

POLITECNICO DI MILANO  
Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale  
Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria per l' Ambiente e il Territorio



**MODELLAZIONE DELLA PRODUZIONE DI  
RADICALI OSSIDRILE IN PROCESSI DI  
FOTOCATALISI SU BLOSSIDO DI TITANIO IN  
SOSPENSIONE MEDIANTE FLUIDODINAMICA  
COMPUTAZIONALE (CFD)**

Relatori: Prof. Ing. Manuela Antonelli  
Prof. Ing. Stefano Malvasi  
Correlatori: Ing. Gianandrea Vittorio Messa  
Ing. Andrea Turolla

Tesi di Laurea Magistrale di:  
Paolo Vicario  
Matricola 797637

Anno Accademico 2013/2014



## EXTENDED ABSTRACT

### Introduzione

La fotocatalisi con biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è un processo di ossidazione avanzata (AOP, *Advanced Oxidation Process*) di recente introduzione nell’ambito della depurazione delle acque. Si tratta di una nuova tecnologia sviluppata nell’ottica di ottenere un meccanismo di trattamento dei reflui in grado di distruggere le sostanze inquinanti presenti senza la creazione di ulteriori criticità ambientali (Chong et al., 2010). Il biossido di titanio, ad oggi, risulta essere il catalizzatore più utilizzato nel campo degli AOPs (Chong et al., 2010): se illuminato da radiazione ultravioletta, esso promuove sulla sua superficie la formazione di specie chimiche altamente reattive (radicali ossidrilici, superossido, ...) in grado di mineralizzare composti organici refrattari e sottoprodotti di disinfezione e di inattivare microrganismi patogeni (Esplugas et al., 2004). La ricerca nel campo della fotocatalisi ha richiesto lo sviluppo di modelli atti a descrivere il più fedelmente possibile il processo: utile a tale scopo è la fluidodinamica computazionale (CFD, *Computational Fluid Dynamics*), un efficace strumento largamente diffuso in ambito modellistico. La modellazione del processo di fotocatalisi può essere scomposta in quattro fasi sequenziali (Boyjoo et al., 2013), ognuna delle quali analizza uno specifico aspetto: l’idrodinamica, la sorgente luminosa, il trasporto della radiazione ed le cinetiche chimiche. La modellazione idrodinamica risulta necessaria al fine di valutare, tramite relazioni legate ai fenomeni di turbolenza e di trasporto, la distribuzione delle particelle di catalizzatore all’interno del reattore analizzato. La modellazione della sorgente luminosa e del trasporto radiativo permettono invece di stimare la quantità di radiazione trattenuta dal  $\text{TiO}_2$  in sospensione per l’attivazione del processo di fotocatalisi. Infine, la modellazione delle cinetiche chimiche risulta fondamentale per descrivere i meccanismi di reazione (produzione di specie radicaliche, degradazione di composti inquinanti, ...) che avvengono all’interno del reattore.

In questo elaborato viene proposto un modello in grado di descrivere, tramite CFD, la produzione di radicali ossidrilici in processi di fotocatalisi su  $\text{TiO}_2$  in sospensione in due differenti configurazioni reattoristiche a scala di laboratorio. Il lavoro è stato sviluppato integrando i differenti fenomeni coinvolti nel processo: l’idrodinamica, l’ottica e la

chimica. Per la descrizione dei fenomeni di irraggiamento, è stato considerato lo *scattering* dovuto alla presenza di nanoparticelle. Il modello cinetico, integrato con l’equazione di trasferimento radiativo, ha permesso di descrivere l’andamento delle specie chimiche prodotte dal processo di fotocatalisi (lacune, elettroni, radicali ossidrilici), il consumo di composti sonda e la formazione di loro sottoprodotti. La calibrazione dei diversi parametri modellistici è stata effettuata sia attraverso un’analisi dei dati di letteratura (idrodinamica) che tramite prove di laboratorio (ottica, chimica), in cui i radicali ossidrilici sono stati misurati utilizzando acido tereftalico (TA) come composto sonda. La validazione è stata realizzata per confronto con i dati sperimentali in prove eseguite a diverse concentrazioni di TiO<sub>2</sub>.

## **Materiali e metodi**

### *Piano sperimentale*

Sono state condotte prove di fotocatalisi con TiO<sub>2</sub> in sospensione a concentrazione di 40 e 100 mg/L in due configurazioni reattoristiche (S1 e S2), mostrate in Figura I e descritte in Tabella I. E’ stato dosato TA in concentrazione pari a 0,125 mM. Relativamente alla configurazione S1, la sospensione è stata sottoposta ad irraggiamento UV per 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minuti, effettuando un campionamento al termine di ciascun intervallo temporale. Per la configurazione S2, la sospensione è stata sottoposta ad irraggiamento per 3 h, con campionamento ogni 10 minuti. Ciascun campione prelevato (1,5 mL) è stato sottoposto a centrifugazione per separare gli aggregati di TiO<sub>2</sub>. Successivamente, tramite fluorimetro GloMax Multi Jr si è misurata la fluorescenza del surnatante. L’acido tereftalico è infatti in grado di reagire con i radicali ossidrilici (OH<sup>·</sup>) a formare acido 2-idrossitereftalico (2-HTA), la cui concentrazione è ricavabile da misure di fluorescenza. Noto il valore di fluorescenza (FSU), tramite una curva di calibrazione (Piazzoli, 2013) e assumendo un’efficienza della sonda molecolare pari all’80 % (Ishibashi et al., 2000), si è ricavata la concentrazione effettiva di 2-HTA e, dalla stechiometria, la corrispondente concentrazione di radicali ossidrilici:



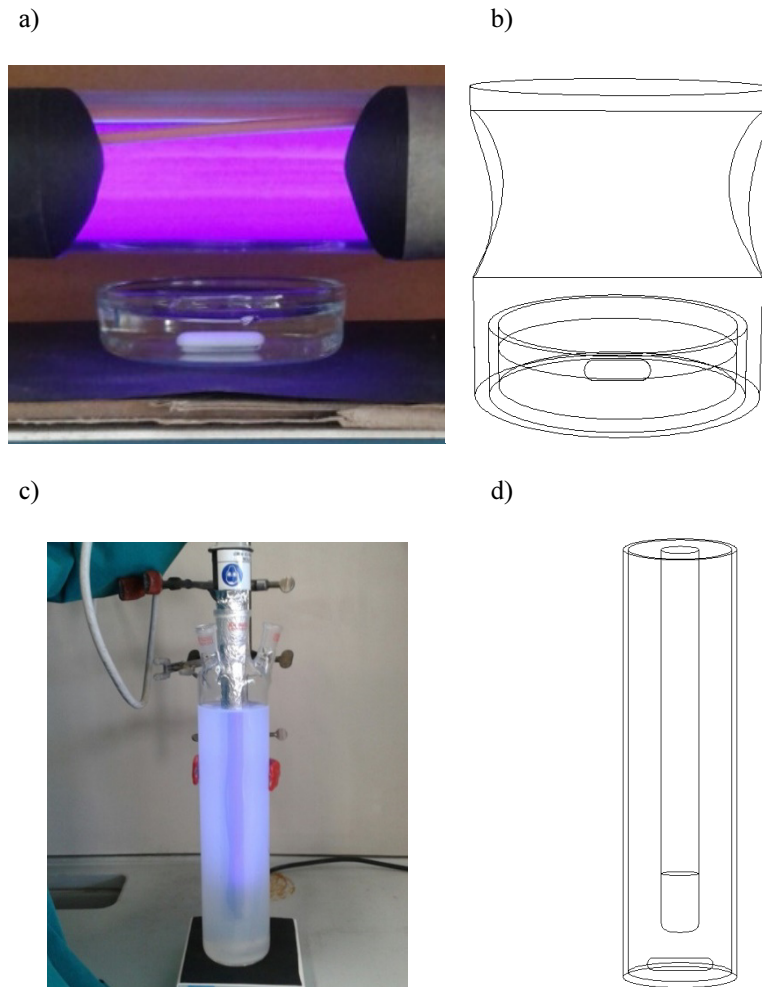


Figura I. Configurazioni sperimentali S1 (a), S2 (c) e corrispondenti configurazioni modellistiche M1 (b) e M2 (d)

#### *Elaborazione del modello computazionale*

Sono state condotte simulazioni CFD nelle configurazioni M1 e M2, le cui caratteristiche sono descritte in Tabella I.

L’elaborazione del modello CFD è stata sviluppata secondo le seguenti fasi:

- Simulazione idrodinamica: sono state effettuate delle valutazioni idrodinamiche preliminari, che hanno permesso di considerare la miscela di acqua e  $\text{TiO}_2$  come fluido monofase e di trascurare gli effetti associati alla superficie libera del liquido. La riproduzione con tecniche CFD di un caso di letteratura (Mahmud et al., 2009) ha consentito di identificare i modelli di turbolenza più adatti a descrivere i flussi oggetto di studio: il  $k-\epsilon$  RNG per le simulazioni idrodinamiche delle configurazioni M1 e M2 e, limitatamente alla configurazione M1, il modello  $k-\text{kl}-\omega$ .

Tabella I. Caratteristiche delle configurazioni reattoristiche utilizzate

Configurazione	M1 = S1	M2 = S2
Tipologia reattore	piastra di Petri	reattore cilindrico
Materiale	vetro Flint	vetro borosilicato
Diametro interno	5,00 cm	6,30 cm
Volume liquido utilizzato	15 mL	700 mL
Altezza liquido utilizzato	0,8 cm	25,8 cm
Modalità di miscelazione	ancoretta magnetica	ancoretta magnetica
Velocità di miscelazione	220 rpm	400 rpm
Lunghezza ancoretta	1,4 cm	4 cm
Larghezza/altezza ancoretta	0,44 cm	0,72 cm
Modalità di irraggiamento	esterno	interno
Potenza assorbita lampada	30 W	8 W
Lunghezza d’onda di emissione lampada	365 nm	365 nm

- Simulazione ottica: a partire da misure radiometriche sperimentali (radiometro HD9021 Delta Hom Italy), è stato sviluppato il modello ottico delle ordinate discrete (DO, *Discrete Ordinate*) al fine di ricostruire i fenomeni di irraggiamento che avvengono all’interno delle configurazioni studiate. Il fenomeno dello *scattering*, considerato solamente per la sospensione di TiO<sub>2</sub>, è stato simulato tramite la funzione di fase di Heyey e Greenstein. I parametri ottici utilizzati, riferiti ad una lunghezza d’onda di 365 nm, sono stati tratti da Turolla (2014) e sono riportati in Tabella II. E’ stata valutata la quantità di energia luminosa assorbita dalla sospensione di TiO<sub>2</sub> (LVRPA, *Local Volumetric Rate of Photon Absorption*), necessaria per l’implementazione del modello cinetico:

$$LVRPA = R_i \cdot \sigma \quad (II)$$

dove il termine  $R_i$  (W/m<sup>2</sup>) indica la radiazione UV incidente in ciascun punto della sospensione e  $\sigma$  rappresenta il coefficiente di *scattering* (1/m).

- Simulazione chimica: a partire da equazioni cinetiche proposte da studi di letteratura (Jassby et al., 2012; Turolla et al., 2015), è stato sviluppato un modello cinetico in grado di simulare il processo di fotocatalisi osservato durante la fase sperimentale del lavoro

di tesi. Il modello cinetico è stato successivamente modificato per tener conto dei sottoprodotti dell’ossidazione del TA e del 2-HTA.

Tabella II. Proprietà ottiche dei materiali coinvolti nella modellazione ottica: indice di rifrazione (RI), coefficiente di assorbimento ( $\kappa$ ), coefficiente di scattering ( $\sigma$ ), fattore adimensionale di asimmetria di Heyey e Greenstein ( $g_\lambda$ )

<b>Materiale</b>	<b>RI (-)</b>	<b><math>\kappa</math> (1/m)</b>	<b><math>\sigma</math> (1/m)</b>	<b><math>g_\lambda</math> (-)</b>
Aria	1	0	0	-
Vetro Flint	1,61	10	0	-
Vetro borosilicato	1,536	10	0	-
Acqua deionizzata	1,35	0	0	-
Acqua con TiO <sub>2</sub> (40 mg/L)	1,349	15	60	0,870
Acqua con TiO <sub>2</sub> (100 mg/L)	1,349	25	135	0,543

Le simulazioni idrodinamiche ed ottiche sono state sviluppate tramite il software Ansys Fluent v14.0, mentre l’elevata precisione di calcolo necessaria per la modellazione chimica ha richiesto l’utilizzo del software Matlab R2014a. La realizzazione delle griglie di calcolo è avvenuta tramite il software Gambit 2.4.6.

## **Risultati e discussione**

### *Simulazioni idrodinamiche*

I risultati delle simulazioni idrodinamiche hanno evidenziato, per entrambe le configurazioni, la presenza di miscelazione. Ciò ha quindi permesso di approssimare la piastra di Petri ed il reattore cilindrico a reattori completamente miscelati, all’interno dei quali la distribuzione spaziale delle specie chimiche risulta omogenea grazie alla turbolenza generata dalla rotazione dell’ancoretta magnetica.

### *Configurazione M1/S1*

I risultati ottenuti dalle misure di fluorescenza hanno mostrato un andamento della concentrazione di 2-HTA crescente nel tempo (Figura II), in analogia a quanto ottenuto in altri studi. Relativamente alle prove con TiO<sub>2</sub> in concentrazione pari a 100 mg/L, si è tuttavia osservato un assestamento della concentrazione di 2-HTA per tempi di irraggiamento superiori a 20 minuti, che ha portato ad ipotizzare un rallentamento della produzione di 2-HTA a causa del progressivo esaurimento del TA inizialmente dosato e del subentro di fenomeni di degradazione del 2-HTA stesso. Tale andamento non è stato

riscontrato in altri studi di letteratura, probabilmente a causa dello svolgimento delle prove di fotocatalisi in tempi di irraggiamento più brevi, che non hanno permesso l’osservazione del fenomeno di ossidazione del 2-HTA. Sono in seguito state sviluppate le equazioni cinetiche per descrivere l’andamento delle specie chimiche prodotte dal processo di fotocatalisi (lacune, elettroni, radicali ossidrilici), il consumo di TA e la formazione di 2-HTA, senza però considerare la degradazione di quest’ultimo:

$$\frac{d[h^+]}{dt} = \varphi R - k_1[h^+][OH^-] - \varepsilon^{D-1}k_2[h^+][e^-] - k_3[h^+][OH^-] \quad (III)$$

$$\frac{d[e^-]}{dt} = \varphi R - \varepsilon^{D-1}k_2[h^+][e^-] - k_4[e^-][OH^-] - k_5[e^-][O_2] \quad (IV)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^-]}{dt} = & k_1[h^+][OH^-] - k_3[h^+][OH^-] - k_4[e^-][OH^-] + \\ & -k_6[OH^-]^2 - k_{TA}[TA][OH^-] \end{aligned} \quad (V)$$

In tali equazioni:

- $\varphi$  rappresenta la resa quantica del  $TiO_2$ , pari a 0,02 (Ishibashi et al., 2000).
- $R$  indica l’intensità radiante per unità di volume, espressa in moli di fotoni su litro di sospensione. E’ relazionata all’LVRPA ( $W/m^3$ ) secondo l’equazione:

$$R = \frac{LVRPA}{N_A \cdot \nu \cdot h \cdot 1000} \quad (VI)$$

in cui  $N_A$  rappresenta il numero di Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$ ),  $\nu$  la frequenza (Hz) della radiazione ultravioletta a 365 nm,  $h$  la costante di Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s) e 1000 il fattore di conversione tra  $m^3$  e L.

- $[OH^-]$  indica la concentrazione molare di ioni ossidrilici, ricavabile, noto il pH della sospensione (7,8), come:

$$[OH^-] = 10^{pH-14} \quad (VII)$$

- $[O_2]$  indica la concentrazione molare di ossigeno disciolto in condizioni di saturazione a temperatura e pressione ambiente (20 °C, 1 atm), pari a  $2,84 \cdot 10^{-4}$  moli/L.
- $[TA]$  indica la concentrazione molare del composto sonda presente nella sospensione, che all’istante iniziale è pari a 0,000125 M.
- $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  sono le costanti di reazione tra lacune e, rispettivamente, ioni ossidrilici, elettroni e radicali ossidrilici;  $k_4$  e  $k_5$  sono, nell’ordine, le costanti di reazione tra elettroni e radicali ossidrilici e tra elettroni e ossigeno disciolto;  $k_6$  è la costante che descrive la reazione di *self-quenching* dei radicali ossidrilici. I valori di queste costanti sono riportati in Tabella 5.3.



Tabella III. Costanti cinetiche utilizzate per la modellazione del processo di fotocatalisi con TiO<sub>2</sub>  
 (Jassby et al., 2012)

Parametro	Valore (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
k <sub>1</sub>	4·10 <sup>9</sup>
k <sub>2</sub>	1,66·10 <sup>9</sup>
k <sub>3</sub>	7·10 <sup>9</sup>
k <sub>4</sub>	3·10 <sup>10</sup>
k <sub>5</sub>	1,9·10 <sup>10</sup>
k <sub>6</sub>	5,5·10 <sup>9</sup>

- k<sub>TA</sub> indica la costante di reazione tra radicali ossidrilici e rispettivamente TA e il suo valore è stato ricavato dai risultati sperimentali tramite procedura di ottimizzazione dei minimi quadrati mediante Matlab.
- D indica la dimensione frattale degli aggregati di TiO<sub>2</sub>, pari a 2,15 (Turolla et al., 2015), ε indica la loro porosità, calcolata tramite l’equazione VIII (Jassby et al., 2012), nella quale R<sub>h</sub> (200 nm) e R<sub>p</sub> (15 nm) indicano rispettivamente il raggio idrodinamico e raggio primario del TiO<sub>2</sub> (Turolla et al., 2015).

$$\varepsilon = R_h^{D-3} \cdot R_p^{3-D} \quad \text{(VIII)}$$

Per quanto riguarda il parametro ottico LVRPA, si sono utilizzati i valori medi (rispetto al volume di sospensione) forniti dai risultati delle simulazioni ottiche: 259,5 W/m<sup>3</sup> e 516,8 W/m<sup>3</sup> rispettivamente per concentrazioni di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L e 100 mg/L.

Le concentrazioni delle specie h<sup>+</sup>, e<sup>-</sup> e OH<sup>·</sup> allo stato stazionario (SS) sono state ricavate iterativamente uguagliando a zero le equazioni III, IV e V.

L’andamento di TA e 2-HTA è stato descritto da:

$$\frac{d[TA]}{dt} = -k_{TA}[TA][OH^{\cdot}]_{SS} \quad \text{(IX)}$$

$$[2 - HTA]_t = [TA]_0 - [TA]_t \quad \text{(X)}$$

Il modello è stato calibrato e validato utilizzando rispettivamente i dati sperimentali relativi alla concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L e 100 mg/L, escludendo dalla validazione i punti sperimentali corrispondenti agli istanti temporali pari a 25 e 30 minuti per le prove con 100 mg/L di TiO<sub>2</sub>, in quanto non riproducibili dal modello proposto.

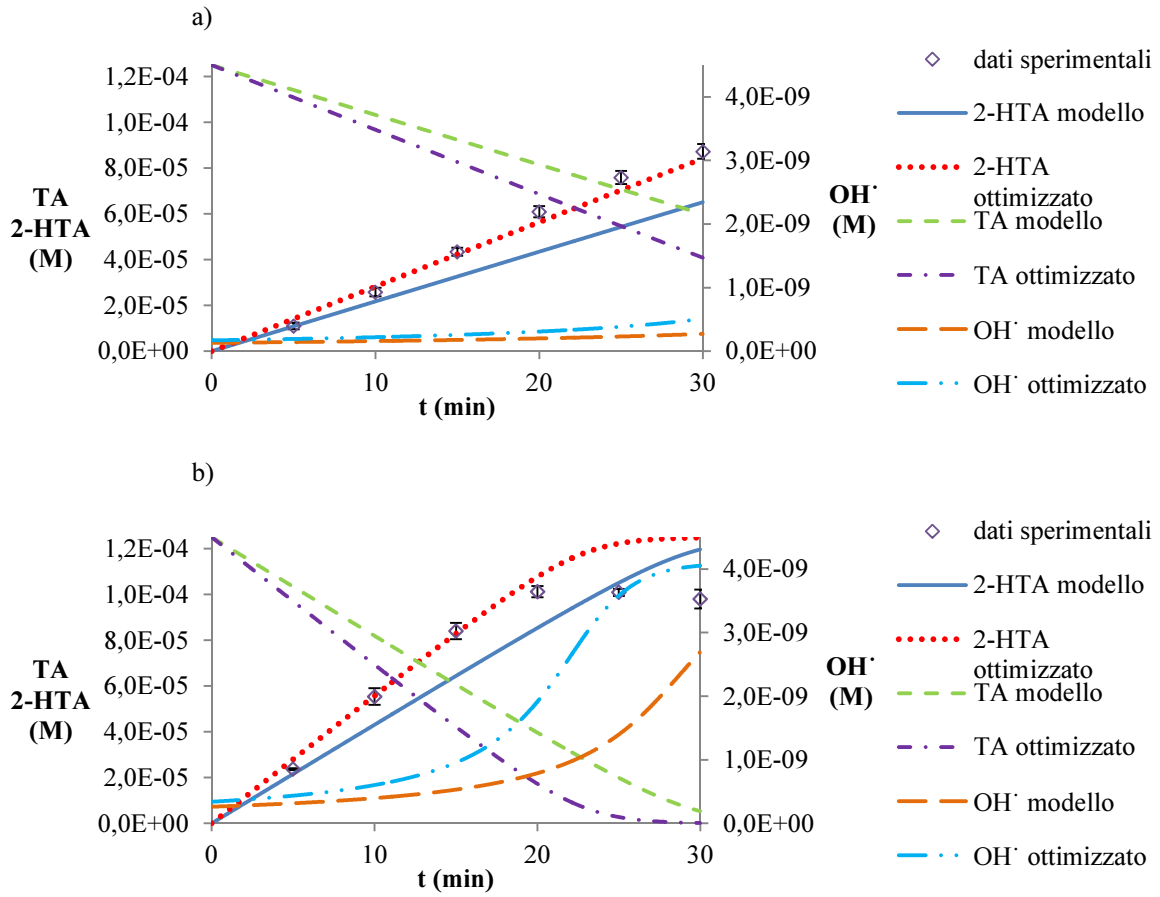


Figura II. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e OH<sup>·</sup> secondo il modello cinetico proposto e dopo ottimizzazione dei risultati tramite modifica del LVRPA per concentrazioni di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L (a) e 100 mg/L (b)

I risultati modellistici hanno mostrato, per entrambe le concentrazioni di catalizzatore, una sottostima sistematica rispetto ai dati di laboratorio, che è stata ragionevolmente attribuita al valore di LVRPA fornito dal modello ottico: ciò è ascrivibile alla difficoltà riscontrata dal modello nel riprodurre i fenomeni di irraggiamento e diffusione luminosa all’interno del dominio studiato, approssimato per semplicità di simulazione ad un cilindro collimatore. Uno studio di ottimizzazione ha mostrato che per ottenere la migliore corrispondenza tra dati simulati e sperimentali risulta necessario aumentare del 35 % il valore di LVRPA (Figura II).

#### Configurazione M2/S2

Le concentrazioni di 2-HTA ottenute in laboratorio (Figura III e Figura IV) hanno mostrato un andamento dapprima crescente nel tempo, fino al raggiungimento di un valore di picco, in seguito al quale è stato osservato un tratto discendente, ad indicare la

presenza di fenomeni di degradazione del 2-HTA stesso in sottoprodotti 2-HTA<sub>s</sub> e l’ossidazione di questi ultimi in molecole più semplici. La degradazione di 2-HTA<sub>s</sub> introduce una forma di competizione con 2-HTA per il legame con i radicali OH<sup>·</sup>, rallentando di fatto il rateo consumo di 2-HTA.

E’ quindi stato necessario introdurre delle modifiche all’interno dell’equazione V, al fine di adattare i dati simulati ai risultati sperimentali raccolti:

$$\frac{d[OH^{\cdot}]}{dt} = k_1[h^+][OH^-] - k_3[h^+][OH^{\cdot}] - k_4[e^-][OH^{\cdot}] - k_6[OH^{\cdot}]^2 +$$

$$- k_{TA}[TA][OH^{\cdot}] - k_{2-HTA}[2-HTA][OH^{\cdot}] - k_{2-HTA_s}[2-HTA_s][OH^{\cdot}] \quad (XI)$$

Con k<sub>2-HTA</sub> e k<sub>2-HTA<sub>s</sub></sub> sono state indicate le costanti di reazione tra radicali ossidrilici e, rispettivamente, 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub>. E’ stata quindi introdotta una nuova equazione differenziale per descrivere l’andamento di 2-HTA:

$$\frac{d[2-HTA]}{dt} = k_{TA}[TA][OH^{\cdot}]_{SS} - k_{2-HTA}[2-HTA][OH^{\cdot}]_{SS} \quad (XII)$$

La variazione temporale della concentrazione dei sottoprodotti 2-HTA<sub>s</sub> risulta:

$$\frac{d[2-HTA_s]}{dt} = k_{2-HTA}[2-HTA][OH^{\cdot}]_{SS} - k_{2-HTA_s}[2-HTA_s][OH^{\cdot}]_{SS} \quad (XIII)$$

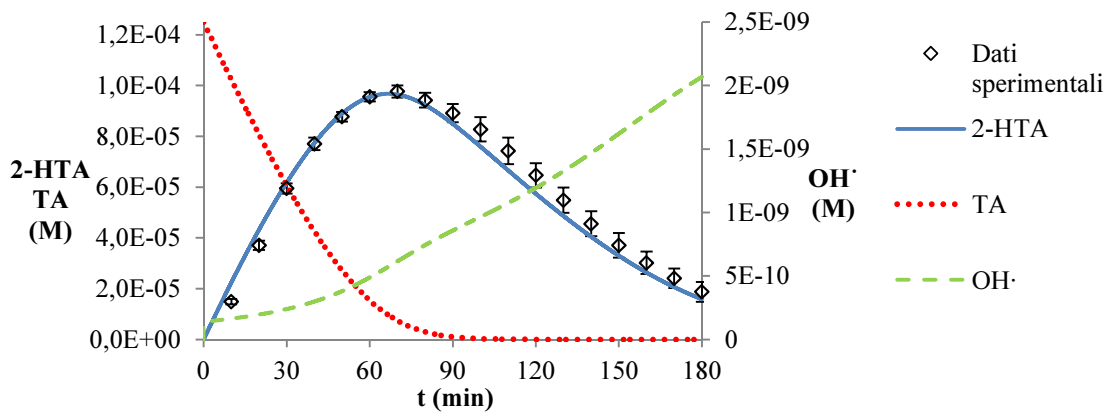


Figura III. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e OH<sup>·</sup> secondo il modello cinetico proposto (TiO<sub>2</sub>: 40 mg/L)

Il modello è stato calibrato utilizzando i parametri della configurazione S1/M1 e i dati sperimentali relativi alla concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L (Figura III). Per i valori di LVRPA si sono utilizzati i risultati forniti dal modello ottico: 274,1 W/m<sup>3</sup> per una concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L e 466,8 W/m<sup>3</sup> per una concentrazione pari a 100 mg/L. Si è successivamente cercata la validazione con i dati riferiti alla

concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 100 mg/L, tuttavia la corrispondenza tra risultati modellistici e sperimentali è stata solo parziale (Figura IV): diversamente dalla configurazione precedente, la mancanza di una corretta interpolazione dei dati di laboratorio relativi alla concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 100 mg/L non è stata attribuita ad una sottostima del valore di LVRPA, in quanto il valore medio utilizzato per la simulazione ha consentito la riproduzione corretta dei dati sperimentali per la concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L, ma alle modifiche apportate al modello cinetico che probabilmente non sono state sufficienti per descrivere correttamente tutti i fenomeni coinvolti. Il modello proposto potrebbe essere troppo semplificato per analizzare tutti i fenomeni coinvolti, potrebbero infatti essere necessarie ulteriori equazioni che tengano conto dei differenti sottoprodotti di degradazione, della formazione di altri radicali meno reattivi, della comparsa di fenomeni di competizione tra le differenti specie chimiche. E’ quindi fondamentale un ulteriore approfondimento per chiarire i processi cinetici che determinano gli andamenti osservati.

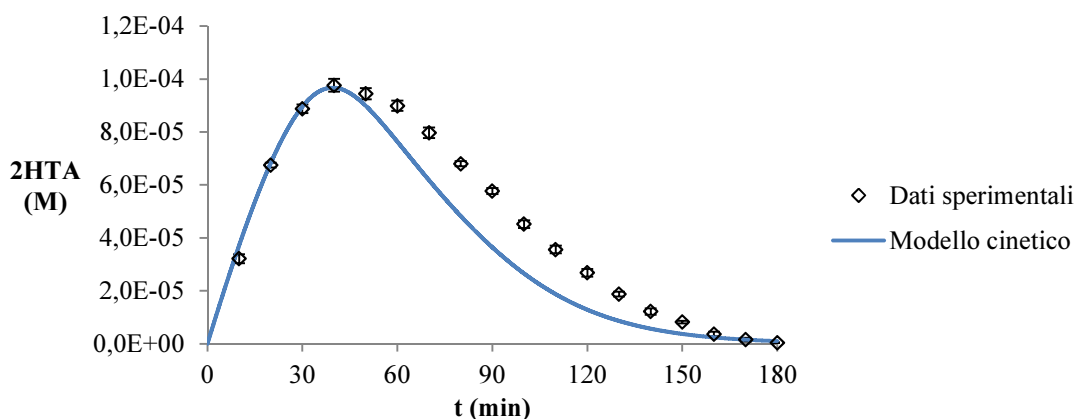


Figura IV. Andamento della concentrazione di 2-HTA nel tempo secondo il modello cinetico proposto ( $\text{TiO}_2$ : 100 mg/L)

## Conclusioni

I risultati conseguiti per le due configurazioni sperimentali analizzate hanno permesso di evidenziare i punti di forza e di debolezza dei modelli proposti in questo elaborato. Le simulazioni idrodinamiche hanno mostrato la presenza di una miscelazione efficace all’interno della piastra di Petri e del reattore, per un’ulteriore validazione di tale risultato si propone l’analisi del campo di moto della sospensione tramite tecniche PIV (*Particle Image Velocimetry*). Relativamente alla configurazione S1/M1 i risultati

forniti dalla simulazione chimica hanno evidenziato una sottostima del valore LVRPA, attribuibile alla difficoltà riscontrata dal modello ottico nel riprodurre l’irraggiamento della lampada all’interno della configurazione. Tuttavia, una volta ottimizzato tale parametro ottico, si è ottenuta una buona corrispondenza tra dati simulati e di laboratorio. Per quanto riguarda la configurazione S2/M2, le misure sperimentali hanno mostrato un andamento delle concentrazioni di 2-HTA non riscontrato in precedenti studi di letteratura. Il modello cinetico proposto per questa configurazione ha mostrato una buona riproduzione dei risultati sperimentali solamente per la concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L. Per una migliore comprensione degli andamenti del 2-HTA osservati in quest’ultima configurazione e nell’ottica di un ulteriore sviluppo del modello potrebbe risultare utile monitorare il comportamento delle differenti molecole organiche prodotte dalla degradazione del TA durante lo svolgimento delle prove sperimentali.

## **Bibliografia**

Boyjoo Y., Ang M., Pareek V. (2013). Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science* 101, 764-784.

Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research* 44, 2997-3027.

Esplugas S., Gimenez J., Conteras S., Pascual E., Rodriguez M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 36, 1034-1042.

Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications* 2, 207-210.

Jassby D., Budarz J. F., Wiesner M. (2012). Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 12, 6934-6941.

Mahmud T., Haque J. N., Roberts K. J., Rhodes D., Wilkinson D. (2009). Measurements and modelling of free-surface turbulent flows induced by a magnetic

stirrer in an unbaffled stirred tank reactor. *Chemical Engineering Science* 64, 4197-4209.

Piazzoli A. (2013). Reattività fotoindotta del biossido di titanio: misure di specie radicaliche. Tesi di laurea magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio. Politecnico di Milano.

Pozzo R. L., Baltana M. A., Cassano A. E. (1997). Supported titanium dioxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catal. Today* 39, 219-231.

Turolla A. (2014). Heterogeneous photocatalysis and electrophotocatalysis on nanostructured titanium dioxide for water and wastewater treatment: process assessment, modelling and optimization. Ph. D. thesis. Doctoral Program in Environmental and Infrastructure Engineering, XXVII cycle. Politecnico di Milano.

Turolla A., Piazzoli A., Budarz J. F., Wiesner M. R., Antonelli M. (2015). Experimental measurement and modeling of reactive species generation in TiO<sub>2</sub> nanoparticle photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 271, 268-268.

## INDICE

1. INTRODUZIONE .....	1
2. STATO DELL’ARTE .....	3
2.1 La fotocatalisi con biossido di titanio .....	3
2.2 Tecnologie e configurazioni reattoristiche .....	7
2.3 Fotocatalisi eterogenea con TiO <sub>2</sub> in sospensione: parametri operativi del processo .....	10
2.4 Fotocatalisi eterogenea con TiO <sub>2</sub> in sospensione: interpretazioni modellistiche del processo .....	15
2.4.1 Modellazione idrodinamica .....	17
2.4.2 Modellazione della sorgente luminosa .....	18
2.4.3 Modellazione del campo radiativo .....	20
2.4.4 Modellazione delle cinetiche chimiche .....	26
3. MATERIALI E METODI .....	31
3.1 Piano sperimentale .....	31
3.1.1 Configurazioni sperimentali analizzate .....	31
3.1.2 Reattivi utilizzati e loro preparazione.....	34
3.1.3 Piano sperimentale.....	36
3.1.4 Misura della concentrazione dei radicali ossidrilici .....	37
3.1.5 Misure sperimentali accessorie.....	38
3.2 Elaborazione del modello computazionale .....	39
3.2.1 Valutazioni idrodinamiche preliminari.....	43
3.2.2 Modellazione idrodinamica .....	44
3.2.3 Modellazione ottica .....	46
3.2.4 Modellazione chimica.....	47

RISULTATI E DISCUSSIONE .....	49
4. VALUTAZIONI IDRODINAMICHE PRELIMINARI .....	51
4.1 Stima dell’abbassamento del pelo libero .....	51
4.2 Calcolo del numero di Stokes degli aggregati di $TiO_2$ .....	52
4.3 Valutazione della frazione volumetrica occupata dagli aggregati di $TiO_2$ .....	53
4.4 Valutazione dell’effetto del modello di turbolenza mediante analisi di un caso di letteratura.....	53
4.5 Configurazione M0: modellazione idrodinamica bidimensionale.....	58
5. CONFIGURAZIONE S1/M1 .....	63
5.1 Simulazioni idrodinamiche .....	63
5.1.1 Simulazioni idrodinamiche bidimensionali .....	63
5.1.2 Simulazioni idrodinamiche tridimensionali .....	66
5.2 Misurazioni e simulazione ottica .....	69
5.2.1 Misure radiometriche e calibrazione del modello .....	69
5.2.2 Risultati del modello ottico e analisi del LVRPA .....	70
5.3 Misurazioni e simulazione chimica .....	73
5.3.1 Misure sperimentali di $OH^\cdot$ .....	73
5.3.2 Implementazione del modello cinetico.....	74
6. CONFIGURAZIONE S2/M2.....	85
6.1 Simulazioni idrodinamiche .....	85
6.2 Misurazioni e simulazione ottica .....	88
6.2.1 Misure radiometriche e calibrazione del modello .....	88
6.2.2 Risultati del modello ottico e analisi del LVRPA .....	89
6.3 Misurazioni e simulazione chimica .....	92
6.3.1 Misure sperimentali di $OH^\cdot$ .....	92
6.3.2 Implementazione del modello cinetico.....	95



7. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI.....	103
8. BIBLIOGRAFIA.....	105
9. SITOGRAFIA .....	117



## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1. Andamento del rateo di reazione del processo di fotocatalisi al variare del pH: confronto tra casi di studio .....	12
Tabella 3.1. Caratteristiche delle configurazioni reattoristiche utilizzate nelle prove sperimentali (S1, S2) e nelle simulazioni modellistiche (M0, M1, M2) .....	33
Tabella 3.2. Caratteristiche del TiO <sub>2</sub> commerciale Aeroxide P25 (Aerosil.com) .....	35
Tabella 3.3. Caratteristiche delle griglie utilizzate per le simulazioni idrodinamiche bidimensionali .....	40
Tabella 3.4. Caratteristiche delle griglie utilizzate per le simulazioni idrodinamiche tridimensionali (S <sub>i</sub> ) e dei fenomeni di irraggiamento (S <sub>o</sub> ) .....	41
Tabella 3.5. Caratteristiche geometriche del reattore analizzato da Mahmud et al. ....	44
Tabella 3.6. Modelli di turbolenza applicati per le simulazioni idrodinamiche .....	45
Tabella 3.7. Proprietà ottiche dei materiali coinvolti nella modellazione ottica: indice di rifrazione (RI), coefficiente di assorbimento ( $\kappa$ ) e coefficiente di <i>scattering</i> ( $\sigma$ ) .....	47
Tabella 4.1. Valutazione dell’abbassamento del pelo libero del liquido dovuto a miscelazione nelle configurazioni modellistiche studiate .....	51
Tabella 5.1. Energia assorbita dalle componenti della configurazione M1 (approccio HG) .....	72
Tabella 5.2. Concentrazioni (mol/L) di 2-HTA ottenute nelle prove di fotocatalisi nella configurazione S1 .....	73
Tabella 5.3. Costanti cinetiche utilizzate per la modellazione del processo di fotocatalisi con TiO <sub>2</sub> .....	76
Tabella 5.4. Energia assorbita dalle componenti della configurazione M1 dopo modifica dei parametri ottici (approccio HG) .....	81
Tabella 6.1. Energia assorbita dalle componenti della configurazione M2 (approccio HG) .....	91
Tabella 6.2. Concentrazioni (mol/L) di 2-HTA ottenute nelle prove di fotocatalisi nella configurazione S2 .....	94



## INDICE DELLE FIGURE

Figura 2.1. Meccanismo di formazione della coppia elettrone-lacuna sulla superficie di una particella di TiO <sub>2</sub> in un processo di fotocatalisi eterogenea (Chong et al, 2010) .....	5
Figura 2.2. Attacco radicalico ad una cellula di <i>E. Coli</i> in un processo di disinfezione tramite fotocatalisi eterogenea con TiO <sub>2</sub> (Fujishima et al., 2008).....	6
Figura 2.3. Fasi di reazione in un processo di fotocatalisi eterogenea su TiO <sub>2</sub> (Fogler, 1999).....	6
Figura 2.4. Schema di un reattore di fotocatalisi “ibrido” SMPR (Fu et al., 2006) .....	8
Figura 2.5. Confronto tra radiazione solare e UV in un processo di fotocatalisi per la degradazione del colorante RY17 (Neppolian et al., 2002) .....	9
Figura 2.6. Andamento del rateo di degradazione di due inquinanti in funzione della concentrazione di catalizzatore (Saquib e Muneer, 2003).....	10
Figura 2.7. Andamento del rateo di reazione del processo di fotocatalisi in funzione della concentrazione di TiO <sub>2</sub> , fino al raggiungimento del livello di saturazione (Hermann, 1999).....	11
Figura 2.8. Andamento del rateo (relativo) di degradazione di un inquinante in un processo di fotocatalisi in funzione della concentrazione percentuale di ossigeno presente in atmosfera (Malato et al., 2009) .....	13
Figura 2.9. Andamento della concentrazione residua di inquinante (colorante diazoico) nel tempo, al variare della concentrazione inizialmente presente nel reattore (Toor et al., 2006).....	14
Figura 2.10. Fasi sequenziali per la modellazione del processo di fotocatalisi (Boyjoo et al., 2013).....	16
Figura 2.11. Modellazione della fonte luminosa: sorgente lineare (a), superficiale (b), volumetrica (c) (Boyjoo et al., 2013) .....	19
Figura 2.12. Confronto tra i modelli di emissione luminosa lungo il profilo radiale (a) e assiale (b) di una lampada a mercurio avente lunghezza d’arco pari a 15 cm (Pareek et al., 2008).....	19
Figura 2.13. Andamento dei coefficienti specifici di assorbimento ( $\kappa^*_\lambda$ ) e di diffusione ( $\sigma^*_\lambda$ ) e del fattore adimensionale di asimmetria ( $g_\lambda$ ) al variare della lunghezza d’onda per il catalizzatore TiO <sub>2</sub> Aeroxide P25 (Satuf et al., 2005).....	22

Figura 2.14. Distribuzione della radiazione secondo il modello DO: confronto dei risultati ottenuti suddividendo l’angolo solido in 8 (a) e 32 (b) elementi (Pareek et al., 2008).....	25
Figura 2.15. Le sei principali direzioni di diffusione della luce secondo il modello SFM .....	26
Figura 2.16. Andamento del rateo di reazione (r) in funzione dell’intensità radiante ( $\Phi$ ) (Hermann, 1999).....	28
Figura 2.17. Andamento sperimentale del rateo di reazione in funzione dell’intensità radiante, per differenti concentrazioni di inquinante (acido benzoico) disciolto (Mehrotra et al., 2003).....	28
Figura 2.18. Differenti ratei di reazione in funzione dell’intensità radiante in un reattore con TiO <sub>2</sub> in sospensione e lampada immersa, visione lungo un piano trasversale (Boyjoo et al., 2013).....	29
Figura 2.19. Confronto tra dati simulati e sperimentali ottenuti da Cabrera et al. (1997) per due concentrazioni differenti di TiO <sub>2</sub> : 0,1 mg/L (a) e 1 mg/L (b).....	30
Figura 3.1. Configurazioni sperimentali S1 (a), S2 (c) e rispettive configurazioni modellistiche M1 (b) e M2 (d) .....	32
Figura 3.2. Spettro di emissione delle lampade UV (Helios Italquartz) e spettro di acquisizione dati del radiometro, entrambi espressi in termini relativi.....	34
Figura 3.3. Campione di TiO <sub>2</sub> Aeroxide P25 .....	34
Figura 3.4. Centrifuga Sigma 3K15 utilizzata per la separazione della sospensione di TiO <sub>2</sub> .....	36
Figura 3.5. Fluorimetro GloMax Multi Jr .....	37
Figura 3.6. Formazione dell’acido 2-idrossitereftalico come prodotto di reazione tra acido tereftalico e radicale ossidrilico (Ishibashi et al., 2000) .....	37
Figura 3.7. Radiometro HD9021 Delta Hom Italy per le misure di intensità radiante...	38
Figura 3.8. Alcune delle griglie utilizzate durante le simulazioni modellistiche: griglia relativa alla configurazione M1 (a), un particolare della componente “acqua con TiO <sub>2</sub> ” (griglia “C”) nell’intorno dell’ancoretta magnetica (b) ed un ingrandimento della griglia “B” relativa alla configurazione M2 (c) .....	42
Figura 3.9. Configurazione sperimentale studiata da Mahmud et al. ....	45

Figura 4.1. Andamento del numero di Stokes in funzione del diametro degli aggregati di $\text{TiO}_2$ .....	52
Figura 4.2. Piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati della simulazione idrodinamica del caso di letteratura: piani orizzontali alle quote $z=1,23$ cm (piano 1), $z=6$ cm (piano 2), $z=13,3$ cm (piano 3) e uno frontale (piano 4) .....	54
Figura 4.3. Modello k- $\epsilon$ RNG: andamento della velocità tangenziale lungo il raggio del reattore lungo il piano 2 (a) e il piano 3 (b) al variare della tipologia di griglia utilizzata .....	55
Figura 4.4. Andamento vettoriale della velocità lungo il piano 1 (a), piano 2 (b), piano 3 (c) e piano 4 (d) .....	56
Figura 4.5. Andamento della velocità tangenziale lungo il raggio del reattore in corrispondenza del piano 2 (a) e del piano 3 (b): confronto tra risultati modellistici e dati di letteratura.....	57
Figura 4.6. Raggi della piastra di Petri lungo i quali sono stati analizzati i risultati delle simulazioni idrodinamiche bidimensionali relative alla configurazione M0 .....	59
Figura 4.7. Modelli di turbolenza k- $\epsilon$ RNG (a,b) e k-k1- $\omega$ (c,d): andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a,c) e la linea 2 (b,d) al variare della griglia utilizzata .....	59
Figura 4.8. Andamento vettoriale della velocità secondo i modelli k- $\epsilon$ RNG (a) e k-k1- $\omega$ (b) .....	60
Figura 4.9. Andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a) e la linea 2 (b) al variare del modello di turbolenza utilizzato .....	60
Figura 5.1. Raggi della piastra di Petri lungo i quali sono stati analizzati i risultati delle simulazioni idrodinamiche bidimensionali relative alla configurazione M1 .....	63
Figura 5.2. Modelli di turbolenza k- $\epsilon$ RNG (a,b) e k-k1- $\omega$ (c,d): andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a,c) e la linea 2 (b,d) al variare della griglia utilizzata .....	64
Figura 5.3. Andamento vettoriale della velocità secondo i modelli k- $\epsilon$ RNG (a) e k-k1- $\omega$ (b) .....	65
Figura 5.4. Andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a) e la linea 2 (b) al variare del modello di turbolenza utilizzato .....	65
Figura 5.5. Piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati della simulazione idrodinamica tridimensionale della configurazione M1: piano orizzontale ad una quota $z=0,225$ cm (piano 1) e piano frontale (piano 2) .....	66

Figura 5.6. Modello k-ε RNG: andamento della velocità tangenziale lungo due raggi appartenenti al piano 1, al variare della griglia utilizzata.....	67
Figura 5.7. Andamento della velocità tangenziale lungo due raggi appartenenti al piano 1 al variare della modello di turbolenza utilizzato.....	67
Figura 5.8. Andamento vettoriale della velocità lungo il piano 1 (a) e lungo il piano 2 (b) .....	68
Figura 5.9. Intensità radiante misurata sul piano di appoggio della piastra di Petri al variare dell’altezza di posizionamento della lampada UV nella configurazione S1 .....	69
Figura 5.10. Distribuzione della radiazione incidente ( $W/m^2$ ) emessa dalla lampada all’interno del domino della configurazione M1, in assenza della piastra di Petri, lungo un piano frontale (a) e laterale (b) .....	70
Figura 5.11. Visione frontale del LVRPA ( $W/m^3$ ) per concentrazione di $TiO_2$ pari a 40 mg/L (a,b) e 100 mg/L (c,d): diffusione ottica modellata tramite funzione di fase di Heyey e Greenstein (a,c) e con approccio isotropico (b,d) .....	71
Figura 5.12. Configurazione S1: andamento temporale delle concentrazioni medie di 2-HTA.....	74
Figura 5.13. Andamento del rateo di degradazione del TA all’istante iniziale in funzione di $k_{TA}$ .....	78
Figura 5.14. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e $OH^\cdot$ secondo il modello cinetico di Turolla et al. (2015) e dopo ottimizzazione dei risultati tramite modifica del LVRPA ( $TiO_2$ : 40 mg/L).....	79
Figura 5.15. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e $OH^\cdot$ secondo il modello cinetico di Turolla et al. (2015) e dopo ottimizzazione dei risultati tramite modifica del LVRPA ( $TiO_2$ : 100 mg/L).....	80
Figura 5.16. Andamento della concentrazione di $OH^\cdot$ in funzione della concentrazione di TA per valori costanti di LVRPA.....	82
Figura 5.17. Andamento dei parametri $a$ e $b$ in funzione di LVRPA.....	83
Figura 5.18. Confronto tra il nuovo modello proposto e il modello cinetico basato sugli equilibri di $OH^\cdot$ , $h^+$ ed $e^-$ , per entrambe le concentrazioni di $TiO_2$ analizzate .....	84
Figura 6.1. Piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati della simulazione idrodinamica tridimensionale della configurazione M2: piani orizzontali alle quote $z=0,46$ cm (piano 1), $z=12$ cm (piano 2), $z=24$ cm (piano 3) e piano frontale (piano 4)	85



Figura 6.2. Andamento della velocità tangenziale del fluido lungo il raggio del reattore lungo il piano 1 (a), piano 2 (b) e piano 3 (c) al variare della griglia utilizzata.....	86
Figura 6.3. Andamento vettoriale della velocità del fluido in miscelazione lungo il piano 1 (a) e il piano 2 (b) .....	87
Figura 6.4. Andamento vettoriale della velocità del fluido in miscelazione lungo il piano 4 (a), con ingrandimento in prossimità dell’ancoretta magnetica (b).....	88
Figura 6.5. Andamento dell’intensità radiante lungo il bordo del reattore della configurazione S2.....	89
Figura 6.6. LVRPA per concentrazioni di $\text{TiO}_2$ pari a 40 mg/L (a,b) e 100 mg/L (c,d); modellazione della diffusione ottica con funzione di fase di Heyey e Greenstein (a,c) e con approccio isotropico (b,d).....	90
Figura 6.7. Andamento del LVRPA lungo il raggio del reattore ad un’altezza pari a 15 cm, al variare della concentrazione di $\text{TiO}_2$ analizzata e dell’approccio per la valutazione della diffusione ottica.....	90
Figura 6.8. Andamento temporale delle concentrazioni medie di 2-HTA nella configurazione S2.....	93
Figura 6.9. Misure di assorbanza effettuate nella configurazione S2 per concentrazioni di $\text{TiO}_2$ pari a 40 mg/L e 100 mg/L .....	95
Figura 6.10. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e $\text{OH}^\cdot$ secondo il modello cinetico proposto ( $\text{TiO}_2$ : 40 mg/L) e andamento di 2-HTA in assenza di competizione con $2\text{-HTA}_s$ .....	97
Figura 6.11. Contributo relativo di TA, 2-HTA e $2\text{-HTA}_s$ nel competere per il legame con i radicali $\text{OH}^\cdot$ prodotti tramite il processo di fotocatalisi a concentrazione di $\text{TiO}_2$ pari a 40 mg/L .....	98
Figura 6.12. Andamento della concentrazione di 2-HTA nel tempo secondo il modello cinetico proposto ( $\text{TiO}_2$ : 100 mg/L) e confronto con i risultati ottenuti aumentando il valore di $k_{2\text{-HTA}_s}$ o diminuendo il valore di $k_{2\text{-HTA}}$ .....	99



## 1. INTRODUZIONE

La crescente richiesta di approvvigionamento di acqua, associata anche ad una progressiva carenza di riserve di acqua dolce, ha ormai assunto una rilevanza di carattere globale (Chong et al., 2010). Sono state proposte molte soluzioni per cercare di porre rimedio a questo problema, ne sono un esempio lo stoccaggio delle acque piovane e il riutilizzo delle acque di rifiuto per scopi principalmente agricoli ed industriali, previa rimozione delle sostanze inquinanti presenti (Bradley et al., 2002). La maggior parte delle tecnologie di trattamento attualmente in uso prevede prevalentemente la concentrazione degli inquinanti e il loro trasferimento ad una fase diversa da quella liquida, senza averne una completa eliminazione e distruzione (Chong et al., 2010), alcuni trattamenti determinano inoltre la produzione di sottoprodotti pericolosi per la salute umana (Yang e Cheng, 2007). La ricerca di nuove tecnologie per la depurazione delle acque che non comportino l’introduzione di criticità ambientali ha recentemente focalizzato l’attenzione della comunità scientifica sui processi di ossidazione avanzata (AOPs, *Advanced Oxidation Processes*) (Chong et al., 2010). Questi processi si basano sulla produzione di specie chimiche altamente reattive (radicali ossidrilici, superossido, ...) in grado di mineralizzare composti organici refrattari e sottoprodotti di disinfezione e di inattivare microrganismi patogeni (Esplugas et al., 2004). Un’elevata produzione di tali specie può essere ottenuta ricorrendo a processi di fotocatalisi eterogenea, utilizzando materiali semiconduttori: tra di essi, il biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha ricevuto la maggiore attenzione in quanto si è dimostrato il catalizzatore più efficace, nonché il più stabile dopo ripetuti cicli di lavoro (Malato et al., 2009). Gli studi scientifici si sono concentrati principalmente sulla descrizione e modellazione degli aspetti chimici coinvolti nel processo, tuttavia l’applicabilità della tecnologia a scala industriale risulta attualmente ancora limitata, sia per considerazioni di carattere pratico, quali i costi di processo (Malato et al., 2009) e la difficile separazione del materiale fotocatalitico dall’acqua decontaminata al termine del trattamento (Chong et al., 2010), sia per un carente sviluppo degli studi nel campo della fluidodinamica, elemento chiave per la modellazione del processo nel suo complesso e per la sua estensione alla macroscale (Boyjoo et al., 2013).

Nella prima parte dell’elaborato viene presentato lo stato dell’arte relativo ai processi di fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio soffermandosi su principi fisico-chimici alla base del fenomeno, le configurazioni e le tecnologie sviluppate, i parametri operativi di processo, le interpretazioni modellistiche.

Nella seconda parte si concretizza l’obiettivo di questo lavoro, che consiste nello sviluppo di un modello in grado di simulare, tramite gli strumenti della fluidodinamica computazionale, la produzione di radicali ossidrilici in un processo di fotocatalisi eterogenea con  $\text{TiO}_2$  in sospensione. Il lavoro è stato sviluppato integrando tre fondamentali aspetti coinvolti nel processo: l’idrodinamica, l’ottica e la chimica. L’analisi idrodinamica risulta fondamentale al fine di conoscere il regime di turbolenza all’interno della configurazione reattoristica simulata e la distribuzione degli aggregati di  $\text{TiO}_2$  in sospensione; lo studio in campo ottico consente la valutazione dei fenomeni di irraggiamento necessari per l’attivazione del catalizzatore, mentre l’elaborazione del modello cinetico permette di descrivere le reazioni chimiche alla base del processo di fotocatalisi. La calibrazione dei diversi parametri modellistici è stata effettuata sia attraverso un’analisi dei dati di letteratura che tramite prove di laboratorio. La validazione è stata realizzata confrontando i risultati forniti dal modello con dati sperimentali ottenuti in differenti configurazioni reattoristiche.

## **2. STATO DELL’ARTE**

Oggetto di analisi dei prossimi paragrafi è il processo di fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ): i meccanismi che stanno alla base del fenomeno, le configurazioni reattoristiche attualmente sviluppate e, limitatamente al processo di fotocatalisi con biossido di titanio in sospensione, l’influenza dei parametri operativi e le interpretazioni modellistiche ad oggi disponibili.

### **2.1 La fotocatalisi con biossido di titanio**

Come già accennato, il biossido di titanio risulta essere il fotocatalizzatore più utilizzato nel campo degli AOPs per l’elevata stabilità termica e chimica, le buone proprietà meccaniche, la possibilità di lavorare a condizioni di temperatura e di pressione ambiente, i costi operativi relativamente bassi e la completa mineralizzazione degli inquinanti e dei loro intermedi di reazione (Chong et al., 2010).

Le forme più comuni con cui il  $\text{TiO}_2$  si presenta in natura sono l’anatasio, il rutilo e la brookite (Reyes-Coronado et al., 2008). Il rutilo è la forma cristallina termodinamicamente più stabile ed è la più usata in ambito industriale (produzione di vernici, materie plastiche, cemento, ...), mentre l’anatasio è metastabile e delle tre forme è quella più attiva come fotocatalizzatore e quindi quella più usata (Luttrel et al., 2014). La forma commerciale più diffusa ed utilizzata nell’ambito della fotocatalisi risulta essere Aeroxide P-25 (precedentemente nota come Degussa P-25), una polvere costituita da anatasio e rutilo con un rapporto ponderale variabile tra 7:3 e 8:2 (Ohtani et al., 2010). La presenza contemporanea delle due differenti forme di  $\text{TiO}_2$  conferisce un sinergico aumento dell’attività fotocatalitica rispetto a quanto osservato analizzando separatamente le due tipologie di biossido di titanio (Luttrel et al., 2014).

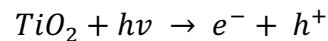
I meccanismi alla base delle reazioni di ossidazione e riduzione che vengono promosse sulla superficie del  $\text{TiO}_2$  traggono origine dalla struttura molecolare del semiconduttore, che si presenta con un elettrone spaiato nell’orbitale più esterno. Quando un fotone illumina la superficie del catalizzatore, l’elettrone spaiato viene fotoeccitato e passa dalla banda di valenza a quella di conduzione. Tale passaggio è possibile solamente se l’energia ( $h\nu$ ) posseduta dalla particella fotonica risulta essere maggiore o al più uguale

alla differenza energetica (*band gap*) tra le due bande elettroniche sopra citate (Chong et al., 2010). Valori tipici dell’energia fotonica per l’impiego in processi di fotocatalisi con  $TiO_2$  risultano compresi tra 3 e 3,2 eV rispettivamente per rutilo e anatasio, cui corrisponde solitamente una lunghezza d’onda inferiore ai 400 nm, nel campo dell’ultravioletto (Luttrel et al., 2014).

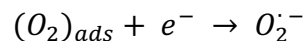
Il trasferimento dell’elettrone lascia una “buca” positiva nella banda di valenza, generalmente indicata come lacuna ( $h^+$ ). La presenza di lacune ed elettroni sulla superficie del biossido di titanio permette lo sviluppo di una serie di reazioni di ossidazione e di riduzione, con produzione di specie radicaliche, degradazione di composti in sottoprodotti intermedi e successivamente finali, nonché fenomeni di ricombinazione e di competizione (*scavenging*).

Le principali reazioni che si osservano sono elencate di seguito e sinteticamente rappresentate in Figura 2.1:

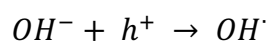
- fotoeccitazione del semiconduttore:



- intrappolamento dell’elettrone passato alla banda di conduzione sulla superficie del fotocatalizzatore;
- intrappolamento della lacuna formatasi nella banda di valenza sulla superficie del fotocatalizzatore;
- ricombinazione di alcune coppie elettrone-lacuna;
- cattura degli elettroni fotoeccitati ad opera dell’ossigeno adsorbito sulla superficie del biossido di titanio con formazione del radicale superossido  $O_2^{\cdot-}$ :



- cattura delle lacune e formazione del radicale ossidrilico  $OH^{\cdot}$ :



- altre reazioni complementari, quali fenomeni di competizione per elettroni e lacune, formazione di perossido di idrogeno  $H_2O_2$  e del radicale idroperossido  $HO_2^{\cdot}$ .

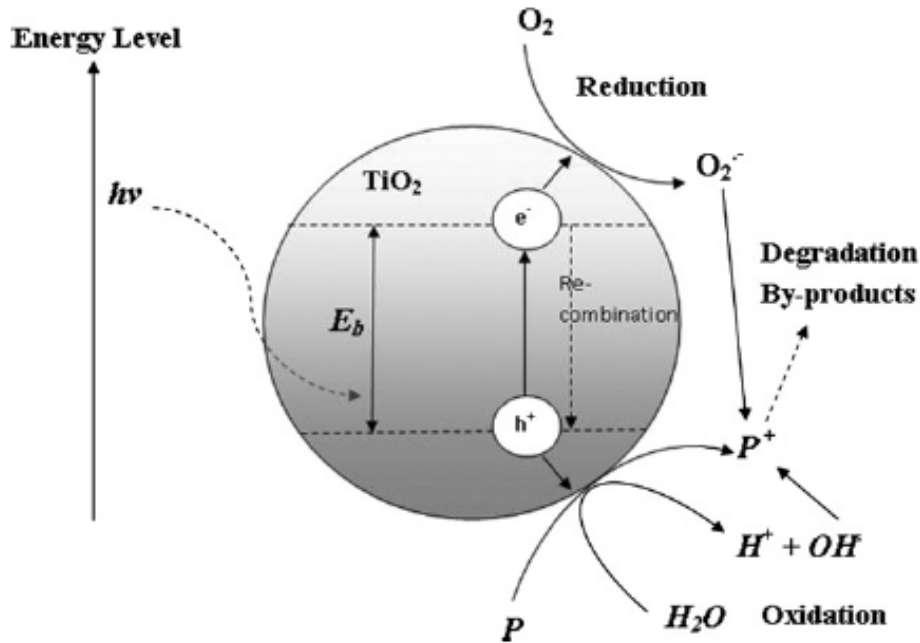
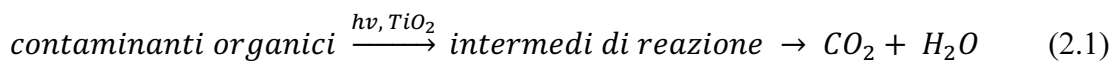


Figura 2.1. Meccanismo di formazione della coppia elettrone-lacuna sulla superficie di una particella di  $TiO_2$  in un processo di fotocatalisi eterogenea (Chong et al, 2010)

Il processo di fotodegradazione dei contaminanti organici disciolti sulla superficie del biossido di titanio prevede una prima fase nella quale i composti organici vengono idrossilati ad opera del radicale  $OH^{\cdot}$  con formazione di intermedi di reazione, principalmente aldeidi e acidi carbossilici, che poi vengono ulteriormente carbossilati fino alla degradazione finale in anidride carbonica ed acqua, secondo quanto descritto dalla reazione esemplificativa (Chong et al., 2010):



In presenza di microrganismi, invece, i radicali prodotti dal processo di fotocatalisi attaccano inizialmente le componenti della membrana cellulare, danneggiano successivamente le parti interne della cellula, provocando infine la morte del microrganismo stesso (Fujishima et al., 2008), come illustrato in Figura 2.2.

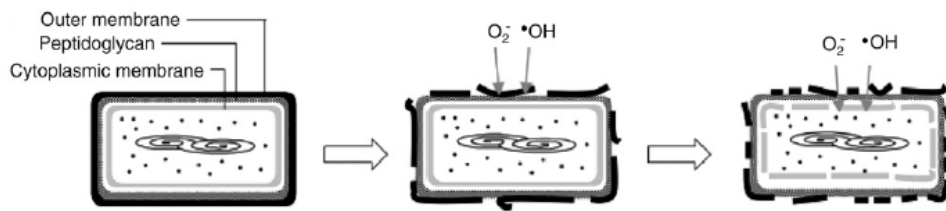


Figura 2.2. Attacco radicalico ad una cellula di *E. Coli* in un processo di disinfezione tramite fotocatalisi eterogenea con  $\text{TiO}_2$  (Fujishima et al., 2008)

Nel suo complesso, il processo di fotocatalisi può essere suddiviso in cinque distinte fasi (Fogler, 1999), osservabili in Figura 2.3:

- trasferimento di massa del contaminante A dalla fase liquida alla superficie del catalizzatore;
- adsorbimento del contaminante sui siti fotoattivati del  $\text{TiO}_2$ ;
- reazione di fotocatalisi della fase adsorbita ( $A \rightarrow B$ );
- desorbimento del sottoprodotto di reazione B dalla superficie del biossido di titanio;
- trasferimento di fase del sottoprodotto dall’interfaccia del catalizzatore al film liquido.

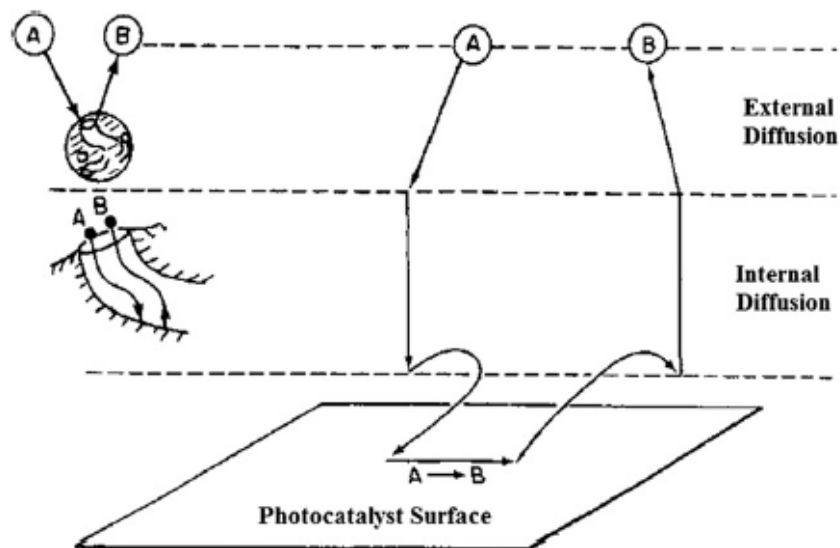


Figura 2.3. Fasi di reazione in un processo di fotocatalisi eterogenea su  $\text{TiO}_2$  (Fogler, 1999)

Il rateo di reazione complessivo del processo è determinato dalla fase avente la più lenta cinetica. Ad esempio, quando i trasferimenti di massa sono molto veloci rispetto alle fasi di adsorbimento e reazione, le concentrazioni dei composti organici nelle immediate



vicinanze dei siti attivi della superficie del catalizzatore sono analoghe a quelle nella fase liquida. Le fasi di trasporto di massa non sono quindi limitanti e, di conseguenza, non influenzano il rateo complessivo della reazione di fotocatalisi. Viceversa, se il trasferimento di massa risulta limitante, un cambiamento delle condizioni del flusso liquido nell’intorno del semiconduttore può determinare una variazione del rateo globale di reazione (Chong et al., 2010).

## 2.2 Tecnologie e configurazioni reattoristiche

Le due principali modalità di utilizzo del biossido di titanio in processi di fotocatalisi prevedono la sua presenza in forma sospesa (*slurry*) all’interno della matrice liquida da trattare oppure immobilizzato su supporti specifici. L’utilizzo del  $\text{TiO}_2$  in sospensione, sotto forma di particelle aventi diametro unitario compreso tra i 10 e i 30 nm, risulta essere ad oggi il metodo più diffuso nell’ambito della ricerca, in quanto associato ad un’elevata produzione di specie reattive per unità volumetrica, proporzionale al numero di siti attivi presenti sulla superficie di ciascuna particella di catalizzatore (Pozzo et al., 1997). Tuttavia l’utilizzo di sistemi di tipo *slurry* ha evidenziato la tendenza del  $\text{TiO}_2$  a formare aggregati più grandi, aventi dimensioni dell’ordine delle centinaia di nanometri: questi comportano un calo dell’efficienza del processo in quanto, presentando un rapporto superficie-volume inferiore rispetto a quello delle singole nanoparticelle, determinano una diminuzione del numero di siti attivi disponibili per lo sviluppo delle reazioni di fotocatalisi (Jassby et al., 2012). La presenza di materiale in sospensione richiede inoltre un trattamento di rimozione dello stesso, sia per recuperare e riutilizzare il catalizzatore che per evitare di immettere nell’ambiente una nuova forma di inquinamento rappresentata per l’appunto dalle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  (Yang e Li, 2007). Tale recupero può essere effettuato tramite filtrazione di tipo *cross flow* (Doll e Frimmel, 2005) o con membrane (Zhao et al., 2002; Zhang et al., 2008). Per ovviare a questo inconveniente sono stati sviluppati sistemi in cui il catalizzatore risulta essere immobilizzato su supporti, in modo tale che esso non venga allontanato con l’acqua trattata. Ciò comporta tuttavia una diminuzione dell’efficienza di produzione di specie radicaliche dovuta sia ad una maggiore difficoltà della radiazione nel penetrare e raggiungere i siti d’attivazione, sia ad un aumento delle resistenze nei processi di

trasporto di massa dalla fase liquida alle zone in cui hanno luogo le reazioni di fotocatalisi (Pozzo et al., 1997). I supporti possono essere costituiti da materiali naturali quali argille porose (Chong et al., 2009) o carboni attivi (Lee et al., 2004), oppure di sintesi quali nanotubi e nanofibre (Pozzo et al., 1997). Queste ultime hanno il vantaggio di poter essere applicate alla tecnologia della filtrazione su membrana, andando a costituire le cosiddette “membrane fotocatalitiche”. In tale configurazione il biossido di titanio è depositato direttamente sulla superficie esterna della membrana, per cui l’acqua trattata può essere allontanata senza perdita di particelle di catalizzatore (Chong et al., 2010).

Per prevenire le problematiche legate allo sporco (*fouling*) dei sistemi a membrana, è stato proposto un approccio ibrido che prevede l’utilizzo di  $TiO_2$  in sospensione (SMPR, *submerged membrane photocatalysis reactor*), con prelievo dell’acqua trattata tramite membrane poste direttamente all’interno del reattore in cui avvengono i processi di ossidazione avanzata oppure in una vasca separata (Fu et al., 2006). Tale configurazione è schematicamente illustrata in Figura 2.4.

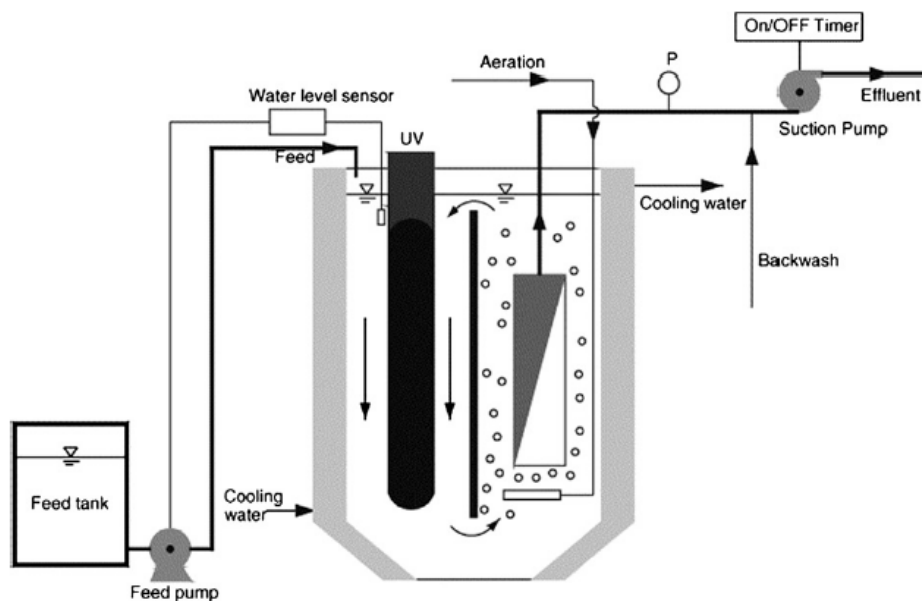


Figura 2.4. Schema di un reattore di fotocatalisi “ibrido” SMPR (Fu et al., 2006)

Nell’ambito della depurazione delle acque, il processo di fotocatalisi con  $TiO_2$  viene condotto a temperatura e pressione ambiente. Le maggiori limitazioni per lo sviluppo dei meccanismi di reazione sono spesso dovute alla necessità di attivare il

semiconduttore tramite radiazione ultravioletta. L’illuminazione del reattore di fotocatalisi può avvenire principalmente in tre diversi modi (Boyjoo et al., 2013):

- irraggiamento diretto tramite una lampada posta esternamente al reattore ad una prefissata distanza;
- irraggiamento tramite una lampada direttamente immersa nel reattore (configurazione tipica dei processi di fotocatalisi con  $\text{TiO}_2$  in sospensione);
- irraggiamento indiretto tramite specifici riflettenti (specchi parabolici, ellittici, ...).

L’utilizzo di apposite lampade UV costituisce tuttavia una delle principali cause dell’aumento dei costi operativi (Neppolian et al., 2002). Per ovviare a tali problematiche è stata valutata la possibilità di attivare il processo di fotocatalisi tramite la radiazione solare: come mostrato dai risultati ottenuti da Neppolian et al. (2002) riportati in Figura 2.5, l’utilizzo della luce solare produce, a parità di tempo di irraggiamento, un’efficienza di abbattimento degli inquinanti leggermente inferiore rispetto ad un tradizionale processo di fotocatalisi con lampade UV, ma a costi più bassi.

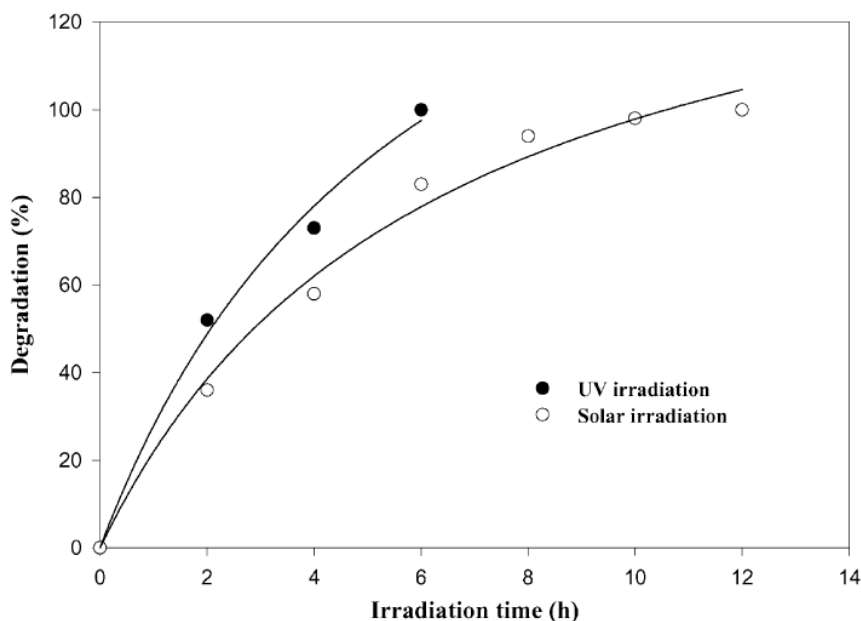


Figura 2.5. Confronto tra radiazione solare e UV in un processo di fotocatalisi per la degradazione del colorante RY17 (Neppolian et al., 2002)

Per migliorare la risposta del  $\text{TiO}_2$  alla radiazione solare, diversi studi hanno proposto l’arricchimento del biossido di titanio con opportuni materiali “dopanti”: nanotubi di

carbonio (Yu et al., 2005), ioni metallici (Ni et al., 2007), metalli nobili o di transizione (Litter, 1999), coloranti sensibili alla radiazione (*dye sensitized*) (Vinodgopal et al., 1996).

### 2.3 Fotocatalisi eterogenea con TiO<sub>2</sub> in sospensione: parametri operativi del processo

I ratei di reazione e l’efficienza del processo fotocatalitico con biossido di titanio in sospensione dipendono fortemente dai parametri operativi che governano le cinetiche di ossidazione e di disinfezione (Chong et al., 2010).

Tra i differenti fattori di influenza, i principali risultano essere i seguenti:

- Concentrazione di TiO<sub>2</sub> presente nel reattore. Un incremento della concentrazione del catalizzatore corrisponde ad un aumento del rateo di rimozione dell’inquinante, come evidenziato dallo studio di Saquib e Muneer (2003) (Figura 2.6).

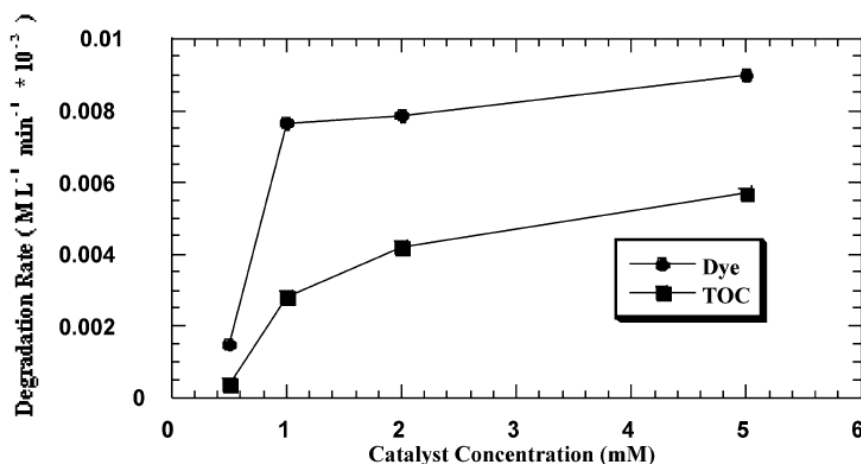


Figura 2.6. Andamento del rateo di degradazione di due inquinanti in funzione della concentrazione di catalizzatore (Saquib e Muneer, 2003)

Tale aumento avviene fino al raggiungimento di uno specifico livello di saturazione, oltre il quale il rateo del processo risulta indipendente dalla concentrazione del catalizzatore (Hermann, 1999), come mostrato in Figura 2.7.

Occorre tuttavia evitare un eccessivo dosaggio di catalizzatore: ciò comporterebbe un’elevata torbidità della sospensione e una diminuzione del coefficiente di assorbimento della radiazione UV e quindi una minore efficienza del processo di

fotocatalisi (Gaya e Abdullah, 2008). Ciascuna configurazione reattoristica richiede tuttavia la determinazione della propria concentrazione ottimale di  $\text{TiO}_2$ : le varie ricerche condotte in questo settore (Gaya e Abdullah, 2008; Hermann, 1999; Chong et al., 2009; Ochuma et al., 2007; Chin et al., 2006) hanno infatti prodotto risultati indipendenti e non confrontabili tra loro, in quanto le geometrie, i flussi radianti, l’intensità e la lunghezza d’onda della radiazione analizzate erano differenti.

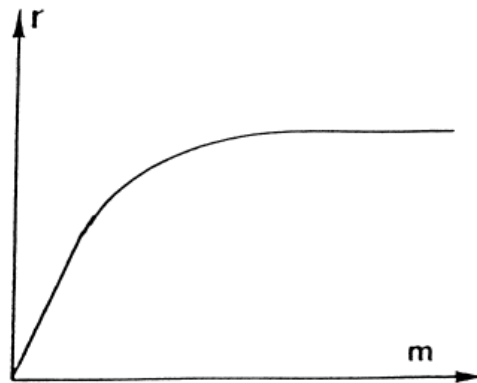


Figura 2.7. Andamento del rateo di reazione del processo di fotocatalisi in funzione della concentrazione di  $\text{TiO}_2$ , fino al raggiungimento del livello di saturazione (Hermann, 1999)

- Lunghezza d’onda della radiazione. La sua influenza sul tasso di reazione varia in relazione al tipo di catalizzatore utilizzato. Per quanto riguarda il prodotto commerciale più comunemente utilizzato nei processi di fotocatalisi eterogenea, ovvero la polvere Aeroxide P-25, una radiazione avente lunghezze d’onda inferiori ai 380 nm è sufficiente per l’attivazione del catalizzatore (Herrmann, 1999; Bahnemann, 2004).
- pH. Risulta essere uno dei parametri operativi di maggior influenza, in quanto determina la carica superficiale e le dimensioni degli aggregati di  $\text{TiO}_2$ , nonché la posizione delle bande di conduzione e di valenza (Chong et al., 2010). Durante il processo di fotocatalisi, il valore assunto inizialmente dal pH può subire variazioni in seguito alla formazione di intermedi di reazione in grado di modificare l’acidità della sospensione acquosa (Stylidi et al., 2003). Qualsiasi variazione del pH rispetto al punto di carica zero (PZC, ovvero il valore di pH per il quale la carica netta superficiale è nulla) del catalizzatore utilizzato incide sulle prestazioni del sistema (Chong et al., 2009; Ochuma et al., 2007; Chin et al., 2006; Toor et al., 2006). Per

quanto riguarda il TiO<sub>2</sub> Aeroxide P25, esso presenta un PZC corrispondente ad un pH pari a 6,9 (Gaya e Abdullah, 2008). Per valori di pH uguali al PZC l’interazione tra contaminanti e biossido di titanio è minima, non essendo presente alcuna forza attrattiva di tipo elettrostatico, in tali condizioni è inoltre favorita l’aggregazione delle particelle di catalizzatore con conseguente possibilità di sedimentazione delle stesse (Blanco et al., 2001). Per pH minori o maggiori del PZC la superficie del TiO<sub>2</sub> risulta rispettivamente carica positivamente o negativamente, esercitando un’attrazione verso composti aventi carica elettrica opposta. Non è possibile quindi stabilire a priori un valore di pH che ottimizzi l’efficienza del processo di fotocatalisi, in quanto essa risulta strettamente legata al tipo di inquinante da rimuovere: in Tabella 2.1 sono riportati a titolo di esempio i risultati ottenuti in cinque differenti casi di studio.

Tabella 2.1. Andamento del rateo di reazione del processo di fotocatalisi al variare del pH: confronto tra casi di studio

Autori	Composto studiato	Risultati
Chong et al., 2009	Congo Red (colorante azoico)	Diminuzione del rateo di reazione per pH > 9,5
Ochuma et al., 2007	DBU (ammidina)	Rateo di reazione decrescente passando da pH acidi a pH basici
Saquib e Muneer, 2002	Gentian Violet (colorante triarilmetanico)	Rateo di reazione decrescente da pH = 3 a pH = 9, crescente da pH = 9 a pH = 11
Toor et al., 2006	Direct Yellow (colorante diazico)	Rateo di reazione decrescente passando da pH acidi a pH basici
Wang e Ku, 2007	Reactive Red (colorante azoico)	Rateo di reazione decrescente da pH = 2 a pH = 6, crescente da pH = 6 a pH = 12

- Temperatura. Un suo aumento promuove la ricombinazione delle coppie lacuna-elettrone e svantaggia l’adsorbimento dei composti organici sulla superficie del catalizzatore (Gaya e Abdullah, 2008), che invece è favorito alle basse

temperature trattandosi di un processo esotermico. Un intervallo operativo ottimale viene indicato tra 20 e 80°C (Malato et al., 2009).

- Ossigeno disciolto. Esso gioca un ruolo chiave in qualità di *scavenger* prelevando l’elettrone eccitato ed evitandone la ricombinazione (Chong et al., 2009). Risulta inoltre coinvolto nei processi di formazione di altre specie radicaliche, nella produzione di intermedi e nelle reazioni di mineralizzazione dei composti organici (Chong et al., 2010). A 20 °C e 1 atm, la concentrazione di ossigeno disciolto in condizioni di saturazione e in equilibrio con l’aria ambiente (21 % di O<sub>2</sub> in volume) risulta pari a 9,1 mg/L, tuttavia acque contaminate possono presentare un livello di ossigenazione inferiore. E’ possibile operare con atmosfere arricchite di ossigeno, incrementando la concentrazione di O<sub>2</sub> disciolto, ma l’incremento del rateo di reazione del processo risulta minimo (Malato et al., 2009), come mostrato in Figura 2.8.

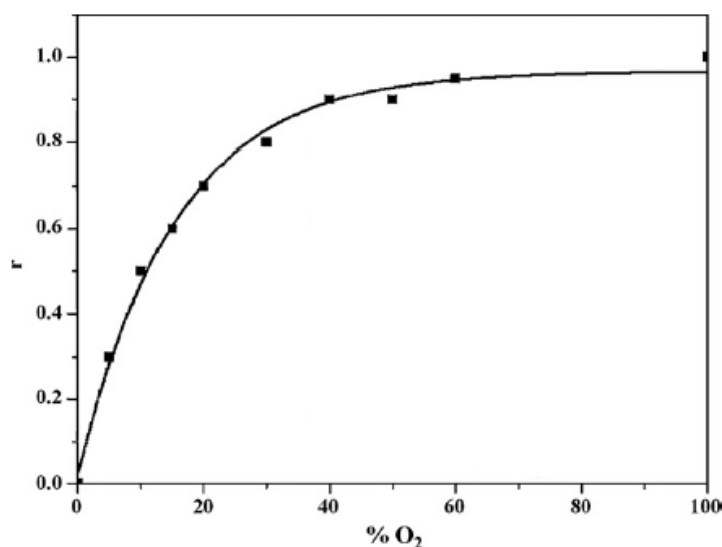


Figura 2.8. Andamento del rateo (relativo) di degradazione di un inquinante in un processo di fotocatalisi in funzione della concentrazione percentuale di ossigeno presente in atmosfera (Malato et al., 2009)

- Contaminanti e loro concentrazione. Concentrazioni di inquinanti eccessivamente elevate possono saturare la superficie del TiO<sub>2</sub> riducendo l’efficienza di attivazione da parte della radiazione UV, con conseguente arresto della fotocatalisi (Saquib e Muneer, 2003). In Figura 2.9 è possibile osservare come la quantità di inquinante

non degradato aumenti al crescere della concentrazione inizialmente presente, indice di una diminuzione dell’efficienza del processo di rimozione.

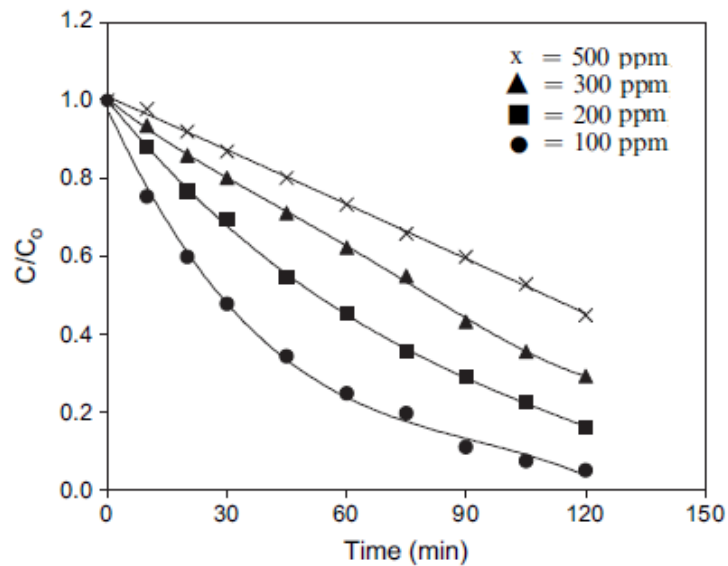


Figura 2.9. Andamento della concentrazione residua di inquinante (colorante diazoico) nel tempo, al variare della concentrazione inizialmente presente nel reattore (Toor et al., 2006)

- Caratteristiche fisico-chimiche dell’acqua trattata, quali la torbidità e la presenza di ioni inorganici disciolti. La prima, dovuta a colloidali e solidi sospesi, influenza il processo di fotocatalisi condizionando le proprietà ottiche del fluido, impedendo la penetrazione della radiazione UV a causa di fenomeni di diffusione (*scattering*) e assorbimento dei raggi (Tang e Chen, 2004). Per assicurare una buona efficienza del processo di fotocatalisi ottimizzando l’utilizzo della luce ultravioletta, è consigliato operare con acque aventi una torbidità inferiore a 5 NTU (Fernández-Ibáñez et al., 2009). Anche la presenza di anioni e cationi di sali inorganici può provocare meccanismi tali da inibire l’attività del  $\text{TiO}_2$ : competizione durante l’adsorbimento sui siti attivi del catalizzatore, competizione nella cattura dei fotoni, deposito superficiale per formazione di precipitati, fenomeni di *scavenging* nei confronti di radicali e lacune, reazione diretta con il biossido di titanio (Burns et al., 1999; Rizzo et al., 2007). Gli effetti dovuti alla presenza di cationi e anioni inorganici sono stati approfonditi da numerosi studi (Habibi et al., 2005; Wang et al., 2004; Hu et al., 2003, Guillard et al., 2003): essi concordano nell’affermare che la presenza di alcuni ioni inorganici (come  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) in determinate concentrazioni (tipicamente dell’ordine di qualche millimole) tenda a modificare il rateo di reazione



del processo di fotocatalisi, non vi è tuttavia un accordo comune sui risultati, in quanto l’influenza positiva o negativa degli ioni nei confronti del rateo di reazione dipende fortemente dalle condizioni operative del processo, in particolar modo dal pH.

#### **2.4 Fotocatalisi eterogenea con TiO<sub>2</sub> in sospensione: interpretazioni modellistiche del processo**

La ricerca nel campo della fotocatalisi ha richiesto lo sviluppo di modelli atti a descrivere il più fedelmente possibile il processo, affinché si riesca a ricostruire, tramite simulazioni, l’insieme dei fenomeni di natura fisico-chimica che avvengono all’interno del reattore. Non si tratta di un’attività semplice: la presenza del catalizzatore in forma sospesa produce infatti complessi effetti di diffusione della luce irradiata, inoltre le particelle di TiO<sub>2</sub> costituiscono un’ulteriore fase (oltre a quella liquida) le cui caratteristiche idrodinamiche risultano essenziali al fine di valutare la distribuzione del catalizzatore stesso all’interno del reattore e, di conseguenza, la distribuzione della radiazione luminosa che ne deriva (Boyjoo et al., 2013).

Un efficace strumento largamente diffuso in ambito modellistico è la fluidodinamica computazionale (CFD, *Computational Fluid Dynamics*), una tecnica in grado di riprodurre sistemi che coinvolgono processi di varia natura (flussi di materia, trasferimenti di energia, reazioni chimiche...). Essa, a differenza di un approccio esclusivamente sperimentale, permette di analizzare un caso di studio in tempi relativamente brevi, ad un costo inferiore, con minori problematiche di carattere logistico (possibilità di ricostruire condizioni di lavoro estreme, con esigue limitazioni di scala spaziale) e con un buon dettaglio dei risultati (Versteeg e Malalasekera, 1995).

Come suggerito da Boyjoo et al. (2013), la modellazione del processo di fotocatalisi può essere scomposta in quattro fasi sequenziali (Figura 2.10), ognuna delle quali analizza uno specifico aspetto: l’idrodinamica, la sorgente luminosa, il trasporto della radiazione ed infine le cinetiche chimiche. Dall’analisi dello schema proposto in Figura 2.10 si evince come la modellazione idrodinamica risulti necessaria al fine di valutare, tramite relazioni legate ai fenomeni di turbolenza e di trasporto, la distribuzione delle particelle di catalizzatore all’interno del reattore analizzato. La modellazione della sorgente

luminosa e del trasporto radiativo permettono invece di stimare la quantità di radiazione trattenuta dal  $\text{TiO}_2$  in sospensione per l’attivazione del processo di fotocatalisi. Teoricamente, sia le equazioni del flusso che quelle del campo radiativo andrebbero risolte contemporaneamente, ma ciò non risulta possibile con gli attuali strumenti della CFD (Boyjoo et al., 2013). Di conseguenza, viene inizialmente risolta la parte relativa all’idrodinamica e successivamente, utilizzando una soluzione mediata nel tempo oppure allo stato stazionario che rappresenti la distribuzione del catalizzatore all’interno del reattore, si analizza il campo radiativo (Boyjoo et al., 2013). Infine, la modellazione delle cinetiche chimiche risulta fondamentale per descrivere i meccanismi di reazione (produzione di specie radicaliche, degradazione di composti inquinanti, ...) che avvengono all’interno del reattore.

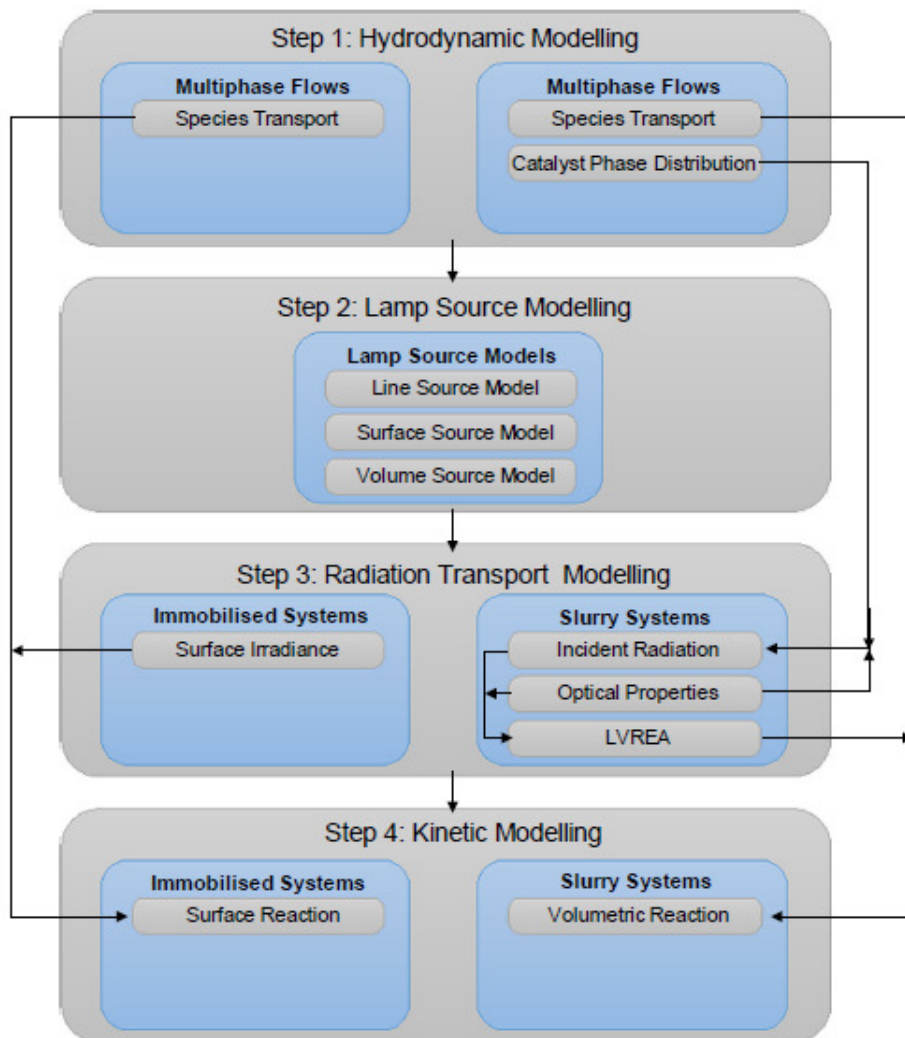


Figura 2.10. Fasi sequenziali per la modellazione del processo di fotocatalisi (Boyjoo et al., 2013)

#### 2.4.1 Modellazione idrodinamica

Come già anticipato, risolvere le proprietà idrodinamiche all’interno del reattore di fotocatalisi con biossido di titanio in sospensione risulta essenziale al fine di conoscere la distribuzione spaziale del catalizzatore, soprattutto in configurazioni nelle quali si presentano zone di ricircolo o di distribuzione non uniforme del materiale fotocatalitico (Boyjoo et al., 2013). Nel caso di flussi monofase, è possibile modellare adeguatamente l’idrodinamica tramite le equazioni di Navier-Stokes (conservazione della massa, della quantità di moto e dell’energia), mentre per flussi multifase vengono indicati due approcci differenti: l’euleriano-euleriano (E-E) e l’euleriano-lagrangiano (E-L) (Boyjoo et al., 2013).

Per quanto riguarda i modelli di turbolenza, il più utilizzato negli studi CFD relativi al settore del trattamento delle acque risulta essere il  $k-\epsilon$  standard: le sue applicazioni alla reattori di fotocatalisi sono tuttavia esigue (Qi et al., 2011; Trujillo et al., 2010), ben più frequente è invece il suo impiego nell’ambito dei reattori con colonne a bolle (Sanyal et al., 1999; Farzpourmachiani et al., 2011; Tabib et al., 2008; Buwa et al., 2006; Diaz et al., 2009). La sua diffusa applicazione è dovuta principalmente alla sua semplicità e alla richiesta computazionale contenuta (Boyjoo et al., 2013). Si tratta di un modello semi-empirico basato sulla risoluzione di due equazioni di trasporto dell’energia cinetica turbolenta ( $k$ ) e del suo rateo di dissipazione ( $\epsilon$ ) (Fluent, 2009). L’assunzione alla base della sua derivazione è che il flusso analizzato sia completamente turbolento, con effetti di viscosità molecolare trascurabili (Fluent, 2009). Per poter estendere l’applicazione di tale modello ad una più ampia tipologia di flussi, ne è stata sviluppata una variante: si tratta del modello  $k-\epsilon$  RNG (*Re-Normalisation Group*), le cui caratteristiche permettono un’accurata descrizione anche di flussi non completamente turbolenti, nei quali l’effetto delle forze viscosive è maggiore (Fluent, 2009). Nel caso di reattori con colonne a bolle, viene spesso utilizzata una forma modificata del  $k-\epsilon$  (BIT, *Bubble Induced Turbulence*) che tiene conto della turbolenza apportata dalle bolle d’aria in risalita lungo la colonna del reattore (Boyjoo et al., 2013). Meno frequente negli studi di letteratura è l’utilizzo del *Reynolds Stress Model* (RSM), un modello efficace nel descrivere il comportamento del fluido in condizioni di moto di transizione e nelle regioni ad elevata turbolenza, ma che richiede un maggiore impegno computazionale

(Sozzi e Taghipour, 2006; Tabib et al., 2008). Si tratta infatti di uno dei più elaborati e complessi modelli di turbolenza, in quanto va a risolvere le equazioni di trasporto e di dissipazione degli attriti di Reynolds, per un totale di cinque equazioni nel campo bidimensionale e sette nel campo tridimensionale (Fluent, 2009). Il  $k-\omega$  è invece un modello di derivazione empirica basato sulla risoluzione di due equazioni: il trasporto dell’energia cinetica turbolenta ( $k$ ) e il suo rateo specifico di dissipazione ( $\omega$ ) (Fluent, 2009). Si tratta di un modello frequentemente utilizzato in studi di tipo idrodinamico, ma di cui, ad oggi, non si trovano applicazioni nell’ambito dei processi di fotocatalisi. Altri modelli idrodinamici segnalati in letteratura sono il *Large Eddy Simulation* (LES) (Tabib et al., 2008) che simula direttamente i vortici più grandi mentre affida alla modellazione le strutture vorticosi più piccole (Fluent, 2009) e il modello *Abe-Kondoh-Nagano* (AKN), applicabile a fluidi aventi un valore del numero di Reynolds “basso” (350-11.000), il quale, nello studio di Duran et al. (2010) ha restituito risultati migliori rispetto al RSM con un costo computazionale inferiore.

#### 2.4.2 Modellazione della sorgente luminosa

Per la sua caratterizzazione modellistica, la fonte luminosa può essere considerata come sorgente lineare, superficiale o volumetrica (Pareek et al., 2008), come mostrato in Figura 2.11. L’approccio lineare risulta essere il più semplice perché richiede un modesto onere computazionale, ma anche il più approssimato nel riprodurre la geometria della lampada; viceversa la modellizzazione volumetrica fornisce una soluzione più accurata in quanto più fedele alla configurazione reale, a costo però di una maggiore complessità di simulazione (Boyjoo et al., 2013). Alcune ricerche (Elyasi e Taghipour, 2010; Pareek et al., 2008; Quan et al., 2004) hanno mostrato come l’applicazione dei tre modelli di emissione produca spesso risultati accurati con differenze marginali, come mostrato in Figura 2.12: per tale motivo, nella maggior parte dei più recenti studi (Pareek e Adesina, 2004; Qi et al., 2011; Toepfer et al., 2006; Yang et al., 2005) è stato preferito l’utilizzo dell’approccio lineare in relazione alla sua semplicità.

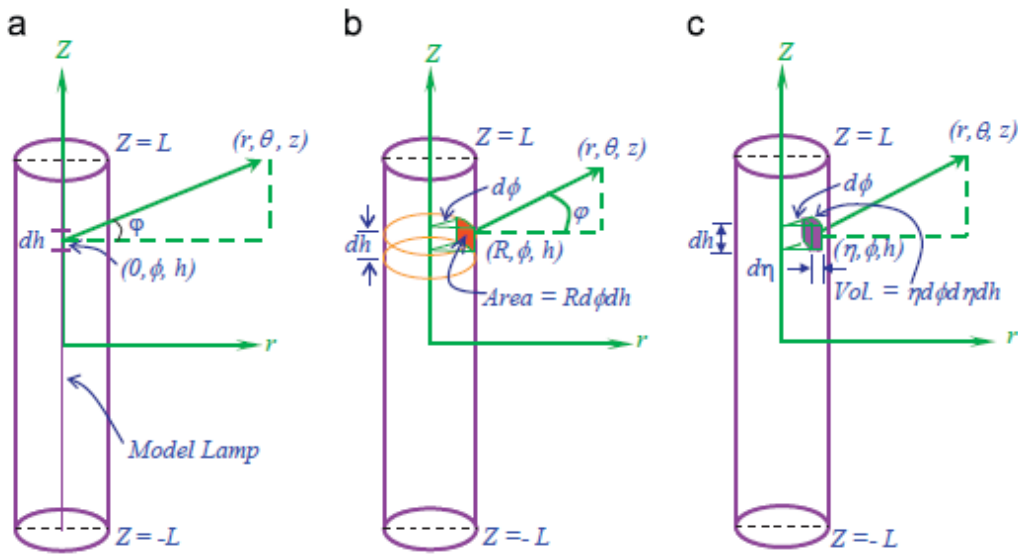


Figura 2.11. Modellazione della fonte luminosa: sorgente lineare (a), superficiale (b), volumetrica (c)  
 (Boyjoo et al., 2013)

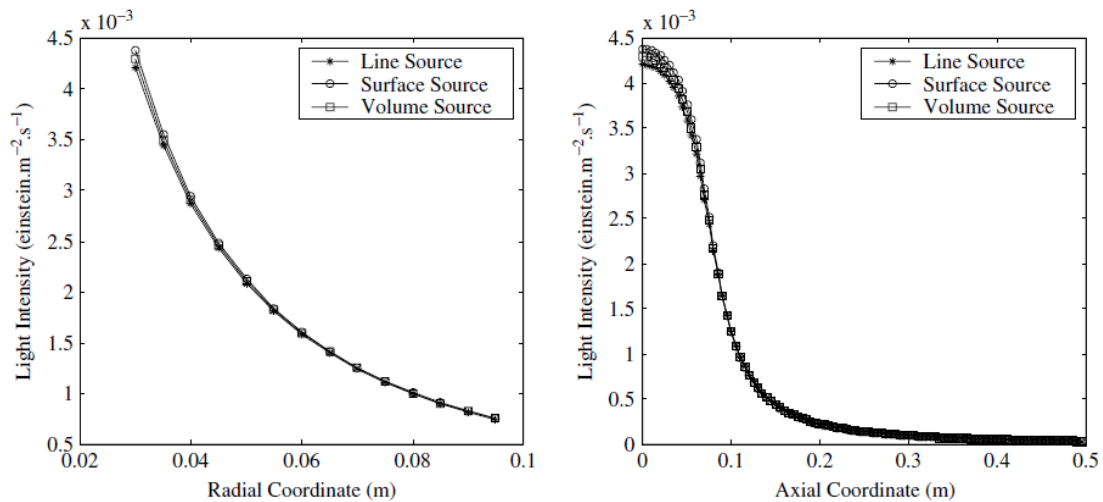


Figura 2.12. Confronto tra i modelli di emissione luminosa lungo il profilo radiale (a) e assiale (b) di una lampada a mercurio avente lunghezza d’arco pari a 15 cm (Pareek et al., 2008)

Per quanto riguarda la modellazione degli effetti ottici provocati dalla guaina in quarzo che riveste la lampada UV, Pareek e Adesina (2004) hanno mostrato che l’assorbimento dovuto allo strato di quarzo risulta trascurabile rispetto a quello dello spazio di reazione, con la possibilità dunque di trascurare tale fenomeno.

Tuttavia, nel caso in cui si voglia evitare di commettere errori dovuti ad eccessive semplificazioni (energia radiante della lampada assunta uniforme lungo tutta la sua superficie, effetti ottici della guaina in quarzo trascurati, ...), è possibile incorporare nel

modello i fenomeni di riflessione, rifrazione e assorbimento della radiazione prima che essa penetri nel volume di reazione impostandoli come condizioni al contorno (Boyjoo et al., 2013).

### 2.4.3 Modellazione del campo radiativo

La realizzazione di un modello in grado di descrivere il processo di fotocatalisi richiede la risoluzione dell’equazione di trasporto della radiazione (RTE, *Radiation Transport Equation*). Essa descrive il percorso dei raggi luminosi caratterizzandone la perdita di energia dovuta all’assorbimento e alla diffusione ottica (*out-scattering*) e il guadagno energetico dovuto a fenomeni diffusivi di *in-scattering* (radiazione diffusa che converge lungo il cammino ottico del raggio luminoso). Diversi autori (Cassano e Alfano, 2000; Pareek et al., 2008; Romero et al., 1997) propongono, per un raggio di luce monocromatica di intensità  $I$  e lunghezza d’onda  $\lambda$  che si propaga in una direzione  $s$  e con un angolo solido  $\Omega$  all’interno di un mezzo in grado di assorbire e diffondere la radiazione, la seguente formulazione della RTE:

$$\frac{dI_{\lambda}(s,\Omega)}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda}(s,\Omega) - \sigma_{\lambda}I_{\lambda}(s,\Omega) + \frac{1}{4\pi} \sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} p(\Omega \rightarrow \Omega')I_{\lambda}(s,\Omega')d\Omega' \quad (2.2)$$

Analizzando il secondo membro dell’equazione, il primo termine rappresenta la radiazione sottratta per assorbimento al raggio luminoso, il termine centrale indica il fenomeno di *out-scattering* mentre l’ultima parte della formula descrive l’incremento energetico dovuto all’*in-scattering*. I parametri  $\kappa_{\lambda}$  e  $\sigma_{\lambda}$  rappresentano rispettivamente i coefficienti di assorbimento e di *scattering* del mezzo in cui la luce si propaga e dipendono dalla lunghezza d’onda del raggio luminoso, mentre il termine  $p(\Omega \rightarrow \Omega')$  è la funzione di fase utilizzata per descrivere la radiazione incidente proveniente dalle direzioni che circondano  $ds$ , la cui intensità  $E_{\lambda}$  può essere calcolata in ciascun punto dello spazio tramite la formula 2.3.

$$E_{\lambda}(s) = \int_{\Omega=0}^{\Omega=4\pi} I_{\lambda}(s,\Omega)d\Omega \quad (2.3)$$

Infine, il rateo di energia assorbita per unità di volume (LVREA, *Local Volumetric Rate of Energy Absorption*), indicato da Trujillo et al. (2010) e Li Puma et al. (2004) anche con la sigla LVRPA (*Local Volumetric Rate of Photon Absorption*), è dato da:

$$LVRPA_{\lambda}(s) = L_{\lambda}^a(s) = \kappa_{\lambda}E_{\lambda}(s) \quad (2.4)$$

Nel caso di luce policromatica, in cui la radiazione viene emessa in un intervallo di lunghezze d’onda, tale grandezza risulta:

$$LVRPA(s) = L^a(s) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \kappa_{\lambda}E_{\lambda}(s) d\lambda \quad (2.5)$$

I coefficienti di assorbimento e di diffusione, oltre ad essere caratteristici di ciascuna lunghezza d’onda, variano sia in base al TiO<sub>2</sub> utilizzato sia in base alla sua concentrazione all’interno del reattore. Diversi studi (Cabrera et al., 1996; Satuf et al., 2005) riportano i valori dei coefficienti specifici di assorbimento ( $\kappa_{\lambda}/C_{TiO_2}$ , dove con  $C_{TiO_2}$  è indicata la concentrazione di catalizzatore) e di diffusione ( $\sigma_{\lambda}/C_{TiO_2}$ ) al variare della lunghezza d’onda (Figura 2.13). Secondo altri autori (Romero et al., 1997; Pareek, 2005) risulta invece più vantaggioso utilizzare valori medi riferiti all’intervallo spettrale analizzato, ottenendo una buona approssimazione del risultato ed evitando l’eccessivo carico computazionale che deriverebbe dal risolvere, per ciascuna lunghezza d’onda, l’RTE indicata dall’equazione 2.2. Pareek (2005), calcolando il valore di LVRPA di sospensioni a diverse concentrazioni di TiO<sub>2</sub>, utilizzando sia parametri ottici dipendenti da  $\lambda$  che parametri ottici mediati sull’intervallo spettrale studiato, ha ottenuto che questi ultimi, nel caso peggiore, portano ad una sovrastima del 10 %.

La funzione di fase descrive invece la distribuzione direzionale della radiazione diffusa, calcolabile per mezzo di diverse espressioni. La scelta della più appropriata viene spesso effettuata tramite l’analisi del parametro adimensionale  $\xi$ , che relaziona il diametro della singola particella di catalizzatore ( $d_p$ ) alla lunghezza d’onda del raggio luminoso diffuso ( $\lambda$ ), come descritto dalla formula 2.6 (Siegel e Howell, 2010).

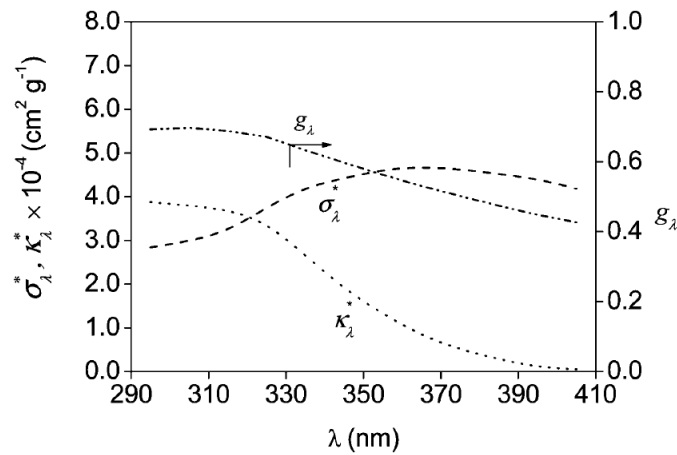


Figura 2.13. Andamento dei coefficienti specifici di assorbimento ( $\kappa^*$ ) e di diffusione ( $\sigma^*$ ) e del fattore adimensionale di asimmetria ( $g_\lambda$ ) al variare della lunghezza d’onda per il catalizzatore  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P25 (Satuf et al., 2005)

$$\xi = \left[ \frac{\pi d_p}{\lambda} \right]_{min} \quad (2.6)$$

In base al valore assunto da  $\xi$ , viene proposta la migliore teoria che approssima il fenomeno della diffusione. Per valori di  $\xi$  maggiori di 5, la funzione di fase può essere descritta dalla formula 2.7 (Boyjoo et al, 2013), nella quale  $\vartheta$  indica l’angolo tra due direzioni di propagazione della radiazione.

$$p(\vartheta) = \frac{8}{3\pi} (\text{sen}\vartheta - \vartheta \text{cos}\vartheta) \quad (2.7)$$

Nell’intervallo  $0,3 < \xi < 5$ , viene utilizzata la formula di diffusione anisotropa lineare (equazione 2.8), un’approssimazione della teoria della diffusione di Mie (Fiveland, 1984), dove il parametro A risulta pari a -1, 0 e 1 rispettivamente per retrodiffusione (*back-scattering*), diffusione isotropica e diffusione in avanti (*forward-scattering*).

$$p(\vartheta) = 1 + A \text{cos}\vartheta \quad (2.8)$$

Infine, per particelle con  $\xi < 0,3$ , si utilizza la funzione di fase di Rayleigh, mostrata nell’equazione 2.9 (Boyjoo et al., 2013).



$$p(\vartheta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2\vartheta) \quad (2.9)$$

A prescindere dal valore di  $\xi$ , è possibile descrivere il fenomeno di diffusione anche attraverso la funzione di fase di Heyey e Greenstein (HG), descritta nell’equazione 2.10 (Satuf et al., 2005).

$$p_\lambda(\vartheta) = \frac{1}{4\pi} \frac{(1-g_\lambda^2)}{(1+g_\lambda^2-2g_\lambda\cos\vartheta)^{3/2}} \quad (2.10)$$

in cui  $g_\lambda$  rappresenta il fattore adimensionale di asimmetria, che dipende dalla lunghezza d’onda e che assume un valore compreso tra -1 (*back-scattering*) e +1 (*forward-scattering*).

Toepfer et al. (2006) hanno utilizzato la funzione di fase descritta dall’equazione 2.7, mentre la formula di diffusione anisotropa lineare (equazione 2.8) è stata applicata negli studi di Cassano e Alfano (2000), Pareek et al. (2003), Pareek e Adesina (2004) e Romero et al. (2003). Bojyoo et al (2013) non segnalano applicazioni della funzione di fase di Rayleigh (equazione 2.9) nella modellazione della diffusione in reattori con  $\text{TiO}_2$  in sospensione. Satuf et al. (2005) hanno condotto misurazioni dei coefficienti specifici di assorbimento e di diffusione di una sospensione di  $\text{TiO}_2$  avvalendosi della funzione di fase di Heyey e Greenstein (equazione 2.10), osservando come il valore di  $g_\lambda$  diminuisca da circa 0,8 a 0,4 all’aumentare del valore di  $\lambda$  (Figura 2.13) rimanendo comunque positivo, a sottolineare quindi una prevalenza della diffusione in avanti.

Per quanto riguarda la RTE, una sua risoluzione analitica risulta possibile solo per casi molto semplici, come problemi monodimensionali o nei quali si assumono proprietà radiative dei materiali uniformi e condizioni al contorno omogenee (Carvahlo e Farias, 1998); nella pratica comune si ricorre quindi a metodi di approssimazione numerici.

Esistono differenti modelli per approcciarsi alla soluzione numerica dell’equazione di trasporto radiativo, i più frequentemente utilizzati risultano essere il metodo Monte Carlo, il modello delle ordinate discrete (DO, *Discrete Ordinate*) e dei volumi finiti (VF, *Volume Finite*) (Pareek et al, 2008).

Il metodo Monte Carlo si basa su un campionamento statistico e risolve la RTE simulando la traiettoria dei fotoni all’interno del mezzo di propagazione della luce,

considerando i fenomeni di assorbimento, diffusione e riflessione (Pareek et al., 2008). Il punto della lampada in cui viene emesso il fotone, la sua direzione di propagazione, la lunghezza del suo cammino ottico e i fenomeni cui va incontro (assorbimento, diffusione, riflessione) vengono decisi tramite l’estrazione di numeri casuali (Pareek et al., 2008). Una volta simulato un prestabilito numero di traiettorie, in ciascun punto del dominio studiato si effettua la somma dei fotoni assorbiti, ottenendo il valore locale di LVRPA (Pareek et al., 2008). La principale criticità del metodo Monte Carlo risiede nello stabilire un ragionevole numero di traiettorie casuali da simulare al fine di ottenere una rappresentazione attendibile: più il numero è elevato, migliore è la riproduzione del fenomeno reale, tuttavia ciò comporta un aumento del peso computazionale del modello (Pareek et al., 2008).

Il modello DO trasforma la RTE in un sistema di equazioni algebriche risolvibili da un calcolatore (Romero et al., 2003). Le fasi salienti del modello possono così essere riassunte (Pareek et al., 2008):

- il dominio computazionale viene suddiviso in un determinato numero ( $N$ ) di volumi di controllo;
- l’angolo solido viene discretizzato in un numero ( $L$ ) di angoli solidi finiti (o direzioni);
- per ogni singola direzione viene scritta una RTE da integrare su tutti i volumi di controllo, ottenendo quindi  $N$  equazioni algebriche lineari risolvibili tramite iterazione;
- il passo precedente viene ripetuto per ciascuno degli angoli solidi individuati, il numero complessivo di equazioni che ne risulta è quindi pari a  $N \times L$ ;
- in ciascun volume di controllo ( $N$ ) viene calcolata la radiazione incidente tramite la risoluzione di una somma vettoriale di tutte le componenti direzionali.

Si tratta di un metodo ragionevolmente stabile per geometrie reattoristiche regolari e non estremamente complesse (Boyjoo et al., 2013). Un inconveniente dato dalla sua applicazione può derivare da una suddivisione dell’angolo solido in un numero esiguo di elementi: ciò comporta una concentrazione della radiazione lungo le direzioni discretizzate (*ray effect*), tale effetto può essere evitato incrementando il numero di elementi in cui l’angolo solido viene ripartito (Figura 2.14), determinando però anche

un aumento del tempo computazionale richiesto per il calcolo della soluzione (Pareek et al., 2008).

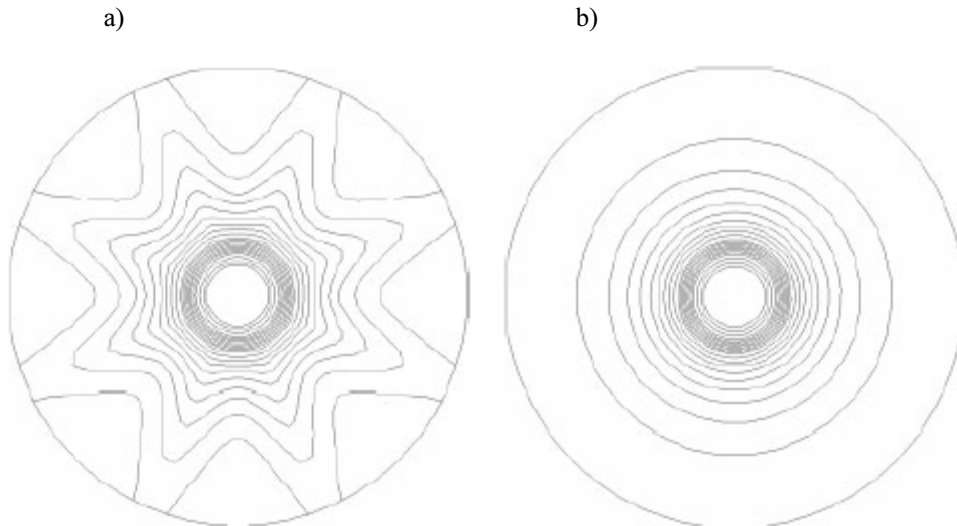


Figura 2.14. Distribuzione della radiazione secondo il modello DO: confronto dei risultati ottenuti suddividendo l’angolo solido in 8 (a) e 32 (b) elementi (Pareek et al., 2008)

Si ritiene comunque che tale metodo restituisca i risultati più accurati nel risolvere problemi di irraggiamento (Romero et al., 1997), tant’è che la sua applicazione si riscontra in numerosi studi (Pareek, 2005; Pareek e Adesina, 2004; Pareek et al., 2003, Qi et al., 2011; Trujillo et al., 2010).

Il modello VF rappresenta una variante al modello DO: secondo tale approccio, l’equazione del trasporto radiativo viene integrata sia su tutto il volume di controllo, come previsto dal modello DO, sia attraverso tutto l’angolo solido di controllo. In tal modo è possibile superare una limitazione del modello precedente, in quanto il metodo dei volumi finiti risulta più flessibile nel modellare geometrie irregolari o curvilinee (Boyjoo et al., 2013).

Di recente introduzione è il *Six Flux Model* (SFM), proposto da Brucato et al. (2006) nei casi in cui il fenomeno della diffusione rivesta un ruolo importante. Si tratta di un modello più semplice dei precedenti, che propone una soluzione approssimata della RTE ma che ben riproduce quanto ottenuto con gli altri modelli (Brucato et al., 2006). Esso si basa sulle seguenti assunzioni: il catalizzatore risulta distribuito uniformemente all’interno del reattore, il fluido di reazione (acqua) non assorbe radiazione, la collisione dei fotoni con una particella di  $\text{TiO}_2$  può provocarne l’assorbimento oppure la

diffusione casuale lungo le sei direzioni principali dello spazio cartesiano tridimensionale (Figura 2.15), la probabilità di diffusione è pari al coefficiente di albedo, ovvero la frazione di radiazione incidente che viene riflessa e quindi diffusa dal catalizzatore (Brucato et al., 2006).

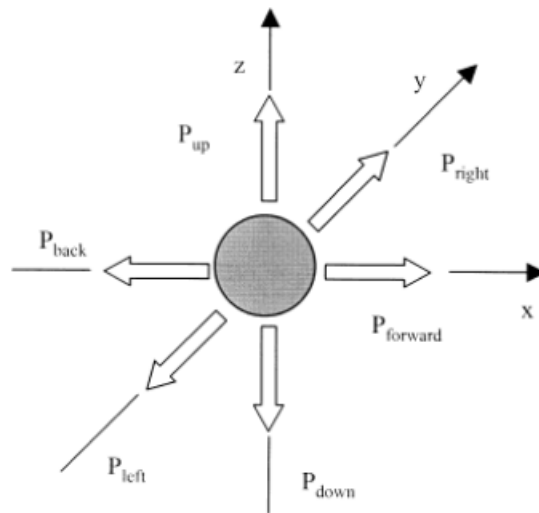


Figura 2.15. Le sei principali direzioni di diffusione della luce secondo il modello SFM  
(Li Puma et al., 2004)

A causa della sua semplicità e dell’esiguo impegno computazionale, il SFM è stato applicato con successo da Li Puma et al. (2004) e da Toepfer et al. (2006).

#### 2.4.4 Modellazione delle cinetiche chimiche

Come già discusso al paragrafo 2.3, il rateo di degradazione di un composto inquinante ( $r_p$ ) dipende, oltre che dalla sua concentrazione, dalle condizioni operative del processo di fotocatalisi, quali il pH, la temperatura, l’energia irradiata, la concentrazione di ossigeno e di  $TiO_2$ , come espresso dalle formule 2.11 e 2.12 (Boyjoo et al., 2013).

$$r_p = k(f[P]) \quad (2.11)$$

$$k = f(pH, T, LVRPA, [O_2], C_{TiO_2}) \quad (2.12)$$

in cui  $f [P]$  è una funzione della concentrazione dell’inquinante P ed è solitamente espressa tramite una cinetica di primo ordine (Boyjoo et al., 2013) o, più frequentemente, con la relazione di Langmuir-Hinshelwood riportata nell’equazione 2.13 (Kumar et al., 2008), nella quale K indica la costante di adsorbimento di Langmuir, che rappresenta la capacità di adsorbimento del catalizzatore.

$$f[P] = \frac{K [P]}{1+K [P]} \quad (2.13)$$

L’applicazione della relazione di Langmuir-Hinshelwood richiede il rispetto di alcune condizioni (Chong et al., 2010), tra le quali:

- il sistema deve trovarsi in una situazione di equilibrio dinamico;
- la reazione deve essere mediata dalla superficie del catalizzatore;
- la competizione per i siti attivi del  $TiO_2$  da parte di intermedi di reazione e di altre specie radicaliche non deve essere limitante.

Un’interpretazione completa delle reazioni che avvengono durante il processo di fotocatalisi è stata fornita da Alfano et al. (1997) tramite un modello cinetico in grado di rappresentare la degradazione di diverse sostanze inquinanti all’interno di un reattore contenente biossido di titanio in sospensione. In tale modello, che trae spunto dal complesso sistema di reazioni radicaliche proposto da Turchi e Ollis (1990), sono stati considerati tutti i meccanismi coinvolti nel processo di fotocatalisi, quali l’attivazione del  $TiO_2$ , i fenomeni di adsorbimento, la produzione di lacune ed elettroni, la loro cattura da parte di  $OH^-$  e  $O_2$ , gli effetti di ricombinazione elettronica, l’attacco dei radicali ossidrilici verso le specie inquinanti. Un’espressione semplificata del rateo di degradazione di un inquinante proposto da Alfano et al. (1997) è riportata nell’equazione 2.14, nella quale con i termini  $k_1$  e  $k_2$  vengono indicate due costanti cinetiche di reazione (Boyjoo et al., 2013).

$$r_p = -k_1 \left[ -1 + \left( 1 + \frac{k_2}{C_{TiO_2}} LVRPA / \left( \frac{K [P]}{1+K [P]} \right)^2 \right)^{1/2} \right] \left( \frac{K [P]}{1+K [P]} \right)^2 \quad (2.14)$$

A sottolineare l’importante legame che nel processo di fotocatalisi unisce i fenomeni di natura chimica a quelli relativi all’irraggiamento, Alfano et al. (1997) hanno osservato

come la dipendenza del rateo di reazione rispetto all’intensità radiante vari all’aumentare di quest’ultima, passando da una cinetica di tipo lineare ad una avente ordine pari ad  $\frac{1}{2}$  (Figura 2.16 e Figura 2.17). Questo cambiamento, che comporta un complessivo rallentamento del processo, è stato attribuito ad una maggiore frequenza dell’attività di ricombinazione lacuna-elettrone dovuto all’elevata intensità radiante (Turchi e Ollis, 1990). Il punto di transizione tra i due andamenti non è tuttavia generalizzabile, in quanto varia in funzione della configurazione reattoristica utilizzata (Chen e Ray, 1998).

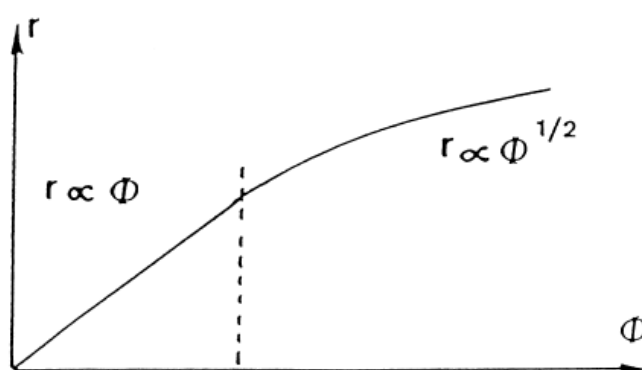


Figura 2.16. Andamento del rateo di reazione ( $r$ ) in funzione dell'intensità radiante ( $\Phi$ ) (Hermann, 1999)

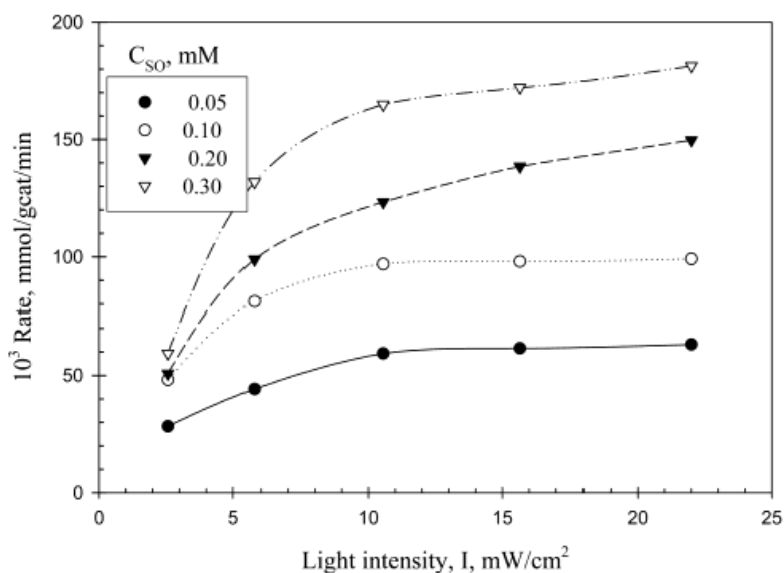


Figura 2.17. Andamento sperimentale del rateo di reazione in funzione dell'intensità radiante, per differenti concentrazioni di inquinante (acido benzoico) disciolto (Mehrotra et al., 2003)

E’ possibile evidenziare la relazione tra il rateo di reazione e l’intensità radiante esplicitando nella formula 2.11 la dipendenza da LVRPA, come mostrato nell’equazione 2.15 (Boyjoo et al., 2013).

$$r_p = k LVRPA^m(f[P]) \quad (2.15)$$

Negli studi di Romero et al. (2009) e di Toepfer et al. (2006) l’esponente  $m$  viene assunto pari a 0,5, ad indicare una cinetica di ordine  $\frac{1}{2}$  rispetto all’intensità radiante, mentre Pareek et al. (2003) attribuiscono a tale coefficiente il valore 1, per esprimere una dipendenza lineare di  $r_p$  dall’intensità radiante. Chen e Ray (1998) e Li Puma et al. (2004) assumono invece valori di  $m$  rispettivamente pari a 0,84 e 0,82: ciò ad indicare che, per le condizioni operative studiate, esiste una forma di dipendenza di  $r_p$  dall’intensità radiante intermedia tra le due precedenti. Infine, il valore di  $m$  può variare all’interno dello stesso reattore, come mostrato in Figura 2.18.

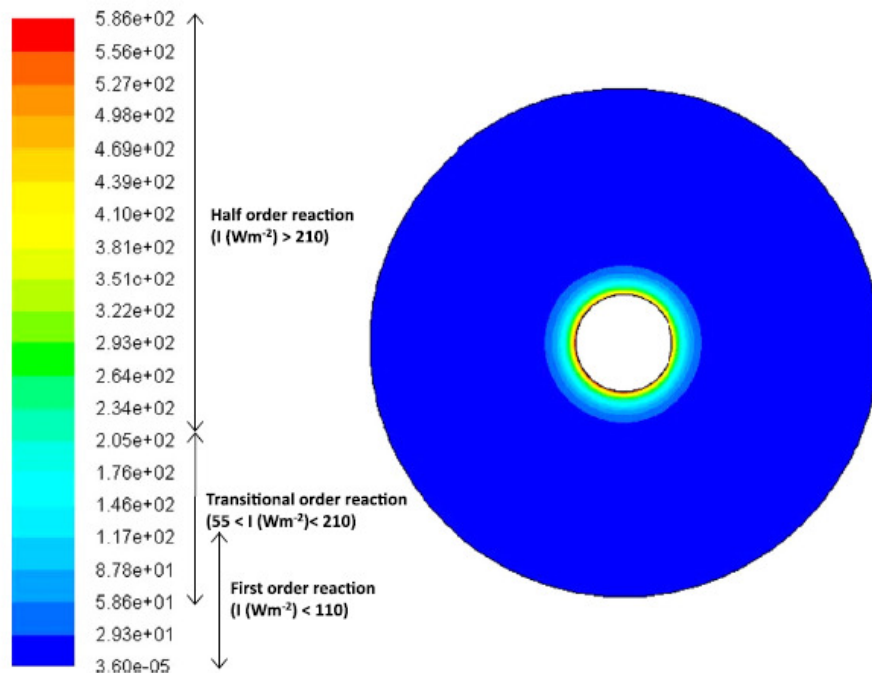


Figura 2.18. Differenti ratei di reazione in funzione dell’intensità radiante in un reattore con TiO<sub>2</sub> in sospensione e lampada immersa, visione lungo un piano trasversale (Boyjoo et al., 2013)

In prossimità della superficie della lampada, l’intensità radiante è molto elevata e determina un valore di  $m$  pari a 0,5; il valore dell’esponente aumenta lungo il raggio del

reattore, in seguito alla diminuzione dell’intensità radiante, fino a raggiungere il valore 1 in corrispondenza delle pareti esterne.

Il modello proposto da Alfano et al. (1997), riportato nell’equazione 2.14 secondo la versione semplificata proposta da Boyjoo et al. (2013), è stato applicato da Cabrera et al. (1997) per simulare la degradazione di tetracloroetilene (TCE) per fotocatalisi con  $\text{TiO}_2$  in sospensione, ottenendo una buona corrispondenza con i dati sperimentali, come mostrato in Figura 2.19.

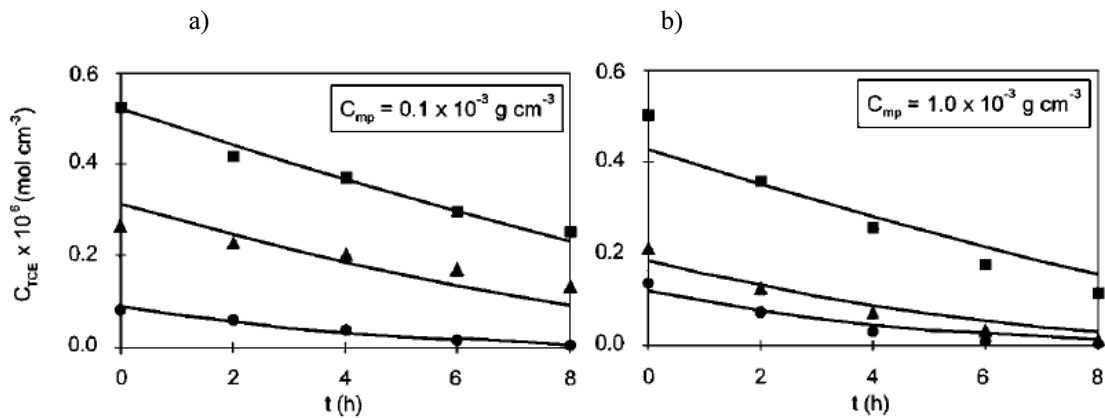


Figura 2.19. Confronto tra dati simulati e sperimentali ottenuti da Cabrera et al. (1997) per due concentrazioni differenti di  $\text{TiO}_2$ : 0,1 mg/L (a) e 1 mg/L (b)

Le cinetiche chimiche proposte da Alfano et al. (1997) costituiscono la base teorica sulla quale si è basato lo sviluppo successivo di numerosi altri modelli, come quelli proposti da Pareek et al (2003), Li Puma et al. (2004), Toepfer et al. (2006), Romero et al. (2009), Jassby et al. (2012).

Esistono altresì ricerche che presentano lo sviluppo di modelli cinetici alternativi e più semplici, che propongono cinetiche di degradazione di ordine zero o di ordine uno: nonostante la corrispondenza con i dati sperimentali dello studio cui appartengono sia soddisfacente, tali modelli sono da considerarsi solo un’approssimazione dei reali meccanismi cinetici che avvengono nel reattore (Boyjoo et al., 2013).



### 3. MATERIALI E METODI

Il presente lavoro di tesi risulta distinto in due parti: la prima di carattere sperimentale, nella quale si è valutata a scala di laboratorio la produzione di radicali ossidrilici tramite prove di fotocatalisi con  $\text{TiO}_2$  in sospensione; la seconda di tipo modellistico, in cui si è ricostruito e simulato attraverso tecniche CFD il processo condotto durante la fase sperimentale. In questo capitolo vengono descritte sia le modalità con cui sono state realizzate le prove di laboratorio, sia le procedure che hanno permesso di ricavare il modello computazionale.

#### 3.1 Piano sperimentale

Sono state condotte prove di fotocatalisi con  $\text{TiO}_2$  in sospensione a concentrazione di 40 e 100 mg/L in due configurazioni reattoristiche. Utilizzando come composto sonda l’acido tereftalico (TA), è stata valutata la produzione di radicali ossidrilici tramite misure di fluorescenza.

##### 3.1.1 Configurazioni sperimentali analizzate

Sono state utilizzate due configurazioni reattoristiche indicate con le sigle “S1” e “S2”, le cui caratteristiche sono riassunte in Tabella 3.1 e mostrate in Figura 3.1.

Per l’irraggiamento della sospensione di  $\text{TiO}_2$  sono state utilizzate lampade UV monocromatiche a vapori di mercurio della ditta Helios Italquartz, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 3.1. Ciascuna lampada presenta uno spettro emissivo prevalentemente nel campo dell’UV-A (315-400 nm), rappresentato da una distribuzione normale avente media pari a 365 nm e deviazione standard pari a 15 nm, come mostrato in Figura 3.2. Per quanto riguarda la configurazione S1, la lampada è stata posizionata orizzontalmente a 2,5 cm di distanza dal piano di appoggio della piastra di Petri e centralmente rispetto alla lunghezza d’arco. Per rendere la sperimentazione riproducibile in altri contesti, si è limitata l’illuminazione schermato parzialmente la lampada con un cartoncino nero per simulare il posizionamento della piastra all’interno di un cilindro collimatore, avente diametro di 6 cm, concentrico alla

piastra stessa. Per quanto riguarda la configurazione S2, la lampada è stata inserita all’interno del reattore, in posizione assiale, con una distanza dal fondo del cilindro pari a 2,5 cm. L’irraggiamento è stato limitato solo a quella parte di lampada immersa nella sospensione, corrispondente ai primi 23,2 cm della lampada stessa, la restante superficie è stata schermata con un foglio di alluminio. Inoltre, una parte della superficie immersa della lampada, corrispondente ai 2,5 cm inferiori, non è da considerarsi come sorgente radiante in quanto occupata da materiale isolante e da componenti elettriche. In entrambe le configurazioni il piano di appoggio del miscelatore magnetico è stato schermato con un foglio di cartoncino nero.

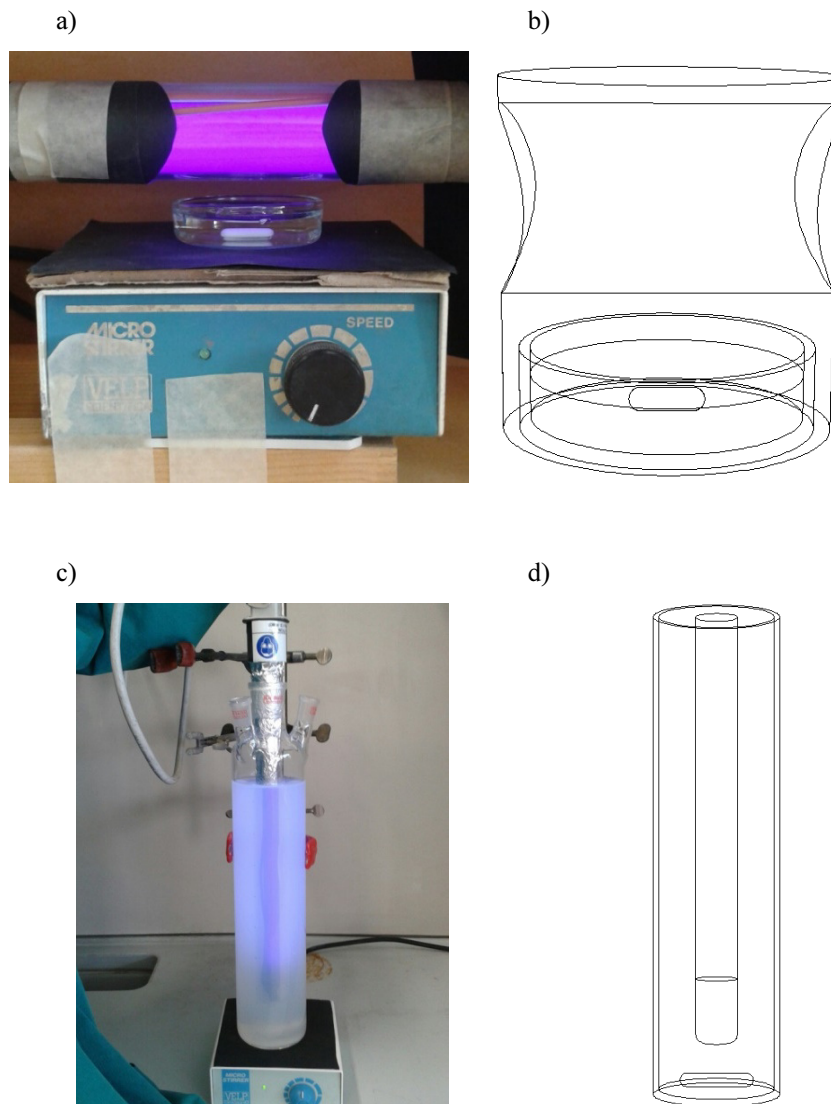


Figura 3.1. Configurazioni sperimentali S1 (a), S2 (c) e rispettive configurazioni modellistiche M1 (b) e M2 (d)

Tabella 3.1. Caratteristiche delle configurazioni reattoristiche utilizzate nelle prove sperimentali (S1, S2) e nelle simulazioni modellistiche (M0, M1, M2)

Configurazione	<b>M0</b>	<b>M1 = S1</b>	<b>M2 = S2</b>
Modellazione idrodinamica	✓	✓	✓
Modellazione ottica		✓	✓
Modellazione chimica		✓	✓
Tipologia reattore	piastra di Petri	piastra di Petri	reattore cilindrico
Materiale	vetro Flint	vetro Flint	vetro borosilicato
Diametro interno	5,70 cm	5,00 cm	6,30 cm
Diametro esterno	5,96 cm	5,40 cm	6,90 cm
Spessore bordo	0,13 cm	0,20 cm	0,30 cm
Profondità interna	0,91 cm	1,30 cm	30,0 cm
Volume liquido utilizzato	10 mL	15 mL	700 mL
Altezza liquido utilizzato	0,4 cm	0,8 cm	25,8 cm
Modalità di miscelazione	ancoretta magnetica	ancoretta magnetica	ancoretta magnetica
Velocità di miscelazione	400 rpm	220 rpm	400 rpm
Lunghezza ancoretta	1 cm	1,4 cm	4 cm
Larghezza ancoretta	0,3 cm	0,44 cm	0,72 cm
Altezza ancoretta	0,3 cm	0,44 cm	0,72 cm
Modalità di irraggiamento	-	irraggiamento esterno	irraggiamento interno
Diametro lampada	-	2,56 cm	1,52 cm
Lunghezza d’arco lampada	-	400 mm	265 mm
Potenza assorbita lampada	-	30 W	8 W
Diametro guaina in quarzo	-	3,4 cm	2,32 cm

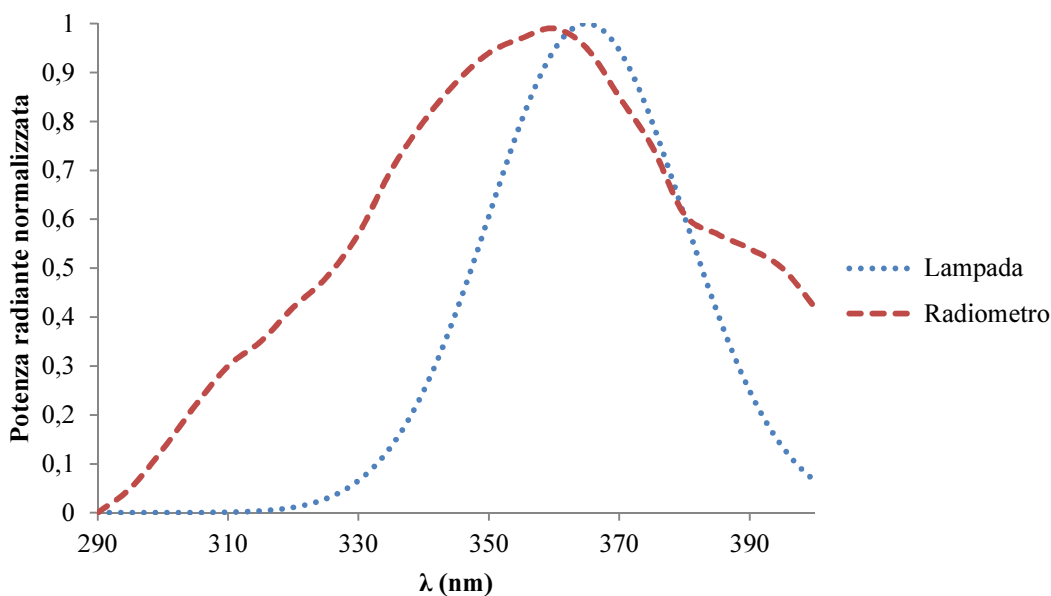


Figura 3.2. Spettro di emissione delle lampade UV (Helios Italquartz) e spettro di acquisizione dati del radiometro, entrambi espressi in termini relativi

### 3.1.2 Reattivi utilizzati e loro preparazione

E' stato utilizzato biossido di titanio in polvere nella forma commerciale "Aeroxide P25", le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 3.2. Un campione del  $\text{TiO}_2$  utilizzato è mostrato in Figura 3.3.



Figura 3.3. Campione di  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P25

Sono state preparate sospensioni stock di  $\text{TiO}_2$  a concentrazioni di 80 e 200 mg/L miscelando una quantità nota di  $\text{TiO}_2$  (rispettivamente 28 mg e 70 mg) in 350 mL di

acqua deionizzata. Dopo almeno due minuti di miscelazione con ancoretta magnetica (400 rpm) il biossido di titanio può considerarsi distribuito omogeneamente all’interno della sospensione.

Tabella 3.2. Caratteristiche del TiO<sub>2</sub> commerciale Aeroxide P25 (Aerosil.com)

<b>Proprietà</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore</b>
Superficie specifica	m <sup>2</sup> /g	35-65
pH (in dispersione al 4%)	-	3,5-4,5
Densità prodotto	g/cm <sup>3</sup>	3,8
Dimensione media delle particelle	nm	21
Purezza	%	≥ 99,50
Contenuto di Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	≤ 0,300
Contenuto di SiO <sub>2</sub>	%	≤ 0,200
Contenuto di Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	≤ 0,010
Contenuto di HCl	%	≤ 0,300

E’ stato preparato un tampone fosfato salino (PBS, *Phosphate-Buffered Saline*) composto per l’8,5 % (percentuale molare) da diidrogenofosfato di sodio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e per il 91,5 % da idrogenofosfato di disodio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). I prodotti commerciali utilizzati (Sigma Aldrich) si presentano in forma idrata (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O). Il PBS è stato preparato in concentrazione 5 mM aggiungendo 146,50 mg di NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O e 4,09 mg di Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O in 2,5 L di acqua deionizzata.

Sono successivamente stati aggiunti 105,95 mg di acido tereftalico (TA, prodotto commerciale avente grado di purezza pari al 98%, Sigma Aldrich), ottenendo 2,5 L di soluzione stock di TA a concentrazione 0,250 mM. Il PBS dosato ha permesso di mantenere il pH della soluzione stock attorno al valore 7,8 per ottenere la dissoluzione del TA. La soluzione è stata mantenuta in miscelazione con ancoretta magnetica (400 rpm) per almeno una giornata.

### 3.1.3 Piano sperimentale

Relativamente alla configurazione S1, con una pipetta graduata sono stati prelevati e posti nella piastra di Petri 7,5 mL di sospensione di TiO<sub>2</sub>. Nella piastra sono poi stati aggiunti 7,5 mL di soluzione stock di TA, ottenendo complessivamente un volume pari a 15 mL. La sospensione è stata sottoposta ad irraggiamento UV per 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minuti, effettuando un campionamento al termine di ciascun intervallo temporale.

Nel reattore della configurazione S2 sono stati miscelati 350 mL di sospensione stock di TiO<sub>2</sub> con 350 mL di soluzione stock di TA ottenendo complessivamente 700 mL. La miscela è stata sottoposta ad irraggiamento per 3 ore, con campionamenti effettuati ad intervalli temporali di 10 minuti.

Per entrambe le configurazioni e per ciascuna concentrazione di TiO<sub>2</sub> analizzata, ciascuna prova di reattività è stata ripetuta tre volte.

Durante ciascun campionamento sono stati prelevati con una micropipetta (P1000, Gilson) 1,5 mL di sospensione e posti in una provetta eppendorf da 1,5 mL. Il campione è stato quindi centrifugato al fine di separare la polvere di TiO<sub>2</sub> mediante una centrifuga Sigma 3K15 (Figura 3.4), impostando una velocità di rotazione pari a 4.500 rpm per un tempo di 5 minuti.



Figura 3.4. Centrifuga Sigma 3K15 utilizzata per la separazione della sospensione di TiO<sub>2</sub>  
(Sigma-zentrifugen.de)

Sono quindi stati prelevati 1,3 mL di campione, avendo cura di non risollevarne la polvere di TiO<sub>2</sub>, e trasferiti in una cuvetta di plastica (sezione 1×1 cm). La cuvetta è stata inserita in un fluorimetro GloMax Multi Jr (Figura 3.5) per misurare la fluorescenza del campione.



Figura 3.5. Fluorimetro GloMax Multi Jr

### 3.1.4 Misura della concentrazione dei radicali ossidrilie

L’acido tereftalico è in grado di reagire con gli OH<sup>•</sup> a formare acido 2-idrossitereftalico (2-HTA). La relazione tra queste tre specie chimiche è descritta dall’equazione 3.1 e mostrata in Figura 3.6.

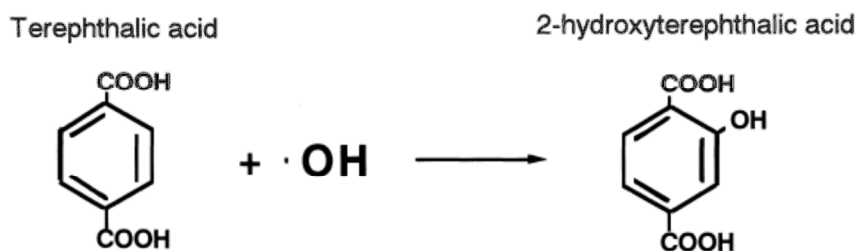


Figura 3.6. Formazione dell’acido 2-idrossitereftalico come prodotto di reazione tra acido tereftalico e radicale ossidrilie (Ishibashi et al., 2000)

La concentrazione del 2-HTA è ricavabile da misure di fluorescenza tramite fluorimetro. Tale strumento emette una radiazione luminosa con un picco attorno alla lunghezza d’onda di 365 nm e raccoglie la radiazione emessa dal campione eccitato in un intervallo di lunghezze d’onda comprese tra 410 e 450 nm. Esso è quindi in grado di rilevare la fluorescenza dell’acido 2-idrossitereftalico formatosi durante il processo di fotocatalisi, caratterizzata da una lunghezza d’onda pari a 425 nm. Noto il valore di fluorescenza (FSU), tramite la curva di calibrazione descritta dall’equazione 3.2 valida per concentrazioni di 2-HTA comprese tra  $2,5 \cdot 10^{-6}$  M e  $10^{-4}$  M (Piazzoli, 2013) e assumendo un’efficienza della sonda molecolare pari all’80 % (Ishibashi et al., 2000), si è ricavata la concentrazione effettiva di 2-HTA (M) e, dalla stechiometria, la corrispondente concentrazione di radicali ossidrilici.

$$[2 - HTA] = \frac{FSU - 334,2}{1,46043 \cdot 10^8 \cdot 0,80} \quad (3.2)$$

### 3.1.5 Misure sperimentali accessorie

Sono state eseguite delle misure di intensità radiante utilizzando un radiometro Delta Hom Italy, serie HD9021, mostrato in Figura 3.7.



Figura 3.7. Radiometro HD9021 Delta Hom Italy per le misure di intensità radiante

Poiché l’intervallo spettrale di acquisizione dati del radiometro non coincide con lo spettro di emissione della lampada, come può essere osservato in Figura 3.2, la lettura fornita dal radiometro ( $I_{rad}$ ) è stata corretta tramite un fattore moltiplicativo indicato da Grcic e Li Puma (2013) e riportato nell’equazione 3.3.



$$I = I_{rad} \cdot \frac{\int_{\lambda_{min}}^{384 \text{ nm}} W_{\lambda} \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{384 \text{ nm}} W_{\lambda} \cdot P_{\lambda} \cdot d\lambda} \quad (3.3)$$

dove:

- il termine  $W_{\lambda}$  rappresenta la potenza radiante (W) della lampada alla lunghezza d’onda  $\lambda$ ;
- $P_{\lambda}$  indica la risposta del radiometro (in termini relativi) al variare di  $\lambda$ ;
- $\lambda_{min}$  è la minima lunghezza d’onda emessa dalla lampada (in questo caso assunta pari a 290 nm);
- 384 nm rappresenta la più elevata lunghezza d’onda alla quale, nel caso di fotocatalisi con TiO<sub>2</sub> P25, si ha produzione di coppie elettrone – lacuna (Grcic e Li Puma, 2013).

Durante lo svolgimento delle prove nella configurazione S2 sono state effettuate anche misurazioni di assorbanza nell’intervallo spettrale compreso tra 300 e 400 nm per campioni di 3 mL (non centrifugati) prelevati ogni 30 minuti dal reattore. E’ stato utilizzato uno spettrofotometro Unicam UV/VIS Spectrometer UV2 (cammino ottico 1 cm).

Per quanto riguarda le misurazioni di pH effettuate durante la preparazione dello stock di TA, è stata utilizzata una sonda Eutech pH 6+.

### 3.2 Elaborazione del modello computazionale

Sono state condotte simulazioni CFD nelle configurazioni M0, M1 e M2 descritte in Tabella 3.1 e rappresentate in Figura 3.1.

L’elaborazione del modello CFD è stata sviluppata secondo le seguenti fasi:

- Valutazioni idrodinamiche preliminari (paragrafo 3.2.1): è stato calcolato l’abbassamento del pelo libero della sospensione dovuto alla miscelazione, il numero di Stokes degli aggregati di TiO<sub>2</sub> e la frazione volumetrica da essi occupata al fine di introdurre delle semplificazioni nella modellazione idrodinamica.
- Simulazione idrodinamica vera e propria (paragrafo 3.2.2): è stato dapprima riprodotto con tecniche CFD un caso di letteratura (Mahmud et al., 2009) al fine

di analizzare la sensibilità della soluzione numerica rispetto al modello di turbolenza e identificare l’opzione più adatta a modellare i flussi oggetto di studio. A questo punto sono state simulate le configurazioni M0, M1 ed M2. In un primo momento sono state condotte simulazioni idrodinamiche bidimensionali (configurazioni M0 e M1), considerando come dominio il piano orizzontale passante per il baricentro dell’ancoretta magnetica, e successivamente si è eseguita una modellazione tridimensionale del sistema (configurazioni M1 e M2).

- Simulazione ottica (paragrafo 3.2.3): è stato sviluppato un modello ottico al fine di ricostruire i fenomeni di irraggiamento (considerati di tipo diffusivo) che avvengono all’interno delle configurazioni M1 e M2.
- Simulazione chimica (paragrafo 3.2.4): per le configurazioni M1 e M2 è stato sviluppato un modello cinetico in grado di simulare il processo di fotocatalisi osservato durante la fase sperimentale del lavoro di tesi.

Per le simulazioni sono stati utilizzati i software Ansys Fluent v14.0 e Matlab R2014a, mentre la realizzazione delle griglie di calcolo (*mesh*) è avvenuta tramite il software Gambit 2.4.6.

Le caratteristiche geometriche delle griglie utilizzate per le simulazioni tramite Fluent sono riportate in Tabella 3.3 (griglie bidimensionali) e Tabella 3.4 (griglie tridimensionali).

Tabella 3.3. Caratteristiche delle griglie utilizzate per le simulazioni idrodinamiche bidimensionali

<b>Configurazione</b>	<b>Componente</b>	<b>Griglia</b>	<b>Dimensione elementi</b>	<b>Numero elementi</b>
M0	acqua	A	0,5 mm	22.000
		B	da 0,1 mm al centro a 2 mm sul bordo esterno	8.000
		C	0,3 mm	64.000
M1	acqua	A	0,5 mm	26.000
		B	da 0,2 mm al centro a 1 mm sul bordo esterno	22.100
		C	0,3 mm	47.700

Tabella 3.4. Caratteristiche delle griglie utilizzate per le simulazioni idrodinamiche tridimensionali ( $S_I$ ) e dei fenomeni di irraggiamento ( $S_O$ )

Configurazione	Componente	Dimensione elementi		Numero elementi	$S_I$	$S_O$
Mahmud et al.	acqua	A	4 mm	308.000	✓	
		B	3 mm	662.500	✓	
		C	2,5 mm	1.168.000	✓	
M1	acqua con $TiO_2$	A	0,8 mm	210.000	✓	
		B	da 0,15 mm in corrispondenza dell’ancoretta a 0,8 mm sul bordo esterno	325.000	✓	
		C	da 0,15 mm in corrispondenza dell’ancoretta a 0,6 mm sul bordo esterno	595.000	✓	✓
	vetro	0,6 mm		285.000		✓
	aria <sup>(1)</sup>	da 0,6 mm sui bordi esterni del piattello a 1 mm sulle superficie che limitano il dominio		681.000		✓
M2	acqua con $TiO_2$	A	3 mm	180.000	✓	
		B	1 mm in corrispondenza dell’ancoretta, 1,5 mm sul bordo esterno e 2,5 mm sul bordo della lampada	758.800	✓	✓
		C	1,5 mm	1.200.000	✓	
	vetro	1,5 mm		313.500		✓

<sup>(1)</sup> L’aria è stata considerata come materiale solido e non fluido

Le griglie bidimensionali risultano composte da elementi triangolari, mentre quelle tridimensionali da tetragoni. Nelle griglie tridimensionali delle configurazioni M1, M2 e del caso di letteratura l’ancoretta magnetica è stata disegnata rialzata dal fondo del reattore rispettivamente di 0,5, 1 e 3 mm per evitare che in tale zona gli elementi tetragonali assumessero forme eccessivamente schiacciate ed allungate, con possibili problemi di convergenza della soluzione numerica durante il processo di simulazione.

In Figura 3.8 sono mostrati dei particolari di alcune delle griglie utilizzate per la simulazione.

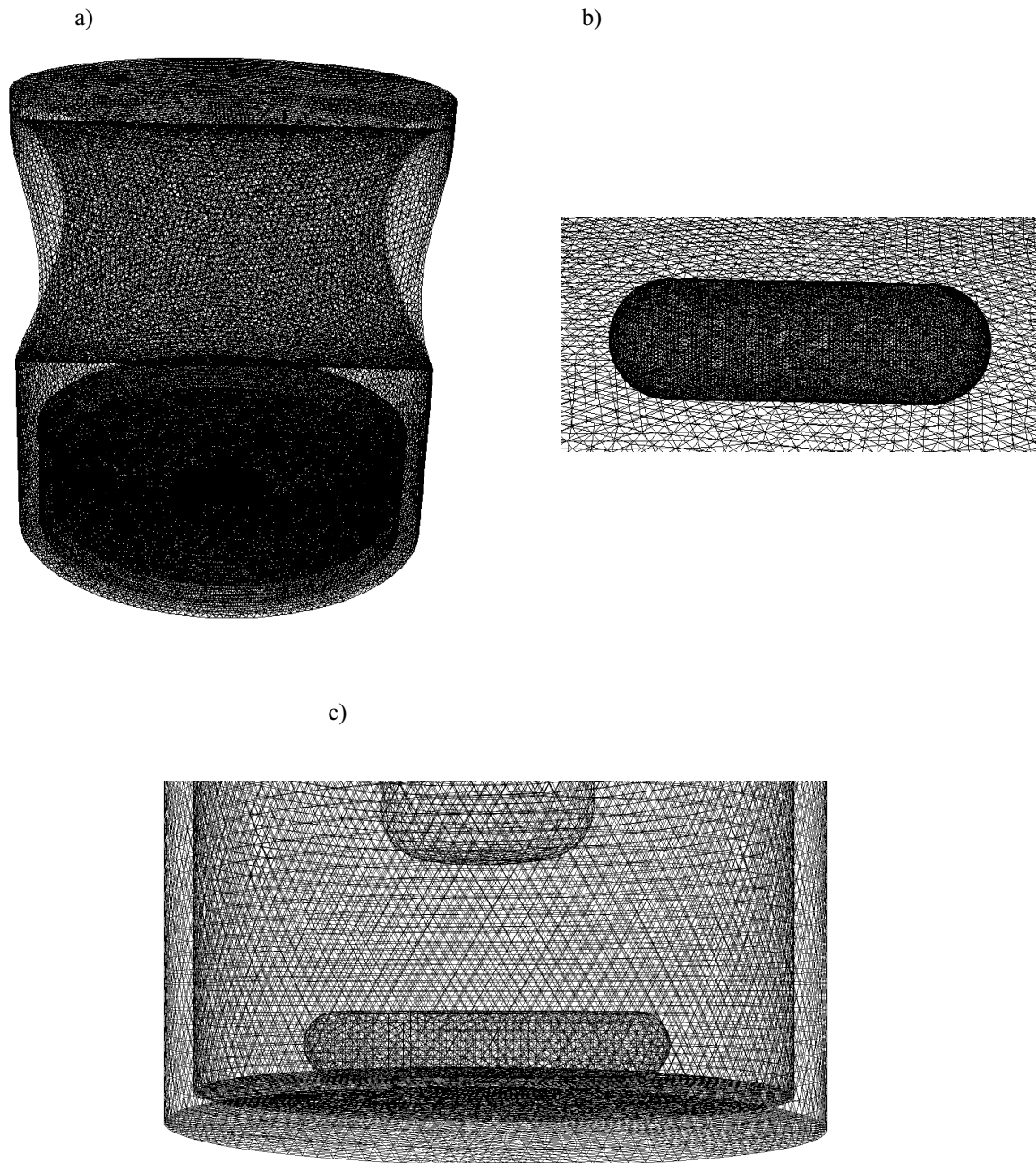


Figura 3.8. Alcune delle griglie utilizzate durante le simulazioni modellistiche: griglia relativa alla configurazione M1 (a), un particolare della componente “acqua con  $\text{TiO}_2$ ” (griglia “C”) nell’intorno dell’ancoretta magnetica (b) ed un ingrandimento della griglia “B” relativa alla configurazione M2 (c)

### 3.2.1 Valutazioni idrodinamiche preliminari

E’ stato calcolato per ogni configurazione l’abbassamento del pelo libero della sospensione, dovuto alla miscelazione con ancoretta magnetica, secondo la formula suggerita da Halasz et al. (2007):

$$\Delta h = \frac{f^2 \cdot a^2 \cdot b^2 \cdot R^{\frac{1}{2}}}{\nu \cdot (\alpha \cdot H + k \cdot R) \cdot g^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4)$$

In tale equazione  $a$  (cm) indica la semi-lunghezza dell’ancoretta,  $b$  (cm) la sua altezza,  $f$  (Hz) la sua frequenza di rotazione,  $R$  (cm) il raggio interno del reattore,  $\nu$  (cm<sup>2</sup>/s) la viscosità cinematica dell’acqua,  $H$  (cm) il livello del liquido,  $g$  (cm/s<sup>2</sup>) l’accelerazione di gravità, mentre  $\alpha$  e  $k$  sono due parametri adimensionali rispettivamente pari a 580 e 2.800.

E’ stato inoltre valutato il numero di Stokes degli aggregati di TiO<sub>2</sub>, dato dal rapporto tra il tempo di risposta caratteristico dell’aggregato ( $t_p$ ), ovvero il tempo da esso impiegato per rispondere alle sollecitazioni del fluido, e il tempo caratteristico di tali sollecitazioni  $t_f$ , assunto pari al periodo di rotazione dell’ancoretta magnetica. Nell’equazione 3.5,  $d_p$  (m) indica il diametro dell’aggregato di TiO<sub>2</sub>,  $\rho_{TiO_2}$  la sua densità,  $\mu_f$  (Pa·s) la viscosità dinamica del liquido.

$$St = \frac{t_p}{t_f} = \frac{\rho_{TiO_2} d_p^2}{18 \mu_f} \quad (3.5)$$

E’ stata infine calcolata la frazione volumetrica occupata dagli aggregati di TiO<sub>2</sub> rispetto al volume totale della miscela:

$$x_{TiO_2} = \frac{C_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}} \cdot 10^{-6} \quad (3.6)$$

dove  $C_{TiO_2}$  (mg/L) indica la concentrazione del TiO<sub>2</sub> e  $10^{-6}$  è il fattore di conversione tra mg/L e g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.2 Modellazione idrodinamica

Per ciascuna configurazione analizzata sono state prodotte tre griglie (Tabella 3.3 e Tabella 3.4) con lo scopo di verificare la consistenza della soluzione numerica rispetto a tale parametro, cioè l’indipendenza della soluzione dagli elementi della griglia (*grid independence*).

Al fine di individuare i modelli di turbolenza più adatti a simulare i flussi qui considerati, si è riprodotto in Fluent un caso di letteratura (Mahmud et al., 2009) caratterizzato da condizioni operative confrontabili a quelle delle configurazioni sperimentali S1 e S2, in cui viene studiata la turbolenza all’interno di un reattore cilindrico miscelato con agitatore magnetico ad una velocità pari a 150 rpm. Le caratteristiche geometriche della configurazione studiata da Mahmud et al. (raffigurata in Figura 3.9) sono presentate in Tabella 3.5.

Tabella 3.5. Caratteristiche geometriche del reattore analizzato da Mahmud et al.

<b>Reattore cilindrico</b>	
Diametro interno	15 cm
Altezza	15 cm
<b>Ancoretta magnetica</b>	
Lunghezza	11,3 cm
Altezza	2,16 cm
Larghezza	2,16 cm

Per questa configurazione si sono confrontati in Fluent i seguenti modelli di turbolenza: il k- $\epsilon$  RNG con opzione *swirl dominated flow*, il k-k1- $\omega$ , il k- $\omega$  SST e il RST. Il primo modello è consigliato per flussi con elevata curvatura delle linee di flusso, mentre il secondo è adatto per flussi in regime di transizione (Fluent, 2009), come quelli in esame. Gli ultimi due modelli risultano essere gli stessi applicati da Mahmud et al. (2009).

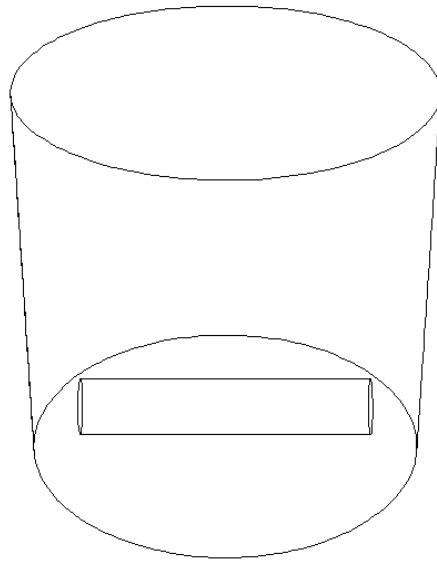


Figura 3.9. Configurazione sperimentale studiata da Mahmud et al.

In funzione dei risultati ottenuti con la riproduzione del caso di letteratura, per le configurazioni M0, M1 e M2 sono successivamente state condotte le simulazioni idrodinamiche riportate in Tabella 3.6.

Tabella 3.6. Modelli di turbolenza applicati per le simulazioni idrodinamiche

Configurazione	Spazio di simulazione	Modello di turbolenza		
		k-ε RNG	k-k1-ω	RST
M0	2D	✓	✓	
M1	2D	✓	✓	
	3D	✓	✓	✓
M2	3D	✓		

Al fine di modellare la rotazione dell’ancoretta magnetica, è stata utilizzata la tecnica *frame motion* disponibile tra le opzioni di Fluent. In sostanza, le equazioni del moto sono state risolte in un sistema di riferimento solidale con l’ancoretta, ed è stata applicata una velocità alle pareti laterali e alle due basi del reattore. Le seguenti altre opzioni del modello numerico sono state desunte da indicazioni di letteratura:

- utilizzo della *standard wall function* per modellare la velocità media e le quantità turbolente nelle celle adiacenti alle pareti solide;

- utilizzo dello schema numerico *Presto!* per la discretizzazione spaziale del termine di pressione e del metodo *First Order Upwind* per le componenti turbolente e cinetiche;
- imposizione di un fattore di rilassamento pari a 0,3 per l’equazione di conservazione del momento della quantità di moto.

Si considera che la soluzione abbia raggiunto la convergenza quando:

- i residui raggiungono valori stabili ed inferiori a  $10^{-6}$ ;
- le grandezze indicate in differenti punti di monitoraggio (scelti all’interno del dominio in numero pari a cinque per ciascuna configurazione) si stabilizzano su valori costanti.

### 3.2.3 Modellazione ottica

Per motivi computazionali, è stata considerata una geometria semplificata della lampada, considerando come sola sorgente radiante la superficie più esterna, trascurando quindi la distinzione tra lampada vera e propria e guaina in quarzo. È stato utilizzato il *DO model* (capitolo 2) ipotizzando un’emissione monocromatica a 365 nm. Per la discretizzazione spaziale del *DO model*, è stato scelto il metodo *First Order Upwind*. Si è considerato che la soluzione abbia raggiunto la convergenza per valori dei residui inferiori a  $10^{-10}$ .

Il fenomeno della diffusione ottica (*scattering*), considerato solo all’interno della sospensione di  $\text{TiO}_2$ , è stato simulato tramite due approcci differenti:

- diffusione di tipo isotropico (dati tratti da Grcic e Li Puma, 2013);
- diffusione secondo la funzione di fase di Heyey e Greenstein (dati tratti da Turolla, 2014): per il parametro  $g_\lambda$ , riferito ad una lunghezza d’onda di 365 nm, si sono assunti i valori 0,870 e 0,543 per concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  rispettivamente pari a 40 e 100 mg/L.

Per ciascun materiale, sono stati adottati i parametri ottici riportati in Tabella 3.7.

Per entrambe le configurazioni è stata necessaria una calibrazione del modello utilizzando dati sperimentali, al fine di ricavare l’effettiva potenza radiante della lampada. Per quanto riguarda la configurazione M1, come dato di calibrazione è stato utilizzato il valore della lettura effettuata col radiometro sul piano di appoggio della



piastra in assenza della stessa. Per la configurazione M2, sono state utilizzate le misure radiometriche rilevate lungo la superficie laterale esterna del reattore, nel caso in cui esso contenesse acqua deionizzata. Per ogni configurazione, l’LVRPA ( $W/m^3$ ) relativo alla sospensione di  $TiO_2$  è stato valutato localmente secondo la formula 3.7, nella quale il termine  $R_i$  ( $W/m^2$ ) indica la radiazione UV incidente in ciascun punto della sospensione e  $\sigma$  rappresenta il coefficiente di *scattering* ( $1/m$ ).

$$LVRPA = R_i \cdot \sigma \quad (3.7)$$

Tabella 3.7. Proprietà ottiche dei materiali coinvolti nella modellazione ottica: indice di rifrazione (RI), coefficiente di assorbimento ( $\kappa$ ) e coefficiente di *scattering* ( $\sigma$ )

Materiale	RI (-)	Diffusione isotropica		Diffusione HG	
		$\kappa$ (1/m)	$\sigma$ (1/m)	$\kappa$ (1/m)	$\sigma$ (1/m)
Aria	1	0	0	0	0
Vetro Flint	1,61	10	0	10	0
Vetro borosilicato	1,536	10	0	10	0
Acqua deionizzata	1,35	0	0	0	0
Acqua con $TiO_2$ (40 mg/L)	1,349	7,48	46,52	15	60
Acqua con $TiO_2$ (100 mg/L)	1,349	18,7	116,3	25	135

### 3.2.4 Modellazione chimica

Tramite il software Matlab, per le configurazioni M1 e M2 e per ciascuna concentrazione di  $TiO_2$  è stato simulato l’andamento temporale delle concentrazioni medie di TA, 2-HTA e  $OH^\cdot$ . L’intervallo temporale della simulazione è coinciso con la durata delle prove sperimentali: 30 minuti (1.800 secondi) per la configurazione M1 e 3 ore (10.800 secondi) per la configurazione M2. Il passo temporale di simulazione è stato scelto pari a 1 secondo.

Le equazioni differenziali utilizzate per descrivere la variazione temporale della concentrazione molare di lacune elettroniche [ $h^+$ ], elettroni [ $e^-$ ], e radicali ossidrilici [ $OH^\cdot$ ] sono state sviluppate a partire da studi di letteratura (Jassby et al., 2012) e successivamente modificate in base ai risultati sperimentali ottenuti.



## **RISULTATI E DISCUSSIONE**



## 4. VALUTAZIONI IDRODINAMICHE PRELIMINARI

In questo capitolo vengono riportati i risultati delle valutazioni idrodinamiche preliminari (paragrafo 3.2.1): per tutte le configurazioni sono stati valutati l’abbassamento del pelo libero del liquido in miscelazione, il numero di Stokes degli aggregati di  $TiO_2$  e la loro frazione volumetrica, al fine di definire adeguatamente il modello fluidodinamico. Vengono successivamente presentati e discussi i risultati ottenuti dalla simulazione idrodinamica del caso di letteratura analizzato (Mahmud et al., 2009) al fine di valutare i modelli di turbolenza più adatti alla simulazione delle configurazioni modellistiche M0, M1 e M2. Infine, vengono riportati i risultati modellistici relativi alla configurazione M0. Come già indicato al capitolo 3, per questa configurazione è stato analizzato solo il campo di flusso in un dominio bidimensionale. Le motivazioni che hanno portato a tale scelta sono conseguenza dei risultati ottenuti e vengono riportate al termine del presente capitolo.

### 4.1 Stima dell’abbassamento del pelo libero

I risultati della stima dell’abbassamento del pelo libero del liquido in miscelazione calcolati secondo la formula 3.4 sono riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Valutazione dell’abbassamento del pelo libero del liquido dovuto a miscelazione nelle configurazioni modellistiche studiate

Configurazione	M0	M1	M2	Mahmud et al.
Altezza liquido (cm)	0,39	0,8	25,8	15
$\Delta h$ (cm)	6,57E-04	8,63E-04	2,20E-02	2,74E-01
$\Delta h$ %	0,17%	0,11%	0,09%	1,83%

Si osserva come, per le configurazioni M0, M1 e M2, l’abbassamento percentuale del pelo libero, calcolato come rapporto tra abbassamento assoluto ed altezza del liquido, sia inferiore all’1 %. Di conseguenza, è stato possibile assumere la superficie libera

piana e orizzontale e applicare in corrispondenza di essa una condizione al contorno di sforzo tangenziale nullo, semplificando considerevolmente la modellazione idrodinamica. Nella configurazione studiata da Mahmud et al., l’abbassamento del pelo libero, nonostante risulti dieci volte più grande rispetto alle configurazioni precedenti, è stato comunque trascurato nella modellazione numerica. Questo perché tale simulazione è stata effettuata semplicemente con lo scopo di individuare i modelli di turbolenza più adatti a descrivere il flusso all’interno delle configurazioni M0, M1 e M2: a tal fine si è considerato il campo di moto in prossimità del fondo del reattore, a sufficiente distanza dalla superficie libera, dove il suo effetto può ritenersi di minore importanza.

#### 4.2 Calcolo del numero di Stokes degli aggregati di $\text{TiO}_2$

E’ stato calcolato, per ciascuna configurazione, il numero di Stokes degli aggregati di  $\text{TiO}_2$  secondo la formula 3.5. Relativamente alle caratteristiche dimensionali di tali aggregati, essi presentano tipicamente un diametro unitario pari a 20-30 nm, tendono tuttavia ad unirsi tra loro, raggiungendo spesso diametri compresi tra 250 e 300 nm, talvolta fino a dimensioni comprese tra 1 e 1,5  $\mu\text{m}$ . Il numero di Stokes è stato valutato per aggregati aventi diametro compreso tra 10 nm e 1,5  $\mu\text{m}$ . I risultati sono mostrati in Figura 4.1.

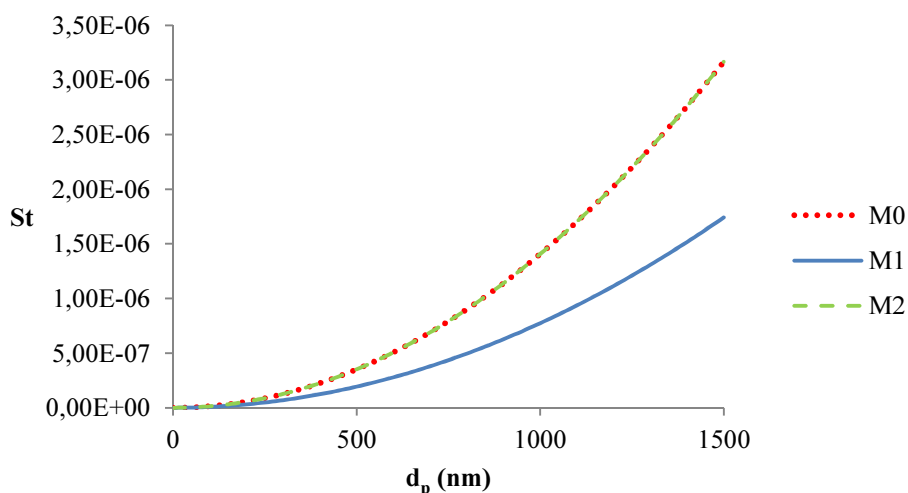


Figura 4.1. Andamento del numero di Stokes in funzione del diametro degli aggregati di  $\text{TiO}_2$

I dati relativi alle configurazioni M0 e M2 risultano sovrapposti in quanto entrambe le configurazioni presentano un periodo di rotazione dell’ancoretta magnetica pari a 0,15 s. Il periodo di rotazione dell’ancoretta relativa alla configurazione M1 è invece pari a 0,27 s: tale valore, trovandosi al denominatore della formula 3.5, genera numeri di Stokes inferiori rispetto ai due casi precedenti. Per tutte e tre le configurazioni e considerando le condizioni più sfavorevoli, ovvero il caso in cui il TiO<sub>2</sub> formi aggregati “grandi” (1,5 µm), il numero di Stokes presenta ordine di grandezza pari a 10<sup>-6</sup>, valore nettamente inferiore a 1. E’ quindi lecito assumere che gli aggregati in sospensione tendano a muoversi solidali al fluido: da un punto di vista fluidodinamico essi si comportano come un tracciante scalare avente inerzia nulla, reagendo praticamente istantaneamente alle sollecitazioni del fluido (Messa, 2013). E’ quindi possibile modellare il flusso della miscela bifase di acqua e TiO<sub>2</sub> utilizzando le equazioni del moto per un fluido monofase, senza dover ricorrere a più complessi modelli CFD bifase.

#### **4.3 Valutazione della frazione volumetrica occupata dagli aggregati di TiO<sub>2</sub>**

Per ulteriormente caratterizzare il sistema acqua-TiO<sub>2</sub> dal punto di vista fluidodinamico, è stata valutata la frazione volumetrica occupata dagli aggregati di TiO<sub>2</sub>. Applicando l’equazione 3.6 essa è risultata pari a 0,0011 % e 0,0026 % per concentrazioni di TiO<sub>2</sub> rispettivamente pari a 40 mg/L e 100 mg/L. Tali valori risultano estremamente bassi. Ciò indica che, oltre a comportarsi come uno scalare passivo a causa del ridotto numero di Stokes, dal punto di vista puramente fluidodinamico la presenza degli aggregati di TiO<sub>2</sub> è di fatto trascurabile, questo rende possibile effettuare le analisi di consistenza della soluzione numerica facendo riferimento al caso monofase (Messa, 2013).

#### **4.4 Valutazione dell’effetto del modello di turbolenza mediante analisi di un caso di letteratura**

Come precedentemente accennato, si è cercato di analizzare l’effetto del modello di turbolenza sulla soluzione numerica (e quindi di capire quale fosse l’opzione più adatta per riprodurre le configurazioni di interesse per questa tesi) facendo riferimento ad un caso analogo riportato in letteratura da Mahmud et al. (2009). Per questo caso, infatti,

sono disponibili misure sperimentali di velocità da usare per il confronto con la simulazione numerica. In Figura 4.2 sono mostrati i piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati della simulazione del caso di letteratura di Mahmud et al. (2009). La soluzione numerica non deve dipendere significativamente dalle caratteristiche della griglia di calcolo. E’ stato dunque necessario effettuare uno studio di sensitività rispetto alla griglia, facendo riferimento alle configurazioni riportate in Tabella 3.5. Tale studio è stato condotto utilizzando il modello di turbolenza k- $\epsilon$  RNG. La valutazione è stata effettuata confrontando l’andamento della velocità tangenziale lungo il raggio del reattore al variare della griglia, come mostrato in Figura 4.3. Si osservi che, sebbene le equazioni siano state risolte in un sistema di riferimento solidale con l’ancoretta, le velocità qui di seguito riportate sono quelle rilevate da un osservatore solidale con il reattore. Dai grafici si può osservare come, per le altezze analizzate, l’andamento della velocità tangenziale non risulti sensibilmente influenzato dalla tipologia di griglia utilizzata. Risulta quindi verificata la sostanziale indipendenza di tale parametro rispetto alla dimensione degli elementi della griglia.

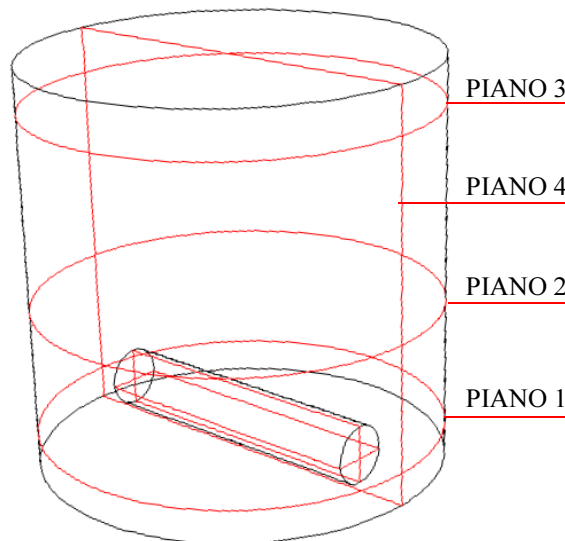


Figura 4.2. Piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati della simulazione idrodinamica del caso di letteratura: piani orizzontali alle quote  $z=1,23$  cm (piano 1),  $z=6$  cm (piano 2),  $z=13,3$  cm (piano 3) e uno frontale (piano 4)



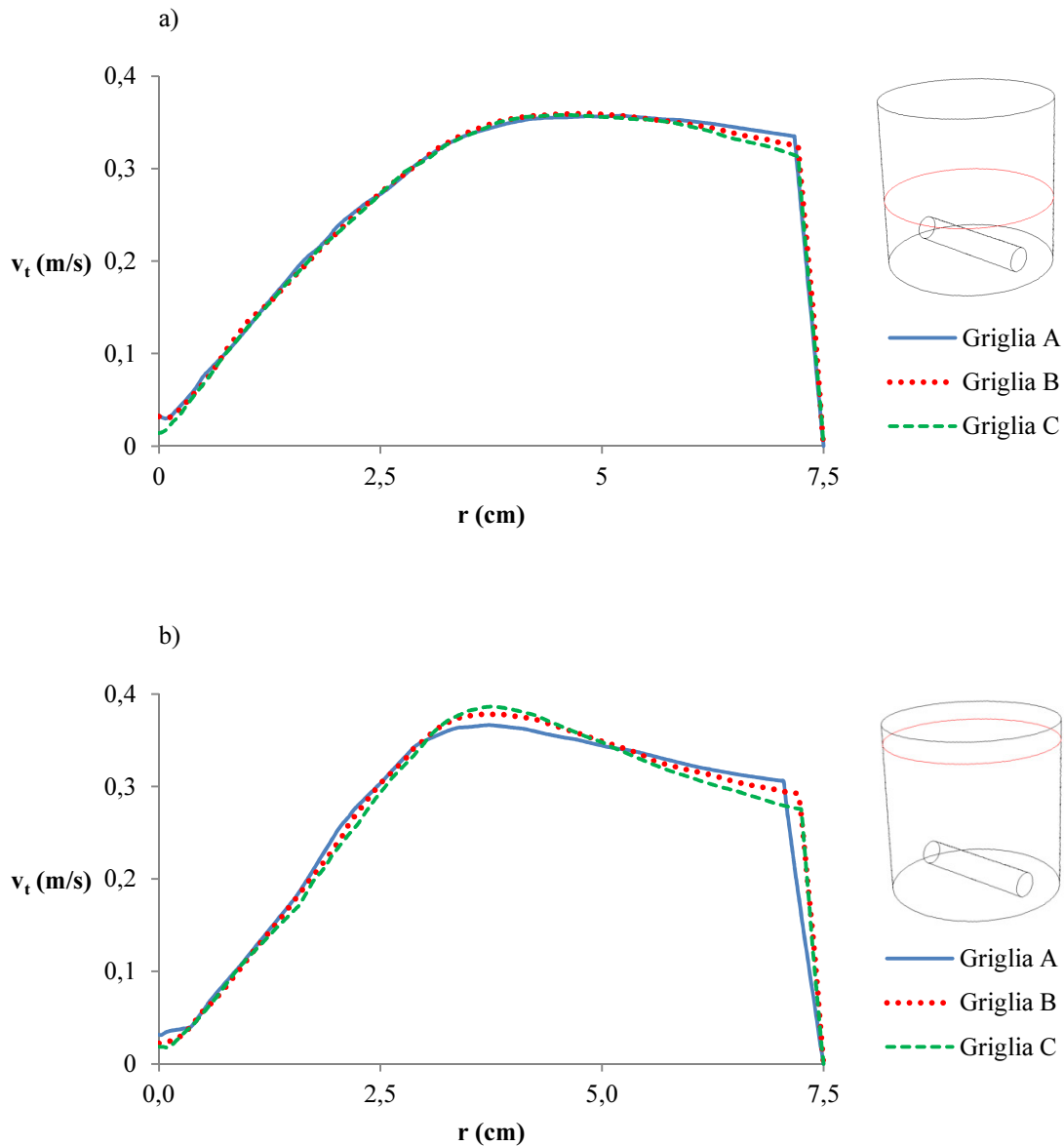


Figura 4.3. Modello k- $\epsilon$  RNG: andamento della velocità tangenziale lungo il raggio del reattore lungo il piano 2 (a) e il piano 3 (b) al variare della tipologia di griglia utilizzata

In Figura 4.4 viene rappresentato in forma vettoriale l’andamento della velocità del fluido lungo i quattro piani di taglio analizzati (mostrati in Figura 4.2), secondo quanto predetto dal modello k- $\epsilon$  RNG: in Figura 4.4a si osserva come in corrispondenza dei bordi dell’ancoretta magnetica, dove ha origine la miscelazione, si abbiano i maggiori valori di velocità. Se invece si analizzano i vettori velocità in un piano verticale passante per l’asse maggiore dell’ancoretta (Figura 4.4.d) si possono identificare una zona centrale in cui si sviluppa un vortice interno caratterizzato da bassi valori di

velocità ed una zona periferica nella quale si osservano velocità superiori, i cui vettori presentano direzione tangenziale rispetto all’asse di rotazione dell’ancoretta magnetica.

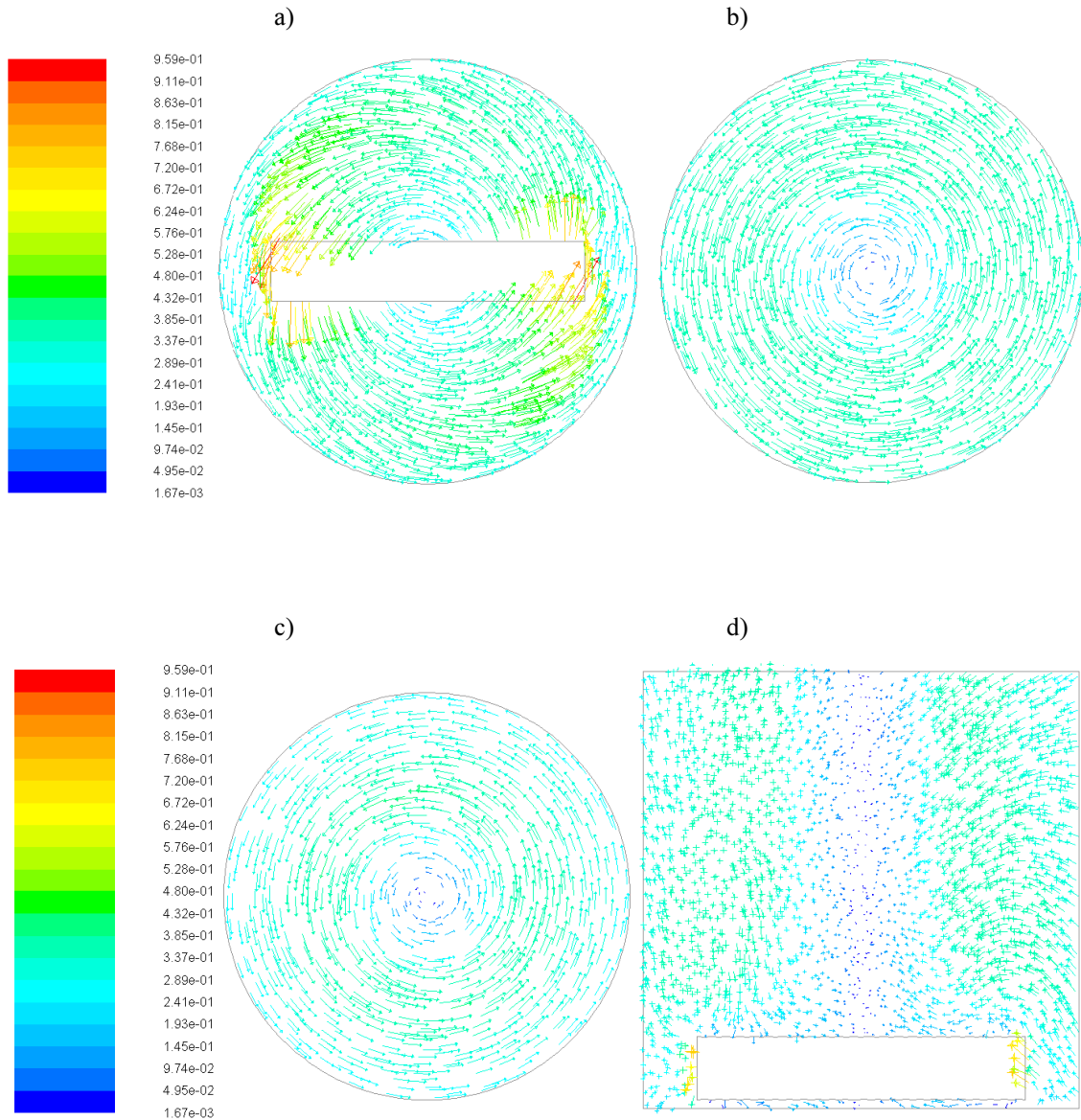


Figura 4.4. Andamento vettoriale della velocità lungo il piano 1 (a), piano 2 (b), piano 3 (c) e piano 4 (d)

Vengono confrontati i risultati ora ottenuti con quelli relativi ad altri modelli di turbolenza ( $k$ - $\kappa$ - $\omega$ ,  $k$ - $\omega$  SST e RST) e con i dati sperimentali e numerici ottenuti da Mahmud et al. (2009). La Figura 4.5 mostra l’andamento della velocità tangenziale dell’acqua lungo il raggio del reattore a due differenti quote.

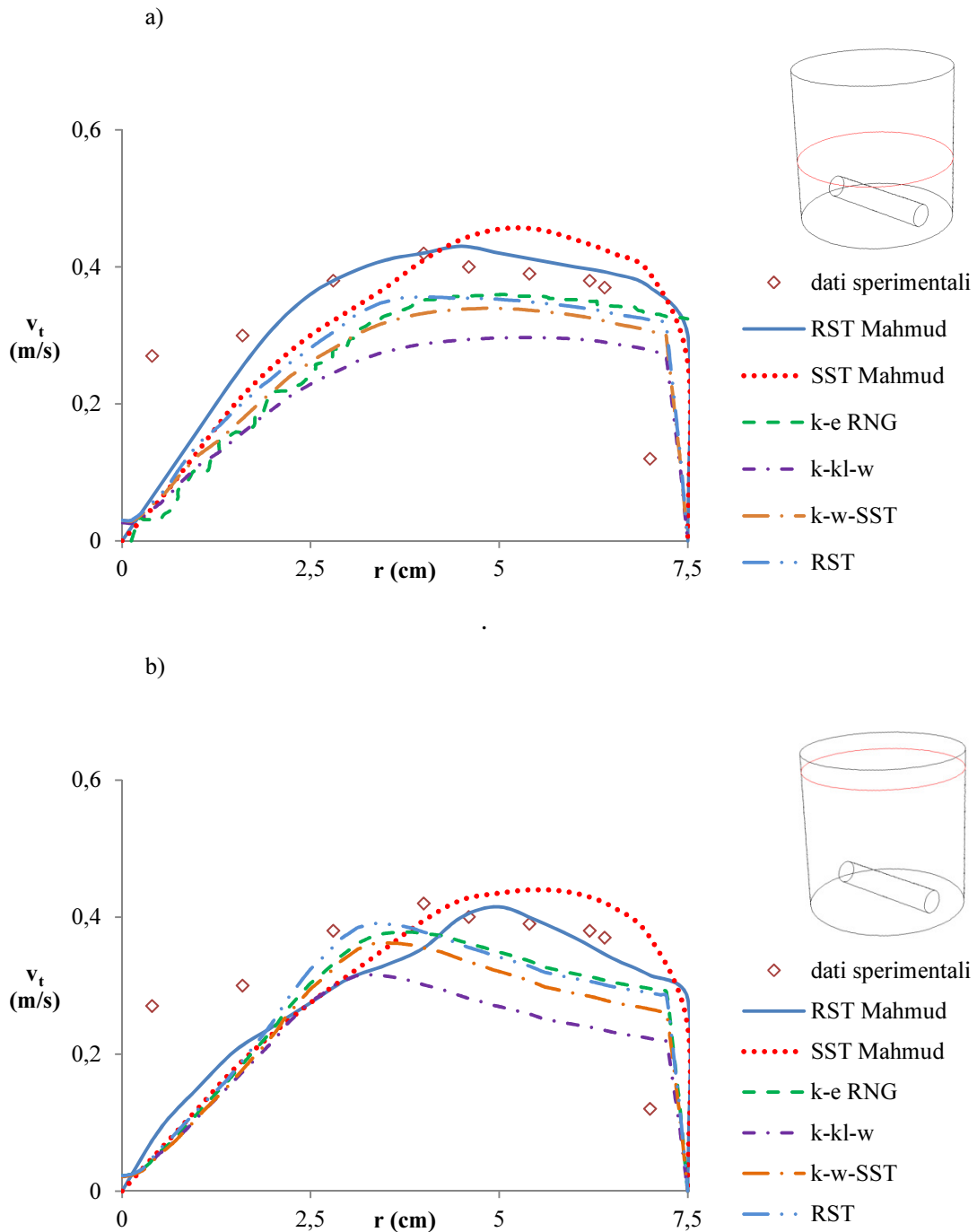


Figura 4.5. Andamento della velocità tangenziale lungo il raggio del reattore in corrispondenza del piano 2 (a) e del piano 3 (b): confronto tra risultati modellistici e dati di letteratura

Facendo riferimento alle simulazioni condotte in questa tesi, si osserva come i modelli che meglio riproducono quanto rilevato sperimentalmente da Mahmud et al. (2009) siano il k-ε RNG e il RST. Infatti, il modello k-ω SST restituisce valori leggermente inferiori rispetto ai precedenti, mentre il k-kl-ω risulta essere il modello meno adatto a riprodurre il caso di letteratura esaminato, in quanto più indicato per la descrizione di

moti in regime di transizione. I risultati ottenuti con RST e  $k-\omega$  SST sono tuttavia diversi da quanto conseguito da Mahmud et al. (2009) con gli stessi modelli. Una delle possibili cause, che potrebbe anche giustificare il fatto che tutte le simulazioni qui svolte sottostimano i dati sperimentali degli stessi autori, può essere ricondotta alla decisione di non considerare, diversamente da Mahmud et al., gli effetti legati alla superficie libera (fattore che avrebbe incrementato l’onore computazionale delle simulazioni), soprattutto per i dati di Figura 4.5b in quanto riferiti ad un piano trasversale prossimo al pelo libero. A rigore, anche per gli altri modelli di turbolenza analizzati si sarebbe dovuta verificare l’indipendenza dei risultati dalla dimensione degli elementi della griglia; tuttavia, considerato il comportamento analogo mostrato dai differenti modelli e l’utilizzo di griglie costituite da un numero di elementi confrontabile con il numero di elementi della griglia utilizzata da Mahmud et al. (900.000 elementi), ci si attende il rispetto della *grid independence*. Un eventuale errore verrebbe comunque ritenuto accettabile in funzione dello scopo della simulazione.

In base ai risultati ottenuti, considerati soddisfacenti in funzione dell’obiettivo di tesi, si è deciso di utilizzare il modello  $k-\epsilon$  RNG per le simulazioni idrodinamiche delle tre configurazioni M0, M1 e M2, in quanto comporta un minore impegno computazionale rispetto al RST; l’utilizzo del modello  $k-k\ell-\omega$  è stato limitato alle configurazioni M0 e M1, in cui si è rilevata presenza dei regimi di moto laminare e turbolento.

#### **4.5 Configurazione M0: modellazione idrodinamica bidimensionale**

I risultati delle simulazioni idrodinamiche bidimensionali relative alla configurazione M0 sono stati analizzati lungo i due assi di simmetria mostrati in Figura 4.6. L’indipendenza della soluzione del modello di turbolenza dalla dimensione degli elementi delle griglie utilizzate per le simulazioni è mostrata in Figura 4.7 dove viene rappresentato l’andamento della velocità tangenziale dell’acqua lungo i due raggi di Figura 4.6. Si può osservare come, con entrambi i modelli di turbolenza, le curve non subiscano consistenti modifiche al variare della griglia utilizzata per la simulazione, per cui la *grid independence* può considerarsi rispettata almeno per il parametro in esame.

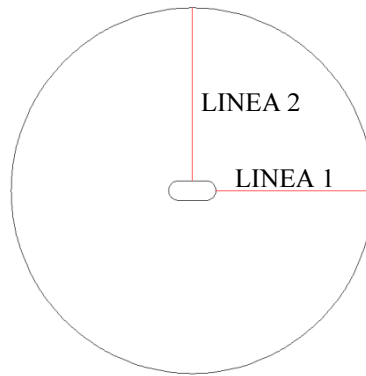


Figura 4.6. Raggi della piastra di Petri lungo i quali sono stati analizzati i risultati delle simulazioni idrodinamiche bidimensionali relative alla configurazione M0

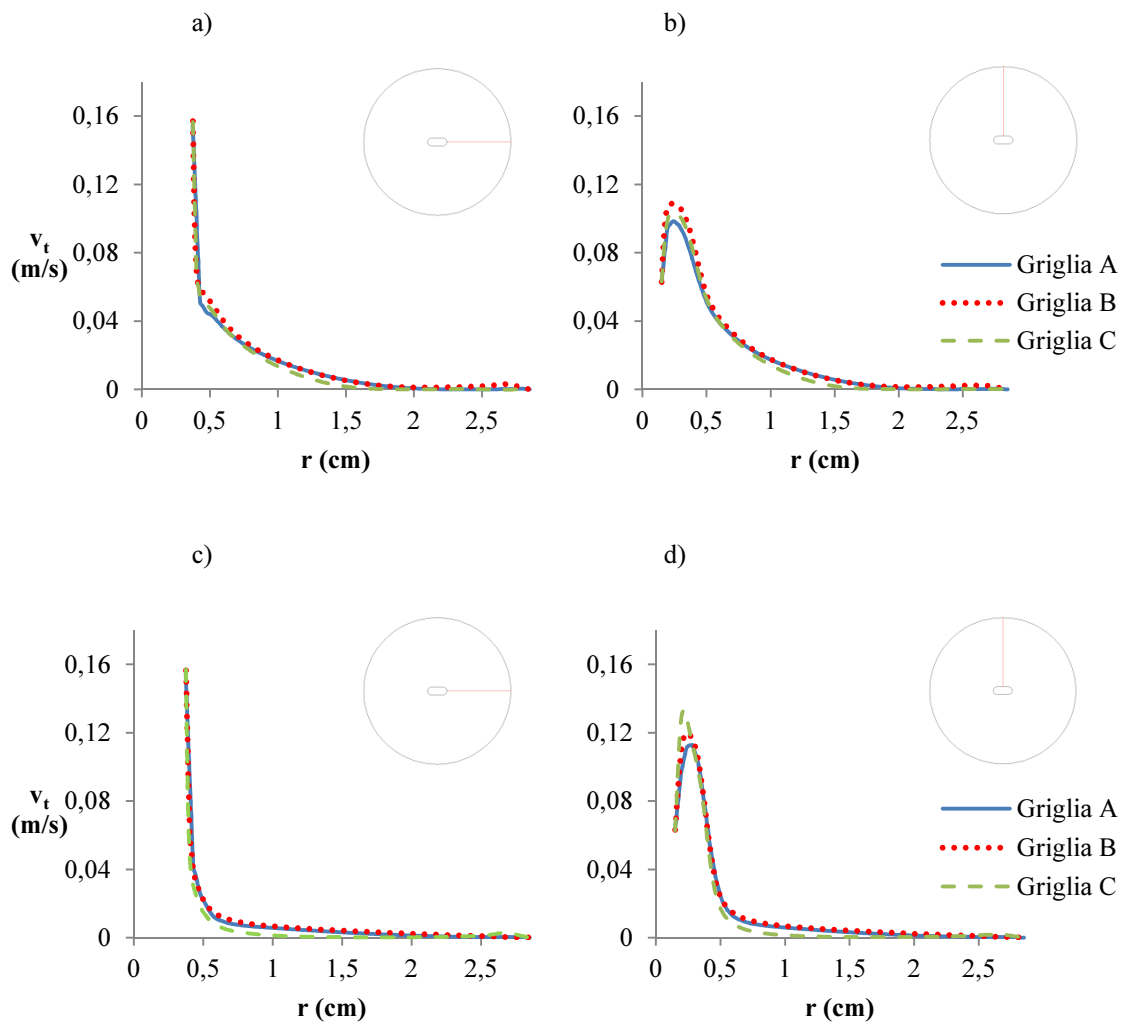


Figura 4.7. Modelli di turbolenza k-ε RNG (a,b) e k-kl-ω (c,d): andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a,c) e la linea 2 (b,d) al variare della griglia utilizzata

Come si può notare dalle immagini di Figura 4.8, dove è mostrato l’andamento vettoriale della velocità dell’acqua in miscelazione, l’acqua è in movimento solo in prossimità dell’ancoretta magnetica, mentre nel restante dominio risulta praticamente ferma. I due modelli di turbolenza considerati forniscono due soluzioni leggermente diverse, come può essere osservato anche dai grafici di Figura 4.9: secondo quanto indicato dal modello k-ε RNG, la velocità dell’acqua si mantiene elevata per una zona più estesa rispetto al modello k-kl-ω.

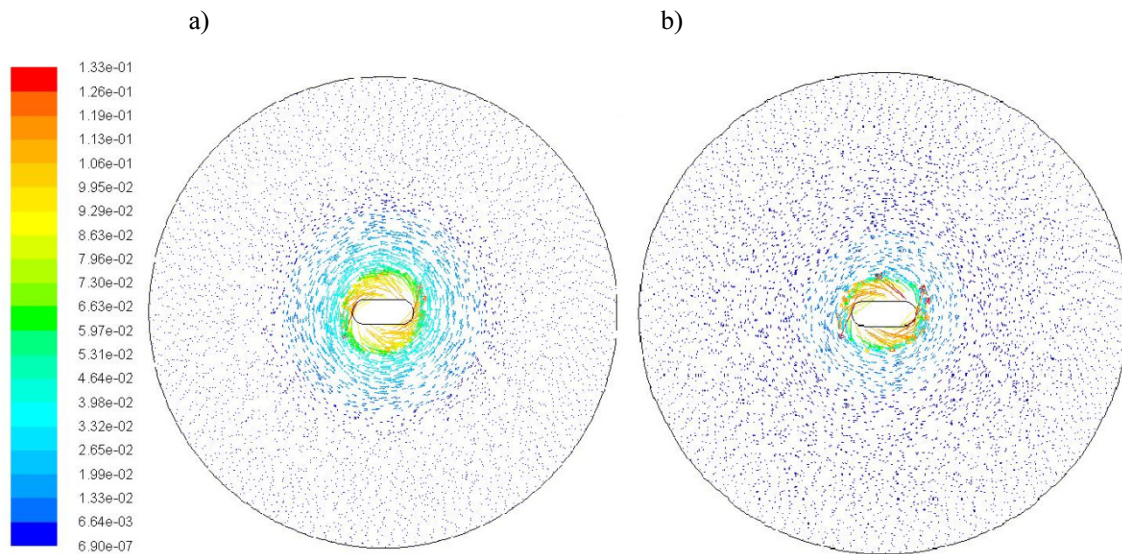


Figura 4.8. Andamento vettoriale della velocità secondo i modelli k-ε RNG (a) e k-kl-ω (b)

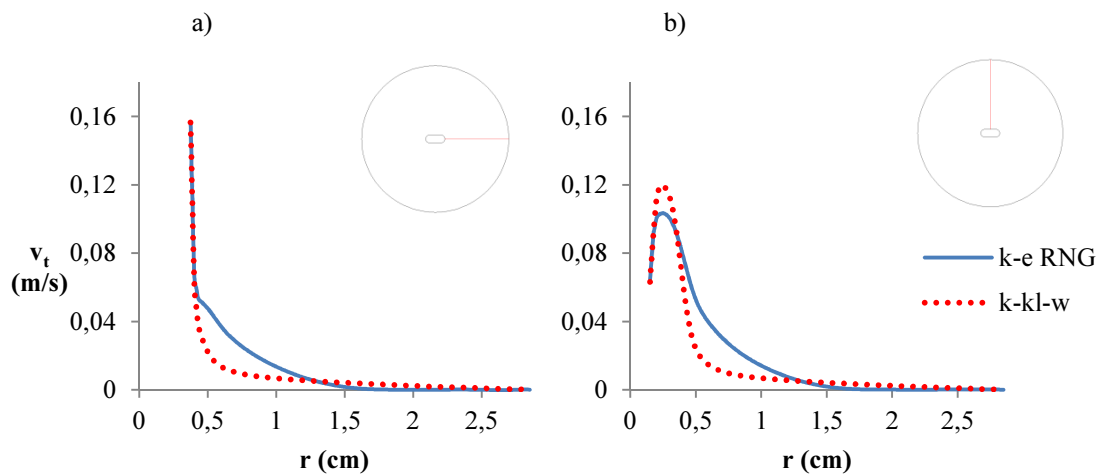


Figura 4.9. Andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a) e la linea 2 (b) al variare del modello di turbolenza utilizzato

La diversa interpretazione fornita dai modelli può essere attribuita alla tipologia di moto per cui la loro applicazione è indicata: il modello  $k-\varepsilon$  RNG è infatti concepito per descrivere moti completamente turbolenti, mentre il  $k-k_l-\omega$  risulta più adatto per moti di transizione (Fluent, 2009). Non è obiettivo di questa tesi indagare ulteriormente questi aspetti modellistici, e quindi si è cercato di dedurre informazioni utili dai risultati ottenuti. Entrambi i modelli sono in accordo nell’individuare la zona influenzata dalla miscelazione dell’ancoretta magnetica entro una distanza di circa 1,5 cm dal centro della piastra, distanza oltre la quale la velocità dell’acqua si annulla, non si ha miscelazione e il trasporto delle specie chimiche può avvenire solo tramite fenomeni diffusivi. Un’assenza di miscelazione efficace che mantenga omogenee le concentrazioni delle diverse specie chimiche presenti all’interno della piastra di Petri durante il processo di fotocatalisi ha quindi portato ad escludere la configurazione M0 da ulteriori studi sia in ambito sperimentale che modellistico.





## 5. CONFIGURAZIONE S1/M1

In questo capitolo sono presentati i risultati relativi alla configurazione S1/M1. Vengono dapprima esposti i dati ottenuti con la modellazione idrodinamica, successivamente vengono analizzati i risultati del modello ottico, sviluppato a partire da misure radiometriche. Infine, vengono esplicitati i passaggi che hanno portato alla formulazione del modello cinetico proposto e vengono confrontati i risultati della simulazione con le osservazioni di laboratorio.

### 5.1 Simulazioni idrodinamiche

#### 5.1.1 Simulazioni idrodinamiche bidimensionali

I risultati delle simulazioni idrodinamiche bidimensionali relative alla configurazione M1 sono stati analizzati lungo i due assi di simmetria mostrati in Figura 5.1.

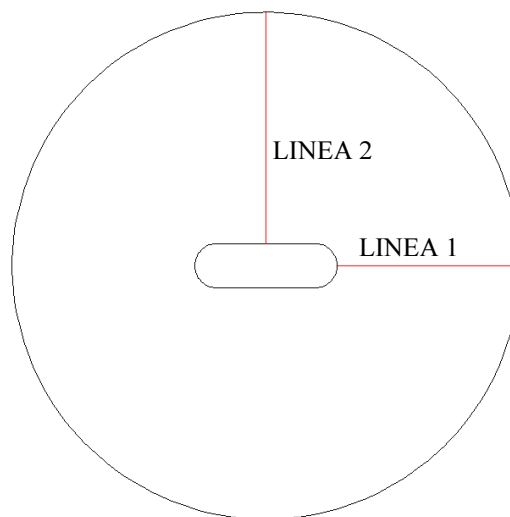


Figura 5.1. Raggi della piastra di Petri lungo i quali sono stati analizzati i risultati delle simulazioni idrodinamiche bidimensionali relative alla configurazione M1

Come per il caso precedente (M0), è stata valutata l’indipendenza dei modelli di turbolenza  $k-\varepsilon$  RNG e  $k-k1-\omega$  al variare della dimensione degli elementi che

costituiscono la griglia. In Figura 5.2 è rappresentato, per le differenti griglie utilizzate, l’andamento della velocità tangenziale del fluido lungo i due raggi di Figura 5.1.

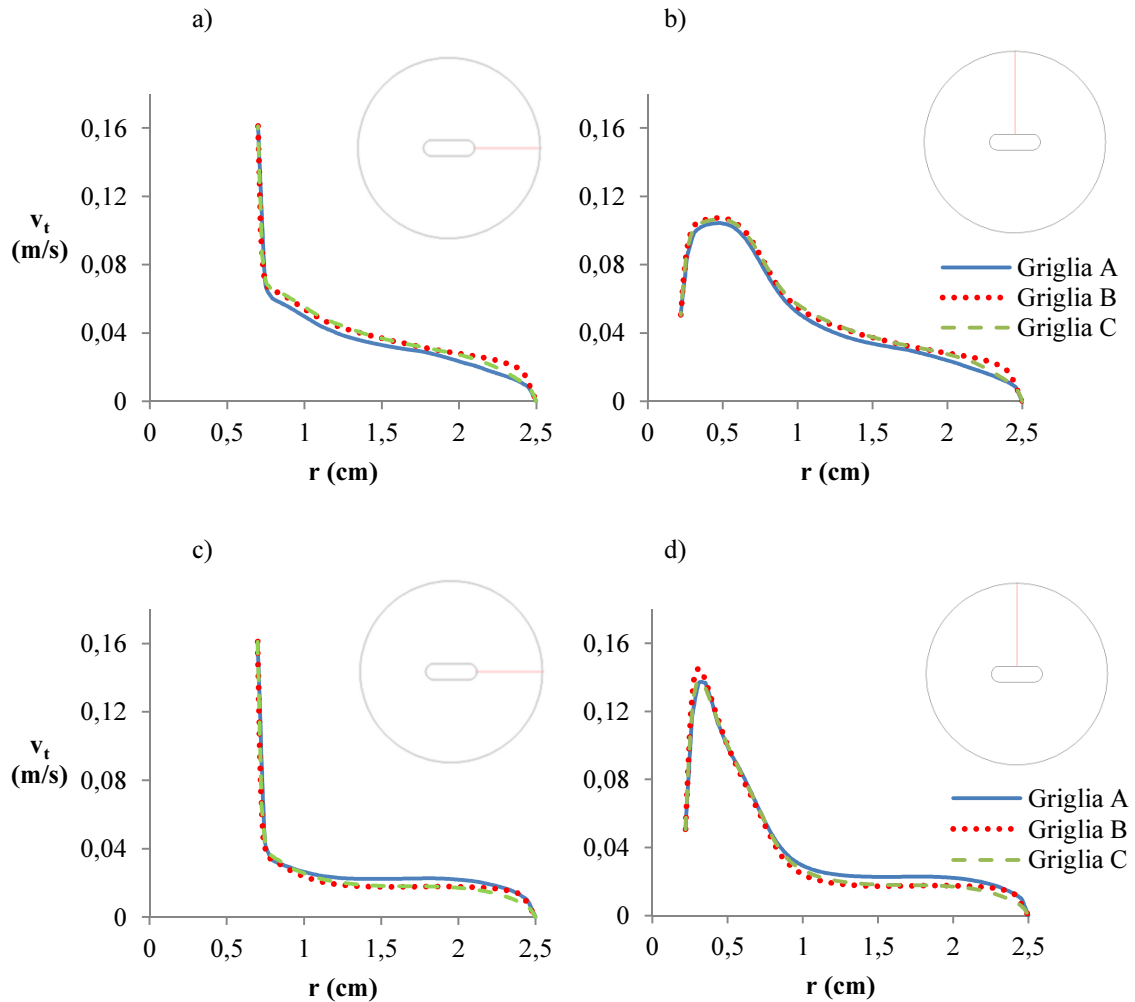


Figura 5.2. Modelli di turbolenza  $k-\epsilon$  RNG (a,b) e  $k-k_1-\omega$  (c,d): andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a,c) e la linea 2 (b,d) al variare della griglia utilizzata

Si può osservare come, al variare della dimensione degli elementi della griglia, l’andamento della velocità tangenziale non mostri significative modifiche, per cui la *grid independence* può considerarsi rispettata almeno limitatamente a tale parametro.

Vengono ora confrontati i risultati ottenuti applicando i due differenti modelli di turbolenza: in Figura 5.3 è mostrato l’andamento vettoriale della velocità dell’acqua in miscelazione.

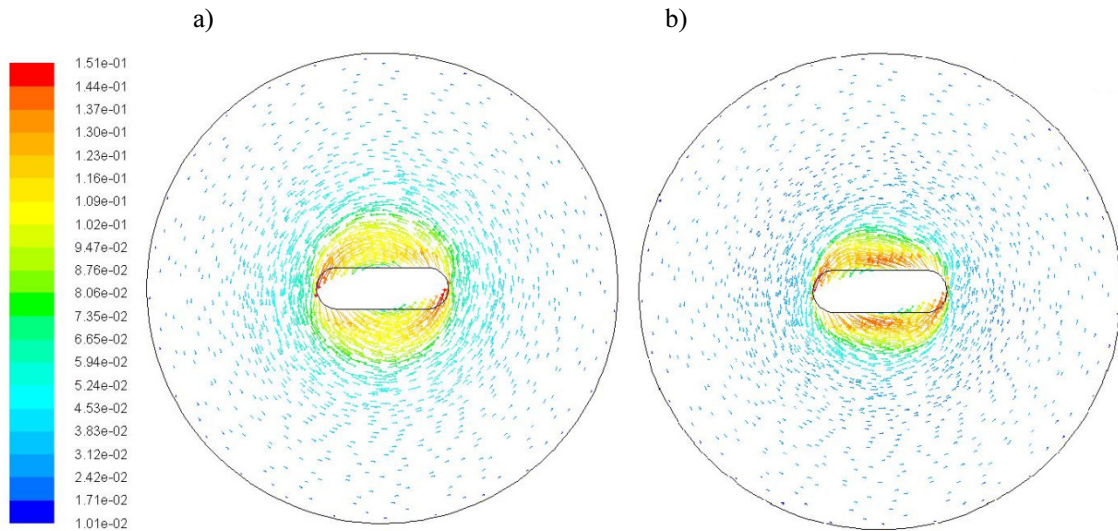


Figura 5.3. Andamento vettoriale della velocità secondo i modelli k-ε RNG (a) e k-kl-ω (b)

Analogamente a quanto osservato per la configurazione M0, i più elevati valori di velocità dell’acqua si hanno in prossimità dell’ancoretta magnetica; tuttavia in questo caso, diversamente dalla configurazione precedente, la rotazione dell’ancoretta permette una migliore miscelazione del fluido, la cui velocità si annulla solo in corrispondenza della parete esterna. Questo comportamento può essere osservato anche in Figura 5.4, dove, lungo i due raggi analizzati, è rappresentato l’andamento della velocità tangenziale al variare del modello di turbolenza analizzato.

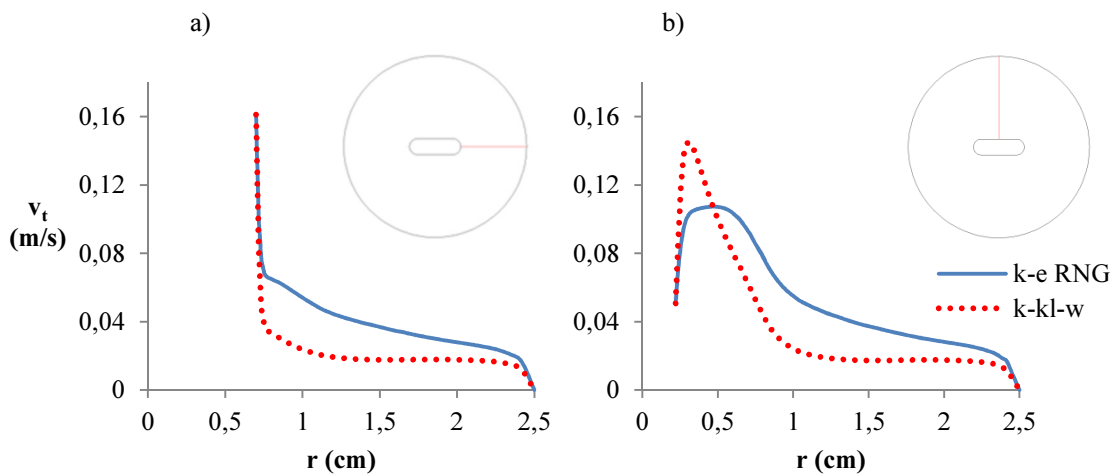


Figura 5.4. Andamento della velocità tangenziale lungo la linea 1 (a) e la linea 2 (b) al variare del modello di turbolenza utilizzato

Dall’analisi dei grafici in Figura 5.4 si osserva che i due modelli di turbolenza forniscono risultati differenti tra loro, ma, come già discusso al capitolo 4, ciò è conseguenza di specifici aspetti modellistici che esulano dall’obiettivo di questa tesi. L’informazione utile che può essere desunta da queste analisi è che il passaggio dalla configurazione M0 alla M1 ha consentito di migliorare l’efficacia della miscelazione, che coinvolge tutte le zone della piastra. Per tale motivo, si è deciso di estendere per questa configurazione le simulazioni idrodinamiche ad un dominio tridimensionale e, successivamente, di proseguire con lo sviluppo dei modelli ottici e cinetici.

### 5.1.2 Simulazioni idrodinamiche tridimensionali

I piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati delle simulazioni idrodinamiche tridimensionali sono rappresentati in Figura 5.5.

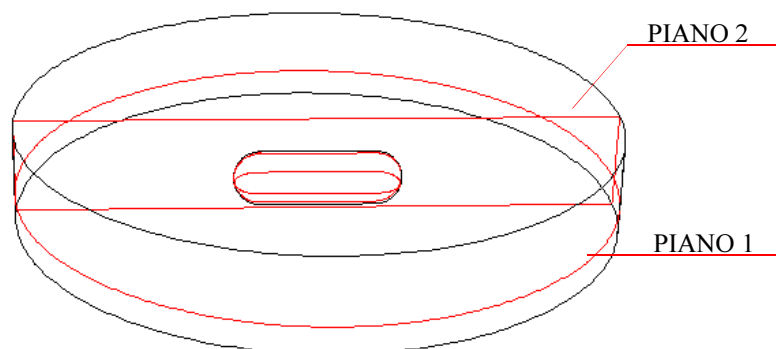


Figura 5.5. Piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati della simulazione idrodinamica tridimensionale della configurazione M1: piano orizzontale ad una quota  $z=0,225$  cm (piano 1) e piano frontale (piano 2)

E’ stata valutata l’indipendenza del modello di turbolenza dalla dimensione degli elementi delle griglie tramite le quali sono state svolte le simulazioni. In Figura 5.6 è mostrato, relativamente al modello  $k-\epsilon$  RNG, l’andamento della velocità tangenziale del fluido lungo due raggi appartenenti al piano orizzontale di Figura 5.5. Dai grafici in Figura 5.6 si osserva come la soluzione modellistica non subisca sostanziali modifiche al variare della griglia utilizzata per la simulazione, si è considerata quindi verificata l’indipendenza del modello di turbolenza dalla dimensione degli elementi della griglia.

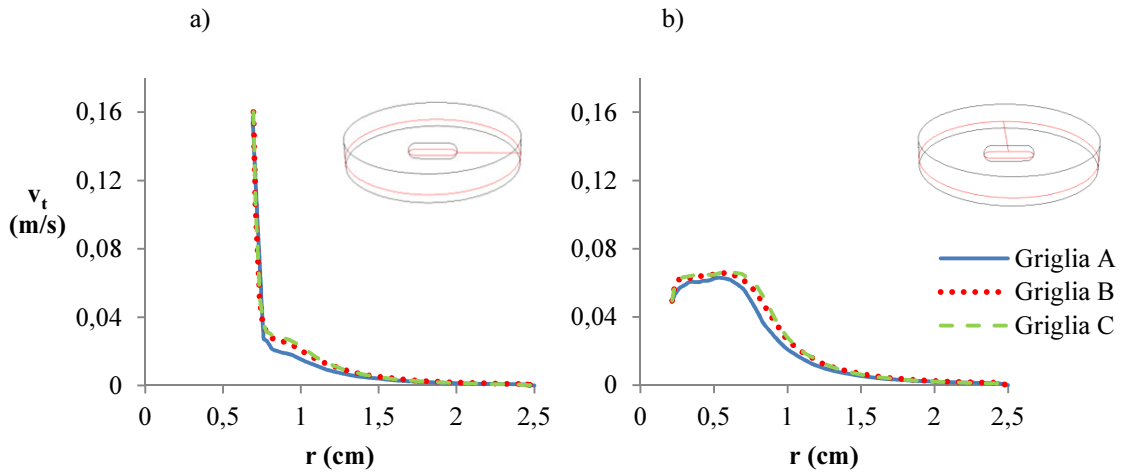


Figura 5.6. Modello k- $\epsilon$  RNG: andamento della velocità tangenziale lungo due raggi appartenenti al piano 1, al variare della griglia utilizzata

E’ stata confrontata la soluzione proposta dal modello k- $\epsilon$  RNG con l’interpretazione idrodinamica fornita da altri modelli di turbolenza, il k-kl- $\omega$  e il RST. In Figura 5.7 è mostrato l’andamento della velocità tangenziale lungo due raggi del piano orizzontale di Figura 5.5 al variare del modello di turbolenza utilizzato.

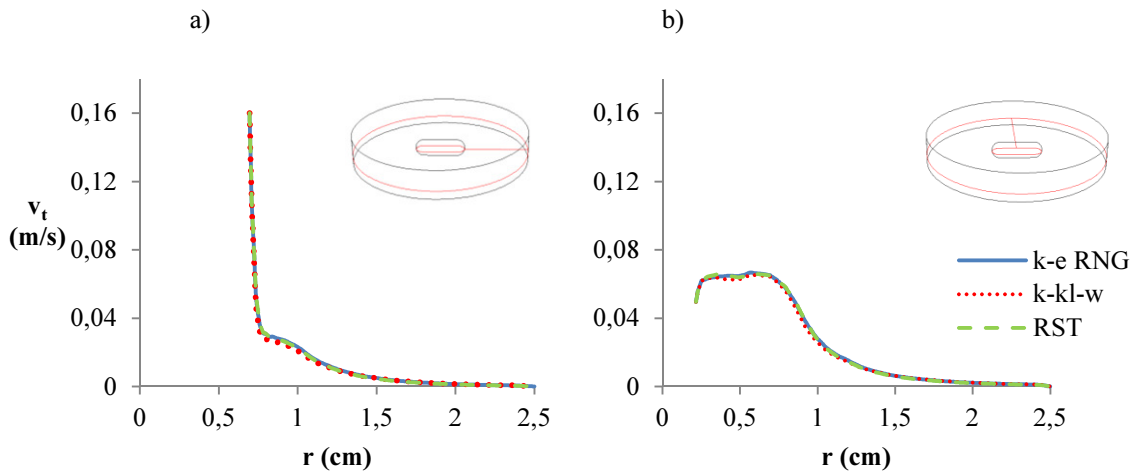


Figura 5.7. Andamento della velocità tangenziale lungo due raggi appartenenti al piano 1 al variare della modello di turbolenza utilizzato

Gli andamenti mostrati nei grafici di Figura 5.7 non risultano influenzati dal modello di turbolenza utilizzato, diversamente da quanto ottenuto durante l’analisi nel dominio bidimensionale: ciò appare abbastanza singolare e cercare le cause di queste differenze

potrebbe costituire lo scopo di lavori futuri. Tuttavia, ciò esula dagli obiettivi della presente tesi, dove la simulazione fluidodinamica è finalizzata ad ottenere informazioni in vista di uno specifico obiettivo tecnologico attinente all’ambito dell’ingegneria sanitaria.

In Figura 5.8 è mostrato l’andamento vettoriale della velocità del fluido in miscelazione all’interno della piastra di Petri.

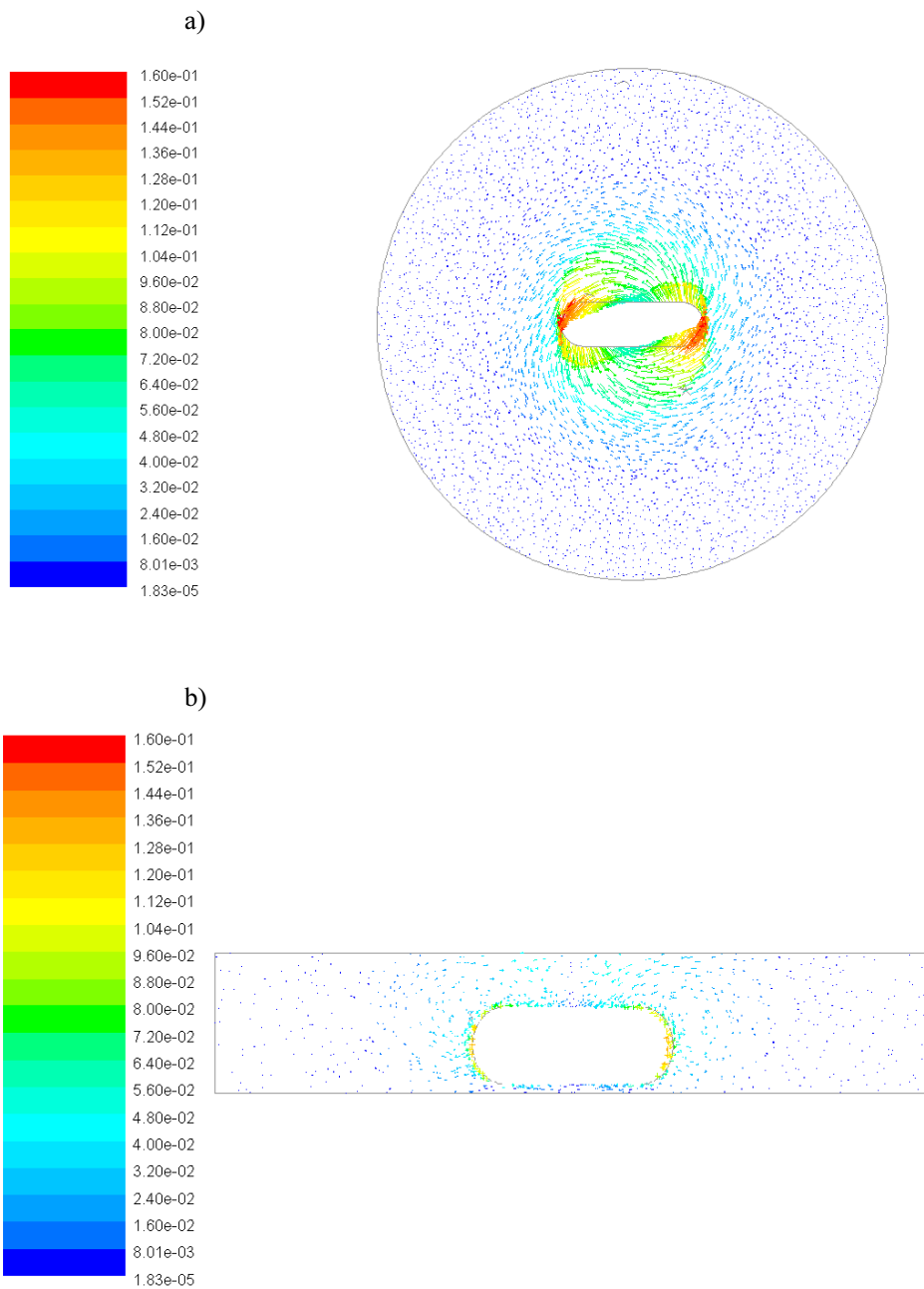


Figura 5.8. Andamento vettoriale della velocità lungo il piano 1 (a) e lungo il piano 2 (b)

Si osserva come la rotazione dell’ancoretta magnetica trasmetta all’acqua un moto circolare attorno al proprio asse di rotazione, accompagnato da un moto verticale che prevede la risalita del fluido nella zona esterna della piastra e la sua ridiscesa nella zona centrale, richiamato dal movimento rotatorio dell’ancoretta magnetica, al di sopra della quale si intuisce la formazione di un piccolo vortice. La miscelazione permette perciò di approssimare la piastra di Petri ad un reattore completamente miscelato, all’interno del quale la distribuzione spaziale delle specie chimiche risulta omogenea grazie alla turbolenza generata dalla rotazione dell’ancoretta magnetica.

## 5.2 Misurazioni e simulazione ottica

### 5.2.1 Misure radiometriche e calibrazione del modello

E’ stata misurata con il radiometro la radiazione UV al centro del piano di appoggio della piastra di Petri, variandone la distanza dalla lampada, sia in condizioni collimate che non collimate. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 5.9.

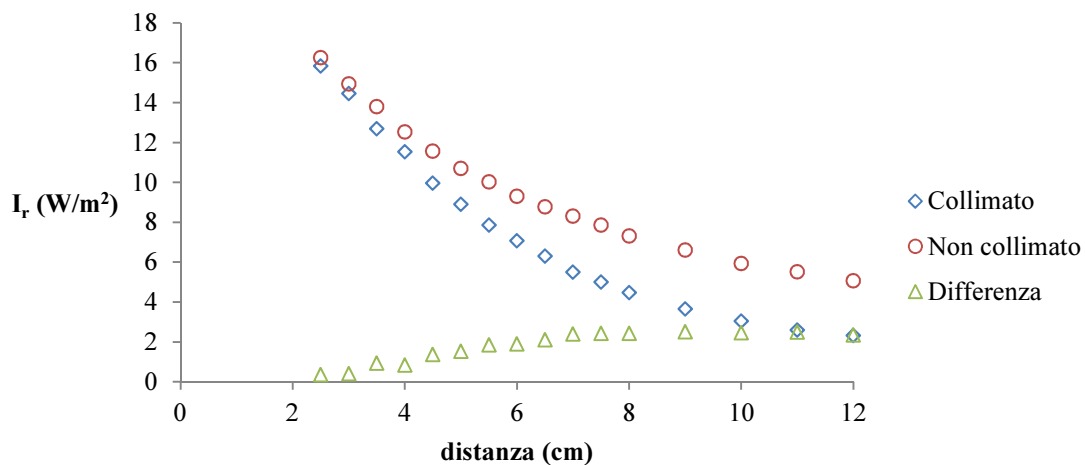


Figura 5.9. Intensità radiante misurata sul piano di appoggio della piastra di Petri al variare dell’altezza di posizionamento della lampada UV nella configurazione S1

La differenza di intensità radiante tra fascio luminoso collimato e non collimato risulta trascurabile per la distanza utilizzata durante lo svolgimento delle prove di fotocatalisi (2,5 cm), ma cresce all’aumentare della distanza della piastra dalla lampada UV,

stabilizzandosi su un valore costante (circa  $2,5 \text{ W/m}^2$ ) a partire da una distanza pari a  $7,5 \text{ cm}$ . Questa informazione risulta utile in quanto permette, noto il valore di radiazione incidente nel caso non collimato (più facilmente misurabile sperimentalmente), di ricondursi tramite una semplice differenza al valore di radiazione che si otterrebbe in caso di collimazione del fascio luminoso (più facilmente riproducibile in ambito modellistico).

La misura sperimentale di intensità radiante, pari a  $15,83 \text{ W/m}^2$ , è stata utilizzata per calcolare la potenza radiante della lampada UV, richiesta per l’implementazione del modello ottico: tale misura sperimentale è stata riprodotta in ambito modellistico impostando una potenza radiante della lampada UV pari a  $40,93 \text{ W/m}^2$ , ottenendo quindi la calibrazione del modello. In Figura 5.10 è mostrata la distribuzione della radiazione incidente emessa dalla lampada UV (dopo calibrazione) all’interno del dominio simulato, ipotizzando l’assenza della piastra di Petri.

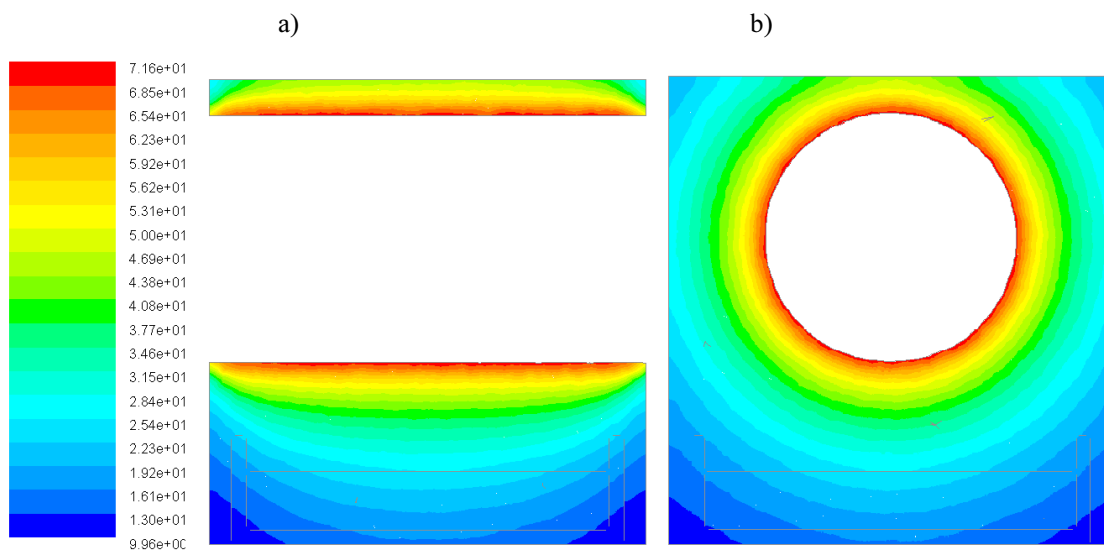


Figura 5.10. Distribuzione della radiazione incidente ( $\text{W/m}^2$ ) emessa dalla lampada all’interno del dominio della configurazione M1, in assenza della piastra di Petri, lungo un piano frontale (a) e laterale (b)

### 5.2.2 Risultati del modello ottico e analisi del LVRPA

Per entrambe le concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  considerate è stato simulato il fenomeno dell’irraggiamento all’interno della configurazione M1 al fine di valutare la quantità di radiazione assorbita dalla sospensione di biossido di titanio (LVRPA). La diffusione



luminosa è stata modellata sia tramite la funzione di fase di Heyey e Greenstein, sia con un approccio isotropico. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 5.11.

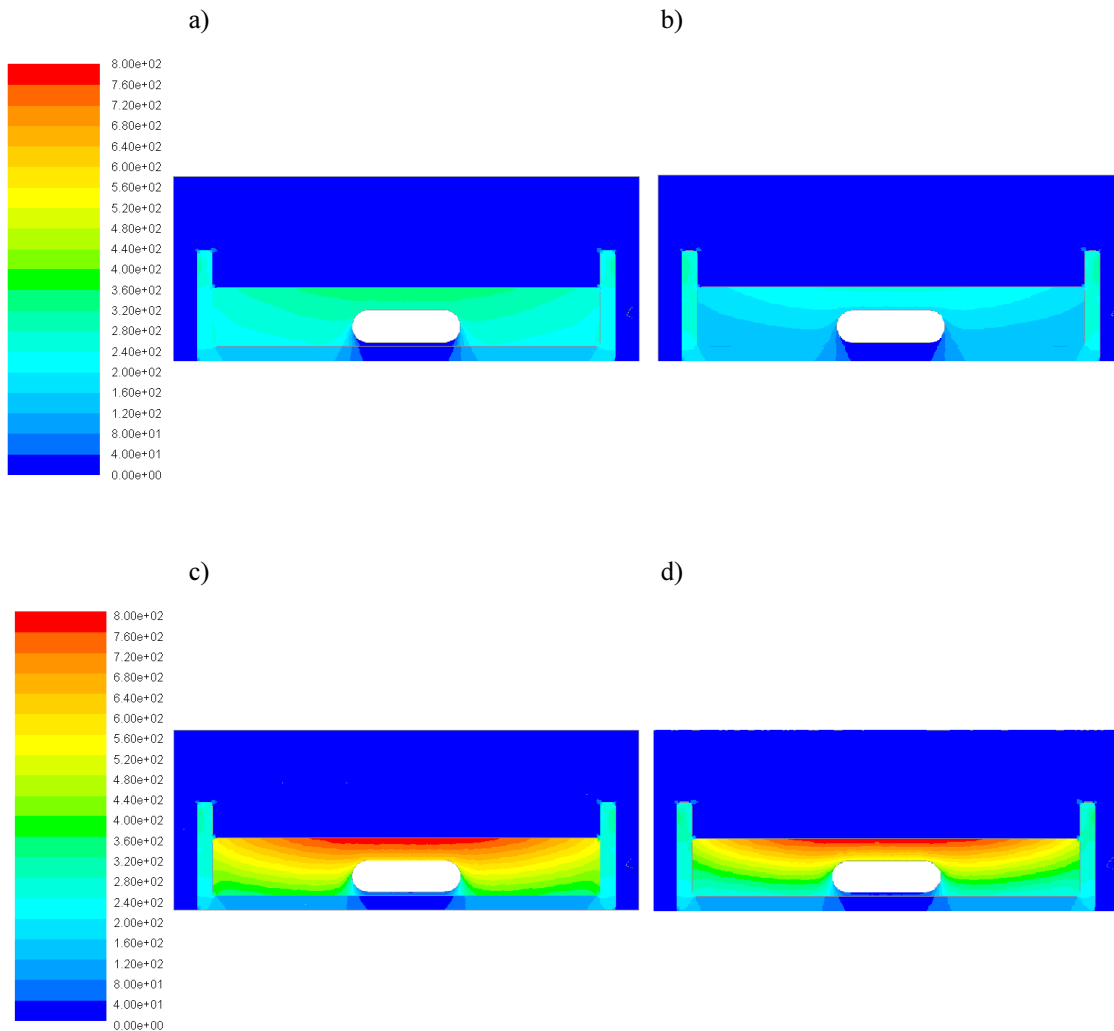


Figura 5.11. Visione frontale del LVRPA ( $W/m^3$ ) per concentrazione di  $TiO_2$  pari a 40 mg/L (a,b) e 100 mg/L (c,d): diffusione ottica modellata tramite funzione di fase di Heyey e Greenstein (a,c) e con approccio isotropico (b,d)

Si osserva che, nonostante lo spessore del volume liquido non superi gli 8 mm, la maggior quantità di energia radiante emessa dalla lampada viene assorbita dagli strati superiori della sospensione di  $TiO_2$ , in quanto più vicini alla sorgente luminosa: in tali strati superficiali ci si attende quindi, a parità di concentrazione del catalizzatore, una maggiore produzione di specie radicaliche, in quanto, all’aumentare dell’energia luminosa incidente, si ha un incremento del rateo di reazione del processo di fotocatalisi (capitolo 2). Al crescere della concentrazione di  $TiO_2$ , si ha un incremento del LVRPA

della sospensione, poiché, a parità di volume liquido, si ha una maggior presenza di particelle di catalizzatore in grado di assorbire l’energia radiante. Infine, a parità di concentrazione di  $\text{TiO}_2$ , modellando il fenomeno della diffusione luminosa tramite la funzione di fase di Heyey e Greenstein si ottengono valori di LVRPA superiori rispetto alla modellazione di tipo isotropico: questo può essere attribuito sia al fatto che il primo approccio adotta parametri di assorbimento ( $\kappa$ ) e di diffusione ( $\sigma$ ) superiori al secondo (i valori dei coefficienti sono tratti da due differenti studi di letteratura), ma anche al diverso metodo con cui le due interpretazioni affrontano il problema del fenomeno di *scattering*, in quanto il fattore adimensionale di asimmetria ( $g_\lambda$ ) della funzione di fase di Heyey e Greenstein risulta positivo, ad indicare una prevalenza della diffusione della radiazione luminosa in avanti, mentre l’approccio isotropico prevede che le particelle di catalizzatore diffondano la radiazione luminosa uniformemente in tutte le direzioni (capitolo 2). Per le simulazioni chimiche si è scelto di utilizzare i dati ottenuti con la modellazione tramite funzione di fase di Heyey e Greenstein, in quanto si ritiene che l’approccio isotropico sottostimi i complessi fenomeni di diffusione che avvengono nella sospensione di  $\text{TiO}_2$ . Il valore medio di LVRPA risulta quindi  $259,5 \text{ W/m}^3$  per concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  pari a  $40 \text{ mg/L}$  e  $516,8 \text{ W/m}^3$  per concentrazioni pari a  $100 \text{ mg/L}$ .

In Tabella 5.1 sono riportati i dati assoluti e percentuali relativi alla quantità di energia radiante assorbita dalle diverse componenti della configurazione analizzata: la sospensione di  $\text{TiO}_2$ , la piastra di Petri, l’ancoretta magnetica, l’aria e le pareti del cilindro collimatore, ipotizzate come superfici nere completamente assorbenti.

Tabella 5.1. Energia assorbita dalle componenti della configurazione M1 (approccio HG)

Componente	40 mg/L $\text{TiO}_2$		100 mg/L $\text{TiO}_2$	
	W	%	W	%
Acqua e $\text{TiO}_2$	0,0040	1,7	0,0080	3,3
Vetro	0,0016	0,7	0,0016	0,7
Aria	0	0	0	0
Ancoretta magnetica	0,0010	0,4	0,0011	0,5
Pareti del cilindro	0,2330	97,2	0,2290	95,5

Si osserva come la maggior parte dell’energia emessa dalla lampada (97,2 %) venga assorbita dalle pareti esterne che delimitano il dominio, mentre la parte di radiazione trattenuta dalla sospensione di  $\text{TiO}_2$  risulta essere pari a 1,7 % e 3,3 % rispettivamente per concentrazioni di catalizzatore pari a 40 mg/L e 100 mg/L. L’ipotesi di cilindro collimatore risulta quindi forzata, in quanto i raggi luminosi emessi dalla lampada non vengono perfettamente raddrizzati ed indirizzati verso la sospensione di  $\text{TiO}_2$ , ma diffusi in tutto il volume del cilindro: il fatto di aver delimitato il dominio della configurazione ha garantito tuttavia l’assenza di disturbi causati da fonti luminose esterne durante la raccolta dei dati sperimentali e un minore impegno computazionale durante lo svolgimento delle simulazioni modellistiche.

### 5.3 Misurazioni e simulazione chimica

#### 5.3.1 Misure sperimentali di $\text{OH}^\cdot$

In Tabella 5.2 sono riportate le concentrazioni di 2-HTA (mol/L) ottenute nelle prove di fotocatalisi, ricavate a partire dalla misura di fluorescenza tramite la formula riportata nell’equazione 3.2.

Tabella 5.2. Concentrazioni (mol/L) di 2-HTA ottenute nelle prove di fotocatalisi nella configurazione S1

<b>t (min)</b>	<b>Media</b>	<b>Dev. std.</b>	<b>Max</b>	<b>Min</b>	<b>Err. %</b>
<b>40 mg/L <math>\text{TiO}_2</math></b>					
5	1,1E-05	1,5E-06	1,3E-05	1,0E-05	13,1%
10	2,6E-05	1,8E-06	2,7E-05	2,4E-05	7,1%
15	4,3E-05	1,8E-06	4,5E-05	4,1E-05	4,1%
20	6,1E-05	2,5E-06	6,3E-05	5,8E-05	4,1%
25	7,6E-05	2,9E-06	7,8E-05	7,3E-05	3,8%
30	8,7E-05	3,3E-06	9,1E-05	8,4E-05	3,7%
<b>100 mg/L <math>\text{TiO}_2</math></b>					
5	2,4E-05	4E-07	2,4E-05	2,3E-05	1,7%
10	5,5E-05	3,6E-06	5,9E-05	5,2E-05	6,5%
15	8,4E-05	3,6E-06	8,6E-05	8,0E-05	4,2%
20	1,0E-04	2,4E-06	1,0E-04	9,9E-05	2,4%
25	1,0E-04	1,5E-06	1,0E-04	9,9E-05	1,5%
30	9,8E-05	4,1E-06	1,0E-04	9,4E-05	4,2%

La Figura 5.12 mostra l’andamento temporale delle concentrazioni medie di 2-HTA e le relative incertezze per entrambe le concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  analizzate. Come si può osservare, per concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L la concentrazione di 2-HTA presenta un andamento linearmente crescente nel tempo, analogamente a quanto osservato in altri studi (Kanazawa et al., 2012; Irakawa et al., 2007; Tryba et al., 2006; Xiao et al., 2007). L’andamento dei dati relativi alla concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 100 mg/L evidenzia una conversione di TA in 2-HTA più rapida rispetto alla concentrazione di catalizzatore di 40 mg/L, in quanto una maggiore presenza di  $\text{TiO}_2$  determina un incremento del rateo del processo di fotocatalisi (capitolo 2); si osserva inoltre un assestamento della concentrazione di 2-HTA per tempi di irraggiamento superiori a 20 minuti, non riscontrato in altri studi. Ciò fa supporre che, a partire da tale istante, si abbia un rallentamento della produzione di 2-HTA a causa del progressivo esaurimento del TA inizialmente dosato e del subentro di fenomeni di degradazione del 2-HTA precedentemente formato.

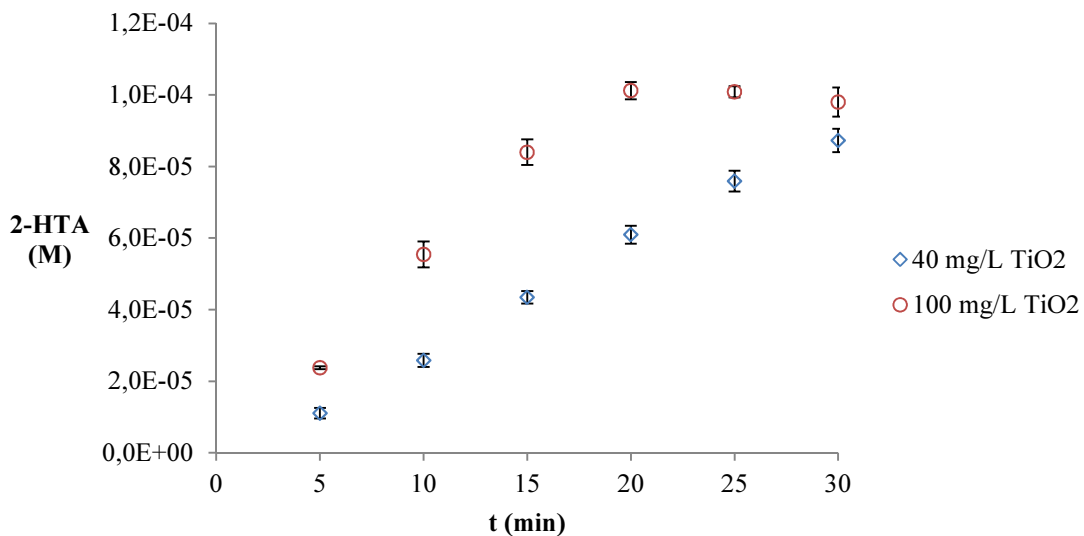


Figura 5.12. Configurazione S1: andamento temporale delle concentrazioni medie di 2-HTA

### 5.3.2 Implementazione del modello cinetico

Le equazioni differenziali utilizzate per descrivere la variazione temporale della concentrazione molare di lacune elettroniche  $[\text{h}^+]$ , elettroni  $[\text{e}^-]$ , e radicali ossidrilici  $[\text{OH}^\cdot]$  nella configurazione M1 sono (Turolla et al., 2015):

$$\frac{d[h^+]}{dt} = \varphi R - k_1[h^+][OH^-] - \varepsilon^{D-1}k_2[h^+][e^-] - k_3[h^+][OH^\cdot] \quad (5.1)$$

$$\frac{d[e^-]}{dt} = \varphi R - \varepsilon^{D-1}k_2[h^+][e^-] - k_4[e^-][OH^\cdot] - k_5[e^-][O_2] \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^\cdot]}{dt} = & k_1[h^+][OH^-] - k_3[h^+][OH^\cdot] - k_4[e^-][OH^\cdot] + \\ & -k_6[OH^\cdot]^2 - k_{TA}[TA][OH^\cdot] \end{aligned} \quad (5.3)$$

In tali equazioni:

- $\varphi$  rappresenta la resa quantica del  $TiO_2$ , ovvero il rapporto tra il numero di fotoni che effettivamente concorrono al processo di fotocatalisi e il numero di fotoni complessivamente assorbiti dalla sospensione. Si è assunto un valore pari a 0,02 (Ishibashi et al., 2000).
- $R$  indica l’intensità radiante per unità di volume, espressa in moli di fotoni su litro di sospensione. E’ relazionata all’LVRPA secondo l’equazione:

$$R = \frac{LVRPA}{N_A \cdot \nu \cdot h \cdot 1000} \quad (5.4)$$

in cui  $N_A$  rappresenta il numero di Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$ ),  $\nu$  la frequenza (Hz) della radiazione ultravioletta a 365 nm,  $h$  la costante di Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s) e 1000 il fattore di conversione tra  $m^3$  e L.

- $[OH^-]$  indica la concentrazione molare di ioni ossidrilici, ricavabile, noto il pH della sospensione (7,8), come:

$$[OH^-] = 10^{pH-14} \quad (5.5)$$

- $[O_2]$  indica la concentrazione molare di ossigeno disciolto in condizioni di saturazione a temperatura e pressione ambiente (20 °C, 1 atm), pari a  $2,84 \cdot 10^{-4}$  moli/L.
- $[TA]$  indica la concentrazione molare del composto sonda presente nella sospensione, che all’istante iniziale è pari a 0,000125 M.

- $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  sono le costanti di reazione tra lacune e, rispettivamente, ioni ossidrilici, elettroni e radicali ossidrilici;  $k_4$  e  $k_5$  sono, nell’ordine, le costanti di reazione tra elettroni e radicali ossidrilici e tra elettroni e ossigeno disciolto;  $k_6$  è la costante che descrive la reazione di *self-quenching* dei radicali ossidrilici. I valori di queste costanti sono riportati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3. Costanti cinetiche utilizzate per la modellazione del processo di fotocatalisi con  $\text{TiO}_2$   
 (Jassby et al., 2012)

Parametro	Valore ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$k_1$	$4 \cdot 10^9$
$k_2$	$1,66 \cdot 10^9$
$k_3$	$7 \cdot 10^9$
$k_4$	$3 \cdot 10^{10}$
$k_5$	$1,9 \cdot 10^{10}$
$k_6$	$5,5 \cdot 10^9$

- $k_{\text{TA}}$  indica la costante di reazione tra radicali ossidrilici e rispettivamente TA e il suo valore è stato ricavato dai risultati sperimentali tramite procedura di ottimizzazione dei minimi quadrati mediante Matlab.
- $D$  indica la dimensione frattale degli aggregati di  $\text{TiO}_2$ , pari a 2,15 (Turolla et al., 2015),  $\varepsilon$  indica la loro porosità, calcolata tramite l’equazione 5.6 (Jassby et al., 2012), nella quale  $R_h$  (200 nm) e  $R_p$  (15 nm) indicano rispettivamente il raggio idrodinamico e raggio primario del  $\text{TiO}_2$  (Turolla et al., 2015).

$$\varepsilon = R_h^{D-3} \cdot R_p^{3-D} \quad (5.6)$$

Le concentrazioni delle specie  $h^+$ ,  $e^-$  e  $\text{OH}^\cdot$  allo stato stazionario (SS) sono state ricavate iterativamente uguagliando a zero le equazioni 5.1, 5.2 e 5.3:

$$[h^+]_{\text{SS}} = \frac{k_5[e^-]_{\text{SS}}[O_2]}{k_1[OH^-] + k_3[OH^\cdot]_{\text{SS}}} \quad (5.7)$$

$$[e^-]_{SS} = \frac{-b_1 + \sqrt{b_1^2 - 4a_1c_1}}{2a_1} \quad (5.8)$$

$$a_1 = \varepsilon^{D-1} k_2 k_5 [O_2] + k_2 k_4 [OH^-]_{SS}$$

$$b_1 = k_1 k_5 [O_2] [OH^-] + k_1 k_4 [OH^-]_{SS} [OH^-] + k_3 k_5 [O_2] [OH^-]_{SS} + k_3 k_4 [OH^-]_{SS}^2$$

$$c_1 = -\varphi R (k_1 [OH^-] + k_3 [OH^-]_{SS})$$

$$[OH^-]_{SS} = \frac{-b_2 + \sqrt{b_2^2 - 4a_2c_2}}{2a_2} \quad (5.9)$$

$$a_2 = k_6$$

$$b_2 = k_3 [h^+]_{SS} + k_4 [e^-]_{SS} + k_{TA} [TA]$$

$$c_2 = k_1 [h^+]_{SS} [OH^-]$$

La variazione della concentrazione molare di TA nel tempo è stata descritta tramite l’equazione 5.10, mentre la concentrazione di 2-HTA in ogni istante di simulazione è stata ricavata con l’equazione 5.11.

$$\frac{d[TA]}{dt} = -k_{TA} [TA] [OH^-]_{SS} \quad (5.10)$$

$$[2 - HTA]_t = [TA]_0 - [TA]_t \quad (5.11)$$

Poiché il grado di precisione del software Fluent non si è dimostrato sufficiente al fine di risolvere iterativamente le equazioni 5.7, 5.8 e 5.9, la simulazione è stata svolta tramite il software Matlab. Per alleggerire il carico computazionale della simulazione, le concentrazioni delle diverse specie chimiche non sono state valutate come valori puntuali per ogni singolo elemento della griglia, ma come valori medi: questa approssimazione risulta comunque accettabile, in quanto i risultati delle simulazioni idrodinamiche hanno mostrato come la rotazione dell’ancoretta magnetica promuova la miscelazione della sospensione, garantendo una distribuzione omogenea delle specie chimiche coinvolte nel processo di fotocatalisi. E’ stato sviluppato un codice Matlab in grado di calcolare, per ogni istante di simulazione, i valori di equilibrio delle tre specie prodotto dal processo di fotocatalisi ( $e^-$ ,  $h^+$  e  $OH^-$ ), il consumo di TA e la produzione di 2-HTA. Il valore della costante cinetica  $k_{TA}$  è stato stimato confrontando i risultati del

modello riferito alla concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L con i dati sperimentali e successivamente validato per il caso con concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 100 mg/L.

Nota la concentrazione di TA all’istante iniziale, l’entità della sua degradazione è funzione del prodotto tra la  $k_{\text{TA}}$  e la concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$ , secondo quanto indicato dall’equazione differenziale 5.10. Come si può osservare dalla Figura 5.13, per la configurazione analizzata tale rateo di degradazione risulta, all’istante iniziale, costante per valori di  $k_{\text{TA}}$  indicativamente superiori a  $10^6$ : ciò significa che, oltrepassato tale valore, la velocità di degradazione del TA non varia più, in quanto l’aumento del valore di  $k_{\text{TA}}$  viene compensato da una diminuzione della concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$ , lasciando invariato il prodotto. Per una stima di primo tentativo della costante  $k_{\text{TA}}$  è stato perciò scelto il minimo valore che rende costante tale prodotto, che risulta essere pari a  $2,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

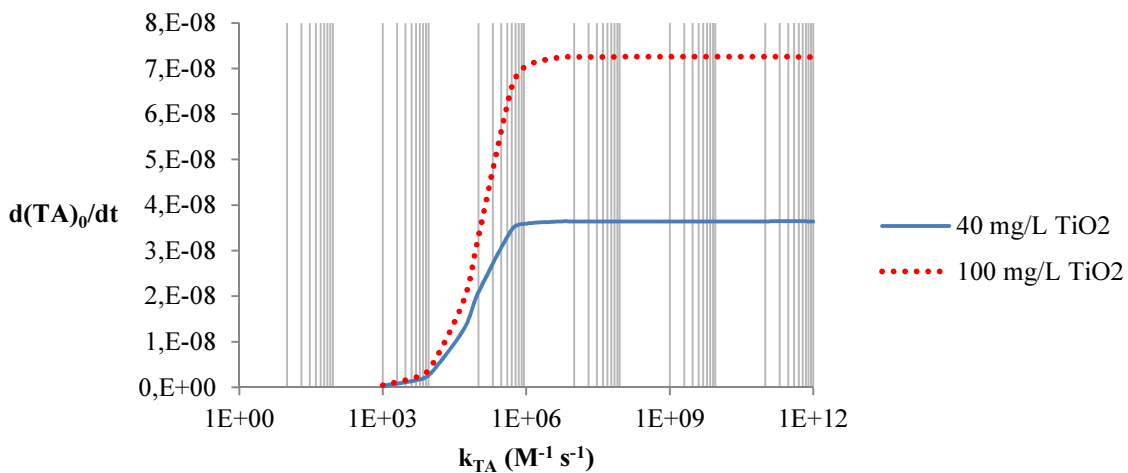


Figura 5.13. Andamento del rateo di degradazione del TA all’istante iniziale in funzione di  $k_{\text{TA}}$

L’andamento del 2-HTA fornito dal modello cinetico per una concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L è rappresentato in Figura 5.14, dove viene confrontato con i dati sperimentali. Come si può osservare, il modello cinetico sottostima la produzione di 2-HTA ricavata sperimentalmente. Analizzando il contributo di ciascun parametro operativo nella simulazione del processo di fotocatalisi, si deduce che:

- i valori assunti dai parametri ambientali (temperatura, concentrazione di  $\text{O}_2$ , pH) sono caratteristici delle condizioni sperimentali analizzate, per cui una loro modifica non risulta plausibile;



- il valore assunto per la costante  $k_{TA}$  ( $2,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) restituisce il massimo rateo di degradazione di TA ottenibile nelle condizioni analizzate, per cui, come si osserva in Figura 5.13, un suo incremento non comporta alcuna variazione nella produzione di 2-HTA, mentre una sua diminuzione accentua la sottostima dei dati sperimentali.

Di conseguenza, si è ipotizzato che la fonte d’errore più ragionevole dalla quale ha origine la mancata corrispondenza tra risultati simulati e dati sperimentali sia il valore di LVRPA ricavato dal modello ottico. L’errore di sottostima del LVRPA può essere attribuito alla difficoltà del modello ottico adottato nel riuscire a simulare l’irraggiamento all’interno della configurazione sperimentale S1, la quale, seppur caratterizzata da una geometria semplice, risulta di difficile riproduzione modellistica per via dei complessi fenomeni di diffusione luminosa che vi avvengono.

Tramite il metodo di ottimizzazione dei minimi quadrati si è osservato che, per un aumento del 35 % del valore di LVRPA, si ottiene la migliore corrispondenza tra dati simulati e sperimentali, come rappresentato in Figura 5.14.

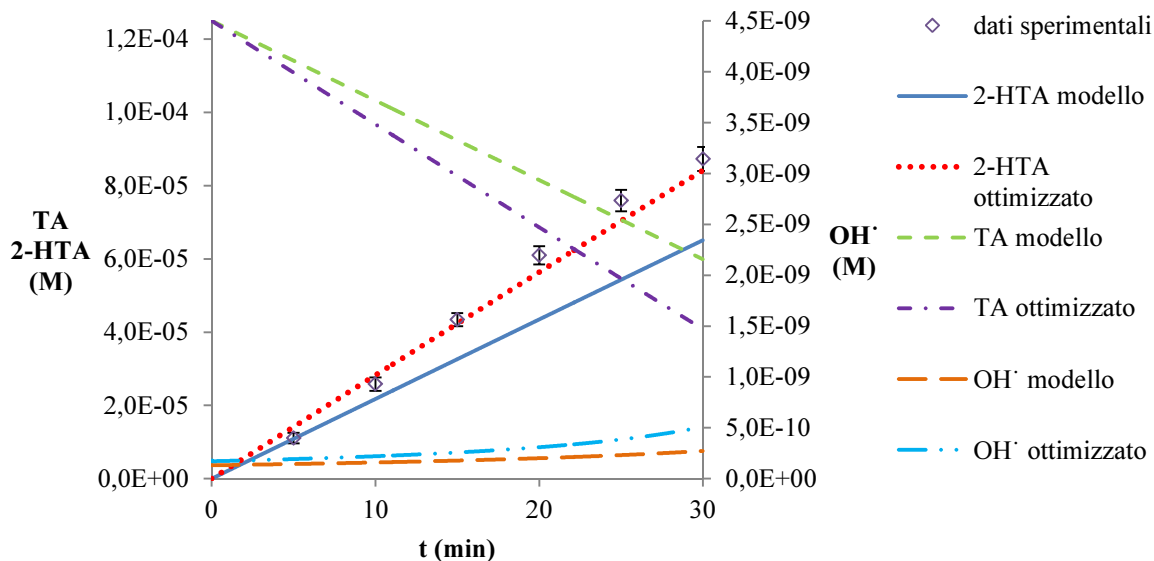


Figura 5.14. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e OH• secondo il modello cinetico di Turolla et al. (2015) e dopo ottimizzazione dei risultati tramite modifica del LVRPA ( $\text{TiO}_2$ : 40 mg/L)

Per la validazione, il modello è stato applicato al caso in cui la concentrazione di  $\text{TiO}_2$  sia pari a 100 mg/L. Sono stati esclusi dalla validazione i punti sperimentali relativi agli

istanti temporali di 25 e 30 minuti, per i quali si è osservato un assestamento della concentrazione di 2-HTA, in quanto nel calcolo dell’andamento temporale della concentrazione di 2-HTA non è stata considerata, analogamente ad altri studi (Jassby et al., 2012; Turolla et al., 2015), la sua successiva degradazione per azione dei radicali ossidrilici.

Come si può notare in Figura 5.15, analogamente al caso precedente il modello proposto sottostima la produzione di 2-HTA ottenuta sperimentalmente: per avere una buona corrispondenza tra valori simulati e dati di laboratorio occorre incrementare il valore di LVRPA relativo alla concentrazione di 100 mg/L di  $\text{TiO}_2$  e il valore di tale incremento risulta pari al 35 %, in analogia con quanto ottenuto per la concentrazione di 40 mg/L di  $\text{TiO}_2$ . La sottostima del LVRPA, coerente per entrambe le concentrazioni di catalizzatore analizzate, non è quindi casuale ma sistematica. L’andamento della concentrazione di 2-HTA (modello ottimizzato) si assesta nella parte finale della simulazione a causa dell’esaurimento del TA: tale condizione non è tuttavia sufficiente per avere corrispondenza con i punti sperimentali degli istanti temporali pari a 25 e 30 minuti, ad indicare che il fenomeno di degradazione del 2-HTA, qui non considerato, è effettivamente presente ed incide sull’andamento temporale del composto.

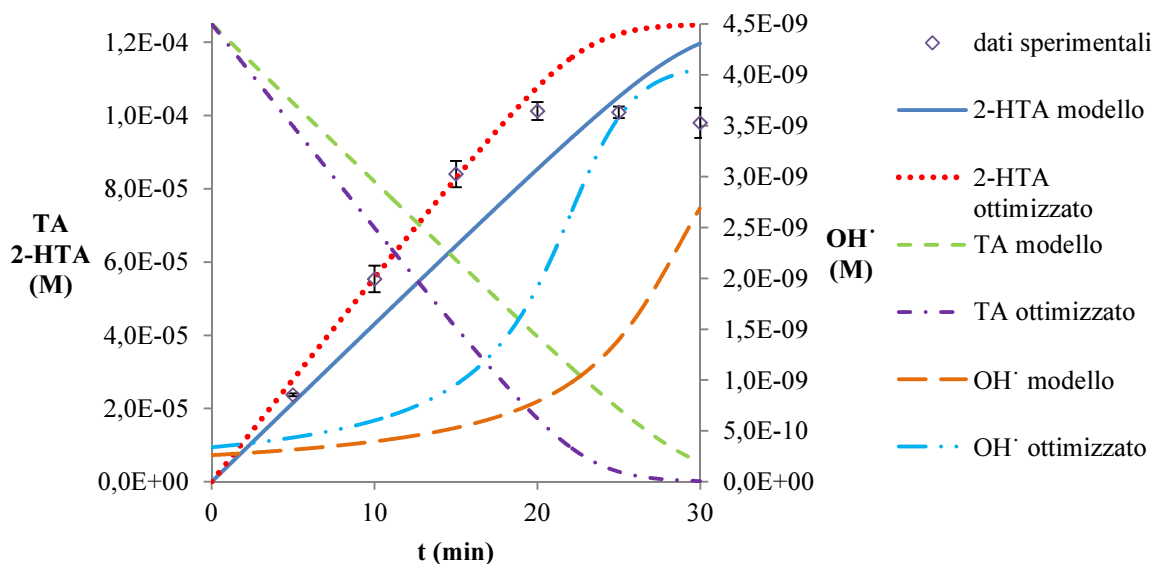


Figura 5.15. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e  $\text{OH}^\cdot$  secondo il modello cinetico di Turolla et al. (2015) e dopo ottimizzazione dei risultati tramite modifica del LVRPA ( $\text{TiO}_2$ : 100 mg/L)

E’ stato verificato che per ottenere il valore di LVRPA ottimizzato occorre incrementare del 35 % i parametri ottici  $\kappa$  e  $\sigma$  riportati in Tabella 3.7: confrontando i dati in Tabella 5.4 con quelli in Tabella 5.1, si osserva una maggiore quantità di energia radiante assorbita dalla sospensione di  $\text{TiO}_2$ . Si osserva inoltre come, incrementando in ugual misura i valori dei coefficienti  $\kappa$  e  $\sigma$ , non si modifica il valore del coefficiente di albedo del catalizzatore (equazione 5.12), che rimane costante e pari a 0,84 (Turolla, 2014).

$$\text{Albedo} = \frac{\sigma}{\kappa + \sigma} \quad (5.12)$$

Tabella 5.4. Energia assorbita dalle componenti della configurazione M1 dopo modifica dei parametri ottici (approccio HG)

Componente	40 mg/L $\text{TiO}_2$		100 mg/L $\text{TiO}_2$	
	W	%	W	%
Acqua e $\text{TiO}_2$	0,0054	2,3	0,0107	4,5
Vetro	0,0016	0,7	0,0015	0,6
Aria	0	0	0	0
Ancoretta magnetica	0,0010	0,4	0,0011	0,5
Pareti del cilindro	0,2317	96,7	0,2264	94,5

Stabilito che la sottostima dei risultati modellistici rispetto ai dati sperimentali sia attribuibile a limitazioni del modello ottico, il valore di  $k_{TA}$  proposto per la concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L, cioè  $2,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , viene considerato validato dai risultati modellistici riferiti alla concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 100 mg/L. Si tratta di un valore inferiore rispetto a quanto proposto in letteratura ( $3,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Saran e Summer, 1999), ma, come già ricordato al capitolo 2, risulta spesso difficile confrontare dati di studi differenti per via delle diverse configurazioni sperimentali analizzate.

Come affermato all’inizio di questo paragrafo, il modello cinetico proposto non risulta implementabile tramite il software Fluent per via della precisione numerica richiesta nel calcolo iterativo delle concentrazioni di lacune, elettroni e radicali ossidrilici. La natura del procedimento iterativo provoca inoltre un aumento dell’impegno computazionale della simulazione, per questo motivo in Matlab le concentrazioni delle specie chimiche non sono state valutate puntualmente per ciascun elemento del dominio di simulazione,

ma solo a livello medio. A partire dai risultati ottenuti con il modello cinetico è stato quindi sviluppato un modello alternativo in grado di calcolare la concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$ , e quindi la produzione di 2-HTA, in funzione del LVRPA (dato fornito dalla simulazione ottica) e della concentrazione di TA (il cui andamento è ricavabile dall’equazione differenziale 5.10), senza la necessità di ricondursi all’equilibrio delle tre specie chimiche  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{h}^+$  ed  $\text{e}^-$ , alleggerendo il peso computazionale della simulazione ed eliminando la necessità di lavorare con un software ad elevata precisione numerica. Da un’analisi delle equazioni 5.7, 5.8 e 5.9, si è cercata una relazione matematica in grado di descrivere la concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$  al variare della sola concentrazione di TA per valori costanti di LVRPA, come mostrato in Figura 5.16.

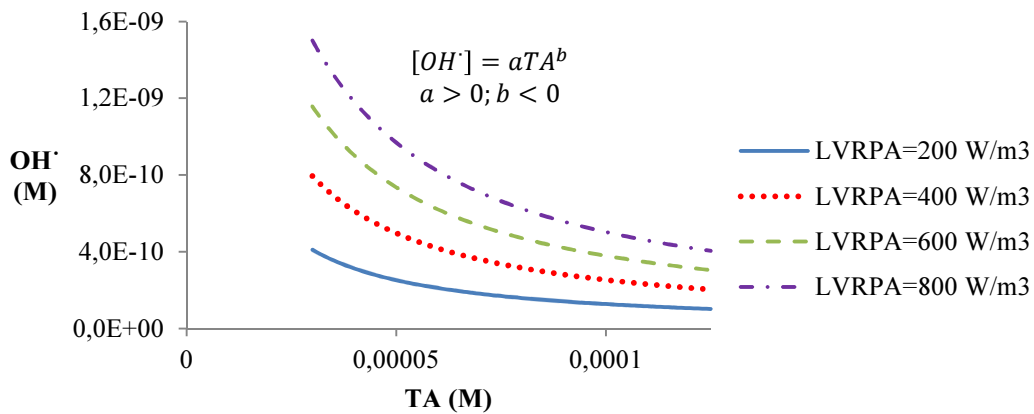


Figura 5.16. Andamento della concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$  in funzione della concentrazione di TA per valori costanti di LVRPA

Come si può osservare, nel grafico la relazione tra variabile dipendente ed indipendente risulta ben rappresentabile con una funzione matematica (legge di potenza). Successivamente si è cercato esplicitare la dipendenza di  $\text{OH}^\cdot$  da LVRPA e TA tramite una sola equazione:

$$\text{OH}^\cdot = f(\text{LVRPA}, \text{TA}) \quad (5.13)$$

Per fare ciò sono stati stimati i parametri  $a$  e  $b$  tramite linearizzazione dell’equazione di Figura 5.16:

$$\ln([OH \cdot]) = \ln(aTA^b) \quad (5.14)$$

che diventa:

$$\ln([OH \cdot]) = \ln(a) + b \ln(TA) \quad (5.15)$$

E’ stato quindi studiato l’andamento dei parametri stimati  $a$  e  $b$  al variare di LVRPA, come mostrato in Figura 5.17.

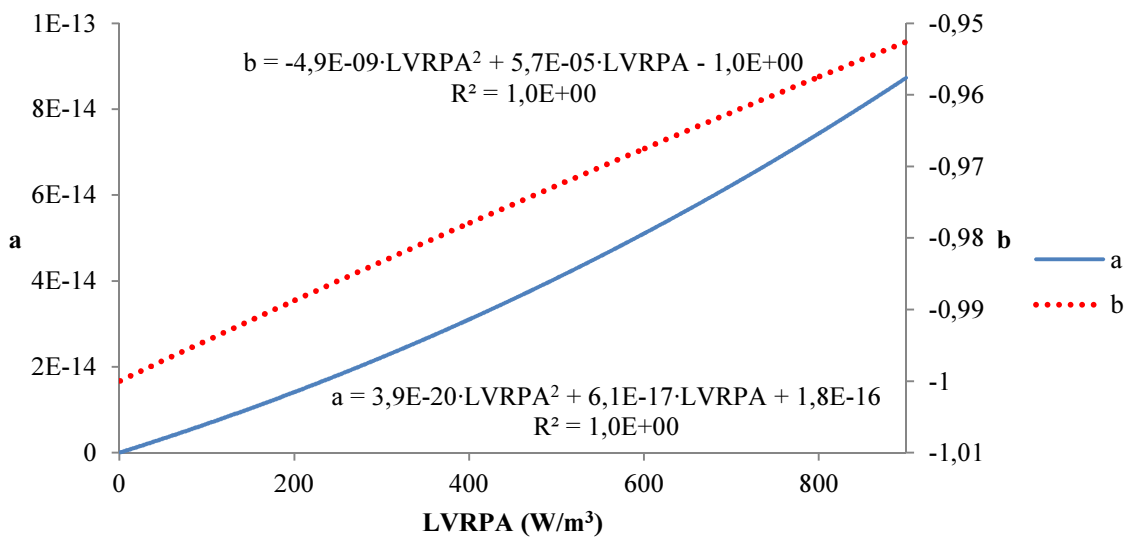


Figura 5.17. Andamento dei parametri  $a$  e  $b$  in funzione di LVRPA

Come si può osservare dalle equazioni riportate in Figura 5.17, l’andamento di  $a$  e  $b$  al variare di LVRPA è ben rappresentato da due funzioni quadratiche. E’ quindi stato possibile esplicitare l’equazione 5.13 che relaziona la concentrazione di  $OH \cdot$  a LVRPA e TA:

$$[OH \cdot] = (\alpha_1 \cdot LVRPA^2 + \beta_1 \cdot LVRPA + \gamma_1) \cdot TA^{(\alpha_2 \cdot LVRPA^2 + \beta_2 \cdot LVRPA + \gamma_2)} \quad (5.16)$$

$$\alpha_1 = 3,9127 \cdot 10^{-20} \quad \beta_1 = 6,1379 \cdot 10^{-17} \quad \gamma_1 = 1,8490 \cdot 10^{-16}$$

$$\alpha_2 = -4,8978 \cdot 10^{-9} \quad \beta_2 = 5,7022 \cdot 10^{-5} \quad \gamma_2 = -9,9998 \cdot 10^{-1}$$

Noto il valore di  $\text{OH}^\cdot$ , si ricava il consumo di TA nel tempo e quindi la produzione di 2-HTA. La corrispondenza tra il nuovo modello proposto e il modello cinetico dei “tre equilibri” (dopo ottimizzazione del LVRPA) è mostrata in Figura 5.18.

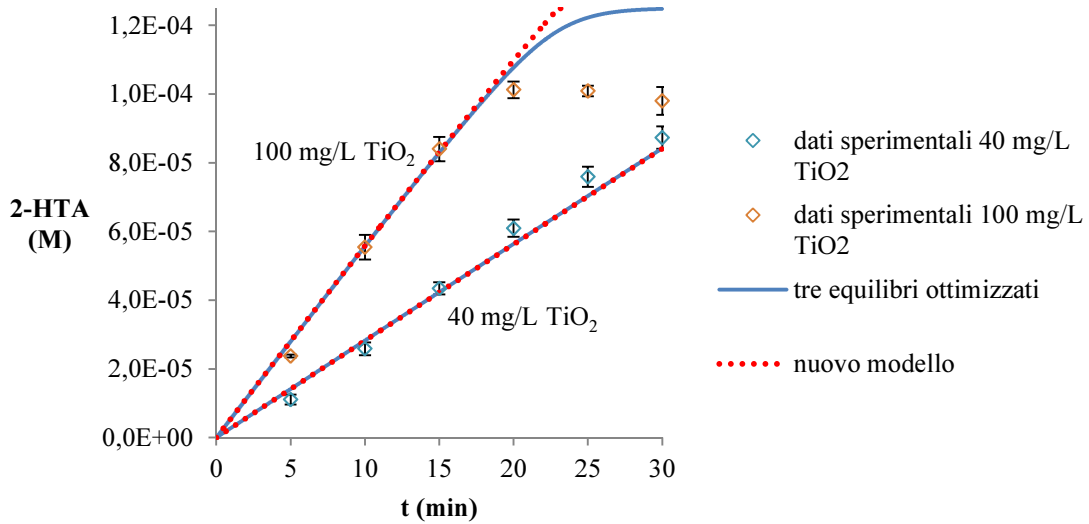


Figura 5.18. Confronto tra il nuovo modello proposto e il modello cinetico basato sugli equilibri di  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{h}^+$  ed  $\text{e}^-$ , per entrambe le concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  analizzate

Come si osserva, i due modelli forniscono esattamente lo stesso andamento, eccezion fatta per gli istanti temporali superiori ai 20 minuti e riferiti alla concentrazione di  $\text{TiO}_2$  di 100 mg/L, in quanto il nuovo modello non considera il rallentamento delle cinetiche di degradazione del TA man mano che esso si esaurisce.

## 6. CONFIGURAZIONE S2/M2

In questo capitolo sono presentati i risultati relativi alla configurazione S2/M2. Analogamente a quanto illustrato per la configurazione S1/M1, vengono inizialmente esposti i risultati della simulazione idrodinamica, successivamente si analizza il modello ottico, calibrato a partire da dati sperimentali, infine vengono mostrati i dati del modello cinetico e si confrontano questi ultimi con quanto ricavato dalle osservazioni di laboratorio.

### 6.1 Simulazioni idrodinamiche

Per la configurazione M2, le simulazioni idrodinamiche sono state svolte solamente nel dominio tridimensionale utilizzando il modello di turbolenza  $k-\varepsilon$  RNG, come conseguenza dei risultati ottenuti riproducendo il caso di letteratura di Mahmud et al. (2009) e della sostanziale corrispondenza di risultati ottenuti applicando differenti modelli idrodinamici ( $k-\varepsilon$  RNG,  $k-k\ell-\omega$  e RST) nelle simulazioni riferite alla configurazione M1. I risultati delle simulazioni idrodinamiche tridimensionali sono stati analizzati lungo i piano di taglio rappresentati in Figura 6.1.

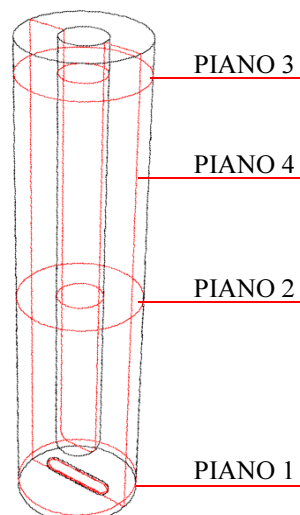


Figura 6.1. Piani di taglio lungo i quali sono stati analizzati i risultati della simulazione idrodinamica tridimensionale della configurazione M2: piani orizzontali alle quote  $z=0,46$  cm (piano 1),  $z=12$  cm (piano 2),  $z=24$  cm (piano 3) e piano frontale (piano 4)

E’ stata verificata l’indipendenza del risultato della modellazione idrodinamica dalla dimensione degli elementi della griglia utilizzata per la simulazione. In Figura 6.2 viene mostrato, a quote differenti, l’andamento della velocità tangenziale del fluido lungo il raggio del reattore al variare della griglia.

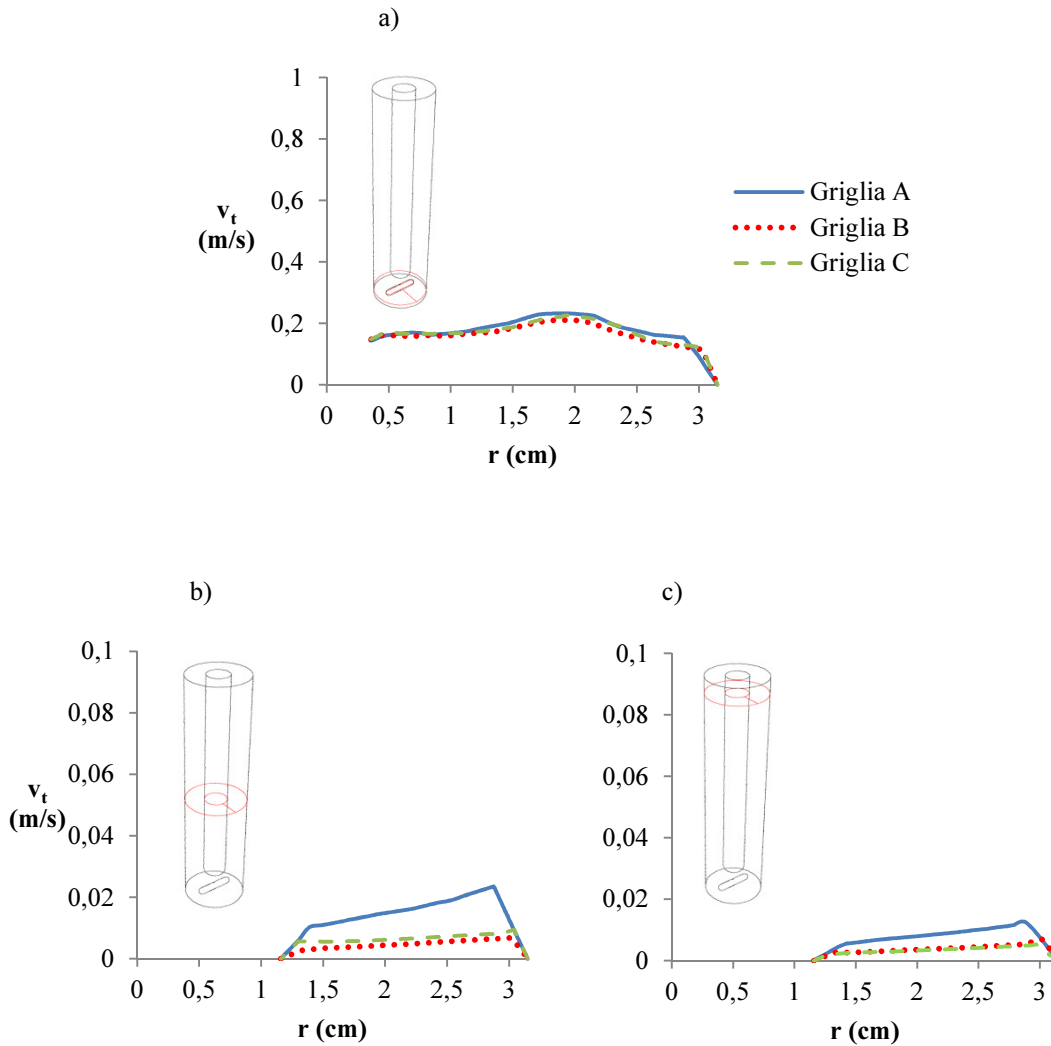


Figura 6.2. Andamento della velocità tangenziale del fluido lungo il raggio del reattore lungo il piano 1 (a), piano 2 (b) e piano 3 (c) al variare della griglia utilizzata

In corrispondenza dell’ancoretta magnetica l’andamento della velocità tangenziale del fluido non risulta influenzato dalla dimensione degli elementi della griglia utilizzata, mentre ad altezze più elevate la griglia “A” fornisce valori di velocità sovrastimati rispetto a quanto indicato dai risultati relativi alle griglie “B” e “C”, concordi tra loro.



La griglia “A” risulta costituita da un numero minore di elementi aventi dimensioni maggiori rispetto alle altre due griglie, non è quindi sufficientemente “fitta” per poter fornire un risultato della simulazione indipendente dalla dimensione dei suoi elementi, ciò risulta invece verificato per le griglie “B” e “C”. La *grid independence* del modello può considerarsi verificata in relazione ai risultati ottenuti utilizzando queste ultime due griglie: a parità di soluzione, si è quindi scelta la simulazione tramite la griglia “B” per via del minor onere computazionale.

In Figura 6.3 e Figura 6.4 è mostrato l’andamento vettoriale della velocità del fluido in seguito alla miscelazione operata dall’ancoretta magnetica.

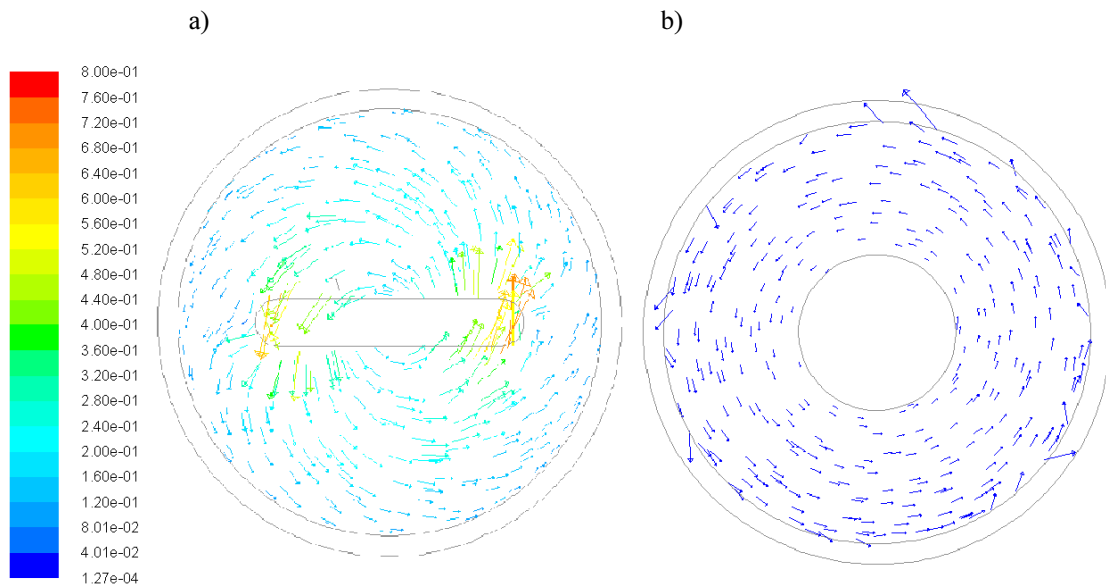


Figura 6.3. Andamento vettoriale della velocità del fluido in miscelazione lungo il piano 1 (a) e il piano 2 (b)

I maggiori valori di velocità si hanno in corrispondenza dell’ancoretta magnetica, dove la turbolenza risulta molto elevata. La sua rotazione trasmette al fluido circostante un moto ascendente lungo i bordi del reattore e discendente al centro, come si può notare dal particolare mostrato in Figura 6.4. Salendo lungo l’altezza del reattore, il fluido presenta invece un moto prevalentemente circolare, ruotando attorno alla lampada UV posta al centro del cilindro, con valori di velocità inferiori di un ordine di grandezza rispetto a quanto osservato in prossimità dell’ancoretta, ma comunque sufficienti a mantenere in miscelazione la sospensione. Analogamente a quanto riscontrato per la configurazione M1, si assume che la turbolenza generata dalla rotazione dell’ancoretta

magnetica fornisca una miscelazione tale da distribuire omogeneamente le specie chimiche presenti all’interno del reattore, che viene quindi considerato completamente miscelato.

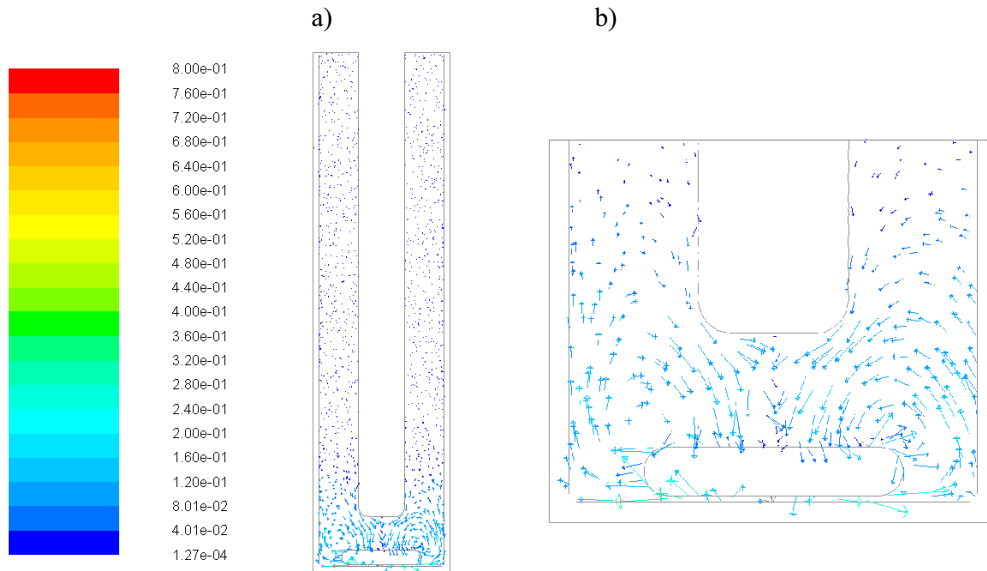


Figura 6.4. Andamento vettoriale della velocità del fluido in miscelazione lungo il piano 4 (a), con ingrandimento in prossimità dell’ancoretta magnetica (b)

## 6.2 Misurazioni e simulazione ottica

### 6.2.1 Misure radiometriche e calibrazione del modello

E’ stato misurato l’andamento dell’intensità radiante lungo il bordo esterno del reattore, nel caso in cui esso contenga acqua deionizzata o le due differenti sospensioni di  $\text{TiO}_2$  utilizzate per le prove di fotocatalisi. Le misure sono mostrate in Figura 6.5.

Si osserva un’intensità radiante pressoché nulla nella parte inferiore del reattore (la lampada dista infatti 2,5 cm dal fondo interno e la sua estremità inferiore è occupata da materiale isolante), mentre la presenza di  $\text{TiO}_2$  in sospensione provoca nella parte superiore del reattore una netta diminuzione dell’intensità radiante rispetto alla presenza di sola acqua deionizzata, tanto più grande quanto maggiore è la concentrazione di  $\text{TiO}_2$  presente: tale diminuzione risulta infatti pari a circa l’80 % per  $\text{TiO}_2$  in concentrazione 40 mg/L e a circa il 95 % per  $\text{TiO}_2$  in concentrazione 100 mg/L ed è dovuta all’assorbimento dell’energia radiante da parte delle particelle di biossido di titanio.

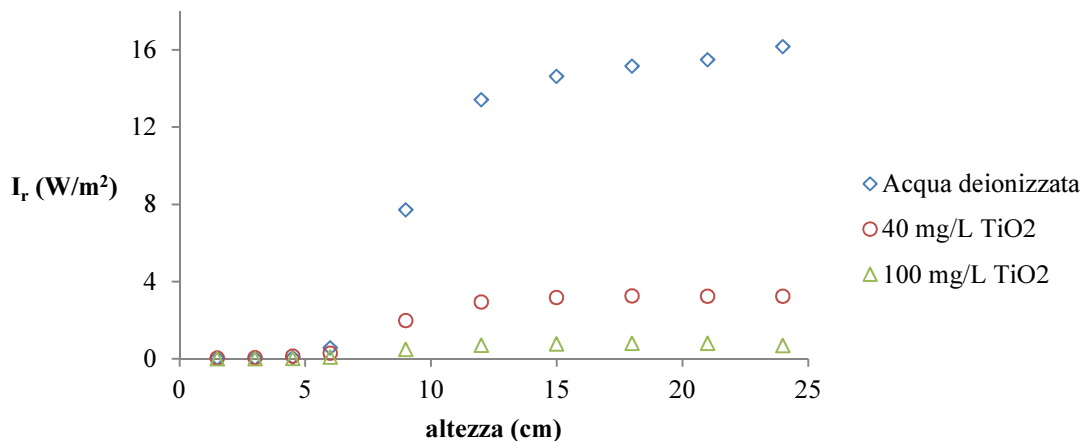


Figura 6.5. Andamento dell’intensità radiante lungo il bordo del reattore della configurazione S2

Analogamente a quanto discusso per la configurazione S1/M1, è stato utilizzato il valore di intensità radiante misurato sperimentalmente ad un’altezza di 15 cm dalla base del reattore contenente acqua deionizzata, pari a  $14,64 \text{ W/m}^2$ , per risalire alla potenza radiante emessa dalla lampada UV al fine di calibrare il modello ottico. Si è ottenuta una potenza radiante della lampada UV pari a  $41,90 \text{ W/m}^2$ .

### 6.2.2 Risultati del modello ottico e analisi del LVRPA

In Figura 6.6 sono mostrati, in termini di LVRPA, i risultati della simulazione ottica per entrambe le concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  considerate e secondo le due differenti interpretazioni per la modellazione del fenomeno della diffusione ottica (funzione di fase di Heyey e Greenstein e approccio isotropico). La parte inferiore del reattore non risente dell’irraggiamento della lampada, per cui in tale zona non si ha sviluppo del processo di fotocatalisi. La quantità di radiazione assorbita dalla sospensione cresce all’aumentare della concentrazione di  $\text{TiO}_2$  presente e, analogamente a quanto riscontrato nella configurazione M1, l’approccio isotropico adottato per descrivere i fenomeni di diffusione ottica fornisce, a pari concentrazione di catalizzatore, valori di LVRPA inferiori rispetto a quanto ottenuto utilizzando la funzione di fase di Heyey e Greenstein. La sottostima risulta più marcata per la concentrazione di  $\text{TiO}_2$  di 40 mg/L.

Ciò può essere osservato anche in Figura 6.7, dove è mostrato l’andamento di LVRPA lungo il raggio del reattore ad una quota pari a 15 cm.

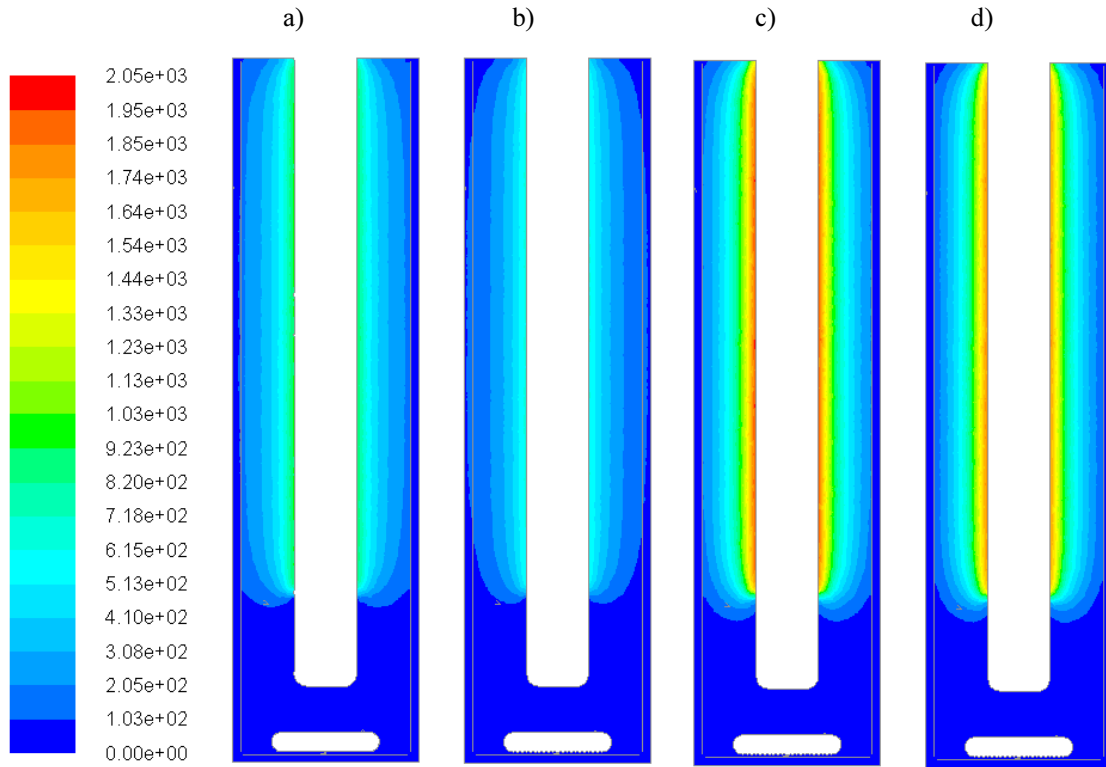


Figura 6.6. LVRPA per concentrazioni di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L (a,b) e 100 mg/L (c,d); modellazione della diffusione ottica con funzione di fase di Heyey e Greenstein (a,c) e con approccio isotropico (b,d)

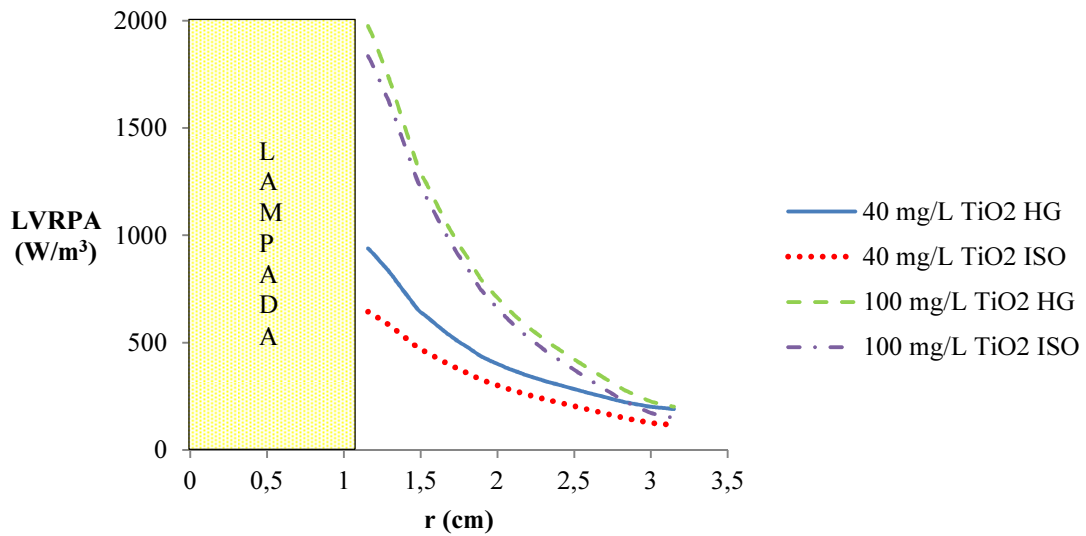


Figura 6.7. Andamento del LVRPA lungo il raggio del reattore ad un’altezza pari a 15 cm, al variare della concentrazione di TiO<sub>2</sub> analizzata e dell’approccio per la valutazione della diffusione ottica

Si nota come l’LVRPA decresca man mano che ci si sposta verso la parete esterna del reattore. Alla distanza di 1 cm dalla superficie esterna della lampada il valore di LVRPA si riduce del 50 % e del 75 % rispettivamente per concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L e 100 mg/L. Di conseguenza, nella zona a diretto contatto con la superficie della lampada si otterrà una maggior produzione istantanea di specie radicaliche, mentre il processo di fotocatalisi andrà diminuendo di intensità al crescere del raggio del reattore. Uno studio analogo dell’andamento dei valori di LVRPA lungo il raggio del reattore può rivelarsi utile per applicazioni a livello di macro scala al fine di ottimizzare l’efficienza del processo minimizzando le perdite di energia.

In Tabella 6.1 è riportata, per ogni componente della configurazione, la quantità di energia radiante assorbita.

Tabella 6.1. Energia assorbita dalle componenti della configurazione M2 (approccio HG)

Componente	40 mg/L $\text{TiO}_2$		100 mg/L $\text{TiO}_2$	
	W	%	W	%
Acqua e $\text{TiO}_2$	0,1931	34,4	0,3290	58,5
Vetro	0,0117	2,1	0,0062	1,1
Ancoretta magnetica	0,00003	0,01	0,000007	0,001
Pareti esterne del reattore	0,3569	63,5	0,2269	40,36

A differenza della configurazione M1, una frazione consistente dell’energia radiante emessa dalla lampada viene assorbita dalla sospensione di  $\text{TiO}_2$ . La configurazione M2 risulta quindi, dal punto di vista dell’ottimizzazione reattoristica, più efficiente rispetto alla precedente M1 in quanto permette un migliore sfruttamento della radiazione UV emessa con minori perdite.

Analogamente alla configurazione M1, per le simulazioni chimiche si è scelto di utilizzare i dati ottenuti con la modellazione tramite funzione di fase di Heyey e Greenstein, in quanto superiori rispetto ai risultati del modello ottico con approccio isotropico: il valore medio di LVRPA risulta quindi  $274,1 \text{ W/m}^3$  per una concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L e  $466,8 \text{ W/m}^3$  per una concentrazione pari a 100 mg/L.

## 6.3 Misurazioni e simulazione chimica

### 6.3.1 Misure sperimentali di $\text{OH}^\cdot$

In Tabella 6.2 sono riassunte le concentrazioni di 2-HTA ricavate dai dati sperimentali per le due concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  analizzate. In Figura 6.8 è rappresentato l’andamento temporale delle concentrazioni medie di 2-HTA e le relative incertezze.

I valori di concentrazione media di 2-HTA mostrano un andamento crescente nel tempo fino al raggiungimento di un valore di picco, in seguito al quale ha inizio un tratto discendente che, limitatamente alle prove con concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 100 mg/L, porta ad una concentrazione nulla di 2-HTA al termine della durata della prova. Questo andamento fa supporre che, contemporaneamente alla produzione di 2-HTA a partire da TA e  $\text{OH}^\cdot$ , avvenga anche la degradazione del 2-HTA stesso in ulteriori prodotti di ossidazione: tale fenomeno non è osservabile nella prima parte della prova sperimentale in quanto trascurabile rispetto alla produzione di 2-HTA, ma diventa predominante quando quest’ultima si arresta per esaurimento del TA inizialmente dosato. Tale andamento, che durante lo svolgimento delle prove di fotocatalisi nella configurazione S1 appare solo accennato per tempi di irraggiamento superiori a 20 minuti e con concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  pari a 100 mg/L, non si riscontra negli studi di letteratura. La mancata osservazione del fenomeno può essere dovuta ad un tempo di irraggiamento dei campioni troppo breve o ad un elevato dosaggio di TA, in relazione alla quantità di  $\text{TiO}_2$  presente. Irakawa et al. (2007) hanno infatti misurato la fluorescenza dopo tempi di irraggiamento della sospensione di  $\text{TiO}_2$  rispettivamente pari a 10 e 30 minuti: analogamente a quanto osservato nelle configurazioni S1 e S2, in tale intervallo temporale l’andamento della concentrazione di 2-HTA è di tipo crescente. Ancora, negli studi di letteratura il TA è stato inizialmente dosato in concentrazione maggiore rispetto a quanto utilizzato durante lo svolgimento delle prove sperimentali nelle configurazioni S1 e S2. Xiao et al. (2007), Kanazawa et al. (2012) e Irakawa et al. (2007) hanno infatti utilizzato concentrazioni iniziali di TA pari a 0,5, 2 e 3 mM: tali valori risultano essere rispettivamente 4, 16 e 24 volte superiori alla concentrazione di TA dosato nelle configurazioni S1 e S2 ( $1,25 \cdot 10^{-4}$  mol/L). Valori elevati di concentrazione ritardano l’istante temporale di esaurimento del TA e, di conseguenza, l’osservazione del

fenomeno di degradazione del 2-HTA. Si osservi inoltre come, una volta raggiunto il picco di concentrazione di 2-HTA, non sia più possibile ricavare la concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$  secondo quanto indicato dall’equazione 3.1, in quanto non sussiste più la relazione stechiometrica tra TA, 2-HTA e  $\text{OH}^\cdot$ .

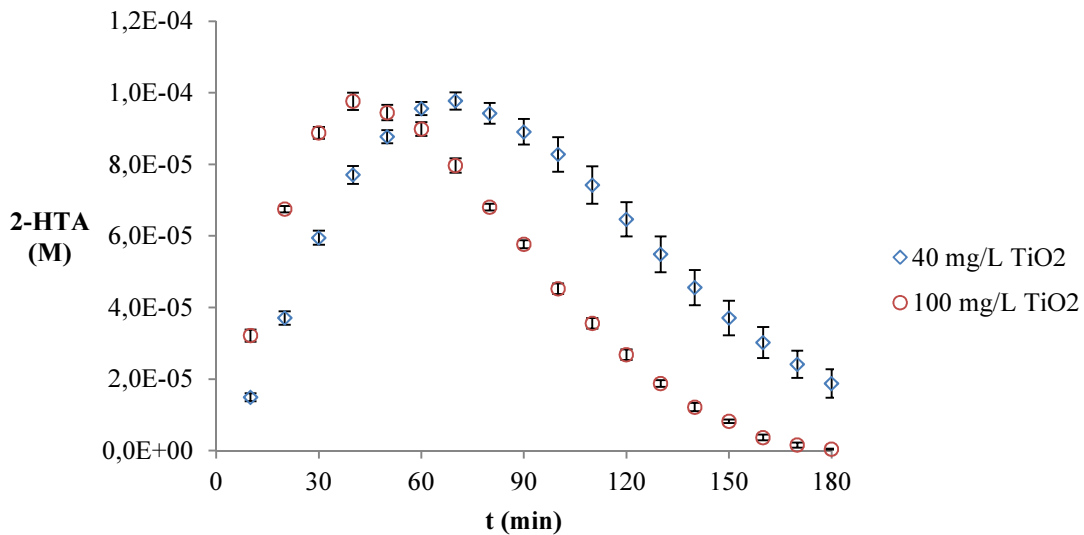


Figura 6.8. Andamento temporale delle concentrazioni medie di 2-HTA nella configurazione S2

Durante lo svolgimento delle prove di fotocatalisi nella configurazione S2, sono state condotte misure di assorbanza nell’intervallo UV compreso tra 300 e 400 nm per verificare che gli andamenti del 2-HTA osservati in Figura 6.8 non fossero dovuti ad una variazione delle proprietà ottiche della sospensione di  $\text{TiO}_2$  nel corso di ciascuna prova. I campionamenti sono stati effettuati ogni 30 minuti. I risultati sono mostrati in Figura 6.9. Per entrambe le concentrazioni di  $\text{TiO}_2$  non si osserva una rilevante variazione temporale dei valori di assorbanza, ciò implica che le proprietà ottiche della sospensione sono rimaste pressoché costanti durante lo svolgimento delle prove. Un comportamento analogo è stato sperimentalmente verificato anche da Turolla et al. (2015) in una configurazione differente. L’andamento dei dati di Figura 6.8 non risulta perciò attribuibile ad una modifica delle caratteristiche ottiche del catalizzatore.

Tabella 6.2. Concentrazioni (mol/L) di 2-HTA ottenute nelle prove di fotocatalisi nella configurazione S2

<b>t (min)</b>	<b>Media</b>	<b>Dev. std.</b>	<b>Max</b>	<b>Min</b>	<b>Err. %</b>
<b>40 mg/L TiO<sub>2</sub></b>					
10	1,5E-05	1,1E-06	1,6E-05	1,4E-05	7,4%
20	3,7E-05	1,9E-06	3,9E-05	3,5E-05	5,0%
30	5,9E-05	2,0E-06	6,2E-05	5,8E-05	3,3%
40	7,7E-05	2,5E-06	8,0E-05	7,5E-05	3,2%
50	8,8E-05	1,9E-06	8,9E-05	8,6E-05	2,1%
60	9,6E-05	1,8E-06	9,8E-05	9,4E-05	1,9%
70	9,8E-05	2,4E-06	1,0E-04	9,6E-05	2,5%
80	9,4E-05	2,9E-06	9,7E-05	9,1E-05	3,1%
90	8,9E-05	3,6E-06	9,1E-05	8,5E-05	4,0%
100	8,3E-05	4,8E-06	8,6E-05	7,7E-05	5,8%
110	7,4E-05	5,2E-06	7,8E-05	6,8E-05	7,0%
120	6,5E-05	4,8E-06	6,8E-05	5,9E-05	7,4%
130	5,5E-05	5,0E-06	5,9E-05	4,9E-05	9,1%
140	4,6E-05	4,9E-06	5,0E-05	4,1E-05	10,8%
150	3,7E-05	4,9E-06	4,2E-05	3,2E-05	13,1%
160	3,0E-05	4,4E-06	3,4E-05	2,5E-05	14,4%
170	2,4E-05	3,8E-06	2,7E-05	2,0E-05	15,8%
180	1,9E-05	4,0E-06	2,2E-05	1,4E-05	21,1%
<b>100 mg/L TiO<sub>2</sub></b>					
10	3,2E-05	1,7E-06	3,4E-05	3,1E-05	5,3%
20	6,7E-05	9E-07	6,8E-05	6,7E-05	1,3%
30	8,9E-05	1,7E-06	9,1E-05	8,8E-05	1,9%
40	9,8E-05	2,4E-06	9,9E-05	9,5E-05	2,5%
50	9,4E-05	2,1E-06	9,6E-05	9,2E-05	2,3%
60	9,0E-05	1,9E-06	9,2E-05	8,8E-05	2,2%
70	8,0E-05	2,0E-06	8,2E-05	7,8E-05	2,5%
80	6,8E-05	9E-07	6,9E-05	6,7E-05	1,4%
90	5,8E-05	1,1E-06	5,9E-05	5,7E-05	1,9%
100	4,5E-05	1,4E-06	4,6E-05	4,4E-05	3,2%
110	3,6E-05	1,5E-06	3,7E-05	3,4E-05	4,1%
120	2,7E-05	1,5E-06	2,8E-05	2,5E-05	5,5%
130	1,9E-05	9E-07	1,9E-05	1,8E-05	4,9%
140	1,2E-05	1,2E-06	1,3E-05	1,1E-05	9,6%
150	8E-06	5E-07	9E-06	8E-06	5,9%
160	4E-06	8E-07	4E-06	3E-06	22,1%
170	2E-06	7E-07	2E-06	9E-07	48,2%
180	4E-07	2E-07	6E-07	3E-07	37,1%



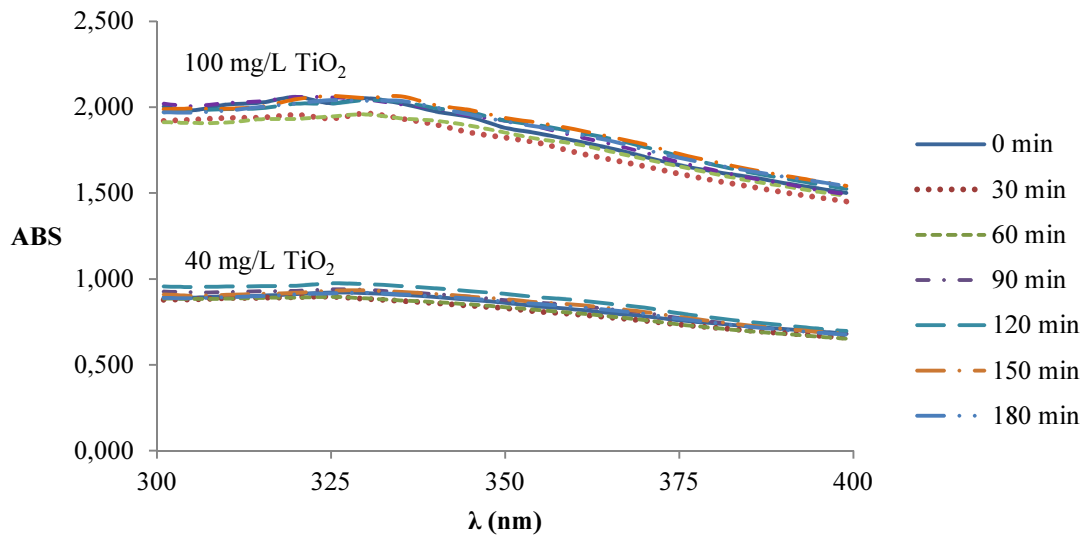


Figura 6.9. Misure di assorbanza effettuate nella configurazione S2 per concentrazioni di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L e 100 mg/L

### 6.3.2 Implementazione del modello cinetico

Analogamente a quanto visto per la configurazione M1, tramite il software Matlab è stata valutata nel tempo la produzione di specie radicaliche, il consumo di TA e la sua conversione in 2-HTA. Per descrivere la variazione temporale della concentrazione molare di lacune elettroniche [h<sup>+</sup>] ed elettroni [e<sup>-</sup>] sono state utilizzate le equazioni 5.1 e 5.2, mentre non è più stato possibile valutare la variazione della concentrazione di radicali ossidrilici tramite l’equazione 5.3, in quanto essa non considera i fenomeni di ossidazione di 2-HTA, osservati sperimentalmente. Nel tratto discendente del grafico di Figura 6.8, si sono ipotizzate due reazioni in parallelo: la degradazione del 2-HTA nei sottoprodotti 2-HTA<sub>s</sub> e l’ossidazione di questi ultimi in molecole più semplici. La degradazione di 2-HTA<sub>s</sub> introduce una forma di competizione con 2-HTA per il legame con i radicali OH<sup>•</sup>, rallentando di fatto il rateo consumo di 2-HTA. Nell’equazione differenziale sono quindi stati introdotti due nuovi termini per descrivere tali fenomeni:

$$\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = k_1[h^+][OH^-] - k_3[h^+][OH^{\bullet}] - k_4[e^-][OH^{\bullet}] - k_6[OH^{\bullet}]^2 +$$

$$- k_{TA}[TA][OH^{\bullet}] - k_{2-HTA}[2-HTA][OH^{\bullet}] - k_{2-HTA_s}[2-HTA_s][OH^{\bullet}] \quad (6.1)$$

All’istante iniziale della simulazione le concentrazioni di 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub> risultano nulle. Con  $k_{2-HTA}$  e  $k_{2-HTA_s}$  sono state indicate le costanti di reazione tra radicali ossidrilici e, rispettivamente, 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub>. Allo stato stazionario, la concentrazione di lacune ed elettroni è calcolabile tramite le equazioni 5.7 e 5.8, mentre la concentrazione di radicali ossidrilici risulta:

$$[OH^\cdot]_{SS} = \frac{-b_2 + \sqrt{b_2^2 - 4a_2c_2}}{2a_2} \quad (6.2)$$

$$a_2 = k_6$$

$$b_2 = k_3[h^+]_{SS} + k_4[e^-]_{SS} + k_{TA}[TA] + k_{2-HTA}[2-HTA] + k_{2-HTA_s}[2-HTA_s]$$

$$c_2 = k_1[h^+]_{SS}[OH^-]$$

Il consumo di TA è stato valutato tramite l’equazione differenziale 5.10, mentre non è più stato possibile descrivere l’andamento di 2-HTA tramite l’equazione 5.11 in quanto, analogamente all’equazione 5.3, non considera la degradazione di 2-HTA e dei suoi sottoprodotti 2-HTA<sub>s</sub>. E’ stata quindi introdotta una nuova equazione differenziale:

$$\frac{d[2-HTA]}{dt} = k_{TA}[TA][OH^\cdot]_{SS} - k_{2-HTA}[2-HTA][OH^\cdot]_{SS} \quad (6.3)$$

La variazione temporale della concentrazione dei sottoprodotti 2-HTA<sub>s</sub> risulta:

$$\frac{d[2-HTA_s]}{dt} = k_{2-HTA}[2-HTA][OH^\cdot]_{SS} - k_{2-HTA_s}[2-HTA_s][OH^\cdot]_{SS} \quad (6.4)$$

Per  $k_{TA}$  è stato utilizzato il valore  $2,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , precedentemente validato nella configurazione M1 dopo ottimizzazione del parametro ottico, mentre le costanti  $k_{2-HTA}$  e  $k_{2-HTA_s}$  sono state calibrate con procedura di ottimizzazione dei minimi quadrati (Matlab) utilizzando i dati sperimentali relativi alla sospensione contenente 40 mg/L di TiO<sub>2</sub>: la validazione è stata quindi eseguita sui dati riferiti alla concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 100 mg/L.

L’andamento della concentrazione di 2-HTA fornito dal modello cinetico per una concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L è rappresentato in Figura 6.10, dove viene

confrontato con i dati sperimentali. Il risultato proposto dal modello cinetico ben rappresenta i dati ottenuti sperimentalmente, in particolar modo nella parte di grafico in cui la concentrazione di 2-HTA presenta andamento crescente: in tale tratto la reazione principale prevede la degradazione del TA in 2-HTA secondo un rateo dettato dal valore di  $k_{TA}$  che, considerata la buona corrispondenza tra dati simulati e sperimentali, può ritenersi correttamente stimato in quanto non dipende dalla configurazione analizzata. Si osservi come l’introduzione del fenomeno di competizione tra 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub> per il legame con OH<sup>·</sup> sia necessaria per ottenere una corretta riproduzione dei dati sperimentali: se infatti si trascurasse tale fenomeno, ovvero se non venisse considerata l’equazione 6.4, il tratto discendente della curva di concentrazione di 2-HTA mostrerebbe una pendenza maggiore, come mostrato in Figura 6.10, in quanto si avrebbe una degradazione più rapida del 2-HTA, in disaccordo con i dati sperimentali. Diversamente dalla configurazione M1, una modifica dei parametri ottici non è stata ritenuta necessaria in quanto il valore medio di LVRPA utilizzato per la simulazione consente al modello cinetico di riprodurre correttamente i dati sperimentali: la configurazione reattoristica sperimentale S2 risulta quindi, dal punto di vista della simulazione ottica, più facilmente riproducibile in ambito modellistico rispetto alla configurazione S1.

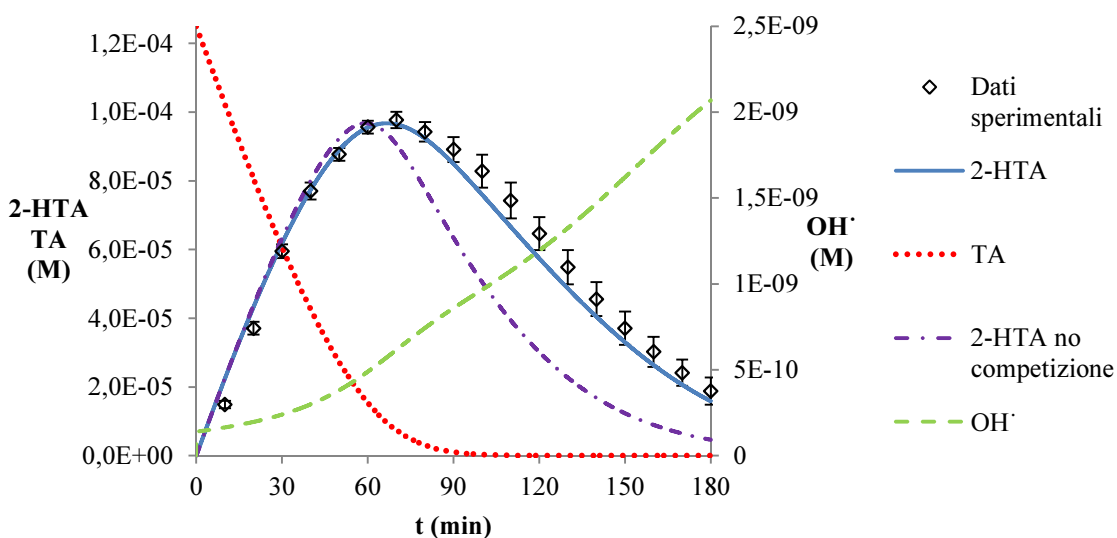


Figura 6.10. Andamento nel tempo delle concentrazioni di TA, 2-HTA e OH<sup>·</sup> secondo il modello cinetico proposto (TiO<sub>2</sub>: 40 mg/L) e andamento di 2-HTA in assenza di competizione con 2-HTA<sub>s</sub>

I valori delle costanti cinetiche che minimizzano la differenza tra dati simulati e sperimentali risultano essere  $2,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  per  $k_{2\text{-HTA}}$  e  $2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  per  $k_{2\text{-HTAs}}$ .

I ratei di consumo di TA, 2-HTA e 2-HTAs, strettamente legati alla produzione di radicali ossidrilici, sono:

$$R_{TA} = k_{TA}[OH^{\cdot}][TA] \quad (6.5)$$

$$R_{2\text{-HTA}} = k_{2\text{-HTA}}[OH^{\cdot}][2\text{-HTA}] \quad (6.6)$$

$$R_{2\text{-HTAs}} = k_{2\text{-HTAs}}[OH^{\cdot}][2\text{-HTAs}] \quad (6.7)$$

Esprimendo tali ratei in termini relativi tramite la formula 6.8, è stato valutato nel tempo il contributo di ciascuna specie nella competizione per il legame con i radicali ossidrilici prodotti tramite il processo di fotocatalisi (Figura 6.11).

$$r_i = \frac{R_i}{\sum_i R_i} \quad (6.8)$$

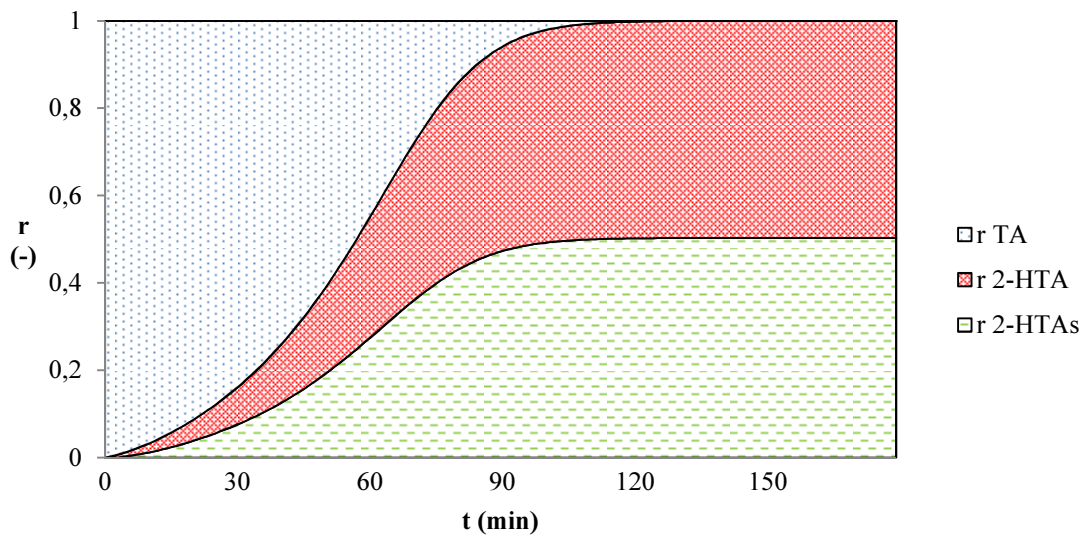


Figura 6.11. Contributo relativo di TA, 2-HTA e 2-HTAs nel competere per il legame con i radicali OH<sup>·</sup> prodotti tramite il processo di fotocatalisi a concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 40 mg/L

Nella parte iniziale della simulazione tutti i radicali prodotti reagiscono con il TA, in quanto 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub> non sono ancora presenti in concentrazioni rilevanti. Dopo circa 60 minuti, pari ad un terzo della durata complessiva della simulazione, il 50 % degli OH<sup>•</sup> prodotti continua a reagire con il TA, mentre il restante 50 % viene egualmente diviso tra i processi paralleli di degradazione di 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub>. A 120 minuti dall’inizio della simulazione, tutto il TA inizialmente dosato risulta esaurito: da tale istante fino al termine della prova gli OH<sup>•</sup> che continuamente si formano tramite il processo di fotocatalisi contribuiscono equamente alla degradazione di 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub>.

Il modello cinetico è stato successivamente applicato al caso con concentrazione di TiO<sub>2</sub> pari a 100 mg/L. I dati simulati sono stati confrontati con i risultati sperimentali e sono mostrati in Figura 6.12.

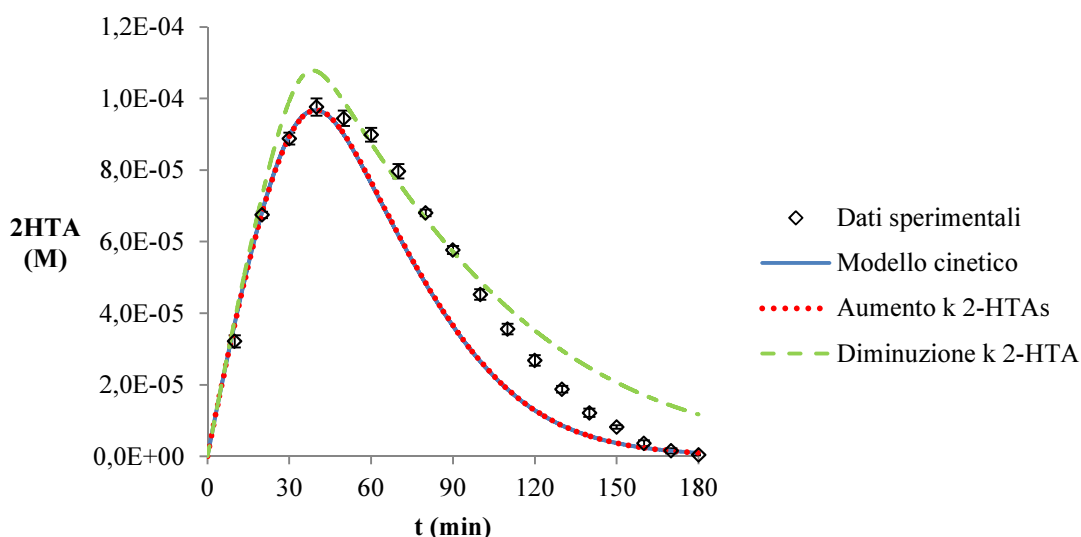


Figura 6.12. Andamento della concentrazione di 2-HTA nel tempo secondo il modello cinetico proposto (TiO<sub>2</sub>: 100 mg/L) e confronto con i risultati ottenuti aumentando il valore di k<sub>2-HTAs</sub> o diminuendo il valore di k<sub>2-HTA</sub>

Il modello riproduce correttamente i dati sperimentali solo nel tratto con andamento crescente, mentre sottostima le concentrazioni di 2-HTA nel tratto discendente, non riuscendo a simulare correttamente il processo di degradazione di 2-HTA. E' stata ipotizzata una modifica delle costanti cinetiche (Figura 6.12), diminuendo il valore di k<sub>2-HTA</sub> o incrementando quello di k<sub>2-HTAs</sub> al fine di rallentare il consumo di 2-HTA. La

modifica delle costanti cinetiche non ha consentito tuttavia di ottenere una migliore corrispondenza tra dati modellistici e sperimentali, in quanto una diminuzione del valore della costante  $k_{2-HTA}$  porta ad una sovrastima delle concentrazioni di 2-HTA, mentre un aumento di  $k_{2-HTA_S}$  al di sopra del valore proposto non apporta modifiche apprezzabili all’andamento simulato.

La difficoltà nel descrivere questo fenomeno di degradazione risente dell’assenza di fonti di letteratura su cui basarsi per lo sviluppo del modello. Non si conoscono i meccanismi di degradazione del 2-HTA e dei suoi sottoprodotti, l’affinità che essi hanno nel reagire con i radicali ossidrilici e i fenomeni di competizione che si generano. Con la decomposizione del 2-HTA in molecole organiche più semplici, non si esclude che il processo di ossidazione radicalica diventi selettivo, a favore di queste ultime: ciò giustificerebbe la maggiore concentrazione di 2-HTA osservata sperimentalmente rispetto a quella simulata. Si propone il monitoraggio delle specie organiche presenti nel reattore durante lo svolgimento della prova sperimentale, effettuabile ad esempio tramite tecniche di cromatografia e spettrometria di massa, al fine di avere una più chiara conoscenza delle reazioni che intervengono durante il processo di degradazione del TA.

Il modello cinetico proposto fornisce una corrispondenza complessivamente buona con i dati sperimentali relativi al processo di fotocatalisi con  $TiO_2$  in concentrazione pari a 40 mg/L ma solamente parziale con i dati riferiti alla sospensione contenente 100 mg/L di  $TiO_2$ : nonostante ciò ci si è comunque proposti, analogamente a quanto svolto per la configurazione M1, di implementare un modello alternativo in grado di calcolare la concentrazione istantanea di  $OH^\cdot$ , e quindi la produzione di 2-HTA, svincolandosi dalle tre equazioni di equilibrio 5.7, 5.8 e 6.2, che, come già evidenziato, richiedono un elevato grado di precisione del software di calcolo, sono risolvibili solo iterativamente e con un notevole aggravio dei tempi di simulazione. Tuttavia, diversamente dalla configurazione M1, la concentrazione di radicali ossidrilici risulta relazionata non solo al valore di LVRPA e alla concentrazione di TA, ma anche alla presenza di 2-HTA e 2-HTA<sub>S</sub>:

$$OH^\cdot = f(LVRPA, TA, 2-HTA, 2-HTA_S) \quad (6.9)$$

Poiché  $\text{OH}^\cdot$  dipende contemporaneamente dai valori assunti da LVRPA, TA, 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub>, non è stato possibile studiare i parametri che relazionano la concentrazione di radicali ossidrilici a ciascuna delle quattro variabili. Di conseguenza, non si è riusciti ad esplicitare la formula dell’equazione 6.9. Una possibile alternativa per risalire ad una relazione tra le diverse variabili potrebbe consistere nello sviluppo di una rete neurale: si tratta di uno strumento modellistico “a scatola nera”, il cui algoritmo non è noto ma che, dopo una fase di apprendimento durante la quale si sviluppa una funzione di calcolo a partire da un campione di dati, è in grado di fornire un risultato (la concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$ ) sulla base dei dati di input in suo possesso (LVRPA, TA, 2-HTA e 2-HTA<sub>s</sub>).





## 7. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

I risultati conseguiti per le due configurazioni sperimentali analizzate hanno permesso di evidenziare i punti di forza e di debolezza dei modelli proposti in questo elaborato.

Per quanto riguarda l’aspetto idrodinamico, le soluzioni ottenute hanno mostrato in entrambe le configurazioni la loro indipendenza sia dalla tipologia di griglia utilizzata, sia dal modello di turbolenza applicato, per cui, nonostante le semplificazioni assunte, si ritiene che le simulazioni riproducano correttamente l’effetto di miscelazione generato dalla rotazione dell’ancoretta magnetica. Per un’ulteriore validazione dei risultati, si propone l’analisi del campo di moto della sospensione tramite tecniche PIV (*Particle Image Velocimetry*).

Relativamente alla configurazione S1/M1 i risultati forniti dalla simulazione chimica hanno evidenziato una sottostima del valore di LVRPA, attribuibile alla difficoltà riscontrata dal modello ottico nel riprodurre i fenomeni di irraggiamento e diffusione luminosa all’interno del dominio studiato, approssimato ad un cilindro collimatore. Uno studio di ottimizzazione tramite i minimi quadrati ha tuttavia permesso di ottenere, incrementando del 35 % il valore di LVRPA, una buona corrispondenza tra i risultati modellistici e i dati sperimentali. Dalla validazione sono stati esclusi i dati sperimentali riferiti alla sospensione con 100 mg/L di  $\text{TiO}_2$  e relativi ad istanti temporali superiori ai 20 minuti, non essendo riproducibili dal modello poiché, per questa configurazione, si è trascurata la degradazione del 2-HTA. Tale fenomeno è invece stato considerato per l’elaborazione del modello cinetico relativo alla configurazione S2/M2, in quanto i risultati delle prove di laboratorio hanno evidenziato come, parallelamente al consumo di TA, la produzione di  $\text{OH}^\cdot$  provochi l’ossidazione di 2-HTA in sottoprodotti di reazione, i quali a loro volta vengono degradati in molecole più semplici, entrando in competizione con il 2-HTA per il legame con i radicali ossidrilici. Il modello cinetico è stato quindi adattato per poter riprodurre questo comportamento, non riscontrato in letteratura: relativamente alla sospensione con concentrazione di  $\text{TiO}_2$  pari a 40 mg/L si è ottenuta una buona corrispondenza tra dati simulati e sperimentali, mentre per quanto riguarda le prove con  $\text{TiO}_2$  in concentrazione pari a 100 mg/L la corrispondenza tra risultati modellistici e sperimentali è stata solo parziale. Diversamente dalla configurazione M1, la mancanza di una corretta interpolazione dei dati di laboratorio

non è da attribuire ad una sottostima del valore di LVRPA, ma alla carenza di fonti di letteratura in grado di far luce sui fenomeni coinvolti nel processo di degradazione del 2-HTA per permettere il perfezionamento del modello cinetico proposto. Potrebbe risultare utile a tal proposito il monitoraggio delle differenti molecole organiche prodotte dalla degradazione del TA durante lo svolgimento delle prove sperimentali, utilizzando ad esempio tecniche di cromatografia e spettrometria di massa.

Infine, un ulteriore sviluppo futuro potrebbe riguardare l’implementazione del modello cinetico tramite il software Fluent, così da monitorare la produzione di radicali ossidrilici e la degradazione dei composti organici non più in termini di concentrazioni medie ma a livello locale in tutti i punti del dominio di reazione studiato: a tale scopo è necessario realizzare un modello che richieda una precisione di calcolo inferiore rispetto a quello proposto o che, in alternativa, permetta di ricavare la concentrazione di  $\text{OH}^\cdot$  senza la risoluzione iterativa delle tre equazioni di equilibrio presentate in questo lavoro. Secondo quanto già discusso al capitolo 6, per la soluzione di questo problema potrebbe risultare utile lo sviluppo di una rete neurale.

## **8. BIBLIOGRAFIA**

Alfano O. M., Cabrera M. I., Cassano A. E. (1997). Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.* 172, 370–379.

Bahnmann D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy* 77, 445-459.

Blanco J., Malato S., De Las Nieves J., Fernandez P. (2001). Method of sedimentation of colloidal semiconductor particles, European patent application EP-1-101-737-A1, European Patent Office Bulletin 21.

Boyjoo Y., Ang M., Pareek V. (2013). Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science* 101, 764-784.

Bradley B. R., Daigger G. T., Rubin R., Tchobanoglous G. (2002). Evaluation of onsite wastewater treatment technologies using sustainable development criteria. *Clean Technol. Environ. Policy* 4, 87-99.

Brucato A., Cassano A. E., Grisafi F., Montante G., Rizzuti L., Vella G. (2006). Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model. *American Institute of Chemical Engineers Journal* Vol. 52 (11), 3882-3890.

Burns R., Crittenden J. C., Hand D. W., Sutter L. L., Salman S. R. (1999). Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis. *J. Environ. Eng.* 125, 77-85.

Buwa V. V., Deo D. S., Ranade V. V. (2006). Eulerian–Lagrangian simulations of unsteady gas–liquid flows in bubble columns. *Int. J. Multiphase Flow* 32, 864–885.

Cabrera M. I., Alfano O. M., Cassano A. E. (1996). Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *J. Phys. Chem.* 100, 20043–20050.

Cabrera M. I., Negro A. C., Alfano O. M., Cassano A. E. (1997). Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack II: kinetics of the decomposition of trichloroethylene using titanium dioxide. *Journal of Catalysis* 172, 380–390.

Carvalho M. G., Farias T. L. (1998). Modelling of heat transfer in radiating and combusting systems. *Institution of Chemical Engineers*, Vol 76, Part A.

Cassano A. E., Alfano O. M. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal. Today* 5 8, 167–197.

Chen D., Ray A. K. (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension. *Water Res.* 32, 3223–3234.

Chin S. S., Chiang K., Fane A. G. (2006). The stability of polymeric membranes in TiO<sub>2</sub> photocatalysis process. *J. Memb. Sci.* 275, 202-211.

Chong M. N., Lei S., Jin B., Saint C., Chow C. W. K. (2009). Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Sep. Purif. Technol.* 67, 355-363.

Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research* 44, 2997-3027.

Diaz E. M., Montes F. J., Galan M. A. (2009). Influence of the lift force closures on the numerical simulation of bubble plumes in a rectangular bubble column. *Chem. Eng. Sci.* 64, 930–944.

Doll T. E., Frimmel F. H. (2005). Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Water Res.* 39, 847-854.

Duran J. E., Mohseni M., Taghipour F. (2010). Modeling of annular reactors with surface reaction using computational fluid dynamics (CFD). *Chem. Eng. Sci.* 65, 1201–1211.

Elyasi S., Taghipour F. (2010). Simulation of UV photoreactor for degradation of chemical contaminants: model development and evaluation. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2056–2063.

Esplugas S., Gimenez J., Conteras S., Pascual E., Rodriguez M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 36, 1034–1042.

Farzpourmachiani A., Shams M., Shadaram A., Azidehak F. (2011). Eulerian–Lagrangian 3-D simulations of unsteady two-phase gas–liquid flow in a rectangular column by considering bubble interactions. *International Journal of Non-Linear Mechanics* 46, 1049–1056.

Fernández-Ibáñez P., Sichel C., Polo-Lopez M.I., De Cara-Garcia M., Tello J.C. (2009). Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors. *Catal. Today* 144, 62–68.

Fiveland W. A. (1984). Discrete-ordinates solutions of the radiative transport equation for rectangular enclosures. *J. Heat Transfer* 106, 699.

Fluent 12.0 (2009). Theory Guide. Ansys Inc.

Fogler H. S., (1999). Elements of chemical reaction engineering: chapter 10. Catalysis and catalytic reactors. Prentice-Hall PTR Inc, 581–685.

Fu J., Ji M., Wang Z., Jin L., An D. (2006). A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 131, 238–242.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63, 515-582.

Gaya U. I., Abdullah A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9, 1-12.

Grcic I., Li Puma G. (2013). Photocatalytic degradation of water contaminants in multiple photoreactors and evaluation of reaction kinetic constants independent of photon absorption, irradiance, reactor geometry and hydrodynamics. *Env. Sci. Tech.* 47, 13702-13711.

Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Hermann J. M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158, 27-36.

Habibi M H., Hassanzadeh A., Mahdavi S. (2005). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 172, 89-96.

Halasz G., Gyüre B., Janosi I. M., Szabó K. G., Tél T. (2007). Vortex flow generated by a magnetic stirrer. *Am. J. Phys.* 75, 1092.

Herrmann J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53, 115-129.

Hirakawa T., Yawata K., Nosaka Y. (2007). Photocatalytic reactivity for O<sub>2</sub><sup>·-</sup> and OH<sup>·</sup> radical formation in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> suspension as the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition. *Applied Catalysis A: General* 325, 105–111.

Hu C., Yu J. C., Hao Z., Wong P. K. (2003). Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 35–47.

Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications* 2, 207-210.

Jassby D., Budarz J. F., Wiesner M. (2012). Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 12, 6934-6941.

Kanazawa S., Furuki T., Nakaji T., Akamine S., Ichiki R. (2012). Application of chemical dosimetry to hydroxyl radical measurement during underwater discharge. 7<sup>th</sup> International Conference on Applied Electrostatics (ICAES-2012). *Journal of Physics: Conference Series* 418.

Kumar K. V., Porkodi K., Rocha F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications* 9, 82–84.

Lee D. K., Kim S. C., Cho I. C., Kim S. J., Kim S. W. (2004). Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 34, 59-66.

Li Puma G., Khor J. N., Brucato A. (2004). Modeling of an annular photocatalytic reactor for water purification: oxidation of pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3737-3745.

Litter M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.* 23, 89-114.

Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Scientific reports* 4, 4043.

Mahmud T., Haque J. N., Roberts K. J., Rhodes D., Wilkinson D. (2009). Measurements and modelling of free-surface turbulent flows induced by a magnetic stirrer in an unbaffled stirred tank reactor. *Chemical Engineering Science* 64, 4197-4209.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1-59.

Mehrotra K., Yablonsky G. S., Ray A. K. (2005). Kinetic studies of photocatalytic degradation in a TiO<sub>2</sub> slurry system: distinguishing working regimes and determining rate dependences. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2273-2281.

Messa G. V. (2013). Two-fluid model for solid-liquid flows in pipeline systems. Ph. D. thesis. Doctoral Program in Environmental and Infrastructure Engineering, XXV cycle. Politecnico di Milano.

Neppolian B., Choi H. C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V. (2002). Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials* B89, 303-317.

Ni M., Leung M. K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renew. Sust. Energy Rev.* 11, 401-425.

Ochuma I. J., Fishwick R. P., Wood J., Winterbottom J. M. (2007). Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction



kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Appl. Catal. B: Environ.* 73, 259-268.

Ohtani B., Prieto-Mahaney O., Li D., Abe R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 216, 179–182.

Pareek V. (2005). Light intensity distribution in a dual-lamp photoreactor. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 3, 56.

Pareek V. K., Cox S. J., Brungs M. P., Young B., Adesina A. A. (2003). Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor. *Chem. Eng. Sci.* 58, 859–865.

Pareek V. K., Adesina A. A. (2004). Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume. *American Institute of Chemical Engineers J.* 50, 1273–1288.

Pareek V., Chong S., Tade M., Adesina A. A. (2008). Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. *Asia Pac. J. Chem. Eng.* 3, 171–201.

Piazzoli A. (2013). Reattività fotoindotta del biossido di titanio: misure di specie radicaliche. Tesi di laurea magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio. Politecnico di Milano.

Pozzo R. L., Baltana M. A., Cassano A. E. (1997). Supported titanium dioxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catal. Today* 39, 219-231.

Qi N., Zhang H., Jin B., Zhang K. (2011). CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 172, 84-95.

Quan Y., Pehkonen S. O., Madhumita B. (2004). Evaluation of three different lamp emission models using novel application of potassium ferrioxalate actinometry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 948–955.

Reyes-Coronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., De Coss R., Oskam G. (2008). Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* 19, 145605.

Rizzo L., Koch J., Belgiorno V., Anderson M. A. (2007). Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO<sub>2</sub> nanofilm. *Desalination* 211, 1-9.

Romero R. L., Alfano O. M., Cassano A. E. (1997). Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3094–3109.

Romero R. L., Alfano O. M., Cassano A. E. (2003). Radiation field in an annular, slurry photocatalytic reactor. 2. Model and experiments. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2479–2488.

Romero R. L., Alfano O. M., Cassano A. E. (2009). Photocatalytic reactor employing titanium dioxide: from a theoretical model to realistic experimental results. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 10456–10466.

Sanyal J., Roy S., Dudukovic M. P. (1999). Numerical simulation of gas–liquid dynamics in cylindrical bubble column reactors. *Chem. Eng. Sci.* 54, 5071–5083.

Saqib M., Muneer M. (2003). TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes Pigm.* 56, 37-49.

Saran M., Summer K. H. (1999). Assaying for hydroxyl radicals: hydroxylated terephthalate is a superior fluorescence marker than hydroxylated benzoate. *Free Radical Res.* 31, 429–436.

Satuf M. L., Brandi R. J., Cassano A. E., Alfano O. M. (2005). Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6643–6649.

Siegel R., Howell J. R. (2010). *Thermal radiation heat transfer*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. ISBN 978-1-4398-9455-2.

Sozzi D. A., Taghipour F. (2006). Computational and experimental study of annular photo-reactor hydrodynamics. *Int. J. Heat Fluid Flow*, vol. 27, 1043–1053.

Stylidi M., Kondarides D. I., Verykios X. E. (2003). Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.* 40, 271-286.

Tabib M. V., Roy S. A., Joshi J. B. (2008). CFD simulation of bubble column – an analysis of interphase forces and turbulence models. *Chem. Eng. J.* 139, 589–614.

Tang C., Chen V. (2004). The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreactor. *Water Res.* 38, 2775-2781.

Toepfer B., Gora A., Li Puma G. (2006). Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. *Appl. Catal. B: Environ* 68,171–180.

Toor A. P., Verma A., Jotshi C. K., Bajpai P. K., Singh V. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor. *Dyes Pigm.* 68, 53-60.

Trujillo F. J., Safinski T., Adesina A. A. (2010). Oxidative photomineralization of dichloroacetic acid in an externally-irradiated rectangular bubble tank reactor: computational fluid dynamics modeling and experimental verification studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 6722–6734.

Tryba B., Toyoda M., Morawski A. W., Nonaka R., Inagaki M. (2006). Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO<sub>2</sub> in the relation to crystallinity. *Applied Catalysis B: Environmental* 71, 163–168.

Turchi C. S., Ollis D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.* 122, 178–192.

Turolla A. (2010). Elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio: modellizzazione del reattore e studio delle cinetiche. Tesi di laurea magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio. Politecnico di Milano.

Turolla A. (2014). Heterogeneous photocatalysis and electrophotocatalysis on nanostructured titanium dioxide for water and wastewater treatment: process assessment, modelling and optimization. Ph. D. thesis. Doctoral Program in Environmental and Infrastructure Engineering, XXVII cycle. Politecnico di Milano.

Turolla A., Piazzoli A., Budarz J. F., Wiesner M. R., Antonelli M. (2015). Experimental measurement and modeling of reactive species generation in TiO<sub>2</sub> nanoparticle photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 271, 268-268.

Versteeg H. K., Malalasekera W (1995). An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. Longman Scientific & Technical. Longman Group Ltd, Harlow, Essex. ISBN 0-582-21884-5.

Vinodgopal K., Wynkoop D. E., Kamat P. V. (1996). Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, Acid Orange 7, on TiO<sub>2</sub> particles using visible light. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1660-1666.

Wang W., Ku Y., Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO<sub>2</sub> and Nafion-coated TiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 261–268

Wang K., Zhang J., Lou L., Yang S., Chen Y. (2004). UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> particles: the influence of inorganic anions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165, 201-207.

Xiao Q., Si Z., Zhang J., Xiao C., Tan X. (2007). Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline. *Journal of Hazardous Materials* 150, 62–67.

Yang G. C. C., Li C. J. (2007). Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes. *Sep. Purif. Technol.* 58, 159-165.

Yang H., Cheng H. (2007). Controlling nitrite level in drinking water by chlorination and chloramination. *Sep. Purif. Technol.* 56, 392-396.

Yang Q., Pehkonen S. O., Ray M. B. (2005). Light distribution model for an annular reactor with a cylindrical reflector. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3471–3479.

Yu Y., Yu J. C., Yu J. G., Kwok Y. C., Che Y. K., Zhao J. C., Ding L., Ge W. K., Wong P. K. (2005). Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes. *Appl. Catal. A: Gen.* 289, 186-196.

Zhang X., Pan J.H., Du A.J., Fu W., Sun D.D., Leckie J.O. (2009). Combination of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanowire photocatalytic oxidation with microfiltration for water treatment. *Water Res.* 43, 1179-1186.

Zhao Y., Zhong J., Li H., Xu N., Shi J. (2002). Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO<sub>2</sub> particles. *J. Memb. Sci.* 208, 331-341.



## **9. SITOGRAFIA**

Aerosil.com

Italquartz.it

Sigma-zentrifugen.de