:

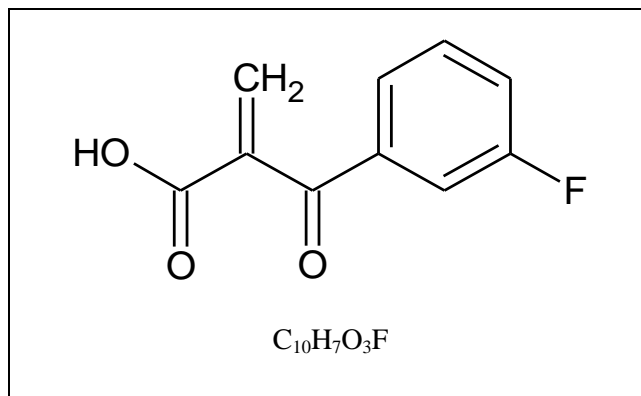
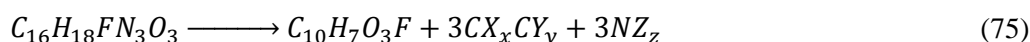


Figura 54 – Possibile prodotto di fotodegradazione del Norfloxacin



(in cui X, Y ed Z rappresentano i differenti gruppi legati agli atomi di carbonio e di azoto derivanti dalla molecola di Norfloxacin) resa favorita per la formazione di eventuali sottoprodotti gassosi.

10.2. Effetto del pH della miscela di reazione sul processo di fotodegradazione del Norfloxacin

L'effetto del pH della miscela di reazione non sembra influenzare in maniera importante la cinetica della reazione di fotodegradazione.

Infatti, in corrispondenza dei differenti pH ai quali le esperienze sono state condotte, le reazioni sembrano assumere i caratteri cinetici di primo ordine le differenze dei quali, pur rilevate, non sono tali da suscitare interesse.

Il tempo di dimezzamento del Norfloxacin nelle reazioni condotte a pH 7 e a pH 10, come calcolato in precedenza è praticamente uguale essendo pari a 193 e 192 minuti rispettivamente.

Leggermente più lenta è la reazione a pH 4 ($t_{1/2} = 235$ min) probabilmente a causa del fatto che la protonazione dei gruppi amminici, qualora siano realmente questi ad essere coinvolti nel processo fotolitico, li renda meno disponibili all'interazione con il fotocatalizzatore.

10.3. Effetto della fase nella quale il TiO_2 ha espletato l'effetto catalitico

Dal confronto tra la cinetica della reazione condotta a pH 7 utilizzando il TiO_2 in sospensione e quella, sempre a pH 7, ma con il fotocatalizzatore immobilizzato si evince che il processo condotto con il TiO_2 disperso appare decisamente più rapido.

Infatti, in questo caso il tempo di dimezzamento della concentrazione dell'antibiotico ($t_{1/2} = 43,47$ min) è di gran lunga inferiore a quello osservato nella corrispondente reazione promossa dal TiO_2 immobilizzato ($t_{1/2} = 193,01$ min) giungendo alla pressochè completa rimozione del Norfloxacin in circa 300 minuti contro gli oltre 400 previsti per gli altri casi.

10.4. Tossicità acuta terminale delle miscele di reazione (MICROTOX®)

I tests MICROTOX® condotti per valutare la tossicità delle miscele di reazione all'inizio ed alla fine dell'irraggiamento hanno permesso di mettere in evidenza come la tossicità delle miscele di reazione prima che iniziasse la reazione fotochimica ($t = 0$) abbia prodotto il totale abbattimento della bioluminescenza dei batteri indicatori.

L'effetto tossico delle miscele così evidenziato, prima dell'inizio del processo fotochimico a partire dalla concentrazione iniziale di Norfloxacin ($[NOR] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), perdura fino alla sesta diluizione ($[NOR] = 0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) per ridursi al 50% in corrispondenza di concentrazioni di antibiotico inferiori a $[NOR] < 0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (9° diluizione).

Ben differente comportamento è stato espresso dalle miscele di reazione al termine del processo fotolitico.

In tutti i casi, infatti, la riduzione dell'effetto tossico residuo espresso dalle miscele di fine reazione, a differente pH e a differente fase di azione del fotocatalizzatore, è stata osservata sin dalla prima diluizione giungendo a dimezzarsi già a concentrazioni di antibiotico comprese tra 0,16 e 0,08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ corrispondenti alla 6° e 7° diluizione.

11. Ulteriori considerazioni sul processo oggetto di studio

Per quanto interessanti siano le valutazioni sin qui condotte dal punto di vista della capacità del processo fotochimico di promuovere, in ambienti acquosi a differenti forze idrogenioniche, la trasformazione del Norfloxacin, occorre fare alcune considerazioni in merito alle particolarità del sistema impiegato che si ritiene abbiano potuto indurre a sottostimare la velocità della reazione fotochimica realizzata.

Valutando, infatti, i risultati ottenuti dall'esperienza condotta in laboratorio è possibile dedurre che in un generico fotoreattore la velocità di decadimento della concentrazione, in questo caso, del Norfloxacin, dipende

- dalla concentrazione iniziale di antibiotico,
- dalla sua reattività fotochimica,
- dal tipo e dalla potenza della fonte radiante,
- dalle proprietà chimiche e fisiche del mezzo di reazione
- dalla temperatura.

Oltre che questi fattori, il processo di trasformazione fotochimica del Norfloxacin, nel caso in esame, è stato influenzato dalle particolarità costruttive del sistema nel quale è stata fatta avvenire la reazione.

Tali particolarità, di tipo squisitamente idraulico, riguardano gli effetti della circolazione delle miscele di reazione entro il reattore fotochimico e specificatamente:

- l'influenza della configurazione nella quale il reattore fotochimico era inserito,
- le caratteristiche di moto della miscela di reazione entro il reattore a fotocatalizzatore immobilizzato.

Così come descritto in precedenza, la configurazione nella quale il reattore fotochimico fa parte può essere definita come “reattore fotochimico discontinuo con un serbatoio in circuito chiuso”.

Infatti, il reattore fotochimico propriamente detto, entro il quale si realizza effettivamente la reazione oggetto di studio, occupa un volume di soli 420 mL su un volume totale di 800 mL determinato dal volume totale della miscela di reazione.

I rimanenti 380 mL di soluzione sono contenuti

- in un recipiente esterno al SUNTEST,
- nella pompa peristaltica e nelle tubazioni di collegamento al reattore fotochimico che collettivamente chiameremo “serbatoio esterno”.

Nel corso delle esperienze di studio, quindi, la reazione fotochimica realizzata a carico del Norfloxacin si è realizzata nel solo reattore contenuto nel SUNTEST (420 mL) perché i rimanenti 380 mL di miscela era contenuta in quello che abbiamo definito “serbatoio esterno” allo strumento e, quindi, non irradiato né in contatto con il catalizzatore.

Durante la fase di irraggiamento, la pompa peristaltica creava un flusso ($5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) che, se da una parte allontanava dal reattore fotochimico la miscela già irradiata, riforniva il recipiente di reazione con materiale non ancora trattato o trattato precedentemente per un tempo inferiore.

Pertanto, la concentrazione di Norfloxacin nel fotoreattore si può ritenere variabile non solo per effetto della radiazione emessa dalla lampada entro il SUNTEST, ma anche per effetto dei flussi di materiale in entrata ed in uscita dall'ambiente di reazione.

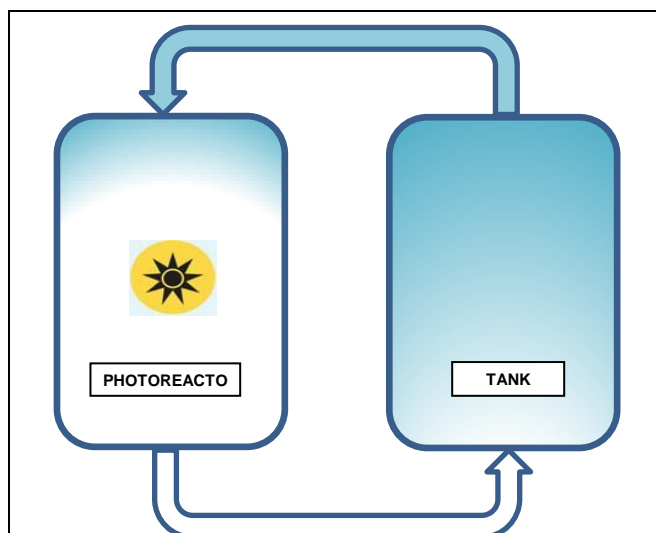


Figura 55 – Rappresentazione delle variazioni di concentrazione del Norfloxacin nel “Reattore fotochimico discontinuo con un serbatoio in circuito chiuso”

Infatti, in tutto il percorso dal recipiente esterno al

fotoreattore la concentrazione di antibiotico tende ad essere superiore rispetto a quella attesa dopo l'irraggiamento, mentre tende ad essere più bassa nel tratto rimanente del circuito per diluirsi nel serbatoio, fenomeno, questo, che non si realizza in un reattore discontinuo batch, per effetto dell'agitazione prodotta.

L'effetto della portata di riciclo nel reattore impiegato sulla concentrazione di antibiotico misurata nell'esperienza rispetto a quanto avviene in un reattore discontinuo batch è meglio evidenziato nella figura 55 nella quale sono riportate, ipotizzando un rateo di decadimento del Norfloxacin pari a $1\% [\text{NOR}]_v/\text{min}$.

Una ulteriore causa in grado di produrre una alterata lettura dei risultati cinetici della reazione, per quanto meno evidente rispetto a quella già menzionata, risiede nel volume totale e nel rapporto volumetrico del complesso reattore/serbatoio.

Gli effetti del rapporto volumetrico tra fotoreattore e serbatoio esterno a volume totale costante e quello del volume totale del reattore adoperato, che, ricordo, si identifica nel volume totale della miscela di reazione, a rapporto volumetrico invariato sono stati stimati in modo analogo.

Tali valutazioni sono state condotte considerando lo stesso ipotetico rateo di decadimento di Norfloxacin ($1\% [\text{NOR}]/\text{t}/\text{min}$) ed imponendo la stessa concentrazione di antibiotico utilizzata nelle esperienze compiute in laboratorio ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

L'esame di tali simulazioni (Figure 56, 57 e 58) mostra chiara la dipendenza della variabilità delle concentrazioni di antibiotico all'interno del fotoreattore (e del serbatoio) dalle soluzioni idrauliche adottate.

Risulta, al contrario, essere evidente il differente andamento della concentrazione del substrato da degradare – e per giunta alla massima velocità possibile, per le condizioni imposte – in un reattore discontinuo batch, condizione, questa, indispensabile per la valutazione cinetica del processo studiato.

Ciò per il fatto che in un reattore discontinuo batch l'influenza dei parametri considerati, semplicemente, non esiste.

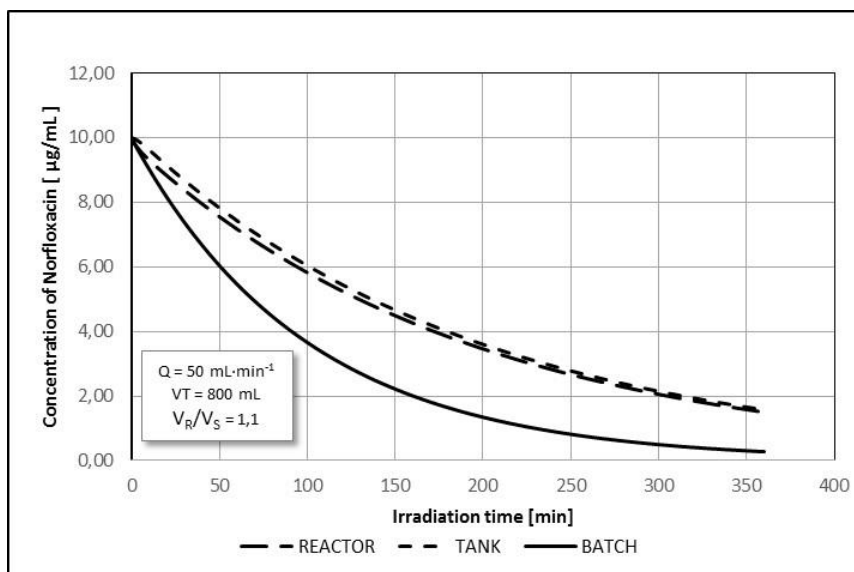
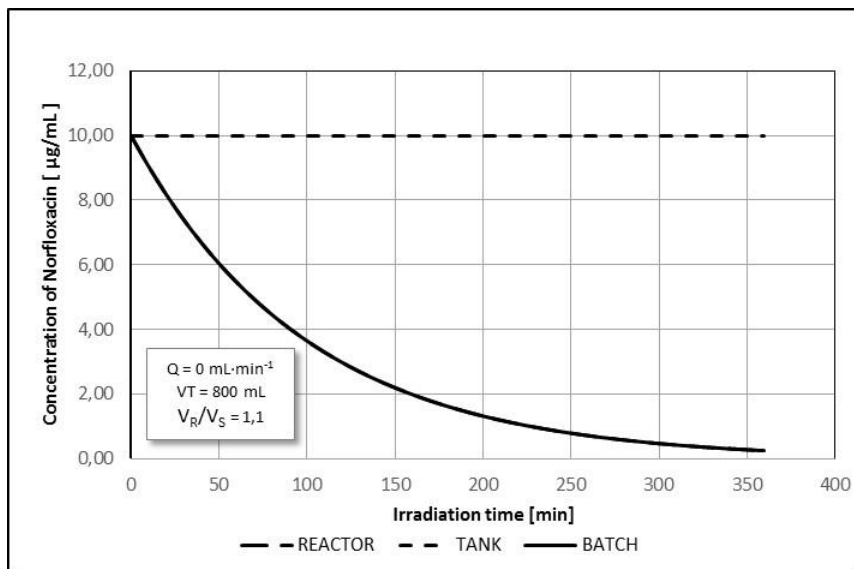
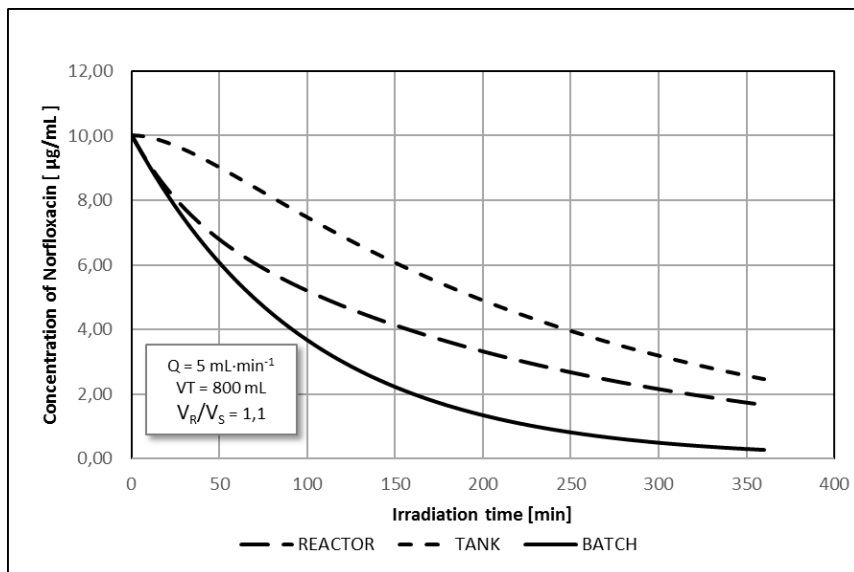


Figura 56 – Influenza della portata del flusso di riciclo a parità di volume totale e rapporto volumetrico fotoreattore/serbatoio

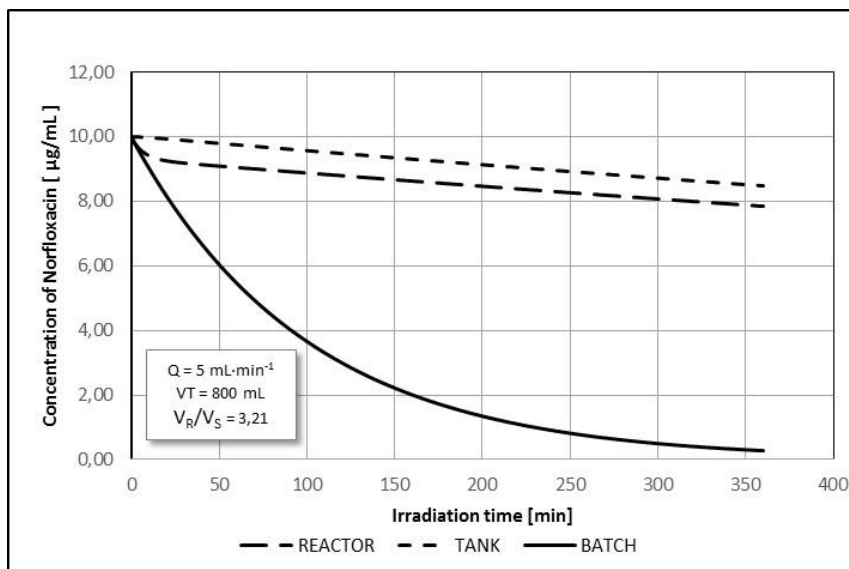
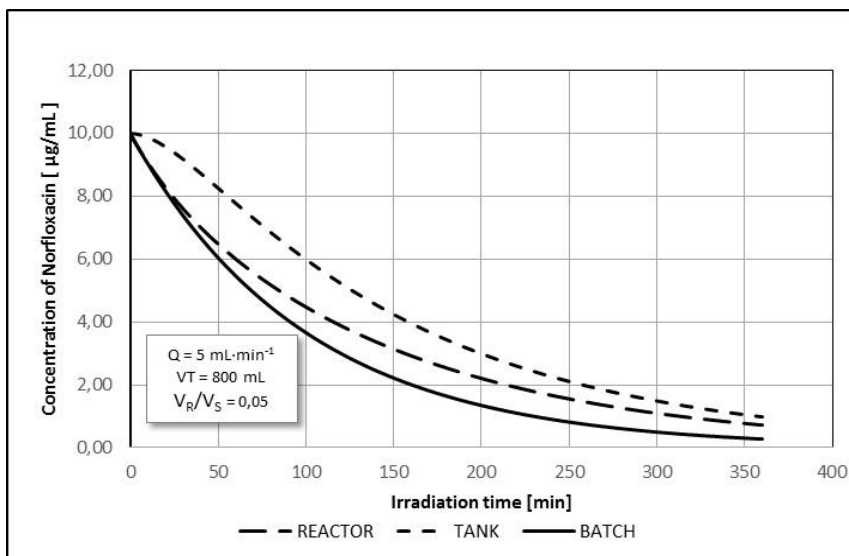
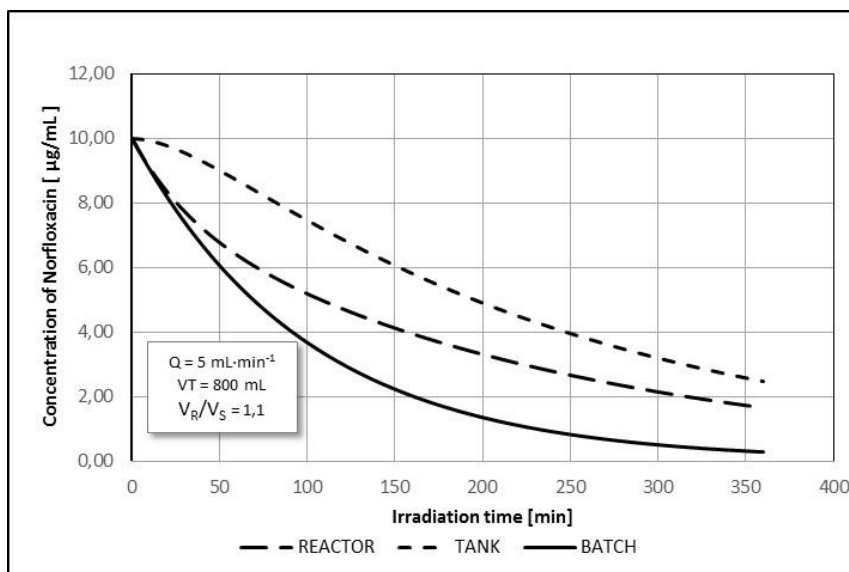


Figura 57 – Influenza del rapporto volumetrico fotoreattore/serbatoio a parità di volume totale e portata del flusso di riciclo

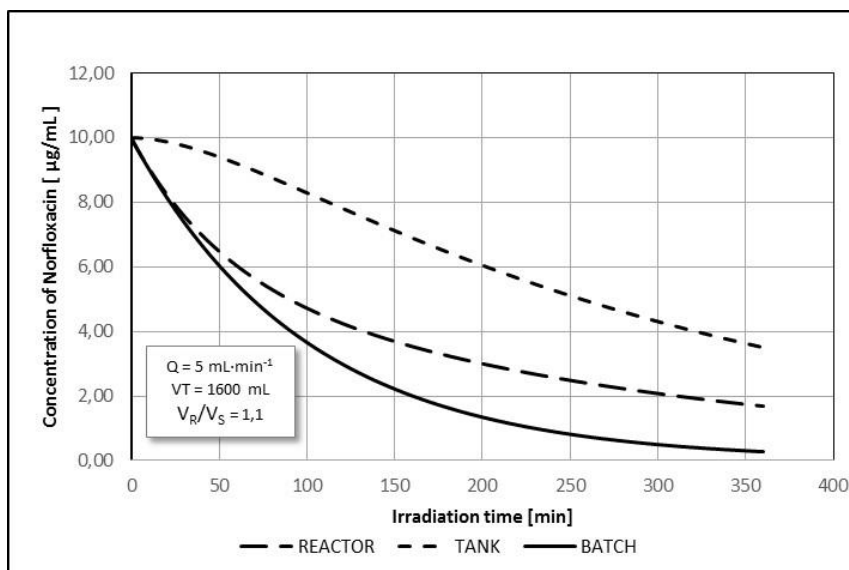
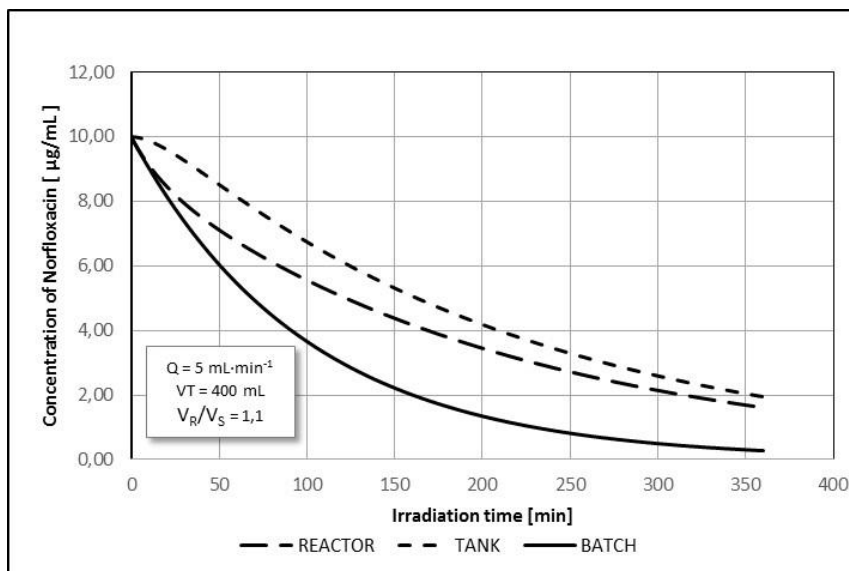
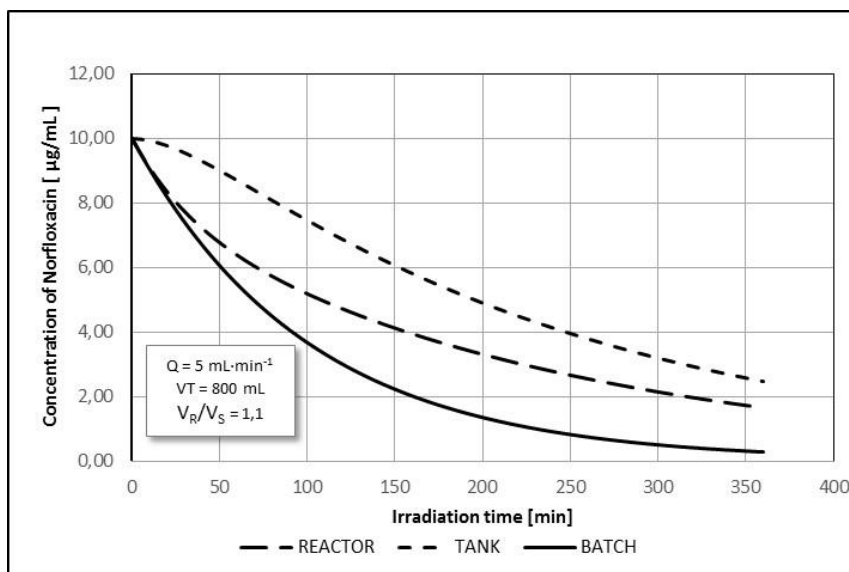


Figura 58 – Influenza del volume totale a parità di rapporto volumetrico fotoreattore/serbatoio e portata del flusso di riciclo

L'altra particolarità che, ragionevolmente, si pensa abbia contribuito alla sopravvalutazione delle concentrazioni di Norfloxacin residue e, quindi, a far ritenere che la reazione fotochimica alla quale questo ha partecipato sia stata meno veloce della realtà, è da ricercare nelle caratteristiche del moto della miscela di reazione all'interno del fotoreattore.

Si è ritenuto, infatti, stabilire se, all'interno del fotoreattore, in quella parte del sistema nella quale avviene l'irraggiamento dell'antibiotico, il moto della miscela di reazione sia tale da assicurare il necessario contatto con il catalizzatore e, quindi, se il flusso avviene in regime turbolento o, al contrario, in regime laminare.

Infatti, solo grazie alla turbolenza del moto è possibile, nelle condizioni operative adottate, assicurare al substrato, il Norfloxacin, il contatto con il TiO_2 immobilizzato in modo che la velocità di reazione esprima il suo massimo valore.

Per questo motivo, considerando la notevole diluizione del farmaco nel volume della miscela di reazione, la diluizione delle sostanze utilizzate per portare il pH del *medium* ai valori di pH adottati e la natura del solvente nel quale i soluti sono disciolti (acqua distillata ultrapura), si ritiene ragionevole assimilare, dal solo punto di vista fisico, le differenti miscele di reazione all'acqua pura.

Secondo questo punto di vista, l'acqua è un sistema continuo, amorfo, deformabile, incompressibile, newtoniano.

Ciò deriva dal fatto di essere un corpo costituito da un numero decisamente elevato di paricelle (sistema continuo) disposte in modo disordinato (amorfo) con posizioni relative variabili (deformabile) avente volume non dipendente dalla pressione esercitata su di esso (incompressibile) nel quale forze tangenziali esercitate sulla sua superficie determinano caratteristici gradienti di velocità negli strati adiacenti (newtoniano).

Quest'ultima proprietà permette di definire con il termine di *viscosità* la forza d'attrito, interno al fluido, che si oppone allo scorrimento di un generico piano fluido su quello adiacente per effetto della sollecitazione tangenziale imposta.

Per effetto della viscosità (figura 59), la sollecitazione imposta determina, rispetto ad un piano di riferimento, l'insorgenza di un gradiente di velocità tra il piano di applicazione della sollecitazione ed il piano di riferimento secondo la relazione

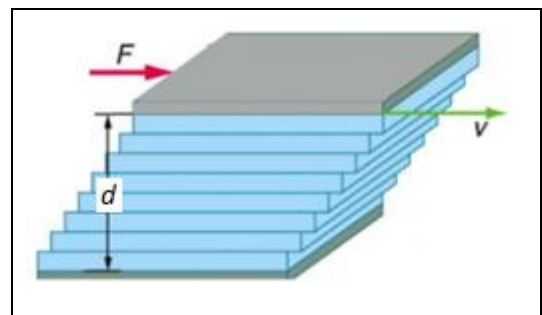


Figura 59 – La viscosità ed il moto dei fluidi newtoniani

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{v}{d} \quad (76)$$

in cui:

F è la sollecitazione esercitata,

A l'area del foglietto fluido al quale è applicata la forza F ,

v la velocità impressa al foglietto sul quale è applicata la sollecitazione

d la distanza dal foglietto di riferimento (in cui $v = 0$),

η la viscosità cinematica [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

Il fatto di essere un fluido newtoniano fa sì che quando, in quello che è stato definito “reattore fotochimico discontinuo con un serbatoio in circuito chiuso”, alle differenti miscele di reazione viene impresso il moto per creare il flusso di riciclo ai filetti fluidi che ne costituiscono il *corpus* viene applicata una forza motrice (F_m) pari a

$$F_m = m \cdot a = \rho \cdot A \cdot L \cdot \frac{L}{t^2} = \rho \cdot V \cdot \frac{L}{t^2} \quad (77)$$

dove si indica con:

m la massa di soluzione considerata,

a l'accelerazione impressa,

ρ la densità della miscela,

A l'area del foglietto fluido al quale è applicata la forza F ,

L il percorso considerato

V il volume considerato,

t il tempo di misura.

A tale forza si contrappone quella di attrito (F_a) causato dalla viscosità

$$F_a = \frac{\eta \cdot A \cdot L}{\rho \cdot L \cdot t} = \mu \frac{A \cdot L}{L \cdot t} \quad (78)$$

dove si indica con:

A l'area del foglietto fluido al quale è applicata la forza F ,

L il percorso considerato

ρ la densità della miscela,

t il tempo di misura [s],

η la viscosità cinematica,

μ la viscosità dinamica [$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$],

Definendo con il termine *Numero di Reynolds* (R_e) il rapporto, adimensionale, tra la forza motrice (F_m), necessaria a mettere in movimento il fluido considerato, e la forza di attrito (F_a), generata dalla sua viscosità

$$R_e = \frac{F_m}{F_a} = \frac{\rho \cdot A \cdot v \cdot \frac{L}{t}}{\mu \frac{A \cdot L}{L \cdot t}} = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} = \frac{v \cdot L}{\eta} \quad (79)$$

è possibile stabilire se, nel caso in esame, all'interno del foreattore, considerato un tubo cilindrico, il moto è laminare ($R_e < 2000$), in regime di transizione ($2000 < R_e < 4000$) oppure turbolento ($R_e > 4000$).

A tal fine, assumendo il valore di viscosità cinematica dell'acqua ($\eta = 1,004 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) corrispondente alla temperatura media della miscela di reazione misurata durante l'esperienza (28°C) e convertendo le

dimensioni del recipiente di reazione nelle adatte ed omogenee unità di misura è possibile calcolare il Numero di Reynolds e, quindi stabilire il regime di flusso delle miscele nel fotoreattore cilindrico.

Da ciò si deduce che il moto delle miscele di reazione nel fotoreattore cilindrico è in regime laminare e, cioè, del tipo rappresentato in figura 60 a).

Portata volumetrica del circuito chiuso	Q	5	ml/min
		5	cm ³ /min
		5,00E-06	m ³ /min
		8,33E-08	m³·s⁻¹
Diametro del fotoreattore	L	46	mm
		0,046	m
Area della sezione trasversa del fotoreattore	A	0,001662	m ²
Velocità media del flusso nel fotoreattore	v	5,01E-05	m·s ⁻¹
Viscosità cinematica	η	1,004	mm ² ·s
		1,00E-06	m²·s⁻¹

Tabella 22 – caratteri di flusso di riciclo entro il fotoreattore

$$R_e = \frac{v \cdot L}{\eta} = \frac{5,01 \cdot 10^{-5} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2}}{1,00 \cdot 10^{-5}} = 2,297 \quad (80)$$

In queste condizioni i filetti scorrono l'uno sull'altro senza rimescolarsi, così come Reynolds ebbe modo di mostrare, mentre la loro velocità si distribuisce, a seconda della rugosità delle pareti del recipiente che li contiene, secondo un caratteristico profilo parabolico (Figura 61).

Ben diverso sarebbe stato se il R_e fosse stato superiore al valore critico di 2000 in corrispondenza del quale, nei condotti a sezione circolare, sarebbe avvenuto il passaggio al regime transitorio per diventare, oltre il valore critico di 4000, un moto pienamente turbolento nel quale ogni molecola componente la miscela di reazione, muovendosi in maniera stocastica avrebbe avuto la possibilità di entrare in contatto con il TiO₂ e reagire (Figura 60 b)

Tuttavia, quest'ultima considerazione in merito alle caratteristiche del moto delle miscele di reazione nel fotoreattore non è tale da inficiare lo studio compiuto.

Infatti, apportando al sistema le opportune correzioni dimensionali o di portata di riciclo, è possibile ottenere, in questo caso in via teorica, un numero di

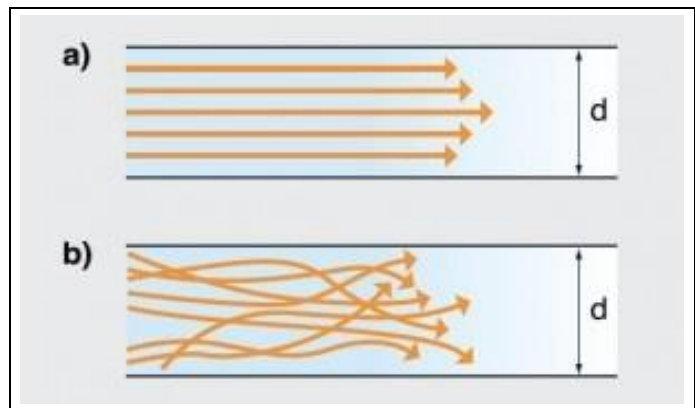


Figura 60 – Il moto laminare (a) ed il moto turbolento (b) nei fluidi newtoniani.

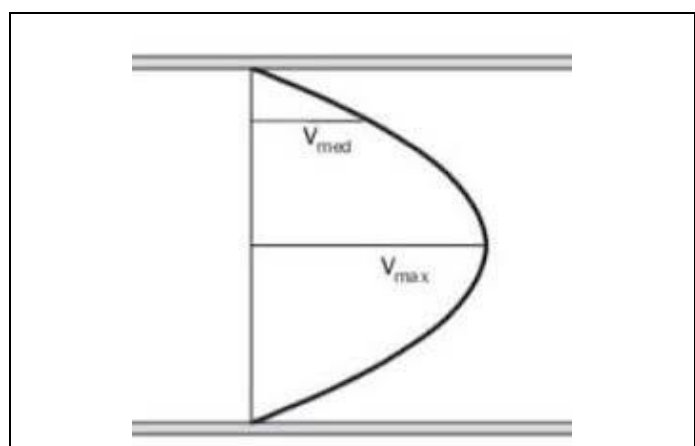


Figura 61 – Distribuzione delle velocità nel moto laminare dei fluidi newtoniani.

Reynolds superiore alla soglia critica di 4000 e, quindi, far sviluppare entro il fotoreattore un flusso pienamente turbolento con conseguente aumento della velocità di reazione.

A titolo esemplificativo, ma non esaustivo, facendo variare la portata volumica del riciclo, il diametro del fotoreattore o entrambi secondo i valori riportati nella tabella 23 l'obiettivo prefissato possa essere comodamente raggiunto fatti salvi gli accorgimenti tecnici.

		Caso in esame	Variazioni di portata	Variazioni di diametro	Variazioni di portata e diametro	
Portata volumetrica del circuito chiuso	Q	ml/min	5,000	8705	5,000	1000
		cm³/min	5,000	8705	5,000	1000
		m³/min	5,000E-06	8,705E-03	5,000E-06	1,000E-03
		m³·s⁻¹	8,333E-08	1,451E-04	8,333E-08	1,667E-05
Diametro del fotoreattore	L	mm	46,00	46,00	0,026	5,284
		m	0,046	0,046	2,642E-05	5,284E-03
Area della sezione traversa del fotoreattore	A	m²	1,662E-03	1,662E-03	5,482E-10	2,193E-05
Velocità del flusso nel fotoreattore	v	m·s⁻¹	5,014E-05	8,730E-02	1,520E+02	7,600E-01
Viscosità cinematica	η	mm²·s	1,004	1,004	1,004	1,004
		m²·s	1,004E-06	1,004E-06	1,004E-06	1,004E-06
Numero di Reynolds	Re		2,297	4000	4000	4000

Tabella 23 – Caratteri del flusso di riciclo adottate e necessarie ad ottenere un flusso turbolento.

12. Conclusioni

I risultati delle esperienze condotte portano a concludere che, malgrado la sua “resistenza termodinamica” all’ossidazione del Norfloxacin, è possibile realizzare il processo di degradazione dell’antibiotico utilizzando una radiazione ottica prodotta da una lampada ad arco di Xenon, per catalizzatore TiO_2 ($\lambda = 388 \text{ nm}$) sia in forma immobilizzata su supporto inerte che dispersa in sospensione ed a valori di pH differenti.

La similitudine delle cinetiche delle reazioni condotte con TiO_2 immobilizzato e quella che ha visto l’impiego di TiO_2 in sospensione induce a credere che i prodotti ed i meccanismi di reazione possano essere simili o poco differenti.

Infatti, dall’esame dei risultati ottenuti si può osservare, infatti, che in tutti i casi le cinetiche di reazione sono di ordine uno.

Tuttavia, la velocità di decremento della concentrazione dell’antibiotico nell’esperienza effettuata con catalizzatore immobilizzato sia decisamente più lenta (in media $t_{1/2} = 207 \text{ min}$) rispetto a quella realizzata utilizzando catalizzatore in forma dispersa ($t_{1/2} = 43 \text{ min}$).

Sembrerebbe, quindi, che la modalità di catalisi possa influenzare la velocità ma non il meccanismo di reazione.

A conclusioni differenti si giunge, invece, osservando i profili relativi alle tossicità acute terminali delle miscele di reazione utilizzando TiO_2 immobilizzato e TiO_2 in sospensione valutate con il metodo MICROTOX[®].

Infatti, come si evince dalle figure 50, 51, 52 e 53, l’effetto tossico acuto di tutte miscele a fine reazione raggiunge il valore del 50% in corrispondenza della sesta e settima diluizione.

Occorre, però, tener presente che le concentrazioni di antibiotico nelle miscele, sempre a fine reazione, variano, come indicato nelle tabelle 35, 36, 37 e 38, tra 3,071 mg/L (TiO_2 imm., pH 4) e 0,081 mg/L (TiO_2 sosp., pH 7) per effetto della differente velocità di reazione.

Ciò comporta che, alla diluizione pari a $2^{-6,5}$ – assunta media tra 2^{-6} e 2^{-7} – le concentrazioni di antibiotico che hanno prodotto un effetto tossico pari al 50% siano quelle riportate nella tabella 24.

pH	TiO ₂ imm.			TiO ₂ sosp.
	4	7	10	7
[NOR] ₃₆₀	3,071	2,761	2,435	–
[NOR] ₃₀₀	–	–	–	0,081
Dil. _{50%} = ($2^{-6,5}$)	0,110	0,110	0,110	0,110
[NOR] _{50%}	0,339	0,305	0,269	0,009

Da ciò è possibile dedurre che la miscela della reazione che ha visto l’uso del

Tabella 24 – Concentrazione di Norfloxacin nelle miscele a fine reazione in corrispondenza dell’effetto tossico pari al 50%

TiO_2 in sospensione contenga, all’apparenza, prodotti di tossicità equivalente a quella dell’antibiotico da cui derivano.

Infatti, malgrado in questa miscela la concentrazione di antibiotico sia prossima allo zero, i prodotti di reazione in essa contenuti la rendono tossica tanto quanto lo sono quelle in cui la concentrazione di Norfloxacin è maggiore.

Ciò porterebbe concludere che, i prodotti di reazione abbiano una tossicità residua che ci si aspettava scomparisse con la diminuzione di concentrazione dell'antibiotico.

Purtroppo, l'impossibilità di eseguire analisi in spettrometria di massa (LC-HRMS/MS) delle differenti miscele di reazione ha reso aleatoria la possibilità di individuare con certezza, in questa sede, i prodotti ottenuti e quindi chiarire i dubbi in proposito.

A ciò si aggiunge l'incertezza circa l'attendibilità della misura della velocità dei processi fotochimici dovuti all'adozione del "reattore fotochimico con serbatoio a circuito chiuso" utilizzato e causata dal flusso di materiale prodotto dal riciclo delle miscele di reazione.

Si aggiunge, inoltre, il mancato rimescolamento dei reagenti introdotti nel fotoreattore per effetto del regime laminare che caratterizza il moto delle miscele di reazione impiegate con catalizzatore immobilizzato e rivelato, come specificato in precedenza, dal bassissimo valore del Numero di Reynolds.

Tali incertezze, tuttavia, potrebbero essere facilmente superate sia adottando un fotoreattore di tipo differente che non preveda il riciclo della miscela di reazione, sia assicurando il trasferimento di massa dei reagenti verso il catalizzatore attraverso un'agitazione meccanica o adottando una geometria e degli accorgimenti tesi a facilitare il contatto tra reagenti e catalizzatore e che siano compatibili con la finalità che ci si ripropone di raggiungere.

In vista, pertanto, di una futura possibile applicazione della metodica assegnata al campo industriale e sulla base delle considerazioni espresse in precedenza sarebbe opportuno valutare altri aspetti che al momento non sono discussi con la dovuta profondità, ma che sembrano assumere una rilevanza tale da stimolare studi successivi.

Tali aspetti, che ci si augura forniscano occasione di indagine, possono essere individuati nei caratteri di moto nella miscela di reazione e nelle sue proprietà quali:

- tipologia e forma del reattore
- forma e dimensioni del supporto del fotocatalizzatore.
- temperatura
- composizione

I grandi volumi di acque reflue che ci si attende debbano essere trattati in una ipotetica applicazione su scala industriale, o anche solo su scala pilota, fanno apparire il sistema di reazione utilizzato nel presente lavoro per abbattere la concentrazione del Norfloxacin poco adatto allo scopo per due ordini di motivi.

Il primo deriva dal fatto che, oltre a non rispondere alle caratteristiche dei reattori normalmente utilizzati nella pratica, il circuito di riciclo tra fotoreattore ed il "serbatoio" ad esso connesso genera un flusso di materiale da rallentare il processo di rimozione dell'antibiotico.

Infatti come mostrato nella figura 56 solo nel caso in cui la portata volumetrica del un flusso di riciclo sia nulla la concentrazione dell'inquinante nel fotoreattore utilizzato diventa uguale a quella che si rinverrebbe in un fotoreattore discontinuo batch.

In tutti gli altri casi, negli stessi intervalli di tempo, sia modificando la portata volumetrica (figura 56), sia il rapporto volumetrico tra fotoreattore e serbatoio (figura 57), sia il volume totale della miscela di reazione utilizzata (figura 58) la concentrazione dell'antibiotico, per quanto sia stata solo calcolata, è stata più elevata rispetto a quella calcolata per un reattore discontinuo, situazione, questa, poco auspicabile in pratica dati i grandi volumi di acqua reflua da trattare e le elevate velocità di trasformazione dell'inquinante richieste.

Molto più indicata sembrerebbe essere l'adozione di un reattore continuo di tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor, reattore continuo a tank a miscelazione totale), o PFR (Plug Flow Reactor, reattore continuo tubulare) LFR (Laminar Flow Reactor, reattore continuo a moto laminare) o FBR (Fixed Bed Reactor, reattore continuo a letto fisso) tramite i quali si rende non più necessario l'accumulo del materiale da trattare in serbatoi di grandi dimensioni come nel caso dei reattori discontinui.

L'altra ragione che rende poco adatto allo scopo il sistema di reazione utilizzato risiede nella sua forma.

Come descritto al precedente punto 5.1, nel caso di una fonte puntiforme o ad essa assimilabile, l'energia luminosa necessaria a produrre la reazione fotochimica si distribuisce nello spazio circostante secondo superfici sferiche.

Analogamente, come nel caso dell'apparecchiatura utilizzata, considerando la distanza intercorrente tra la lampada del SUNTEST e il reattore, le rispettive forme e dimensioni, nonché l'esigua potenza erogata in corrispondenza della lunghezza d'onda assorbita dal TiO_2 (2,22 W a 388 nm), si può ipotizzare che tale energia si distribuisca secondo una superficie di un cilindro ideale avente per raggio la distanza tra asse della lampada ed asse del fotoreattore, entrambi assimilabili ad altrettanti cilindri.

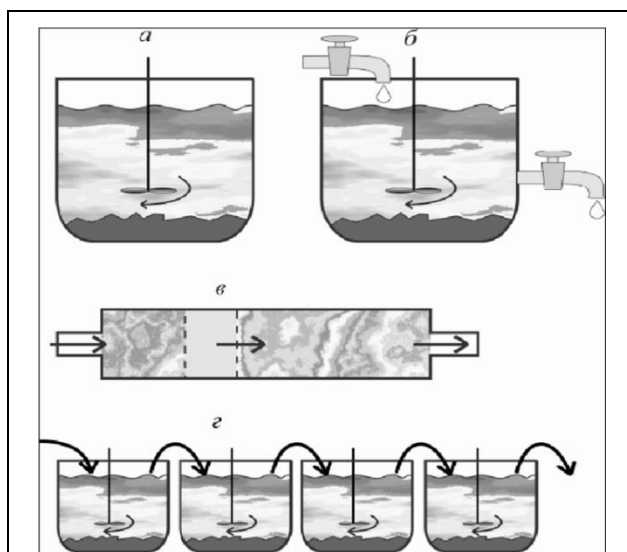


Figura 62 – a) reattore batch; b) reattore continuo con miscelazione ideale; c) reattore continuo con cilindrata ideale; d) Una cascata di reattori (reattore a gradini) con miscelazione ideale

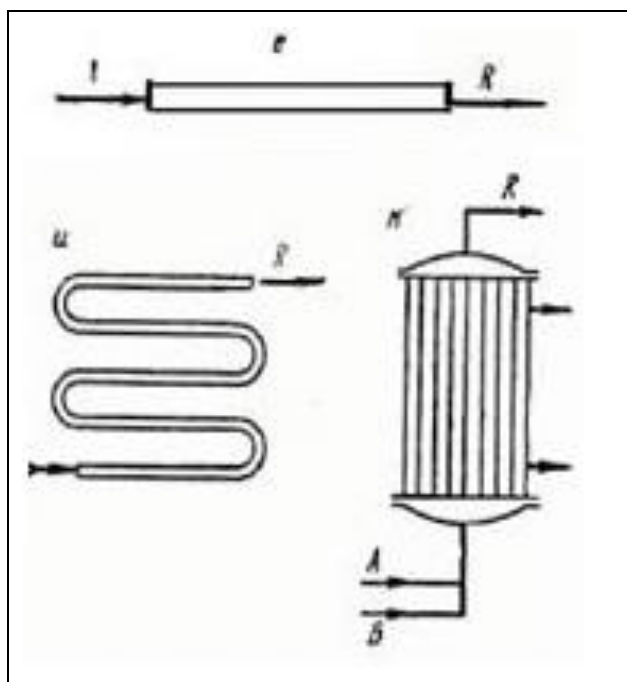


Figura 63 – Schemi di reattori continui tubulari (PFR)

Questa situazione rende non uniforme la distribuzione della radiazione sul fotoreattore e sul supporto, cilindrico, del fotocatalizzatore che, nel particolare, risulterebbe parzialmente in “ombra” rispetto alla sorgente luminosa.

A tal proposito andrebbe valutata la possibilità di un posizionamento della sorgente luminosa all’interno del fotoreattore in posizione coassiale potendo, in tale modo, consentire una più uniforme distribuzione dell’energia fornita sulla superficie del tubo di supporto del fotocatalizzatore ed attraversare uguali spessori di miscela di reazione (Figura 64).

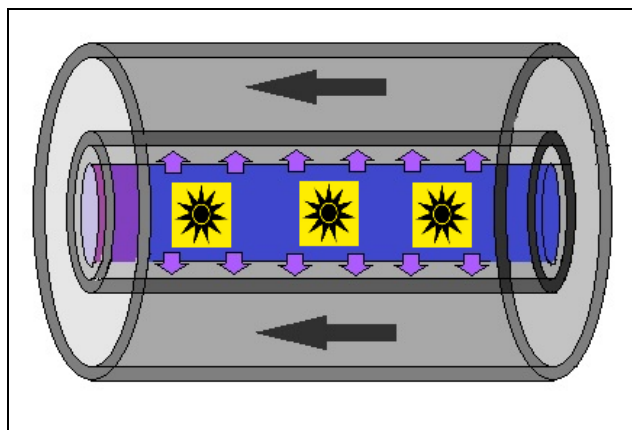


Figura 64 – schema di reattore continuo fotochimico cilindrico a lampada coassiale

Appare interessante l’adozione di un fotoreattore di forma parallelepipedica, di spessore ridotto che, a parità di volume, presenterebbe una maggiore superficie esposta all’irraggiamento, solare soprattutto, e, quindi, assicurare al supporto catalitico una maggiore esposizione alla fonte luminosa che potrebbe permettere al sistema di esprimere una maggiore velocità di reazione.

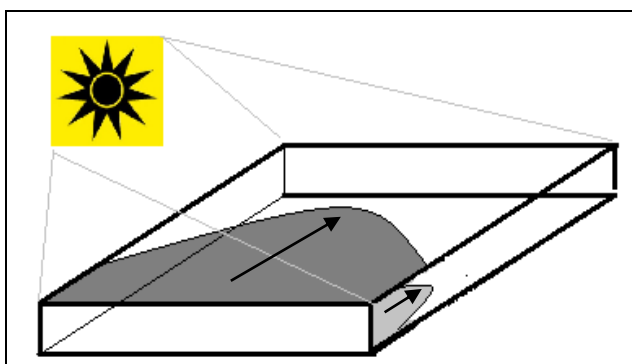


Figura 65 – Distribuzione delle velocità dei filetti fluidi in una condotta a sezione rettangolare

Inoltre, l’adozione di un fotoreattore di forma prismatica appiattita permetterebbe di ottenere un profilo delle velocità con le quali si muovono i filetti fluidi della miscela di reazione che, al contrario di quello cilindrico utilizzato nella attuale esperienza ed a parità di portata volumetrica della miscela di reazione in moto al suo interno, non ha più una simmetria cilindrica.

Infatti, la resistenza offerta dalle pareti al moto del fluido cambia a seconda delle distanze reciproche generando, in tal modo, forze di attrito differenti provocando un abbassamento del valore critico del numero di Reynolds ed una maggiore propensione delle miscele di reazione ad assumere un moto turbolento, condizione necessaria per una elevata velocità di reazione (Figura 65).



Figura 66 – Anelli di Raschig in vetro

Ad agevolare lo sviluppo di un flusso vorticoso della miscela di reazione potrebbe contribuire la sostituzione del supporto cilindrico del fotocatalizzatore con anelli di Raschig (Figura 66) in materiale vetroso per permettere il rivestimento con uno strato di TiO_2 dello spessore di $40 \pm 6 \text{ nm}$ secondo le modalità descritte da Khalaf.^{91, 92, 93}

Adottando elementi di opportune dimensioni si realizzerebbe un reattore a letto fisso (Figura 67), già utilizzato nell'industria chimica per condurre reazioni catalizzate, nel quale la miscela di reazione è sospinta secondo percorsi tortuosi non preferenziali che simulano l'effetto dell'agitazione.

In tali condizioni la letteratura riferisce^{94, 95, 96} che il trasferimento di materia entro la massa reagente dovuto al moto della fase liquida all'interfaccia con quella solida permette di raggiungere elevate velocità di reazione e, quindi, un'elevata efficienza, con reattori di dimensioni contenute.

Per quanto riguarda la temperatura di esercizio del reattore, prescindendo dal tipo adottato, andrebbe sperimentata la sua influenza sull'andamento del processo fotochimico in virtù della sua influenza della la velocità delle reazioni per effetto dell'incremento del contributo entropico nella relazione che vede esprimere l'energia libera (43), e le loro condizioni di equilibrio (59).

Inoltre essa determina, nel caso in esame, una variazione della distribuzione dell'energia cinetica delle molecole che formano la miscela di reazione in esame causandone la conseguente dilatazione termica con riduzione della densità e della viscosità cinematica.

Tali variazioni potrebbero determinare un incremento del numero di Reynolds (79) del fluido entro il fotoreattore e con conseguente maggiore propensione della miscela di reazione ad assumere un moto turbolento e, quindi, contribuire ad aumentare il trasferimento di massa all'interfaccia del catalizzatore con conseguente incremento della velocità di reazione e riduzione dei tempi di trattamento della matrice da processare.

Infine andrebbero valutate le influenze che la composizione delle acque reflue esercita sul processo di rimozione del Norfloxacin per via fotochimica.

Non sono da sottovalutare, infatti, né le azioni che altre sostanze ossidabili nello stesso intervallo di potenziale prodotto dall'eccitazione elettronica del TiO_2 sul processo di degradazione dell'antibiotico, né l'effetto che sicuramente esercitano i solidi sospesi nel produrre i fenomeni di assorbimento e di "gegenschein", di riflessione, della radiazione utilizzata per condurre il processo fotochimico oggetto di interesse, oltre che di incremento della viscosità e della densità della miscela di reazione con il risultato di rendere meno newtoniano il fluido contenente l'antibiotico da rimuovere.

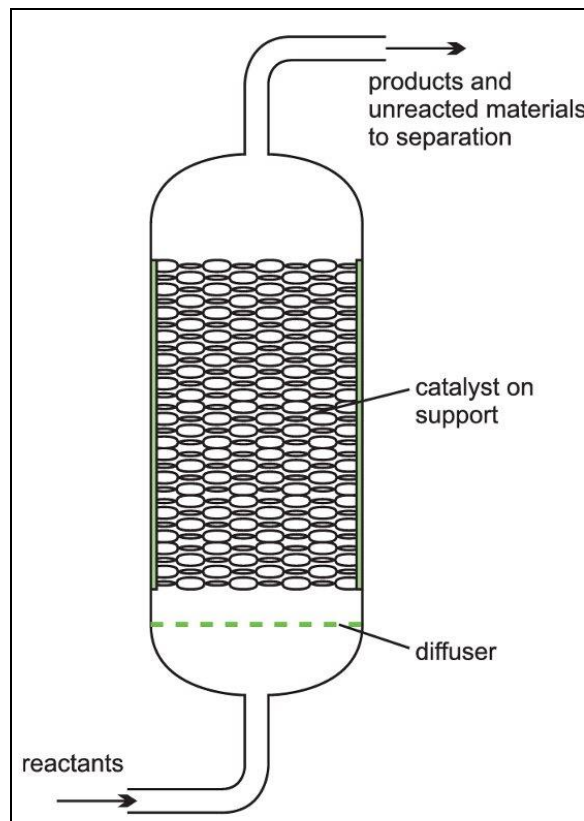


Figure 67 – Schema di reattore a letto fisso (FBR)

Riassumendo, quindi, andrebbero studiate e approfonditamente valutate, oltre che le proprietà chimiche e tossicologiche dei prodotti di reazione, anche le caratteristiche geometriche e costruttive del reattore da utilizzare nel processo che si intende realizzare prestando particolare attenzione alle proprietà fisiche (densità e viscosità) delle fasi coinvolte nelle reazioni, alle temperature da raggiungere ed alle modalità di controllo, al tempo di residenza delle miscele nel reattore in dipendenza dei volumi di acqua reflua da trattare, alle modalità di recupero del calore coinvolto dal processo e dai fenomeni che potrebbero competere con la reazione riducendone il rendimento sia chimico che energetico che ne influenzerebbero la realizzabilità pratica.

Bibliografy / Bibliografia

- ¹ Bonte P., e M. Izard (1991) *Dictionnaire de l'ethnologie et de l'anthropologie* Presses Universitaires de France, Paris. (ed. it. *Dizionario di antropologia e etnologia*. Edizione italiana a cura di Marco Aime. Einaudi, Torino (2006).)
- ² Bocquet–Appel J.–P. (2011) *When the World's Population Took Off: The Springboard of the Neolithic Demographic Transition*, in *Science*, vol. 333, n. 6042 pp. 560–561.
- ³ Lewin R. (2004) *The origin of agriculture and the first villagers*, in *Human Evolution: An Illustrated Introduction*, 5th Ed. Wiley–Blackwell.
- ⁴ Capogrossi Colognesi L. (2002) *Persistenza e innovazione nelle strutture territoriali dell'Italia romana*, Jovene editore, Napoli.
- ⁵ Weston R. (1654) *Discourse of husbandrie used in Brabant and Flanders* ed. By Samuel Hartlib, William Du–Gard
- ⁶ Dickinson H.W. (1939) *A Short History of the Steam Engine*, Cambridge University Press.
- ⁷ Rosen W. (2012) *The Most Powerful Idea in the World: A Story of Steam, Industry and Invention*, University of Chicago Press.
- ⁸ Landes D.S. (1969) *Prometeo liberato: La rivoluzione industriale in Europa dal 1750 a oggi*, Einaudi.
- ⁹ Papini Dionysii (1689) *Descriptio torcularis in Acta Eruditorum*, Calendis Februarii 1689: Typis Christophori Guntheri Lipsiae (Biblioteca Europea di Informazione e Cultura, Milano)
- ¹⁰ Hubbert M.K. (1956) *Nuclear Energy and the Fossil Fuels 'Drilling and Production Practice'*, Spring Meeting of the Southern District. Division of Production. American Petroleum Institute, San Antonio, Texas, Shell Development Company, giugno 1956, pp. 22–27.
- ¹¹ Meadows D.H., Meadows D.L., Randers J., Behrens W. W. III (1972) *The Limits to Growth. A report for the Club of Rome's project on the predicament of mankind*. Potomac Associated – Universe books
- ¹² Meadows D.H., Meadows D.L., Randers J. (1992) *Beyond the limits: Confronting Global Collapse, Envisioning a Sustainable Future*. Chelsea Green Publishing Co.
- ¹³ Meadows D.H., Meadows D.L., Randers J. (2004), *Limits to Growth: The 30–Year Update*. Chelsea Green Publishing Co.
- ¹⁴ Lattès R., Wilson C. (2013) *Energy: The Countdown. A Report to the Club of Rome: Thierry De Montbrial*. Pergamon Press.
- ¹⁵ Hall C.A.S., Day J.W. (2009) *Rivedere i limiti della crescita*, in: *Le Scienze*, settembre 2009.
- ¹⁶ Randers J. (2012) *2052: A Global Forecast for the Next Forty Years*. Chelsea Green Publishing Co.
- ¹⁷ Legge 10 maggio 1976, n. 319 *Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento*. in *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* n. 141 del 29 maggio 1976
- ¹⁸ WHO and UNICEF (2017) *Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines*. Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF).
- ¹⁹ Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 *Norme in materia ambientale* in *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* n. 88 del 14 aprile 2006 – Supplemento Ordinario n. 96 – art. 74
- ²⁰ Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C. (2015). *Plastic waste inputs from land into the ocean*. *Science*. 347 (6223): 769
- ²¹ Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 *Norme in materia ambientale* in *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* n. 88 del 14 aprile 2006 – Supplemento Ordinario n. 96 – art. 74
- ²² U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2003) *Protecting Water Quality from Urban Runoff*. Fact Sheet. EPA 841–F–03–003
- ²³ Muszkat L., Raucher D., Magaritz M., Ronen D., (1994) *Groundwater Contamination and Control*. Zoller, U., (Ed.), Marcel Dekker, p.257.
- ²⁴ Cohen Z.Z., Eiden C., Lober M.N. (1986). *Evaluation of Pesticide in Ground Water*. Gerner, W.Y., (Ed.), ACS Symposium Series 315, American Chemical Society, Washington, DC, p. 170.
- ²⁵ Contardi C., Gay M., Ghisotti A., Robasto G., Tabasso G. (1991) *Guida tecnica sui trattamenti delle acque. Tecniche di trattamento dei reflui, sistemi di depurazione e di smaltimento*. 2ª ed., Edizioni Franco Angeli,

-
- ²⁶ Bonomo L. (2008) *Trattamenti delle acque reflue*, McGraw Hill
- ²⁷ Nuovo Colombo (2012) *Manuale dell'ingegnere Hoepli* 85° ed. vol.I parte E
- ²⁸ Simmler W. et al. (2002) "Wastewater" in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7° ed., Wiley
- ²⁹ Guerranti, C., Palmieri, M., Mariottini, M., Focardi, S.E. (2011) *Persistent organic pollutants in human milk from central Italy: levels and time trends*. ISRN Toxicology
- ³⁰ Guerranti, C., Focardi, S.E. (2011) *Differences in POP levels between conventional and omega-3 fatty acid-enriched milk and dairy products*. ISRN Toxicology
- ³¹ Alekseev E.V. (2015) *Ecological aspects of treatment of wastewater containing persistent organic pollutants*. Water and Ecology Vol. 2015, Issue 4, pp. 68–77
- ³² Dowd, R. M., Anderson, M. P., & Johnson, M. L. (1998). *Proceedings of the Second National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Groundwater Monitoring Geophysical Methods*, National Water Well Association, p. 1365.
- ³³ "Decisione del Consiglio, del 14 ottobre 2004, relativa alla conclusione, a nome della Comunità europea, della convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti" in Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, L 209, 31 luglio 2006
- ³⁴ Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R. (2000) *Presence of therapeutic drugs in the environment*, Lancet 355 pp. 1789–1790.
- ³⁵ Pocheville A. (2015) *The Ecological Niche: History and Recent Controversies*, in: Heams T., Huneman P., Lecointre G. e Silberstein M. (a cura di), *Handbook of Evolutionary Thinking in the Sciences*, Dordrecht, Springer, , pp. 547–586
- ³⁶ Hiraishi A., Shi J. Kitamura H. (1989) *Effects of Organic Nutrient Strength on the Purple Nonsulfur Bacterial Content and Metabolic Activity of Photosynthetic Sludge for Wastewater Treatment*, J. Ferm. Bioeng. pp. 269–276
- ³⁷ Liu B., Nie X., Liu W., Snoeijs P., Guan C. Tsui M.T.K. (2011) *Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in Selenastrum capricornutum*, Ecotox. Env. Saf. 74:4 pp. 1027–1035
- ³⁸ Anderson, J.C., Beyger, L., Guchardi, J., Holdway, D. (2016) *Chronic effects of hydroxypropyl-β-cyclodextrin on reproduction in the American flagfish (Jordanella floridae) over one complete life cycle*, *Environmental Toxicology and Chemistry* 35:6 pp. 1358–1363
- ³⁹ Chen, T.-H., Chou, S.-M., Tang, C.-H., Chen, C.-Y., Meng, P.-J., Ko, F.-C., Cheng, J.-O. (2016) *Endocrine disrupting effects of domestic wastewater on reproduction, Sexual behavior, And gene expression in the brackish medaka Oryzias melastigma*. Chemosphere Vol.150 pp. 566–575
- ⁴⁰ Borgå K., Fjeld E., Kierkegaard A., McLachlan M.S. (2013) *Consistency in Trophic Magnification Factors of Cyclic Methyl Siloxanes in Pelagic Freshwater Food Webs Leading to Brown Trout*. Environ. Sci. Technol., 47:24 pp.14394–14402
- ⁴¹ León V. M., Moreno-González R., González E., Martínez F., García V., Campillo J.A. (2013) *Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon*, Sci. Tot. Envir. Vol. 463–464, pp. 975–987
- ⁴² Shi X., Wen B., Huang H., Zhang S. (2020) *Cytotoxicity of hexabromocyclododecane, 1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl) cyclohexane and 1,2,5,6-tetrabromocyclooctane in human SH-SY5Y neuroblastoma cells*. Sci. Tot. Envir. 739 139650
- ⁴³ Wilkinson, J.L., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J. (2016) *Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans*. Critical Reviews in Environ. Sci. Tech. 46:4 pp. 336–381
- ⁴⁴ Oravcova, V., Mihalcin, M., Zakova, J., Pospisilova, L., Masarikova, M., Literak, I. (2017) *Vancomycin-resistant enterococci with vanA gene in treated municipal wastewater and their association with human hospital strains* Sci. Tot. Environ. 609, pp.633–643
- ⁴⁵ Meng, L., Wang, J., Li, X., Cui, F. (2020) *Insight into effect of high-level cephalixin on fate and driver mechanism of antibiotics resistance genes in antibiotic wastewater treatment system*. Ecotox. Environ. Saf. 201–110739
- ⁴⁶ Ministero della Salute (IT) (2003) *L'uso dei farmaci in Italia*, Rapporto Nazionale

-
- ⁴⁷ Castiglioni S., Fanelli R., Calamari D., Bagnati R., Zuccato E. (2004) *Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in river Po, Italy*, Regul. Toxicol. Pharmacol. 39 pp. 25–32.
- ⁴⁸ Kolpin D., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002) *Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance*, Environ. Sci. Technol. 36 pp. 1202–1211.
- ⁴⁹ B.E. Erickson (2002) *Analyzing the ignored environmental contaminants*, Environ. Sci. Technol. 36 pp.140A–145A.
- ⁵⁰ Calamari D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. (2003) *Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy*, Environ. Sci. Technol. 37 pp. 1241–1248.
- ⁵¹ Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., Bagnati R., Reitano G., Calamari D. (2004) *Risk related to the discharge of pharmaceuticals in the environment: further research is needed*, in: K. Kummered (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment*, second ed., Springer–Verlag, Berlin,.
- ⁵² Andreozzi R., Marotta R., Paxeus N. (2003) *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*, Chemosphere 50 pp. 1319–1330.
- ⁵³ Wentland M.P. (1993) *Quinolone antimicrobial agent*. ed. 2. In memoriam: Leshner G.Y., PhD, in Hooper DC, Wolfson J.S. (eds): *American Society of Microbiology: XIII–XIV*.
- ⁵⁴ Montay G., Goueffon Y., Roquet F. (1984) *Absorption, distribution, metabolic fate, and elimination of pefloxacin mesylate in mice, rats, dogs, monkeys, and humans*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 25:4 pp. 463–472
- ⁵⁵ Wang Y., Li Y., Hu A., Rashid A., Ashfaq M., Wang Y., Wang H., Luo H., Yu C., Sun Q. (2018) *Monitoring, mass balance and fate of pharmaceuticals and personal care products in seven wastewater treatment plants in Xiamen City, China*. *J. Haz. Mat.* 354:15 pp. 81–90
- ⁵⁶ Li Z., Zheng T., Li M., Liu X. (2018) *Organic contaminants in the effluent of Chinese wastewater treatment plants – Environ. Sci. Poll. Res.* 25 pp. 26852–26860
- ⁵⁷ Lépesová K., Kraková L., Pangallo D., Medved'ová A., Olejníková P., Mackul'ak T. Tichý J. Grabic R., Birošová L. (2018) *Prevalence of antibiotic-resistant coliform bacteria, Enterococcus spp. and Staphylococcus spp. in wastewater sewerage biofilm*. *J. Glob. Antimicrob. Resist.* 14 pp. 145–151
- ⁵⁸ Zhang S., Han B., Gu J., Wang C., Wang P., Ma Y., Cao J., He Z. (2015) *Fate of antibiotic resistant cultivable heterotrophic bacteria and antibiotic resistance genes in wastewater treatment processes* *Chemosp.* 135 pp. 138–145
- ⁵⁹ Goodeve, C.F., Kitchener, J.A., (1938) *The Mechanism of photosensitization by solids*. *Trans. Faraday. Soc.* 34 pp. 902–908.
- ⁶⁰ Cricco G., Di Teodoro F. (2012) *Itinerario nell'arte, Dal Barocco al Postimpressionismo*. Zanichelli – Versione gialla – p. 1573.
- ⁶¹ Kato, S., Mashio, F. (1956) *Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst*. *Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan*. 223.
- ⁶² Frank, S.N., Bard, A.J. (1977) *Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder*. *J. Am chem. Soc.* 99, 303–304.
- ⁶³ Mills, A., LeHunte, S., (1997) *An overview of semiconductor photocatalysis*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108, 1–35
- ⁶⁴ Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., (2004) *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Prog. Solid State Chem.* 32, 33–177.
- ⁶⁵ Mukherjee, P.S., Ray, A.K. (1999) *Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment*. *Chem. Eng. Technol.* 22, 253–260.
- ⁶⁶ Doll, T.E., Frimmel, F.H., (2004) *Development of easy and reproducible immobilization techniques using TiO₂ for photocatalytic degradation of aquatic pollutants*. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 32, 201–213.
- ⁶⁷ Silvestroni P. (2020) *Fondamenti di chimica*. 11 ed. Casa Editrice Ambrosiana, pp. 5
- ⁶⁸ Silvestroni P. (2020) *Fondamenti di chimica*. 11 ed. Casa Editrice Ambrosiana, pp. 16–22
- ⁶⁹ Silvestroni P. (2020) *Fondamenti di chimica*. 11 ed. Casa Editrice Ambrosiana, pp. 22–24

-
- ⁷⁰ Silvestroni P. (2020) *Fondamenti di chimica*. 11 ed. Casa Editrice Ambrosiana, pp. 23
- ⁷¹ Bube R.H. (1992) *Electrons in solids: an introductory survey*, 3^a ed., Academic Press, p.93.
- ⁷² Bouguer P. (1729) *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Jombert
- ⁷³ Lambert J. H. (1760) *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Detleffsen,.
- ⁷⁴ Beer A. (1852) *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, in *Annalen der Physik und Chemie*, 86, 78–88.
- ⁷⁵ McNaught A. D., Wilkinson A. (2006) *Beer–Lambert law (or Beer–Lambert–Bouguer law)*, su *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications
- ⁷⁶ Furniss B.S., Hannaford A.J., Rogers V., Smith P.W.G., Tatchell A.R. (1988) *Vogel Chimica organica pratica* – Casa Editrice Ambrosiana pp. 1094–1099.
- ⁷⁷ Atkins P., de Paula J. (2012) *Chimica fisica* – Zanichelli p. 804
- ⁷⁸ D’Auria M. (2004) *Fotochimica applicata alla sintesi organica*, Aracne
- ⁷⁹ Zhanel G.G., Fontaine S., Adam H., Schurek K., Mayer M., Noreddin A.M., Gin A.S., Rubinstein E., Hoban D.J. (2006) *A Review of New Fluoroquinolones : Focus on their Use in Respiratory Tract Infections*. *Treat Respir Med*. 5:6 437–65.
- ⁸⁰ Wentland M.P. (1993) *Quinolone antimicrobial agent*. ed. 2. In memoriam: Leshner G.Y., PhD, in Hooper DC, Wolfson J.S. (eds): *American Society of Microbiology: XIII–XIV*..
- ⁸¹ Sanofi–aventis U.S. LLC (2008) *NegGram Caplets (nalidixic acid, USP)*. Food and Drug Administration
- ⁸² PubChem release 2019.06.18 - <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=Norfloxacin>
- ⁸³ O’Neil, M.J. (ed.) (2006) *The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc.,, p. 1158
- ⁸⁴ Silvestroni P. (2020) *Fondamenti di chimica*. 11 ed. Casa Editrice Ambrosiana pp. 49-98
- ⁸⁵ Silva C.G., Wang W. and Faria J.L. (2006) *Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation*. *J Photochem Photobiol A* 181:314–324.
- ⁸⁶ Khalaf S., Shoqeir J.H., Scrano L., Karaman R., Bufo S.A. (2019) – *Photodegradation using TiO₂-activated borosilicate tubes*. *Environ Sci Pollut Res* 26(19):19025-19034
- ⁸⁷ Khalaf S., Shoqeir J.H., Lelario F, Bufo S.A., Karaman R., Scrano L. (2020) *TiO₂ and Active Coated Glass Photodegradation of Ibuprofen*. *Catalysts* 10:560 pp. 3–17
- ⁸⁸ Falcaro P., Zaccariello G., Stoyanova V., Benedetti A., Costacurta S. (2014) *Temperature matters: an infrared spectroscopic investigation on the photocatalytic efficiency of Titania coatings*. *Sci Adv Mater* 6:1–8
- ⁸⁹ Guzzella L. (1996) *Saggio di tossicità acuta con batteri bioluminescenti. Metodo per la determinazione dell’inibizione della bioluminescenza emessa da Vibrio fischeri*. *Biologia Ambientale* 6:3–10
- ⁹⁰ Urbanczyk, H., Ast, J.C., Higgins, M.J., Carson, J., Dunlap P.V., (2007) *Reclassification of Vibrio fischeri, Vibrio logei, Vibrio salmonicida and Vibrio wodanis as Aliivibrio fischeri gen. nov., comb. nov., Aliivibrio logei comb. nov., Aliivibrio salmonicida comb. nov. and Aliivibrio wodanis comb. nov.*, in *Int. J. of Syst. and Evol. Microb.*, 57:12 pp. 2823–2829
- ⁹¹ Khalaf S., Shoqeir J.H., Scrano L., Karaman R., Bufo S.A. (2019) – *Photodegradation using TiO₂-activated borosilicate tubes*. *Environ Sci Pollut Res* 26(19):19025-19034
- ⁹² Khalaf S., Shoqeir J.H., Lelario F, Bufo S.A., Karaman R., Scrano L. (2020) *TiO₂ and Active Coated Glass Photodegradation of Ibuprofen*. *Catalysts* 10:560 pp. 3–17
- ⁹³ Falcaro P., Zaccariello G., Stoyanova V., Benedetti A., Costacurta S. (2014) *Temperature matters: an infrared spectroscopic investigation on the photocatalytic efficiency of Titania coatings*. *Sci Adv Mater* 6:1–8
- ⁹⁴ Carberry J.J., Varma A. (1987) *Chemical reaction and reactor engineering*, CRC Press
- ⁹⁵ Eley D.D., Pines H., Weisz P.B. (1978) *Advances in Catalysis & Related Subjects*, Vol. 27, Academic Press.
- ⁹⁶ Perry R., Green D.W. (2019) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 9^a ed., McGraw–Hill,

Other readings and consulted books - Altre letture e libri consultati:

Chimica

- Silvestroni P., 2020. *Fondamenti di chimica*. 11 ed. Casa Editrice Ambrosiana
- Furniss B.S., Hannaford A.J., Rogers V., Smith P.W.G., Tatchell A.R. (1988) *Vogel Chimica organica pratica*. Casa Editrice Ambrosiana
- Spencer J.N., Bodner G.M., Rickard L.H. (2002) *Chimica*. Zanichelli

Fisica

- Nobel P. (1989) *Da Galileo ad oggi - Corso di fisica*. Editrice Ferraro
- Caforio A., Ferilli A. (2000) *Nuova physica 2000* 3 vol. Le Monnier

Chimica analitica

- Saini G., Liberti A. (1980) *Chimica analitica*. UTET

Chimica fisica

- Dal Santo V., Naldoni A. (eds.) (2019) *Titanium dioxide Photocatalysis*. Catalysts, MDPI
- Atkins P., de Paula J. (2012) *Chimica fisica*. Zanichelli
- Spothem-Maurizot M., Mostafavi M., Douki T., Belloni J. (eds.). (2008) *Radiation chemistry. From basics in material and life sciences*. L'actualité chimique edited by Rigny P.. EDP Sciences
- Baraldi I. (2005) *L'assorbimento. Introduzione alla spettroscopia elettronica delle molecole poliatomiche*. Bononia University Press
- Baraldi I. (2007) *La luminescenza. Elementi di fotofisica molecolare*. Bononia University Press
- Moggi L., Juris A., Gandolfi M.T. (eds.) (2006) *Manuale del fotochimico. Tecniche e metodologie*. Bononia University Press
- Montalti M., Credi A., Prodi L., Gandolfi M.T. (2006) *Handbook of photochemistry*. 3 ed. CRC Press
- D'Auria M. (2017) *Nascita della fotochimica in Italia*. Aracne
- D'Auria M. (2004) *Fotochimica applicata alla sintesi organica*. Aracne
- Albin A., Fagnoni M. (eds) (2010) *Handbook of synthetic photochemistry*. Wiley-VCH
- Chang R. (2003) *Chimica fisica*. 1 vol. Zanichelli
- Chang R. (2003) *Chimica fisica*. 2 vol. Zanichelli

Chimica ambientale, Ingegneria e applicazioni

- Guarise G.B. (2000) *Lezioni di impianti chimici*. 2 ed. CLEUP
- Perry R., Green D.W. (2019) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 9^a ed., McGraw-Hill
- Baird C., Cann M.. (2013) *Chimica ambientale*. Lanciotti E., Stefani m.(eds.) 3 ed. italiana Zanichelli
- Sjøgaard E.G. (ed.) (2014) *Chemistry of advanced environmental purification processes of water. Fundamentals and application*. Elsevir