



FOTODEGRADAZIONE DI COLORANTI INDUSTRIALI

L. Campanella, I. Giardina, G. Visco

Universita' degli Studi di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Chimica

P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma

Introduzione

Esistono in commercio almeno 100.000 tipi di coloranti sintetici, se ne producono oltre 700.000 tonnellate nel mondo, vengono impiegati per il 60% nell'industria tessile e per il rimanente nell'industria della carta, delle resine, della plastica, del legno, delle vernici, nell'industria degli alimenti e nel settore farmaceutico. I coloranti sono principalmente prodotti di sintesi, prodotti per avere una elevata resistenza alla fotodegradazione [1]. I piu' labili devono avere un tempo di dimezzamento di almeno 2000 ore in pieno sole. Scopo del presente lavoro e' lo studio della fotodegradazione dei coloranti azoici e la ricerca del miglior sistema catalitico.

I Coloranti Industriali

Per questo lavoro sono stati scelti gli azocoloranti che hanno come cromoforo il gruppo azoico (-N=N-), questi costituiscono circa il 50% della produzione totale. Fra i coloranti azoici sono stati scelti, l'Acid Violet 7 (AV7), Fig. 1; il Reactive Violet 5 (RV5), Fig. 2; ed il diazoico Acid Blue 29 (AB29), Fig. 3.

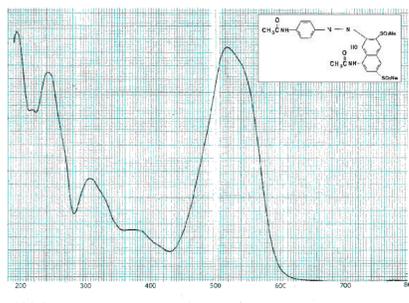


Fig. 1, spettro UV-Vis e formula di AV7

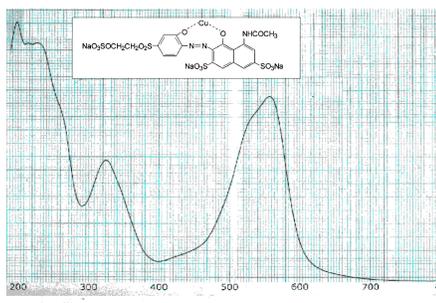


Fig. 2, spettro UV-Vis e formula di RV5

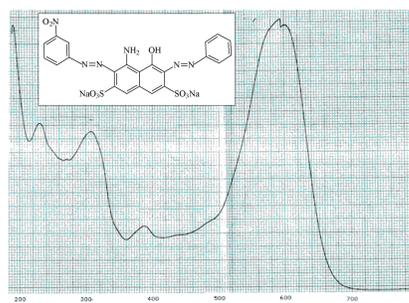


Fig. 3, spettro UV-Vis e formula di AB29

Grandi quantita' di coloranti finiscono nelle acque di scarico sia involontariamente insieme ai detersivi e residui farmaceutici sia come scarico di acque reflue. I coloranti oltre a produrre un effetto estetico negativo in un reflu, effetto forse superiore alla pericolosita' intrinseca, producono assorbimento di luce solare alterando la trasparenza dei corpi idrici, possono alterare la solubilita' dei gas e spesso i prodotti della degradazione parziale sono piu' pericolosi del colorante stesso [2].

La Fotodegradazione

Fra i metodi di degradazione chimica e' sempre piu' usata la fotodegradazione sia perche' riproduce un processo che gia' avviene in natura sia perche' con l'utilizzo di specifici catalizzatori si riescono ad ottenere velocita' di scomparsa elevate e rese elevate. Fra i catalizzatori il piu' usato e' il titanio (Ti) nelle varie forme [3]. In questo lavoro e' stato analizzato il comportamento di quattro sistemi catalitici. Il primo e' costituito da membrana di PVC in cui e' sospeso il TiO2 per circa il 18%. Il secondo e' costituito dalla stessa membrana a cui e' stato aggiunto come polimero conduttore la polianilina ottenendo il 18% di TiO2 e l'11% di PA. Il terzo e' costituito da TiO2 in sospensione con concentrazione di 2.6 gr/l. Il quarto e' una sospensione mista di TiO2 e Fe(C2O4) ambedue in concentrazione di 2.6 gr/l.

Come sorgente luminosa e' stato utilizzato un sistema multilampada della Q-Panel mostrato in Fig. 4 che permette di sottoporre i campioni ad una radiazione con intensita' e spettro solare, inclusa la zona UV sotto i 400 nm. Il campione di colorante in soluzione posto in una beuta di quarzo da 50 ml, e' esposto alla radiazione all'interno del sistema di Fig. 4. Da detta beuta sono estratti (1-4 ml) a tempi diversi i campioni da analizzare per ottenere informazioni sull'efficacia dei catalizzatori descritti.

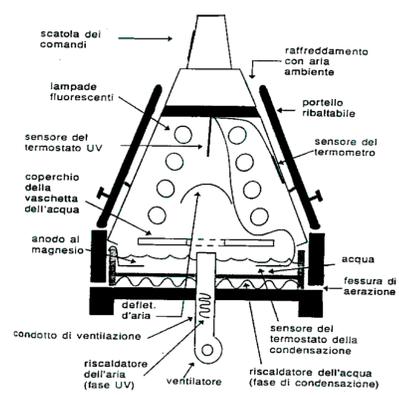


Fig. 4. Q.U.V. Panel Accelerated Weathering Tester

Materiali e metodi

TiO2 (Anatasio P25), con area superficiale specifica di 55 m2/g, fornito dalla Degussa (Francoforte, Germania). Polivinilcloruro (PVC) ad alto peso molecolare, per usi di laboratorio, fornito dalla Fluka. Polianilina fornita dalla Fluka. Ferroossido dall'ossalato RPE, Carlo Erba. Spettrofotometro UV-visibile - Perkin-Elmer Lambda 15. PHmetro - Crison GLP 22. HPLC - Varian 9012 + 9050 (at 254 nm). Colonna Supelcosil LC18, 5 micron, 250 mm, I.D 4.6 mm. Termostato per colonne Alltech 330. Fotodegradatore QUV Panel Accelerated Weathering Tester (Q-Panel Company, OH, USA).

Risultati sperimentali

Per la determinazione della percentuale di fotodegradazione sono stati utilizzati due metodi: l'analisi dello spettro UV-Vis delle soluzioni al passare del tempo e lo studio dei picchi cromatografici sempre il funzione del tempo [4].

Per il metodo spettrofotometrico sono stati prelevati, a tempi prefissati, dal fotodegradatore 4 ml di soluzione ed e' stato utilizzato lo spettro UV-Vis per misurare l'assorbanza del picco caratteristico. Rapportando poi con gli spettri di Fig. 1-3 (dopo verifica della linearita' con soluzioni a concentrazione nota decrescente).

$$\% fd = \left(1 - \frac{At}{Ai}\right) * 100$$

La percentuale di fotodegradazione (%fd) si calcola secondo l'equazione qui esposta in cui Ai e' l'assorbanza della soluzione iniziale ed At e' l'assorbanza dopo degradazione. Per il metodo cromatografico e' stato usato l'HPLC Varian gia' descritto, munito di colonna Supelcosil LC18 termostata a 25 gradi con scelta particolare della fase mobile in quanto i coloranti azoici in esame sono specie ioniche che contengono diversi gruppi acidi solfonici per molecola e pertanto molto polari. La cromatografia a fasi inverse risulta piu' adatta per ottenere tempi di ritenzione sufficienti a separare i picchi dei prodotti di fotodegradazione. Come fase mobile e' stata utilizzata una miscela di metanolo e tampone fosfato (1/15mol/l) a pH=3, in condizioni isocratiche. Confrontando la Fig. 5, di fotodegradazione prodotta dal solo UV, con la Fig. 6, TiO2 membranizzato in PVC-PA, si nota l'aumento elevato della %, . Notare la scale dei tempi, che raggiunge le 30 ore.

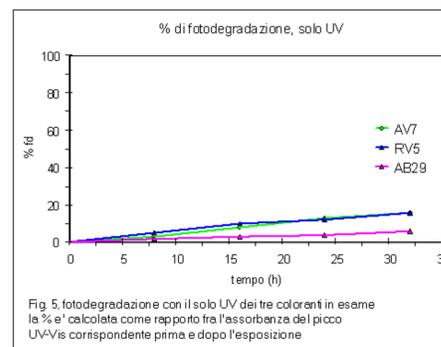


Fig. 5, fotodegradazione con il solo UV dei tre coloranti in esame la % e' calcolata come rapporto fra l'assorbanza del picco UV-Vis corrispondente prima e dopo l'esposizione

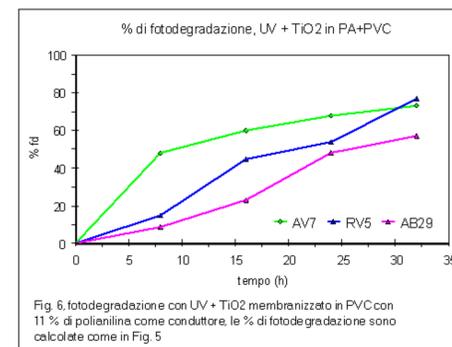


Fig. 6, fotodegradazione con UV + TiO2 membranizzato in PVC con 11 % di polianilina come conduttore, le % di fotodegradazione sono calcolate come in Fig. 5

In Fig. 7 invece la sospensione di TiO2 aumenta enormemente la % di fotodegradazione. In Fig. 8 sono riportati gli stessi dati ma monitorando la % fd con il rapporto fra i picchi della cromatografia HPLC. Al tempo iniziale si nota gia' una diminuzione della concentrazione del colorante dovuta all'adsorbimento sul catalizzatore nanoparticellato.

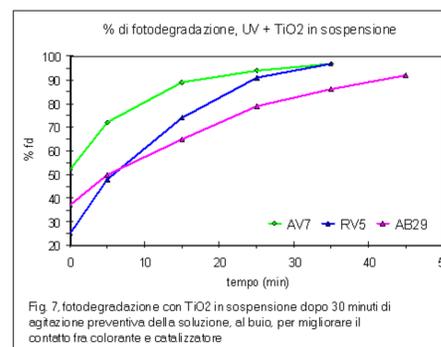


Fig. 7, fotodegradazione con TiO2 in sospensione dopo 30 minuti di agitazione preventiva della soluzione, al buio, per migliorare il contatto fra colorante e catalizzatore

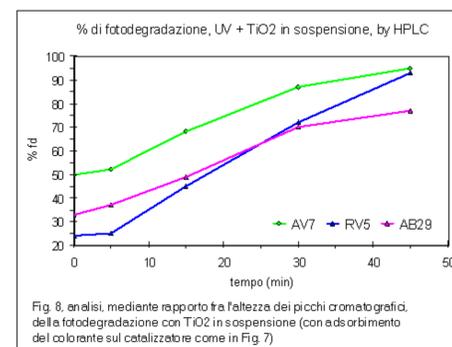


Fig. 8, analisi, mediante rapporto fra l'altezza dei picchi cromatografici, della fotodegradazione con TiO2 in sospensione (con adsorbimento del colorante sul catalizzatore come in Fig. 7)

Conclusioni

Dallo studio emergono almeno tre aspetti degni di attenzione: 1) la diversa fotodegradabilita' dei coloranti in esame (ipotizzabile da una analisi della struttura molecolare). Uno studio ulteriore potrebbe coinvolgere altri coloranti piu' comuni per ottenere una scala di recalcitranza a questo particolare sistema catalitico, 2) la riduzione dei tempi, da ore a minuti, con l'utilizzo del TiO2 in sospensione e la conferma che e' il miglior sistema catalitico, e purtroppo la conferma di tutte le problematiche associate come il recupero di solidi nanoscopici da una soluzione, il costo del ripristino delle concentrazioni, ecc.. 3) la quasi intercambiabilita' fra le due tecniche di indagine, e cioe' la misura della % di fotodegradabilita' sia come rapporto del picco caratteristico UV-Vis, oppure come rapporto del picco dopo separazione HPLC (Fig. 8). Quest'ultima tecnica puo' essere usata per monitorare la "comparsa" di prodotti intermedi della fotodegradazione che se non completa puo' lasciare nel corpo idrico pericolose molecole recalcitranti.

Bibliografia

- [1] G. Alberghina, S. Fischella, "Chimica delle sostanze coloranti", Universita' di Catania - Dipartimento di Scienze Chimiche
- [2] Bethesda Md., "Carcinogenicity of Azo Dyes, Aryl Amines and Related Compounds", Dept. Of Health, Education and Welfare, Public Health Service, National Institutes of Health, National Cancer Institute Springfield, 1985
- [3] Bauer C., Jacques P., Kalt A., "Photooxidation of an azodye induced by visible light incident on the surface of TiO2", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 140, 87-92
- [4] Pielesz A., "The process of the reduction of azo dyes used in dyeing textiles on the basis of infrared spectroscopy analysis", Journal of Molecular Structure, 1999, 511-512, 337-344