

**POLITECNICO DI MILANO**

**Facoltà di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale**

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria  
per l'Ambiente e il Territorio



**Elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio:  
modellizzazione del reattore e studio delle cinetiche**

**Relatore:**

**Ing. Manuela ANTONELLI**

**Correlatori:**

**Ing. Massimiliano BESTETTI**

**Dott.ssa Laura ROMELE**

**Tesi di Laurea di:**

**Andrea TUROLLA**

**Matricola 724946**

Anno Accademico 2009/2010



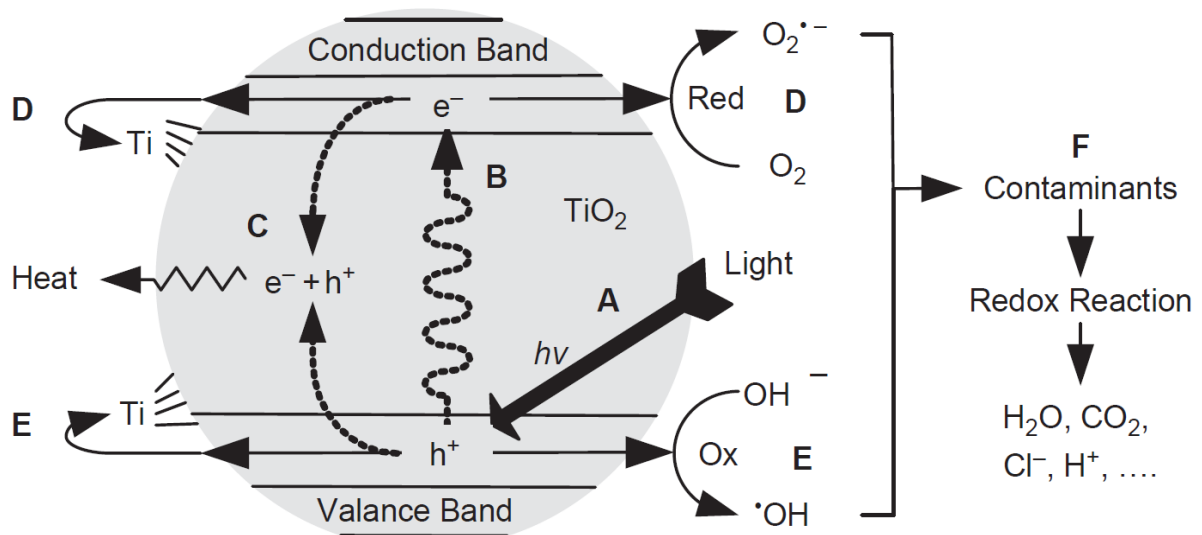
## Introduzione

Il presente lavoro è dedicato allo studio di processi di elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanostrutturato finalizzati alla degradazione di composti organici.

Si tratta di processi di ossidazione avanzata (AOP), basati su meccanismi di ossidazione chimica per via radicalica dovuti alle proprietà fotoelettrochimiche del biossido di titanio, semiconduttore fotosensibile alla radiazione ultravioletta.

Rappresentano uno sviluppo dei processi di fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio, studiati a partire dagli anni '70 in seguito alle ricerche condotte da Fujishima (1972), che hanno messo in mostra le interessanti caratteristiche di tale materiale.

Il meccanismo di fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio per la distruzione di contaminanti in fase liquida è stato proposto e formalizzato per la prima volta nel 1993 da Ollis e Al-Ekabi, quindi rivisto e discusso in moltissime pubblicazioni scientifiche (inter alia: Diebold, 2003; Carp et al., 2004; Fujishima et al., 2008; Choi et al., 2010) ed è riportato schematicamente in figura I.



**Figura I - Schema di processo di reazioni di fotocatalisi eterogenea: (A) irraggiamento della superficie da parte di fotoni di caratteristiche energetiche adeguate, (B) salto di banda e formazione di coppie lacuna-elettrone, (C) ricombinazione di parte degli elettroni e delle lacune con rilascio di calore e interruzione della catena di processi da essi promossa, (D) formazione di radicali anioni superossido, (E) formazione di radicali idrossilici, (F) reazioni ossidoriduttive dei contaminanti (Choi et al., 2010).**

I processi di elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanotubolare si differenziano da quelli di fotocatalisi per due caratteristiche peculiari, tali da garantire rendimenti superiori:

- il biossido di titanio nanostrutturato, costituito da formazioni nanotubolari altamente ordinate, cresciuto per ossidazione anodica sulla superficie di un supporto in titanio,
- la polarizzazione anodica (bias) del materiale fotocatalitico, ovverosia l'imposizione di un potenziale di cella per mezzo di un potenziostato, resa possibile dal contatto elettrico garantito dalle caratteristiche del supporto prodotto.

I processi sono svolti all'interno di una cella elettrofotocatalitica, costituita da:

- foto-anodo rete Ti/TiO<sub>2</sub>,
- elettrodo di riferimento Ag/AgCl,
- catodo in titanio attivato,
- lampada UV,
- sistema di insufflazione di aria,
- circuito di polarizzazione.

Tale apparato è composto fondamentalmente da una cella elettrochimica convenzionale a tre elettrodi, nella quale sono inseriti una sorgente radiativa di lunghezza d'onda appropriata e un sistema di insufflazione di aria in grado di mantenere la concentrazione di ossigeno prossima ai livelli di saturazione (Zlamal et al., 2007).

Nel presente lavoro si sono studiate le proprietà fotoelettrochimiche del biossido di titanio nanotubolare in dipendenza da diversi parametri operativi, valutate in funzione della risposta fotoelettrica prodotta dal materiale stesso:

- orientamento e distanza della superficie catalitica rispetto alla sorgente luminosa,
- concentrazione del composto organico modello da rimuovere (colorante azoico),
- tensione di polarizzazione anodica (bias),
- soluzione di ossidazione anodica del materiale fotocatalitico.

A partire dai risultati ottenuti si è individuata la configurazione ottimale di un reattore di elettrofotocatalisi, le cui caratteristiche geometriche sono state determinate per mezzo di una modellizzazione volta a massimizzarne la risposta fotoelettrica.

Infine si sono svolte prove di degradazione del colorante con l'obiettivo di verificare le capacità degradative del processo e studiare le cinetiche coinvolte.

# Materiali e metodi

## Preparazione del catalizzatore

Il materiale fotocatalitico è stato cresciuto su reti di titanio grado 2 attraverso un processo di ossidazione anodica. Si sono utilizzate due distinte soluzioni di anodizzazione:

- glicerolo ( $C_3H_8O_3$ ) + ammonio fluoruro ( $NH_4F$ ) 0,5%,
- acido solforico ( $H_2SO_4$ ) + acido fluoridrico ( $HF$ ) 0,15%.

La procedura seguita per l'ossidazione anodica è la seguente:

- 1) sgrassaggio in acetone e ultrasuoni per 10 minuti, lavaggio con acqua deionizzata e asciugatura con flusso di azoto,
- 2) trattamento termico in forno a muffola a  $400^\circ C$  per 180 minuti,
- 3) disossidazione dei campioni per immersione di 15 s in soluzione di acido solforico 1 M e acido fluoridrico 10%, lavaggio con acqua deionizzata e asciugatura con flusso di azoto,
- 4) ossidazione anodica delle reti, secondo le specifiche indicate in tabella I,
- 5) trattamento termico in forno a muffola a  $400^\circ C$  per 180 minuti, affinché il biossido amorfo si trasformasse nella fase cristallina anatasio.

Le reti  $Ti/TiO_2$  prodotte sono state sottoposte ad analisi microscopica SEM (Zeiss, EVO 50 EP) e a caratterizzazione cristallografica XRD (Philips, PW-1830).

**Tabella I – Parametri operativi dei processi di ossidazione anodica.**

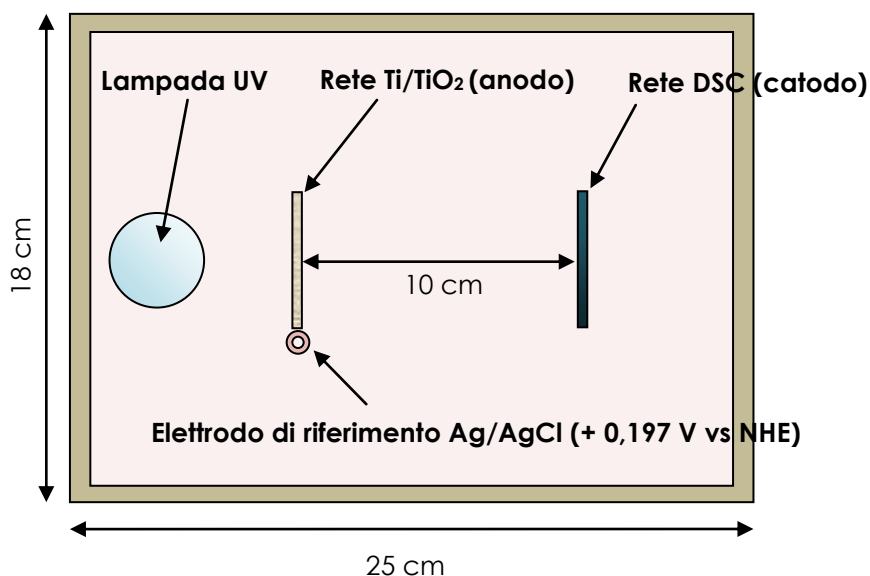
Modalità	Configurazione		
	1	2	3
Caratteristiche catalizzatore	Reti rettangolari, 40x5 cm		Rete cilindrica, raggio 2,25 cm
Tensione di cella [V]	20	20	20
Temperatura di anodizzazione [ $^\circ C$ ]	Ambiente $\approx 25$	$\approx 10$	$\approx 10$
Elettrolita	$C_3H_8O_3$ + $NH_4F$ 0,5%	$H_2SO_4$ 1M + $HF$ 0,15%	$H_2SO_4$ 1M + $HF$ 0,15%
Durata processo [h]	24	24	24
Tipologia catodi	Reti in titanio DSC	Reti in titanio DSC	Barra in grafite
Agitazione	Assente	Gorgogliamento azoto raffreddato	Gorgogliamento azoto raffreddato
Raffreddamento	Assente	Gorgogliamento azoto raffreddato + ghiaccio	Gorgogliamento azoto raffreddato + ghiaccio
Volume cella [L]	4	4	4
Superficie anodica [ $cm^2$ ]	1200	1200	1130
Superficie catodica [ $cm^2$ ]	1600	1600	-

## Soluzione di colorante

Nel corso delle prove fotoelettrochimiche e di degradazione si è utilizzato come composto modello il colorante azoico Drimaren X-BN (C.I.: Reactive Red 243, RR243). Tale colorante presenta tre lunghezze d'onda caratteristiche (545 nm, 515 nm, 287 nm), in corrispondenza delle quali si sono determinate le rette di taratura del colorante. Tale composto è stato utilizzato in soluzione con acqua deionizzata e KCl 4,2 mM.

## Prove fotoelettrochimiche

Le prove fotoelettrochimiche sono state svolte con misure crono-amperometriche in grado di valutare la risposta in fotocorrente di campioni 5x5 cm del materiale irradiato al variare dei parametri operativi. Sono state svolte nella cella elettrochimica di figura II.



**Figura II – Rappresentazione schematica della cella elettrochimica utilizzata per le prove fotoelettrochimiche.**

L'illuminazione è stata ottenuta con una lampada UV Helios Italquartz a bassa pressione di potenza 15 W con spettro di emissione monocromatico a lunghezza d'onda 254 nm. Sono state impostate prove potenziostatiche e potenziodinamiche:

### ○ PROVE POTENZIOSTATICHE

La polarizzazione anodica applicata è stata mantenuta a valori costanti per mezzo di un potenziostato AMEL modello 549 e ha assunto tre valori specifici:

- polarizzazione nulla, 0 V,
- lieve polarizzazione, 0,5 V,
- polarizzazione sostenuta, 1,5 V.

L'intensità di corrente prodotta dalla rete Ti/TiO<sub>2</sub> è stata misurata con un multimetro TTI 1604 e la densità di fotocorrente calcolata come:

$$\text{Densità fotocorrente TiO}_2 = \frac{\text{media intensità corrente II} - \text{media intensità corrente I}}{\text{superficie fotattivata}} \quad (I)$$

Lo schema delle prove è riportato in figura III.

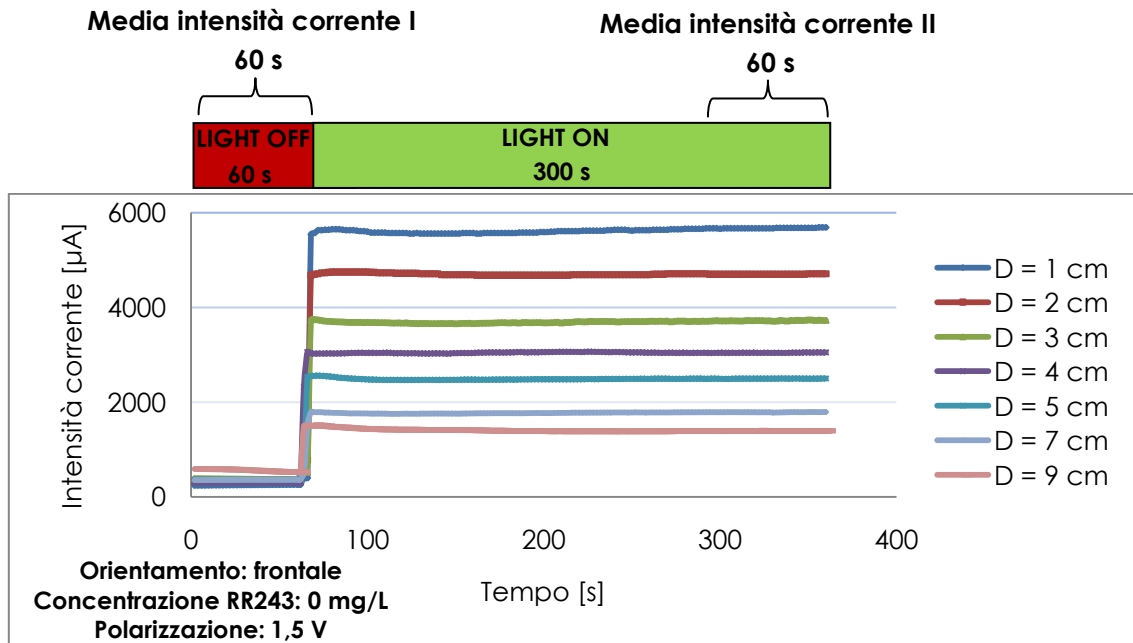


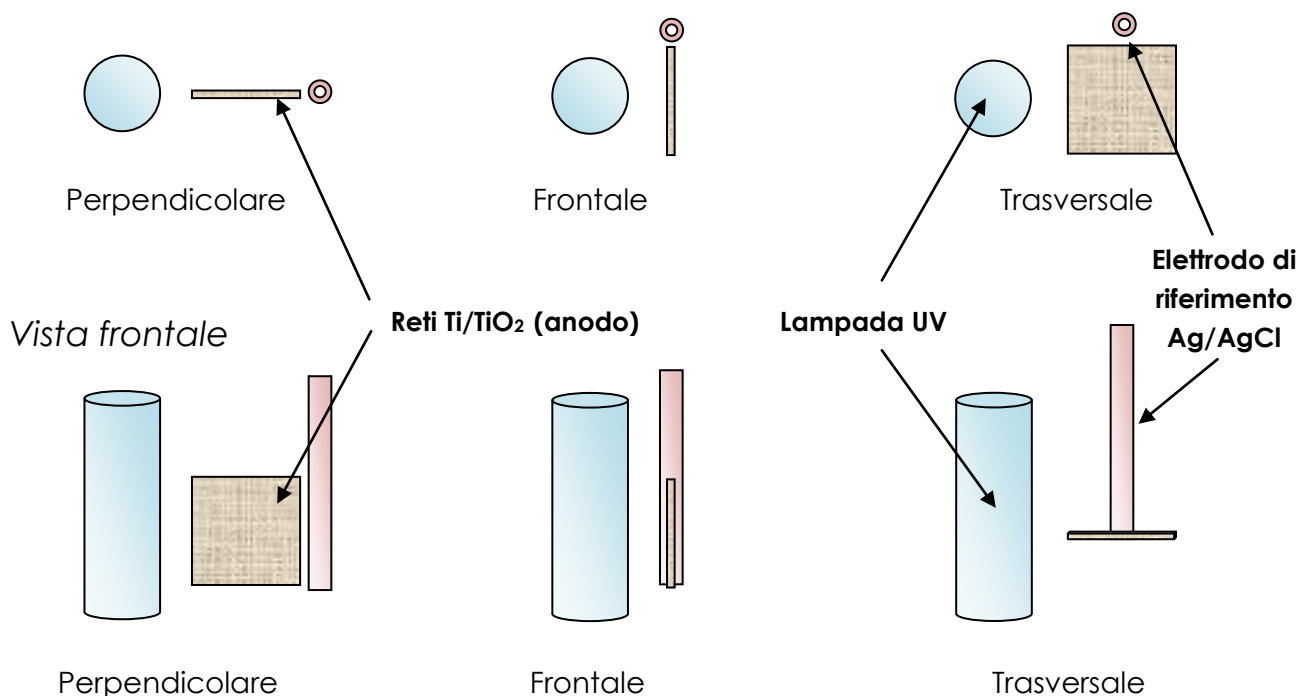
Figura III - Schema delle prove fotoelettrochimiche di tipo potenziostatico.

Si è inoltre valutata l'influenza dei seguenti parametri:

- **Soluzione di ossidazione anodica:** si sono comparati campioni di rete prodotti con soluzione di acido solforico e soluzione di glicerolo,
- **Orientamento della rete Ti/TiO<sub>2</sub> in relazione alla sorgente luminosa:** i campioni di rete sono stati posizionati frontalmente, perpendicolarmente o trasversalmente rispetto alla sorgente luminosa, come mostrato in figura IV,
- **Distanza della rete Ti/TiO<sub>2</sub> dalla sorgente luminosa:** per orientamento frontale si sono eseguite misure a 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 cm di distanza dalla lampada, mentre per gli orientamenti perpendicolare e trasversale a distanza di 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5 cm tra la lampada e il punto della rete a essa più vicino,
- **Concentrazione del colorante RR243:** 0 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L.

Le prove sono state eseguite per tutte le differenti combinazioni dei parametri operativi descritti, per un totale di 648 prove.

Vista dall'alto



**Figura IV – Rappresentazione schematica delle differenti condizioni di orientamento dei campioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub> che sono state sperimentate nel corso delle prove fotoelettrocchimiche.**

#### ○ PROVE POTENZIODINAMICHE

La polarizzazione è stata variata in maniera lineare tra i valori di 0 V e 2,5 V in un tempo di 45 minuti per mezzo di un potenziostato/amperometro modello 273/A EG&G. La prova è stata ripetuta: a lampada spenta e accesa.

Le prove sono state condotte a distanza di 1 cm dalla lampada per orientamento frontale e 0,5 cm per orientamento perpendicolare, con concentrazione di colorante RR243 di 25 mg/L. Le prove sono state riprodotte nelle medesime condizioni utilizzando un filo di platino come anodo al posto del campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub>, a descrizione del potenziale di riduzione standard per lo sviluppo di idrogeno in cella.

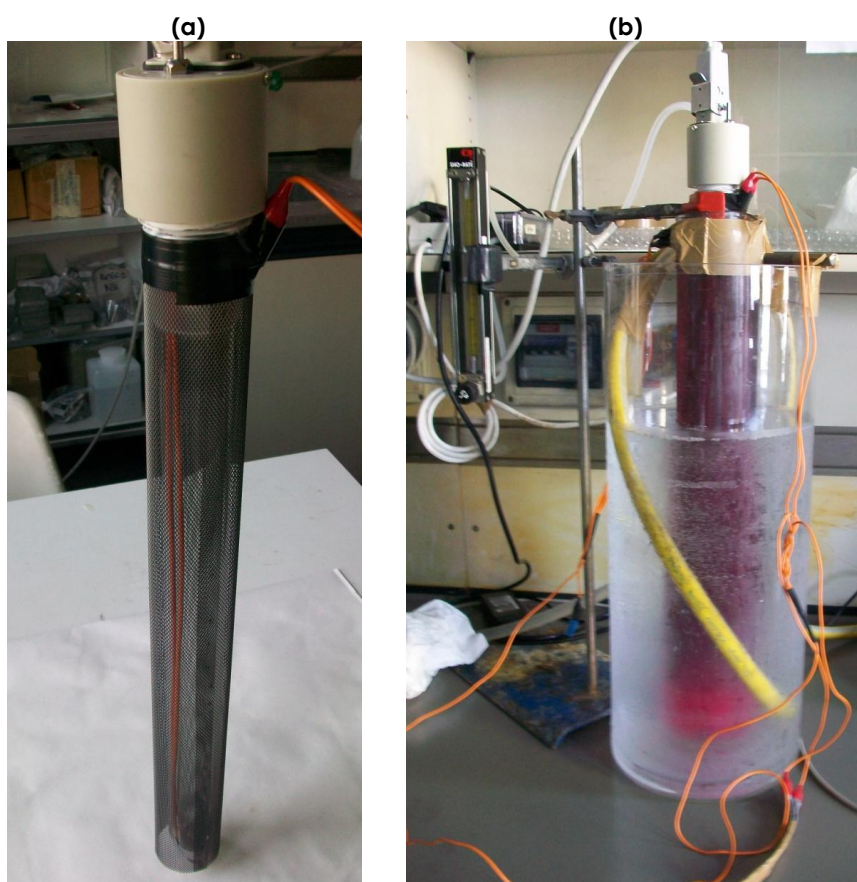
### Prove di degradazione

Le prove di degradazione sono state condotte per valutare la capacità del materiale fotocatalitico di degradare il colorante RR243, a concentrazione iniziale di 25 mg/L. La configurazione reattoristica è stata sviluppata secondo i risultati dell'elaborazione dei dati ricavati nel corso delle prove fotoelettrocchimiche.

Il fotocatalizzatore è stato disposto coassialmente rispetto alla lampada UV, la medesima impiegata per le prove fotoelettrocchimiche. Questa è stata posizionata centralmente lungo l'asse del reattore, un cilindro in vetro Pirex di diametro interno 8 cm e altezza 55 cm, nel quale sono stati introdotti 1,8 L di soluzione di lavoro.



Si è utilizzata una rete Ti/TiO<sub>2</sub> cilindrica di diametro 4,5 cm e altezza 40 cm, per una superficie complessiva di 565 cm<sup>2</sup>, collegata al polo positivo (anodo) di un potenziostato AMEL modello 549. Una rete di titanio DSC di dimensioni 40x26 cm è stata disposta lungo la parete interna del reattore e collegata al polo negativo del potenziostato (catodo). La tensione di polarizzazione anodica imposta al fotoanodo è stata regolata a 1,5 V vs Ag/AgCl. Un multimetro TTI 1604 è stato utilizzato per misurare la corrente di cella. L'ossigenazione è stata garantita per mezzo di insufflazione di aria attraverso un setto poroso, collocato alla base del reattore, con un una portata di 75 L/h. Il reattore è stato termostatato per mezzo di una camicia esterna, tale da garantire una temperatura costante di circa 20°C della soluzione di lavoro. Le immagini del reattore descritto sono riportate in figura V.



**Figura V – Reattore elettrofotocatalitico: (a) gruppo lampada-rete, (b) configurazione di lavoro.**

Si sono svolte due prove da 105 minuti con tempi di campionamento: 0', 3', 5', 10', 15', 30', 45', 60', 75', 90', 105', 120'. Si sono effettuate misure di assorbanza per le due serie e la prima è stata sottoposta ad analisi di TOC. Le caratteristiche degli strumenti sono riportate in tabella II. Successivamente sono state condotte due prove da 180 minuti con tempi di campionamento: 0', 3', 5', 10', 15', 30', 45', 60', 75', 90', 105', 120', 135', 150', 165', 180'. Entrambe le serie sono state sottoposte a misure di assorbanza e ad analisi di TOC. I campioni sono stati conservati in condizioni di buio a temperatura di 4°C, le analisi sono state effettuate il giorno stesso del prelievo.

**Tabella II – Caratteristiche degli strumenti utilizzati per l'analisi dei campioni.**

Parametro	Strumento	Metodo	Errore	Limite rilevabilità
Assorbanza	Spettrofotometro Unicam UV-VIS 2	-	1%	0,003 unità di assorbanza
TOC	TOC Analyzer 3030 A Shimadzu	Standard Methods 5310 B, 2005	20%	0,3 mg C/L

## Risultati

### Caratterizzazione morfologica e chimica

Come mostrato dalle immagini SEM, il biossido di titanio nanotubolare cresciuto è costituito da una molteplicità di tubi di dimensioni nanometriche, a un'estremità aperti verso l'esterno a costituire un'unica superficie porosa e dall'altra invece in stretto contatto con il titanio sul quale sono cresciuti. Tali caratteristiche strutturali spiegano l'aumento di superficie specifica e la continuità elettrica manifestate dal materiale.

Il biossido di titanio prodotto in soluzione di glicerolo ha spessore di 1,5  $\mu\text{m}$  e diametro dei nanotubi dell'ordine di 50÷70 nm. La superficie, che può essere osservata in figura VI, si presenta compatta e ordinata, priva microcricche e di depositi.

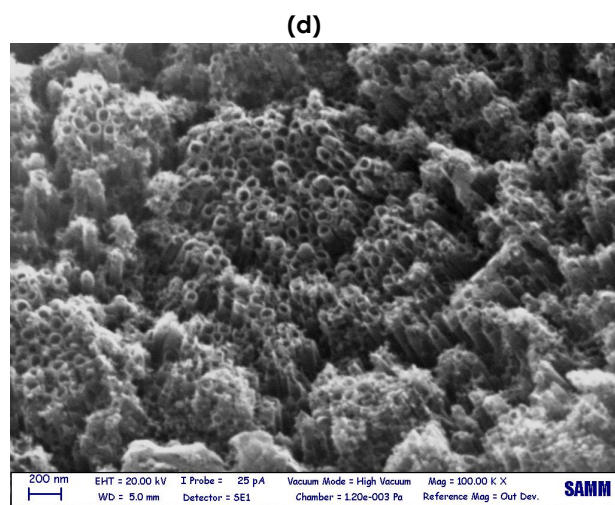
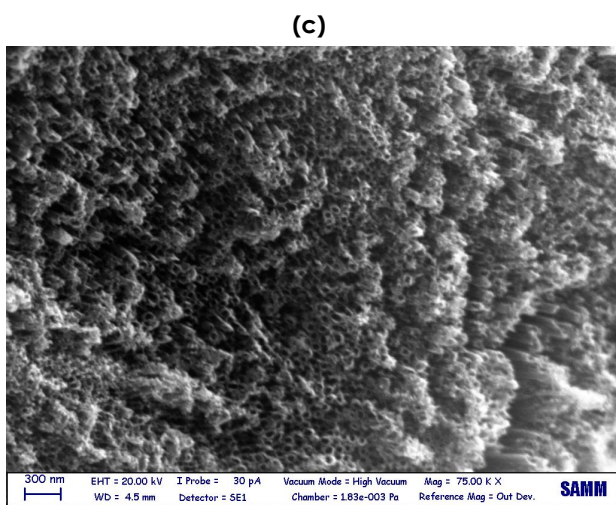
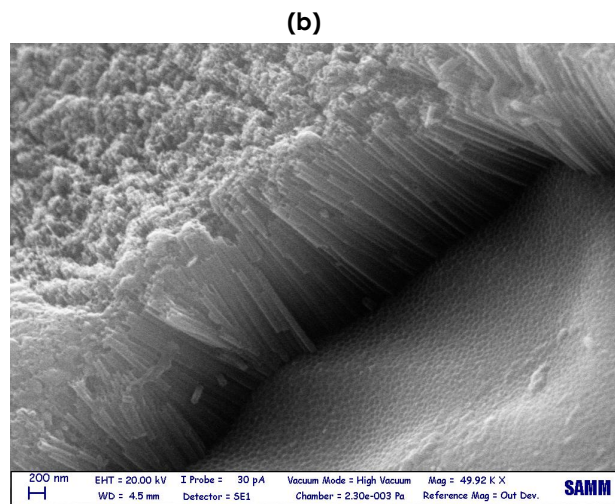
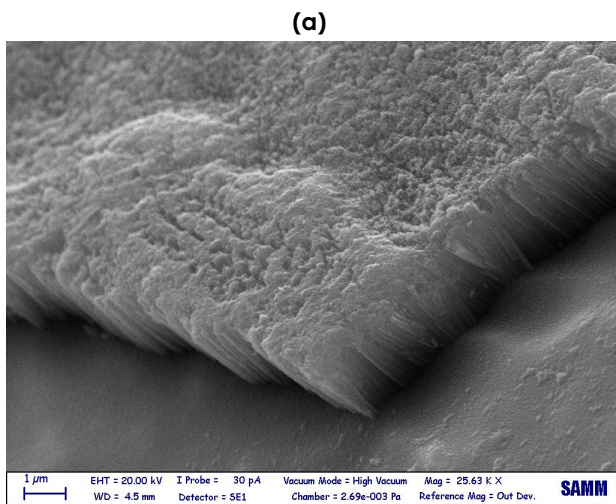
Il biossido prodotto in soluzione di acido solforico presenta maggior compattezza e uniformità, spessore di 500÷600 nm e diametro medio dei nanotubi di 100÷150 nm.

In figura VII si può osservare tale ossido, sulla cui superficie sono presenti depositi di corrosione superficiali, verosimilmente dovuti a una miscelazione insufficiente e responsabili della disattivazione dei siti attivi del materiale sui quali sono accumulati.

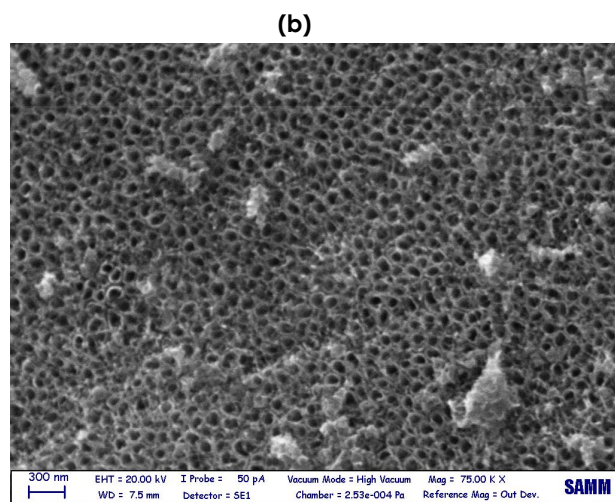
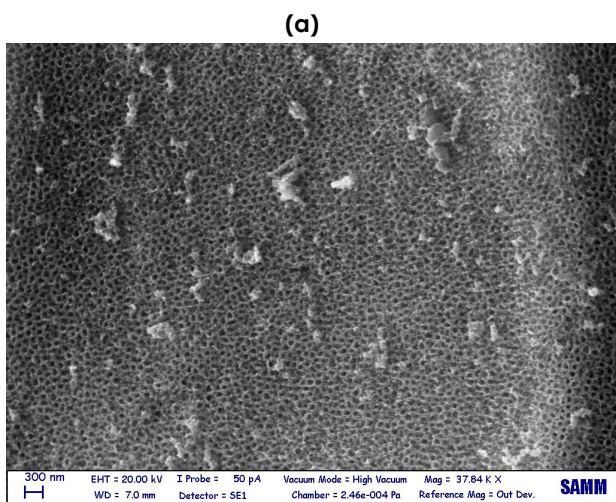
La spettroscopia di diffrazione di raggi X permette di valutare la presenza di biossido di titanio in fase cristallina anatasio, la maggiormente fotoreattiva e quindi indicata per i processi fotocatalitici. A partire dai dati ricavati si è effettuata un'analisi quantitativa della percentuale di anatasio presente nell'ossido nanotubolare rispetto alla fase cristallina rutilo per mezzo del metodo riportato da Jenkins e Snyder (1996), i cui risultati sono riportati in tabella III.  $I_a$  e  $I_r$  sono le intensità dei picchi di anatasio e rutilo misurate con le analisi XRD, mentre  $X_a$  e  $X_r$  sono le frazioni percentuali delle due fasi cristalline.

**Tabella III – Presenza percentuale delle fasi cristalline del biossido di titanio in funzione della diversa soluzioni di ossidazione anodica.**

Soluzione di anodizzazione	$I_a$ [conteggi/s]	$I_r$ [conteggi/s]	$X_a$	$X_r$
Glicerolo	105	27,5	≈ 75%	≈ 25%
Acido solforico	47	41,5	≈ 50%	≈ 50%



**Figura VI – Immagini SEM di un campione di biossido di titanio nanotubolare cresciuto per ossidazione anodica in soluzione di glicerolo. Diversi ingrandimenti: (a) 25kx, (b) 50kx, (c) 75kx, (e) 100kx.**



**Figura VII - Immagini SEM di un campione di biossido di titanio nanotubolare cresciuto per ossidazione anodica in soluzione di acido solforico (modalità 2 e 3). Diversi ingrandimenti: (a) 37,5 kx, (b) 75 kx.**



## Prove fotoelettrochimiche

Mediante le prove fotoelettrochimiche si è valutata la dipendenza della risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> da alcuni parametri. Tale grandezza quantifica la promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione del semiconduttore, fenomeno motore dei processi fotodegradativi (Fujishima et al., 2008).

- **Influenza della soluzione di ossidazione anodica**

La soluzione di ossidazione anodica risulta determinante per le proprietà fotoreattive dell'ossido prodotto, in particolare si sono registrate risposte fotoelettriche più sostenute nel caso di soluzione di acido solforico. In tabella IV si riporta la densità di fotocorrente misurata per condizioni operative rappresentative di tutte quelle studiate.

In condizioni di concentrazione di colorante nulla la risposta fotoelettrica del campione prodotto in acido solforico risulta più elevata per ogni condizione di distanza e polarizzazione, con rapporti tra le densità di fotocorrente che si mantengono pressoché costanti. I valori assoluti di densità di fotocorrente crescono all'aumentare della tensione di polarizzazione, così come si rileva pure per i rapporti tra le risposte fotoelettriche generate dalle due distinte specie di ossido.

Nel caso di concentrazione di colorante RR243 pari a 25 mg/L si nota un migliore comportamento dei campioni prodotti in solforico per distanze ridotte dalla sorgente luminosa, quindi i rapporti tra le fotocorrenti si riducono all'aumentare della distanza. Il fenomeno è stato osservato sia per polarizzazione nulla che per polarizzazione di 1,5 V.

**Tabella IV – Densità di fotocorrente per campioni prodotti in soluzione di acido solforico e glicerolo in corrispondenza a diverse condizioni operative per orientamento frontale. Bias: tensione di polarizzazione, C: concentrazione colorante RR243, D: distanza dalla sorgente luminosa, S: soluzione di acido solforico, G: soluzione di glicerolo, S/G: rapporto tra valori di densità di fotocorrente in solforico e in glicerolo.**

Bias [V]	Soluzione ossidazione	C [mg/L]	D = 1 cm		D = 3 cm		D = 5 cm	
			[ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ]	[S/G]	[ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ]	[S/G]	[ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ]	[S/G]
0	S	0	28,54	2,43	19,92	2,67	12,45	2,52
	G		11,76		7,45		4,94	
	S	25	6,25	2,30	0,36	0,64	0,06	0,29
	G		2,71		0,56		0,19	
1,5	S	0	217,15	17,61	133,89	17,23	85,46	18,87
	G		12,33		7,77		4,53	
	S	25	32,19	7,27	1,42	1,39	0,10	0,28
	G		4,43		1,03		0,36	

- **Influenza dell'orientamento rispetto alla sorgente luminosa**

I risultati sperimentali, riportati in tabella V, indicano che orientamenti frontali garantiscono risposte fotoelettriche più significative rispetto a orientamenti non frontali. La condizione in assoluto più sfavorita risulta essere l'orientamento perpendicolare.

Per condizioni di concentrazione di colorante RR243 di 25 mg/L il rapporto tra le densità di fotocorrente generate da orientamenti frontali e non frontali si accresce.

La polarizzazione appare influenzare positivamente ogni condizione di lavoro, seppur si evidenzia un effetto più significativo per l'orientamento frontale rispetto agli altri.

I comportamenti peggiori degli orientamenti trasversale e perpendicolare sono da imputarsi verosimilmente al più elevato cammino ottico che la radiazione deve compiere, all'effetto ombra che la rete esercita su se stessa e alle direzioni con cui i raggi incidono sulla superficie di biossido di titanio.

**Tabella V – Densità di fotocorrente per diverse condizioni di orientamento al variare di tensione di polarizzazione anodica e concentrazione del colorante RR243. Distanza tra sorgente luminosa e punto più vicino della rete Ti/TiO<sub>2</sub>: condizioni frontali 1 cm, condizioni non frontali 0,5 cm.**

Bias [V]	C [mg/L]	Orientamento		
		Frontale [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Perpendicolare [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Trasversale [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
0	0	28,54	5,23	9,76
	25	6,25	0,74	1,11
1,5	0	217,15	8,20	20,35
	25	32,19	1,29	2,24

- **Influenza della polarizzazione anodica (bias)**

L'effetto della polarizzazione anodica del materiale sulla risposta fotoelettrica è stata valutato sia per mezzo di prove potenziostatiche che potenziodinamiche.

Le prove potenziostatiche (tabella VI) mostrano che la polarizzazione induce sensibili incrementi delle fotocorrenti generate, in particolare si osserva un miglioramento di circa 3,5 volte con tensione 0,5 V e di approssimativamente 7 volte con tensione 1,5 V.

Il comportamento appare invariato in funzione della distanza dalla sorgente luminosa e della concentrazione di colorante RR243.

I risultati delle prove potenziodinamiche, riportati in figura VIII, mostrano con continuità l'effetto della polarizzazione sulla risposta fotoelettrica al variare della tensione imposta.

La curva riportata rappresenta la fotocorrente generata dalle reti Ti/TiO<sub>2</sub>, ovvero la differenza tra i valori di corrente misurati in condizioni di luce e di buio. Si osserva un tasso di aumento della fotoattivazione rispetto alla tensione applicata più accentuato in corrispondenza delle prime fasi di processo, mentre successivamente si assiste a un progressivo rallentamento della crescita, che procede con pendenza costante a partire da circa 0,5 V.

La diminuzione della fotocorrente che si osserva per valori superiori a 1,5 V è indicatore della presenza di fenomeni parassiti di elettrolisi dell'acqua che comportano una crescente interferenza con i fenomeni di fotoattivazione, tanto da ridurre in valore assoluto la risposta fotoelettrica misurata delle reti Ti/TiO<sub>2</sub>.

Appare fondamentale effettuare un'ottimizzazione del processo di polarizzazione, così da massimizzare la risposta fotoelettrica in relazione agli aspetti problematici che la

polarizzazione solleva: costi del processo, fenomeni parassiti di elettrolisi, deterioramento del materiale fotocatalitico a causa di importanti sforzi elettrochimici.

Il valore di polarizzazione di 1,5 V garantisce le migliori prestazioni fotoelettriche senza l'insorgere di fenomeni parassiti di elettrolisi o di evidenti segnali di deterioramento.

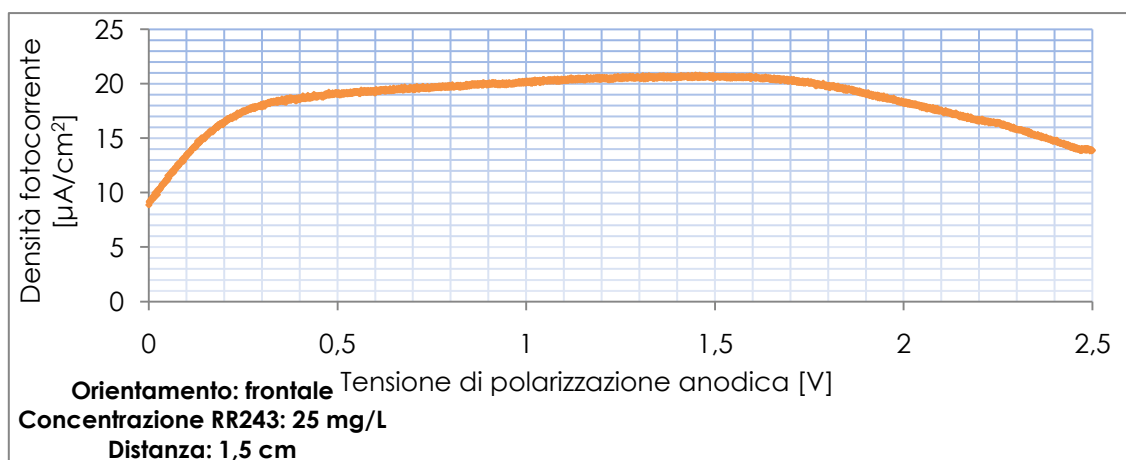
**Tabella VI – Densità di fotocorrente per diverse tensioni di polarizzazione al variare della distanza dalla sorgente luminosa per concentrazione nulla di colorante RR243 (a) e della concentrazione di colorante RR243 per distanza di 1 cm dalla sorgente luminosa (b). Tutti i risultati sono riferiti ad orientamenti frontali.**

**(a)**

Polarizzazione [V]	D = 1 cm		D = 3 cm		D = 5 cm	
	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]
0	28,54	FC	19,92	FC	12,45	FC
0,5	108,24	3,79 FC	73,96	3,71 FC	42,90	3,44 FC
1,5	217,15	7,61 FC	133,89	6,72 FC	85,46	6,86 FC

**(b)**

Polarizzazione [V]	C = 15 mg/L		C = 20 mg/L		C = 25 mg/L	
	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]
0	17,87	FC	12,17	FC	6,25	FC
0,5	59,83	3,35 FC	46,36	3,81 FC	19,36	3,10 FC
1,5	121,53	6,80 FC	90,66	7,45 FC	45,19	7,24 FC



**Figura VIII – Risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> sottoposte a prove potenziodinamiche.**

- Influenza della distanza dalla sorgente luminosa**

I risultati sperimentali mostrano che si assiste a una diminuzione significativa della densità di fotocorrente prodotta dal campione irradiato all'aumentare della distanza dalla sorgente luminosa. In figura IX è riportato l'andamento caratteristico osservato delle densità di fotocorrente in funzione della distanza, che può essere descritto per mezzo di equazioni del tipo:

$$D_{fc}(x) = ae^{-bx} \quad \text{(II)}$$

in cui:

- $D_{fc}(x)$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] = densità di fotocorrente a distanza  $x$  dalla lampada,
- $a$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] = densità fotocorrente a distanza nulla dalla lampada,
- $b$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = coefficiente di decadimento della fotocorrente nello spazio,
- $x$  [ $\text{cm}$ ] = distanza dalla lampada o cammino ottico percorso dalla radiazione.

Il coefficiente  $a$  dipende dalle caratteristiche della lampada e quantifica la massima densità di fotocorrente teoricamente generabile a distanza nulla della lampada.

In conclusione, la massima risposta generata ( $a$ ) viene attenuata da un fattore dipendente dalla distanza dalla sorgente luminosa ( $x$ ) e dalle caratteristiche del mezzo liquido ( $b$ ).

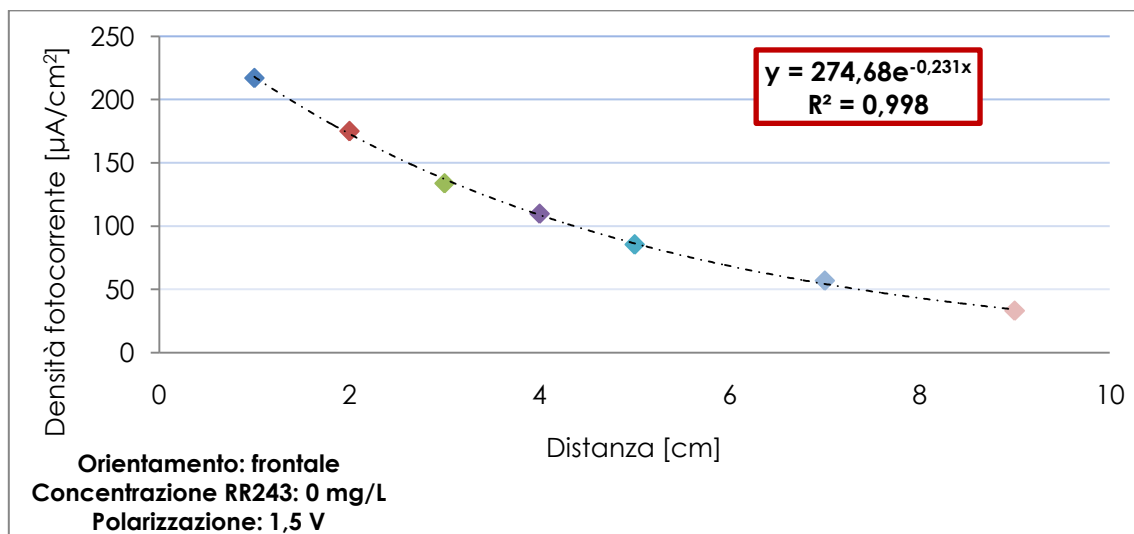


Figura IX – Densità di corrente in funzione della distanza dalla sorgente luminosa.

- Influenza della concentrazione del colorante**

Tanto è maggiore la concentrazione del colorante RR243 e tanto più ripida appare la funzione esponenziale di diminuzione della fotocorrente generata rispetto alla distanza dalla sorgente luminosa, come si può osservare in figura X. Questo fenomeno è dovuto all'effetto schermante che il mezzo liquido esercita nei confronti della radiazione.

Per il significato che assume il parametro  $a$ , si può supporre che le curve abbiano un'identica intercetta sull'asse delle ordinate. Si immagina cioè che posizionando la rete  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  sul confine esterno della sorgente emissiva, questa venga attivata identicamente a prescindere dalla concentrazione di colorante RR243.

A partire dall'ipotesi avanzata, si è adottato come valore d'intercetta comune a tutti i valori di concentrazione il risultato della regressione non lineare per le condizioni nelle quali si osserva il miglior adattamento al modello esponenziale a parità di polarizzazione.

In tabella VII sono riportati i parametri delle equazioni di regressione e dei valori di  $R^2$ .

All'aumentare della concentrazione, il valore dei coefficienti  $b$  aumenta in maniera esponenziale, in maniera descritta dalla funzione:

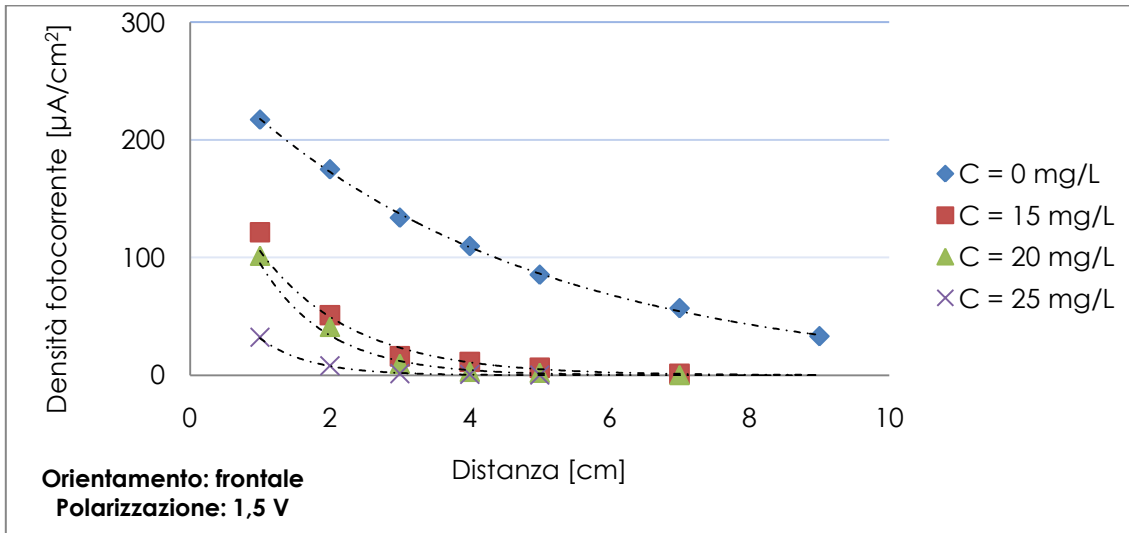
$$b = b_0 e^{\gamma C} \quad (III)$$

in cui:

$b_0$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = coefficiente di attenuazione della radiazione da parte della soluzione acquosa priva del colorante RR243,

$\gamma$  [L/mg] = coefficiente di attenuazione della radiazione da parte del colorante,

$C$  [mg/L] = concentrazione del colorante RR243.



**Figura X – Prove fotoelettriche condotte in identiche condizioni di orientamento e polarizzazione (1,5 V) a differenti concentrazioni del colorante in soluzione.**

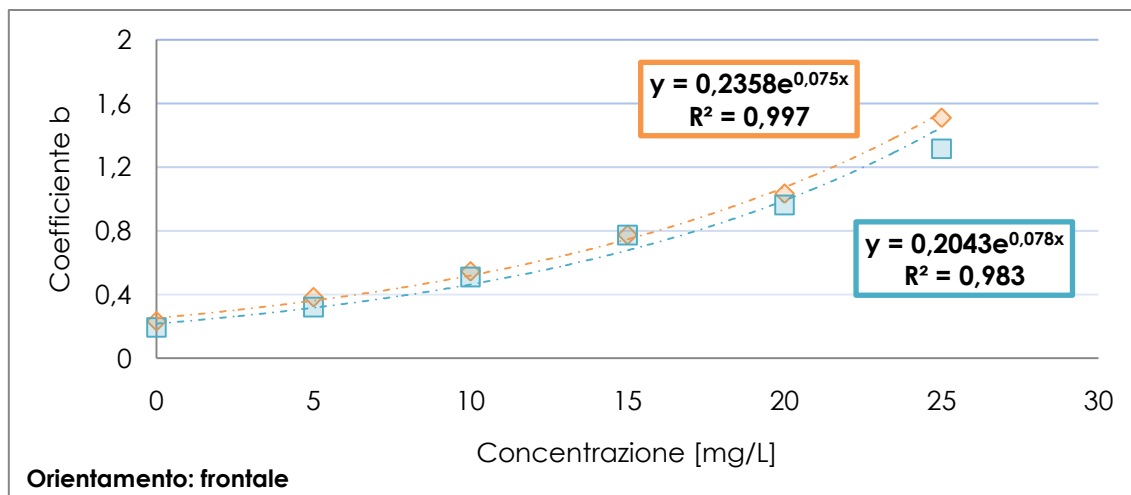
Il valore  $b_0$  può essere considerato come soglia minima di riduzione della fotocorrente generata dal campione, indipendente dalla concentrazione di colorante e verosimilmente legato alle caratteristiche degli altri componenti della soluzione.

In figura XI i valori  $b$  sono diagrammati in funzione della concentrazione; nei limiti dell'errore sperimentale la polarizzazione non sembra influenzare significativamente i parametri della funzione descritta.

**Tabella VII – Parametri  $a$  e  $b$  e valori di  $R^2$  delle equazioni di regressione non lineare per densità di corrente misurate in differenti condizioni operative per orientamento frontale.**

Bias [V]	C [mgL <sup>-1</sup> ]	a [µAcm <sup>-2</sup> ]	b [cm <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
0	0	35,97	0,192	0,987
	15	40,2	0,772	0,999
	20	39,55	0,961	0,996
	25	25,58	1,314	0,983
1,5	0	274,68	0,231	0,999
	15	244,9	0,773	0,989
	20	270,03	1,032	0,991
	25	190,42	1,508	0,987





**Figura XI – Coefficienti b delle equazioni di regressione della fotocorrente sulla distanza in funzione della concentrazione del colorante RR243. Tensione di polarizzazione anodica: in azzurro 0 V, in arancione 1,5 V.**

### Linee guida per lo sviluppo del reattore e modellizzazione

Dalle prove fotoelettrochimiche si ricavano indicazioni per lo sviluppo di un reattore ideale:

- distanza tra la superficie fotocatalitica e la sorgente luminosa ridotta,
- direzione di incidenza della radiazione il più possibile perpendicolare,
- concentrazione limitata delle specie in grado di assorbire la radiazione,
- tensione di polarizzazione anodica come ottimo tra massimizzazione della risposta fotoelettrica, minimizzazione dei costi di esercizio e tutela del fotocatalizzatore.

A partire da queste indicazioni si individua la configurazione ideale per un reattore a lampada singola: il catalizzatore è cresciuto sulla superficie interna di un cilindro, disposto coassialmente attorno alla lampada stessa.

La modellizzazione del reattore, condotta a partire dai dati delle prove fotoelettrochimiche, si è basata sulla determinazione del contributo di una porzione di superficie di 0,1x1 cm alla fotocorrente complessivamente generata dal campione 5x5 cm. Si è quindi ipotizzato che l'intera superficie cilindrica potesse essere approssimata all'insieme di un numero finito di tali elementi fondamentali giustapposti. Si è infine cercato di massimizzare la risposta fotoelettrica del reattore in funzione delle due variabili insistenti, entrambe dipendenti dal raggio del cilindro: la densità di fotocorrente generata e la superficie fotocatalitica attiva.

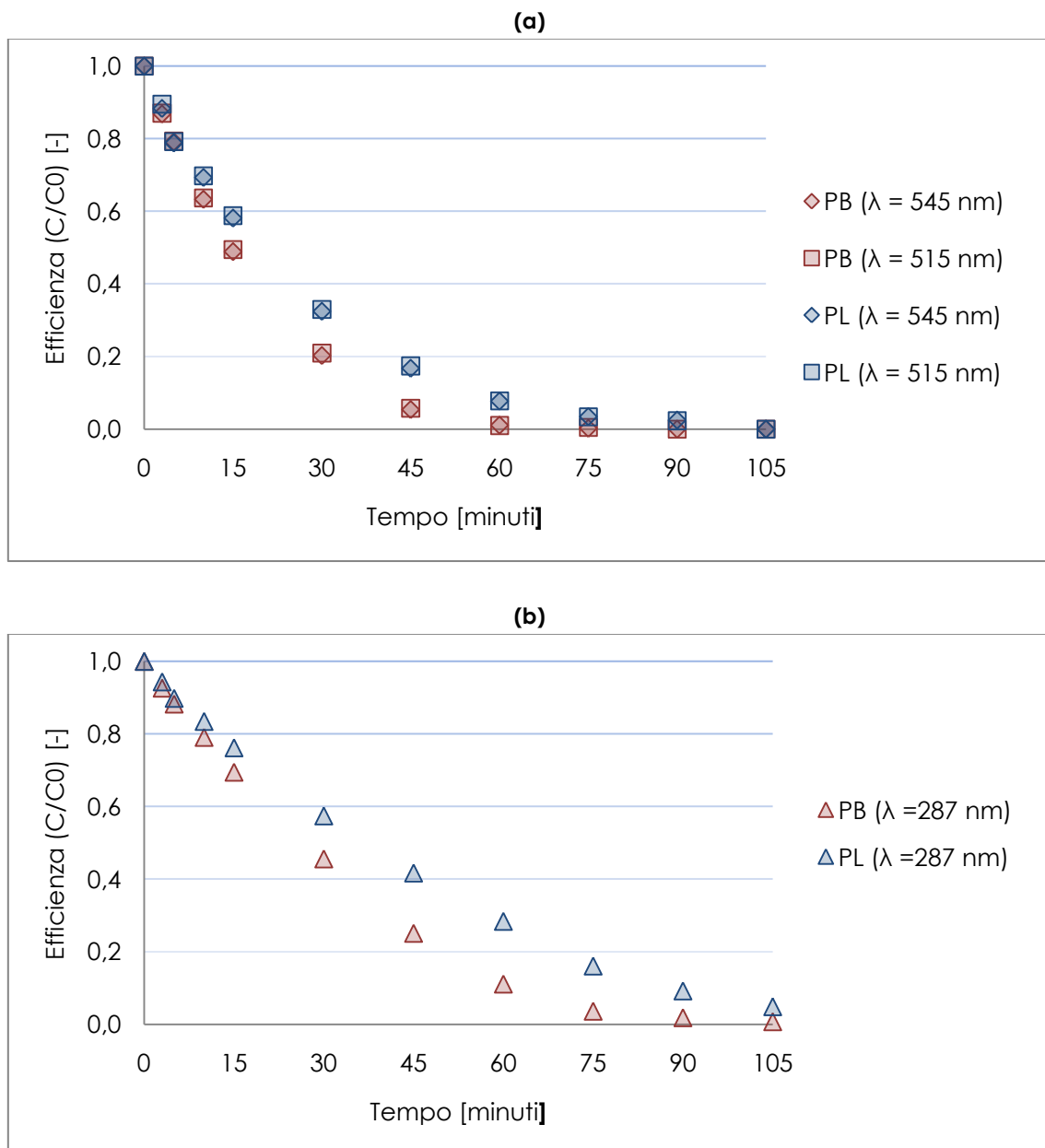
I risultati della modellizzazione indicano che la configurazione ottima di lavoro del reattore è quella in cui il catalizzatore risulta posizionato il più vicino possibile alla lampada, a discapito della minor superficie catalitica coinvolta. Per questioni pratiche si sceglie un raggio di 2,25 cm per il cilindro su cui è cresciuto il catalizzatore, quindi la distanza tra ogni punto della rete e il confine esterno della sorgente luminosa risulta essere di 0,5 cm.

## Prove di degradazione

La capacità degradativa del reattore sviluppato a partire dai risultati ottenuti nei confronti del colorante azoico RR243 trattato è stata valutata in termini di:

- decolorazione del colorante azoico,
- mineralizzazione del colorante azoico e dei sottoprodotti di degradazione.

Il reattore permette la rapida decolorazione del composto, corrispondente ad una riduzione della concentrazione di colorante in soluzione, come può essere osservato in figura XII.



**Figura XII – Efficienza di decolorazione nel tempo di processo per le lunghezze d’onda caratteristiche del colorante RR243. PB: prova di breve durata (105 minuti), PL: prova di lunga durata (180 minuti).**

Tra le prove di breve durata e quelle di lunga durata si osserva un lieve rallentamento delle cinetiche di decolorazione, dovuto probabilmente a un deterioramento delle condizioni della rete, sia questo costituito da uno sporco della superficie fotocatalitica piuttosto che da un suo danneggiamento irreversibile.

Si sono ottenuti rendimenti di decolorazione per le lunghezze d'onda nel campo del visibile superiori al 90% dopo 45 minuti di prova e del 99% dopo 60 minuti di prova.

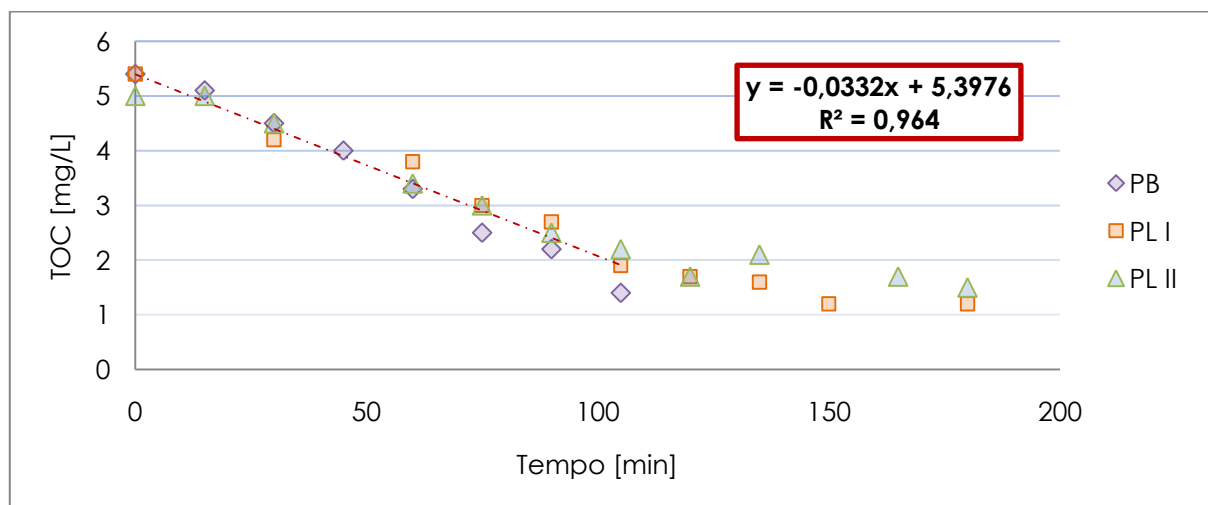
Il reattore permette la mineralizzazione contestuale del composto, le cui strutture carboniose complesse vengono trasformate in CO<sub>2</sub>.

Le analisi di TOC, riportate in figura XIII, mostrano un andamento inizialmente lineare di mineralizzazione fino al raggiungimento di valori prossimi all'80%, in corrispondenza dei quali il processo rallenta e tende a stabilizzarsi, probabilmente in funzione delle componenti più refrattarie.

In questo caso non vi è riscontro di cinetiche rallentate tra le prove di breve durata e di lunga durata, il cui andamento appare procedere in maniera sostanzialmente identica.

Nell'elaborazione presentata in figura XIII si sono trascurati alcuni dati, in funzione della scarsa rilevanza da essi presentata, nella fattispecie si sono rimossi:

- serie PL I → t = 15 min, t = 45 min, t = 165 min,
- serie PL II → t = 45 min, t = 150 min.



**Figura XIII – Concentrazioni di TOC in funzione del tempo di fotodegradazione.  
PB: prova di breve durata (105 minuti), PL: prova di lunga durata (180 minuti).**

La risposta fotoelettrica del reattore di degradazione si modifica nel corso della prova, l'intensità di corrente aumenta da valori prossimi a 30 mA fino a massimi di 200 mA, come evidenziato in figura XIV. Una crescita di oltre 6 volte nell'arco di 180 minuti.

Tale comportamento può essere spiegato in relazione alla progressiva riduzione di opacità del mezzo liquido presente nel reattore con il procedere della prova, tale da migliorare le condizioni operative cui è sottoposto il materiale fotocatalitico. Tale giustificazione è avvalorata dall'evidente correlazione tra l'andamento dei valori di trasmittanza a 254 nm e l'intensità di fotocorrente misurata nel corso della prova.

Si è provato a dare una descrizione cinetica di tale comportamento modificando la cinetica di Langmuir-Hinshelwood (Al-Ekabi e Serpone, 1988), normalmente utilizzata per i fenomeni di fotocatalisi eterogenea.

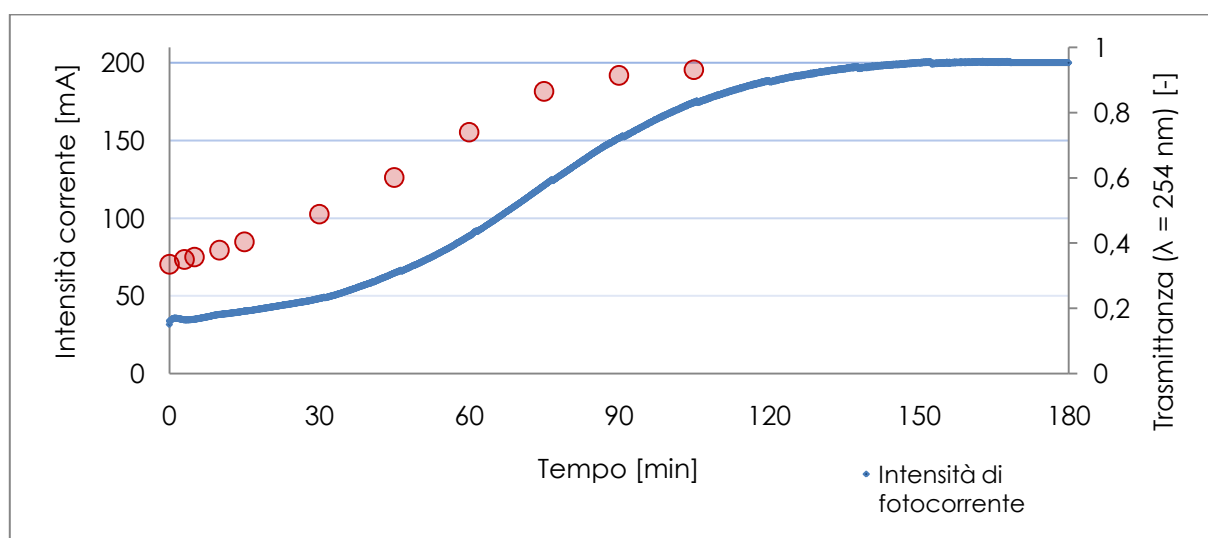
Per lo sviluppo della cinetica modificata si introduce nella Langmuir-Hinshelwood un fattore moltiplicativo adimensionale (in grassetto in equazione IV) a descrizione del comportamento del reattore, funzione della variazione della concentrazione di colorante RR243 nel corso della prova:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\mathbf{f}(C_i) \cdot k_R(C_0) \frac{K_A C_i}{1 + K_A C_i} \quad (IV)$$

in cui:

$k_R$  [ $\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ] = costante di reattività,

$K_A$  [ $\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ] = costante di equilibrio dell'adsorbimento.

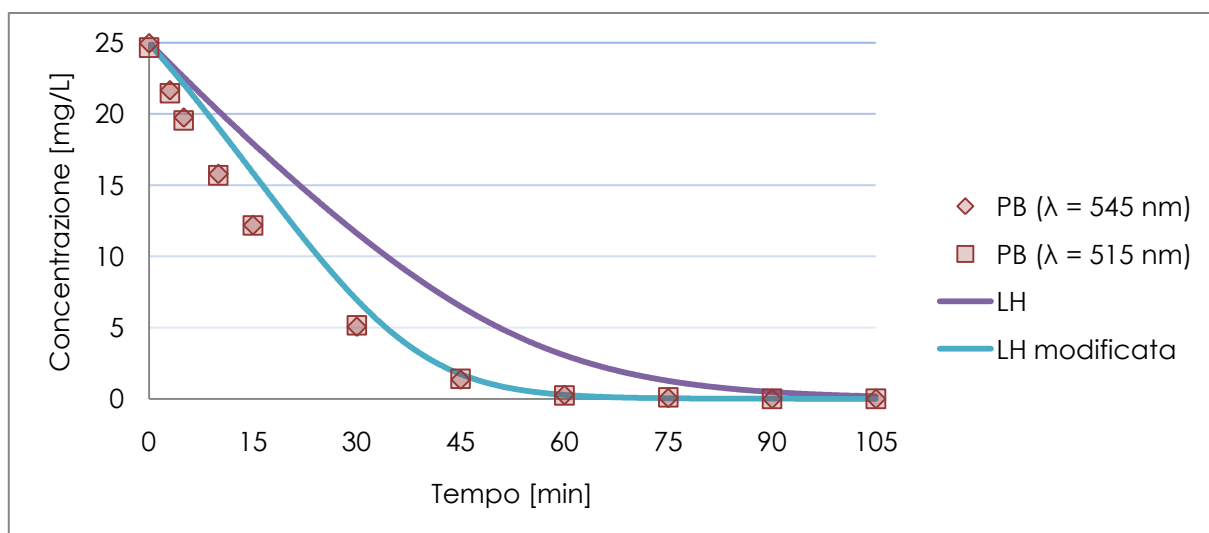


**Figura XIV – Intensità di corrente generata dal reattore in funzione del tempo di processo ed evoluzione della trasmittanza a lunghezza d'onda  $\lambda = 254$  nm nel corso della prova.**

Tale fattore vale 1 per condizioni di concentrazione iniziali e aumenta al diminuire della concentrazione di colorante RR243, quindi influenza positivamente la costante di reattività all'avanzare della prova. Il valore del fattore è calcolato come rapporto tra la densità di fotocorrente prodotta al tempo t e quella generata in condizioni iniziali:

$$f(C_i) = \frac{D_{fc}(C_t)}{D_{fc}(C_0)} = \frac{D_{fc}(D_{ne} = 0) e^{-b C_t x}}{D_{fc}(D_{ne} = 0) e^{-b C_0 x}} = \frac{e^{-b C_t x}}{e^{-b C_0 x}} = \frac{e^{-b_0 e^{\gamma C_t x}}}{e^{-b_0 e^{\gamma C_0 x}}} = e^{b_0 x (e^{\gamma C_0} - e^{\gamma C_t})} \quad (V)$$

Estrapolando i valori dei coefficienti da tabella VIII e figura XI e ricavando i parametri cinetici dai dati sperimentali delle prove di degradazione è possibile descrivere compiutamente la cinetica. In figura XV sono comparati i dati sperimentali, la cinetica di Langmuir-Hinshelwood e la cinetica di Langmuir-Hinshelwood modificata. Si evidenzia una miglior aderenza dei dati sperimentali alla cinetica modificata.



**Figura XV – Comparazione tra i risultati sperimentali conseguiti nelle prove di breve durata per la decolorazione e l'andamento stimato delle cinetiche di Langmuir-Hinshelwood (LH) e Langmuir-Hinshelwood modificata (LH modificata).**

## Conclusioni

Durante le prove fotoelettrochimiche, condotte sul materiale catalitico prodotto, la risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> è stata massima per:

- soluzioni di ossidazione anodica a base di acido solforico,
- direzione di incidenza della radiazione perpendicolare alla superficie, la superficie stessa non genera effetti d'ombra,
- polarizzazione anodica (bias) sostenuta, per quanto a elevate tensioni corrispondano fenomeni parassiti di elettrolisi e danneggiamenti del materiale,
- distanze ridotte tra la superficie fotocatalitica e la sorgente luminosa,
- ridotta opacità del mezzo liquido trattato, corrispondente a bassi valori di concentrazione dei composti in soluzione.

A partire da ciò, la configurazione reattoristica ottimale a lampada singola prevede che il fotocatalizzatore sia disposto su una superficie cilindrica coassialmente alla lampada. La modellizzazione di questa configurazione reattoristica ha dimostrato che la risposta fotoelettrica è massima tanto più è ridotta la distanza tra rete Ti/TiO<sub>2</sub> e sorgente luminosa. Il reattore permette efficienze di decolorazione del 90% in 45 minuti e di mineralizzazione dell'80% in 100 minuti per concentrazioni iniziali di colorante azoico RR243 di 25 mg/L. Durante la prova le condizioni operative si modificano, conseguentemente all'aumento di trasmittanza del mezzo liquido trattato, come comprovato dall'aumento della risposta fotoelettrica del reattore registrata. A descrizione della cinetica di processo è necessario modificare la cinetica di Langmuir-Hinshelwood.

I processi di mineralizzazione seguono una cinetica di ordine zero durante la prima parte della prova, quindi tendono a stabilizzarsi in corrispondenza della degradazione delle frazioni più refrattarie del composto e degli intermedi di reazione difficilmente degradabili. In conclusione, i processi di elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanostrutturato presentano importanti potenzialità per la degradazione di composti organici.

Ulteriori sviluppi del lavoro potrebbero riguardare lo studio della catena di processi chimico-fisici coinvolti, al fine di darne una descrizione olistica: dai fenomeni di trasferimento fotonico, ai processi di fotoattivazione, alle reazioni radicaliche.

Si evidenzia l'importanza di un approfondimento dello studio sulle cinetiche coinvolte nella degradazione di mezzi liquidi opachi, così come la valutazione dell'influenza di altri parametri operativi, ad esempio i fenomeni ottici coinvolti, la direzione di incidenza della radiazione o il ruolo degli accettori di elettroni.

Infine si dovrebbe effettuare un confronto con trattamenti consolidati e valutare la degradazione di altri composti organici, se non di reflui industriali.

In ultimo si sottolinea l'esigenza di approntare il necessario passaggio di scala, momento indispensabile all'affermazione di questi processi come concrete alternative.

## Bibliografia

Al-Ekabi H., Serpone N. (1988). Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO<sub>2</sub> Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731.

Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Solid State Chemistry*, 32, 33-177.

Choi H., Al-Abed S., Dionysiou D. D., Stathatos E., Lianos P. (2010). TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse, in Escobar I., Schafer A. (2010). *Sustainable Water for the Future*. Elsevier, volume 2, capitolo 8.

Diebold U. (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Report*, 48, 53-229.

Fujishima A. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (5358), 37-38.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Report*, 63, 515-582.

Jenkins R., Snyder R. L. (1996). Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. J. Wiley & Sons Inc., 362-365.

Zlamal M., Macak J. M., Schmuki P., Krysa J. (2007). Electrochemically Assisted Photocatalysis on Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes. Electrochemistry Communications, 9(12), 2822-2826.

# Sommario

<i>Introduzione</i>	1
<i>Parte prima: stato dell'arte</i>	3
<b>1 Scienza superficiale del biossido di titanio</b>	<b>4</b>
1.1 Struttura cristallina e proprietà elettroniche	5
1.2 Reattività fotoindotta del biossido di titanio	9
1.3 Processi fotocatalitici	11
1.4 Biossido di titanio nanotubolare ottenuto per ossidazione anodica	14
1.5 Bibliografia	19
<b>2 Applicazione del biossido di titanio alle tecnologie di disinquinamento</b>	<b>22</b>
2.1 Degradazione di composti chimici organici	26
2.1.1 Composti fenolici	28
2.1.2 Composti contenenti cloro	28
2.1.3 Composti contenenti azoto	29
2.1.4 Metaboliti ciano batterici	29
2.1.5 Acidi umici	30
2.1.6 Oli lubrificanti e combustibili	31
2.1.7 Coloranti	32
2.1.8 Erbicidi e pesticidi	32
2.2 Influenza dei parametri di processo	33
2.2.1 Composti inorganici	33
2.2.2 Acidità del refluo	35
2.2.3 Ossidanti inorganici	36
2.2.4 Temperatura di processo	38
2.3 Bibliografia	38
<b>3 Modellizzazione dei processi fotocatalitici</b>	<b>44</b>
3.1 Equazioni cinetiche	44
3.1.1 Influenza delle condizioni operative	46



3.1.2	Cinetica di Langmuir-Hinshelwood	51
3.2	Fenomeni di irraggiamento	52
3.2.1	Definizione delle componenti del bilancio radiativo	54
3.2.2	Comparazione tra tipologie di reattori	59
3.3	Fenomeni di adsorbimento e fotodegradazione	61
3.3.1	Cinetiche di adsorbimento	64
3.3.2	Determinazione dei parametri cinetici	68
3.3.3	Degradazione di un composto modello	69
3.4	Resa di un reattore fotocatalitico	72
3.4.1	Electrical Energy per Order (EE/O)	72
3.4.2	Quantum Yield (QY)	73
3.4.3	Photochemical Thermodynamic Efficiency Factor (PTEF)	74
3.5	Bibliografia	75

#### **4 Ingegneria dei processi fotocatalitici 80**

4.1	Reattori per il trattamento di acque reflue	81
4.1.1	Reattori a catalizzatore in sospensione	82
4.1.2	Reattori a catalizzatore immobilizzato	85
4.1.3	Comparazione tra tecnologie reattoristiche	89
4.2	Applicazioni a scala reale	90
4.3	Bibliografia	93

### *Parte seconda: ricerca sperimentale 99*

#### **5 Fondamenti del processo oggetto di studio ed esperienze precedenti 100**

5.1	Bibliografia	103
-----	--------------	-----

#### **6 Materiali e metodi 104**

6.1	Preparazione del catalizzatore	104
6.1.1	Ossidazione anodica delle reti di titanio	106
6.1.2	Analisi dei campioni di catalizzatore	109
6.2	Soluzione del colorante	110
6.3	Prove fotoelettrochimiche	112
6.4	Prove di degradazione	120
6.4.1	Reattore coassiale	120
6.4.2	Piano analitico	123

<b>7</b>	<b>Risultati</b>	<b>125</b>
7.1	Processo di ossidazione anodica	125
7.2	Caratterizzazione morfologica e chimica	126
7.3	Prove fotoelettrochimiche	132
7.3.1	Influenza della soluzione di ossidazione anodica	135
7.3.2	Influenza dell'orientamento rispetto alla sorgente luminosa	139
7.3.3	Influenza della polarizzazione anodica (bias)	143
7.3.4	Influenza della distanza dalla sorgente luminosa	146
7.3.5	Influenza della concentrazione del colorante	150
7.3.6	Linee guida per lo sviluppo di un reattore elettrofotocatalitico	157
7.4	Modellizzazione reattoristica	159
7.5	Studio delle cinetiche di processo	172
7.6	Prove di degradazione	176
7.6.1	Decolorazione del colorante azoico	176
7.6.2	Mineralizzazione del colorante azoico e dei sottoprodotti di degradazione	178
7.6.3	Comportamento elettrochimico del reattore	179
7.6.4	Determinazione delle cinetiche di processo	180
7.6.5	Considerazioni conclusive	184
7.7	Bibliografia	185
	<i>Conclusioni</i>	186
	<i>Appendici</i>	188
A.	<i>Microscopio elettronico a scansione (SEM)</i>	188
B.	<i>Diffrazione di raggi X (XRD)</i>	189
C.	<i>Spettrofotometria</i>	191
D.	<i>Prove di degradazione con reattore radiale</i>	192

# Introduzione

Negli ultimi 20 anni la progressiva sensibilizzazione alle tematiche ambientali da parte delle Istituzioni si è concretizzata nell'emanazione di normative sempre più stringenti riguardo alla depurazione delle acque. Le indicazioni del legislatore hanno evidenziato la necessità di trattamenti in grado di rispettare i limiti imposti, con riferimento specifico alla rimozione di composti organici dai flussi idrici.

Tra le tecnologie che hanno ricevuto grande attenzione vi sono i processi di ossidazione avanzata (AOP), una vasta categoria di trattamenti basati su meccanismi di ossidazione chimica, finalizzati alla degradazione delle molecole dei composti inquinanti. Si tratta di una valida alternativa ai processi basati invece sul trasferimento di fase, che presentano l'importante criticità dello smaltimento dei rifiuti di processo.

In particolare l'applicazione di semiconduttori, specialmente biossido di titanio, quali promotori di processi di ossidazione avanzata ha suscitato notevole interesse nella comunità scientifica, tanto da giustificare una crescente intensificazione degli sforzi indirizzati alla ricerca di soluzioni ingegneristiche basate su tali materiali.

Nella fattispecie il biossido di titanio, composto noto da oltre un secolo e di ampia diffusione, utilizzato in accoppiamento con una sorgente radiante UV in grado di fotoattivarlo, ha mostrato la capacità di degradare composti organici fino alla loro completa mineralizzazione.

Nel corso di diversi anni si sono succeduti studi relativi allo sviluppo del processo, stimolati dalle ottime caratteristiche presentate dal biossido di titanio in qualità di catalizzatore: elevata fotostabilità, buone prestazioni, costi ridotti, inerzia chimica e biologica, estesa longevità.

Eppure, per quanto durante gli anni novanta siano stati profusi importanti sforzi nella ricerca di soluzioni attuabili, non si è mai arrivati all'applicazione a scala reale di trattamenti delle acque basati sulla fotocatalisi eterogenea.

Negli ultimi anni, grazie all'attività di ricerca relativa all'utilizzo di processi elettrochimici nel trattamento delle acque, si è delineata la possibilità di integrare processi di fotocatalisi eterogenea con processi elettrochimici, per sfruttare la loro azione sinergica.

Inoltre il recente sviluppo delle nanotecnologie ha permesso la produzione di forme nanostrutturate di biossido di titanio, caratterizzate da superficie specifica molto elevata, a costi relativamente ridotti.

La tecnologia è ancora in una fase di ricerca ma risulta promettente poiché l'azione combinata della fotocatalisi eterogenea e dei processi elettrochimici, nonché l'utilizzo di catalizzatori nanostrutturati, conducono ad un miglioramento del rendimento finale senza comportare l'utilizzo di accettori di elettroni oltre all'ossigeno molecolare.

Nella prima parte di questo elaborato viene riportato lo stato dell'arte dei processi di fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio.

Nella seconda parte viene descritto il lavoro sperimentale, condotto a scala di laboratorio presso i Dipartimenti CMIC e DIAR del Politecnico di Milano, relativo alla messa a punto di un processo di elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio per la degradazione di composti organici in fase liquida.

Sono stati utilizzati substrati costituiti da reti di titanio metallico sui quali il materiale fotocatalitico è stato cresciuto in forma nanotubolare per ossidazione anodica e fotoattivato per irraggiamento con sorgenti artificiali di radiazione UV.

Tale conformazione della superficie fotocatalitica garantisce un contatto elettrico ottimale all'interfaccia Ti/TiO<sub>2</sub>, in modo da permettere l'applicazione di una polarizzazione esterna (bias) al materiale stesso, così da accentuarne la risposta fotoelettrica.

Il materiale fotocatalitico è stato appositamente preparato e caratterizzato da un punto di vista chimico e morfologico.

La prima fase del lavoro è consistita nello studio elettrochimico dei fenomeni fotoelettrici superficiali coinvolti nei processi di degradazione di coloranti organici, dei quali si è data descrizione in funzione delle condizioni operative. In particolare si sono scelti alcuni parametri di studio rappresentativi delle principali variabili di lavoro:

- orientamento e distanza della superficie catalitica rispetto alla sorgente luminosa;
- concentrazione del colorante da rimuovere;
- tensione di polarizzazione anodica (bias);
- soluzione di ossidazione anodica del materiale fotocatalitico.

Obiettivo di questa fase è stato il miglioramento della comprensione del comportamento fotoreattivo del biossido di titanio nanotubolare cresciuto per ossidazione anodica e l'individuazione di condizioni ottimali per il suo utilizzo all'interno di un reattore di fotodegradazione. Le prove sono state condotte all'interno di una cella elettrochimica convenzionale a tre elettrodi, nella quale il parametro monitorato per descrivere il comportamento fotoreattivo del materiale è stato la fotocorrente generata dalla superficie fotocatalitica esposta all'irraggiamento ultravioletto.

I dati sperimentali sono stati elaborati per modellizzare il comportamento fotoelettrico di un reattore di elettrofotocatalisi, nonché si sono studiate le cinetiche coinvolte nei processi di studio.

Nella seconda fase si è realizzato un reattore con configurazione ideale rispetto alle indicazioni ricavate, nel quale si sono impostate prove di degradazione di un colorante azoico, al fine di validare i risultati ottenuti nella prima fase del lavoro.

Il rendimento di rimozione del composto è stato valutato con analisi spettrofotometriche per quel che riguarda la decolorazione del refluo e con analisi di TOC per quantificare la mineralizzazione del colorante in fase acquosa.

*Parte prima:  
stato dell'arte*

# Scienza superficiale del biossido di titanio

Il biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) appartiene alla famiglia degli ossidi di metalli di transizione. Fin dall'inizio del ventesimo secolo questo composto ha ricevuto attenzione per alcune proprietà di notevole interesse, che ne hanno permesso l'utilizzo per svariate applicazioni, a partire dal suo impiego nella formulazione delle vernici bianche, come pigmento sostitutivo degli ossidi di piombo.

Attualmente la produzione annuale di biossido di titanio eccede i quattro milioni di tonnellate e viene divisa tra il settore delle vernici (51%), quello delle plastiche (19%), della carta (17%) e alcuni settori minori, tra i quali il tessile, l'alimentare, il farmaceutico.

Gli elementi che hanno favorito l'ampia diffusione di questo composto sono essenzialmente la stabilità chimica, la non-tossicità, i costi ridotti e una serie di proprietà caratteristiche che l'hanno reso attraente per applicazioni specifiche.

Ad esempio, grazie al suo alto indice di rifrazione, è usato come copertura anti-riflessione nelle celle solari in silicio e in molti film sottili per dispositivi ottici (Diebold, 2003).

Inoltre la forte correlazione tra la conducibilità elettrica del materiale e la composizione della fase aeriforme che lo circonda ne permette l'applicazione come sensore per la determinazione delle concentrazioni di gas. In particolare è utilizzato nella valutazione delle concentrazioni di  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}$  ad alte temperature ( $>600^\circ\text{C}$ ) e per la misurazione simultanea dei rapporti di concentrazione tra  $\text{CO}/\text{O}_2$  e  $\text{CO}/\text{CH}_4$  (Li et al., 2010).

Ancora, l'elevata compatibilità con i tessuti del corpo umano permette l'utilizzo del biossido di titanio come materiale biomedico, quale sostituito del tessuto osseo o come materiale di supporto meccanico.

Solo recentemente si è evidenziata la possibilità dell'impiego di questo composto nelle reazioni catalitiche, in qualità di promotore, substrato per metalli e ossidi metallici, additivo o catalizzatore. Le prime applicazioni hanno riguardato l'utilizzo come catalizzatore per la riduzione selettiva di ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) ad azoto molecolare ( $\text{N}_2$ ), la degradazione di composti organici volatili (COV), tra cui diossine e composti clorurati, la produzione di idrogeno, la sintesi di Fischer-Tropsch per la produzione di combustibili, l'ossidazione di  $\text{CO}$  con  $\text{O}_2$  e di  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{S}$ , la riduzione di  $\text{SO}_2$  a  $\text{S}$  con  $\text{CO}$  e l'immagazzinamento di  $\text{NO}_2$  (Carp et al., 2004).

Infine durante gli anni sessanta alcuni studi condotti presso l'università di Tokyo misero in mostra le proprietà fotochimiche e fotofisiche di questo materiale, a partire dalla possibilità di sviluppare ossigeno per elettrolisi a potenziali inferiori delle aspettative termodinamiche. Questi studi si concretizzarono in un'importante pubblicazione di Fujishima et al. del 1972 su Nature, che aprì a tutti gli effetti una stagione in cui l'interesse per la fotocatalisi con biossido di titanio continuò a crescere e portò a un numero sempre più significativo di pubblicazioni, come si può osservare in figura 1.1.

Per quel che concerne l'ingegneria sanitaria-ambientale, il biossido di titanio ha mostrato promettenti potenzialità in riferimento all'applicazione in processi di ossidazione avanzata.

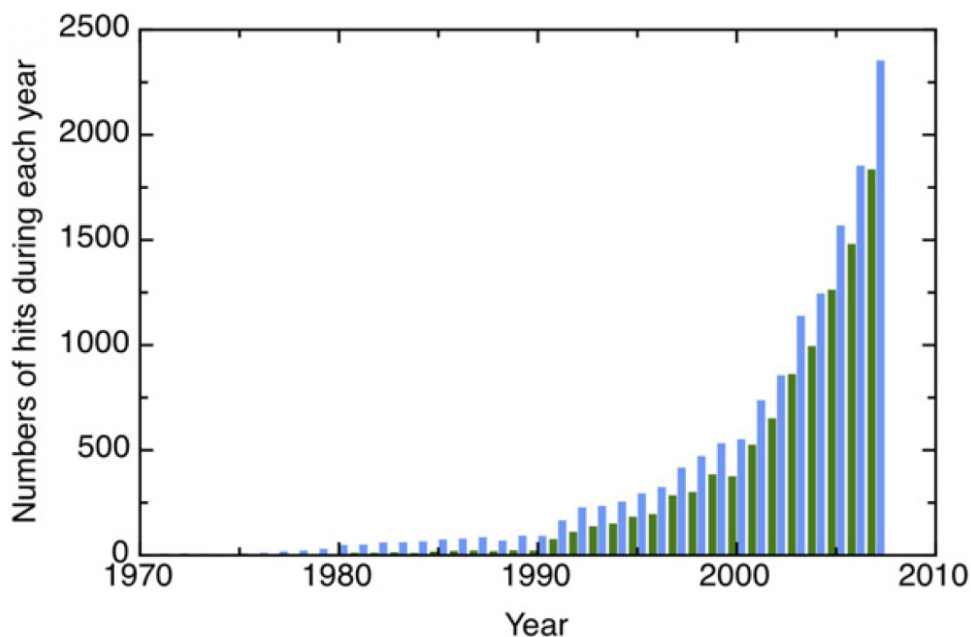


Figura 1.1 – Numero di articoli scientifici dedicati alla fotocatalisi su biossido di titanio per ogni anno: la ricerca è condotta dall'anno 1972 al 2007 su "The Web of Science" utilizzando come parole chiave "fotocatalisi" (barre blu) e "TiO<sub>2</sub> e fotocatalisi" (barre verdi) (Fujishima et al., 2008).

## 1.1 Struttura cristallina e proprietà elettroniche

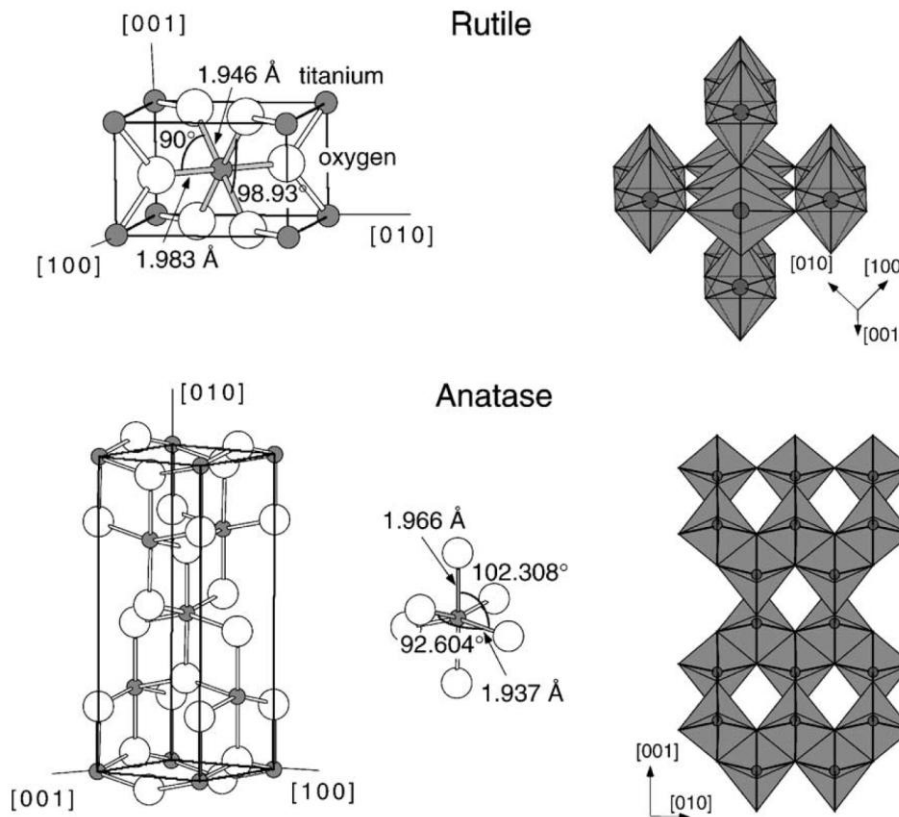
In natura il biossido di titanio può essere rintracciato in tre forme cristalline peculiari: il rutilo, l'anatasio e la brookite. Ognuna di queste è caratterizzata da una medesima formazione elementare costituita da strutture ottaedriche poliatomiche in cui ogni atomo di titanio è circondato da 6 atomi di ossigeno. Le tre diverse forme si differenziano tra loro per le distorsioni di ogni struttura ottaedrica e per lo schema con cui si assemblano le catene di elementi. Sostanzialmente l'anatasio risulta costituito da ottaedri connessi tra loro per i vertici, il rutilo da ottaedri connessi lungo gli spigoli, mentre la brookite appare come una forma ibrida in cui sia vertici che spigoli sono interconnessi.

In figura 1.2 si possono osservare le strutture cristalline dell'anatasio e del rutilo, per quel che concerne la brookite appare complesso identificarne un'unica disposizione descrivente la configurazione.

La stabilità di ogni forma cristallina del biossido di titanio dipende dalla dimensione delle formazioni di cristalli: il rutilo appare come la fase più stabile quando le particelle misurano più di 35 nm, mentre l'anatasio si comporta nella medesima maniera quando le dimensioni scendono sotto gli 11 nm. Per dimensioni comprese tra 11 e 35 nm la brookite è più stabile delle altre fasi cristalline (Zhang e Benfield, 2000).

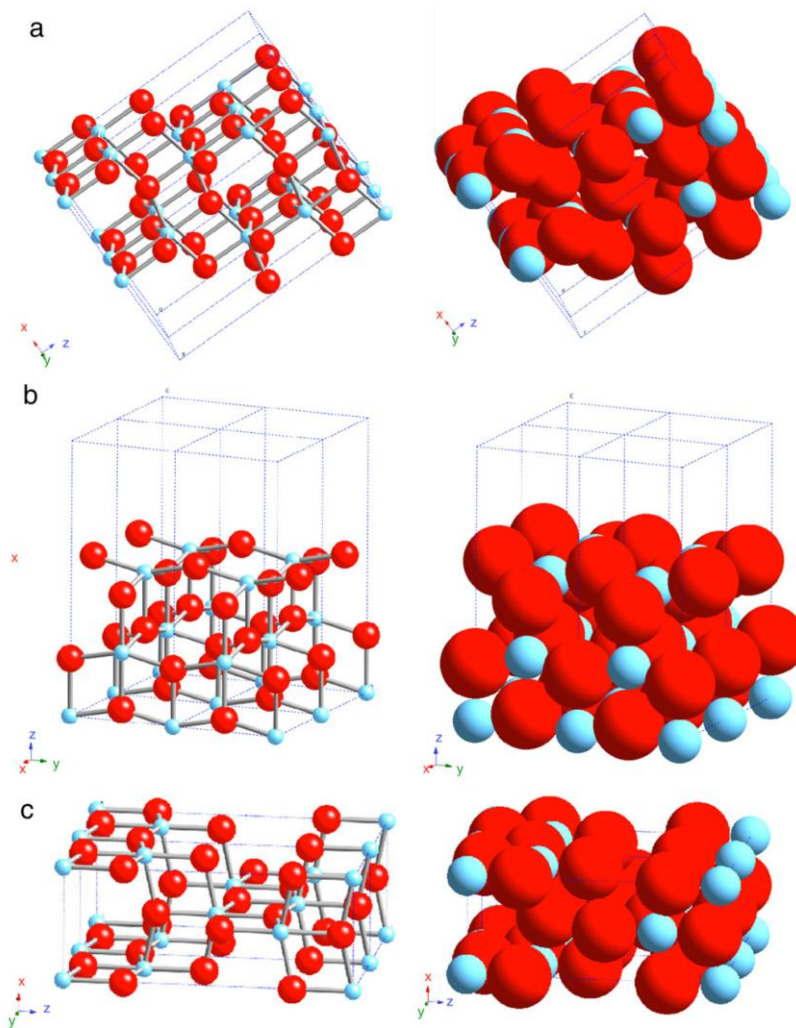
Ogni fase mostra un'attivazione differente durante le reazioni fotocatalitiche ed è proprio per questa più spiccata fotoreattività che diversi studi hanno indicato nel rutilo e nell'anatasio le fasi più promettenti (Fujishima et al., 2000).

Il rutilo in particolare è costituito da tre tipologie di superfici cristalline, due delle quali caratterizzate da livelli energetici inferiori e pertanto considerate di maggior interesse per materiali policristallini o in polvere (Ramamoorthy e Vanderbilt, 1994). Queste sono (1 0 0) e (0 1 0), dove proprio quest'ultima si mostra come la più stabile dal punto di vista termodinamico. In figura 1.3a è possibile osservare che le superfici (0 1 0) di un cristallo di rutilo risultano costituite da catene di atomi di ossigeno (sfere rosse), in cui ogni coppia di atomi di ossigeno è intervallata linearmente ai lati da due atomi di titanio (sfere azzurre). Parimenti le superfici (1 0 0) sono costituite da catene di atomi di ossigeno e di titanio, sebbene caratterizzate da una diversa alternanza degli elementi e con distinte relazioni geometriche a descrivere il rapporto tra una catena e l'altra, come si può osservare in figura 1.3b. Le superfici (0 0 1) sono termodinamicamente meno stabili e costituite da doppie catene di atomi di ossigeno alternate a catene di atomi di titanio (figura 1.3c).



**Figura 1.2 – Struttura cristallina del rutilo e dell'anatasio (Diebold, 2002).**





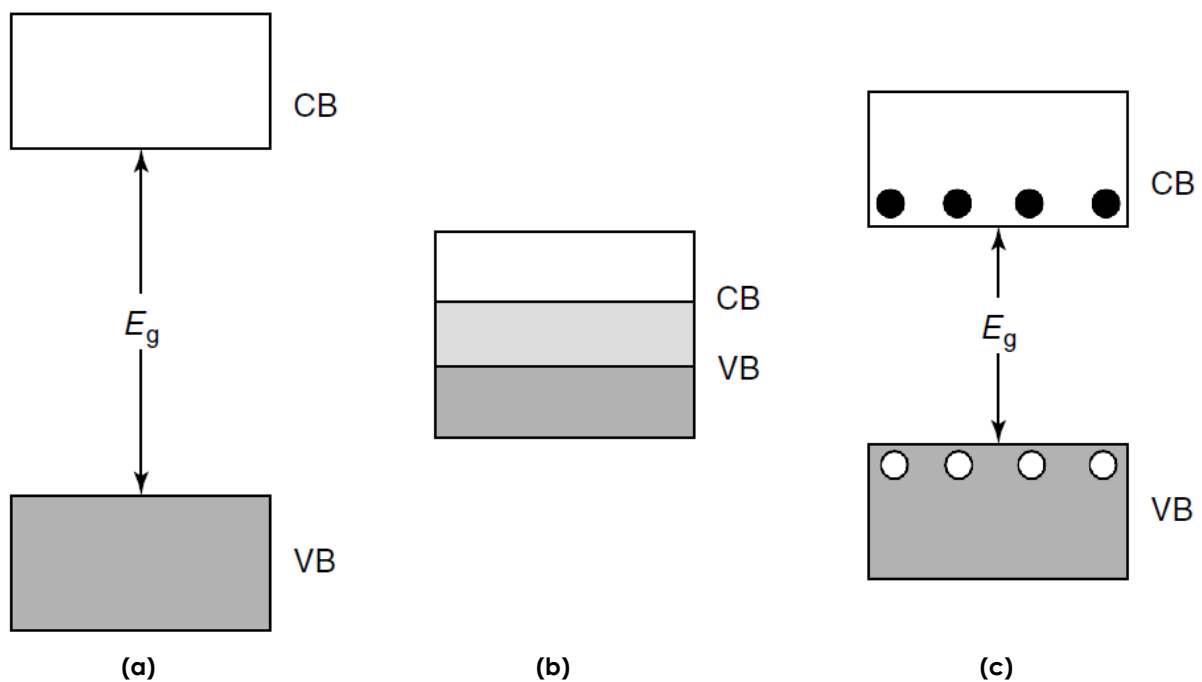
**Figura 1.3 – Rappresentazione schematica delle superfici principali costituenti i cristalli di rutilo: (a) (0 1 0), (b) (1 0 0), (c) (0 0 1) (Fujishima et al., 2008).**

Allo stesso modo l'anatasio presenta due tipologie di superfici di energia ridotta e pertanto più stabili: (1 0 0) e (0 0 1). La prima costituisce la faccia prevalente per nanocristalli di anatasio e manifesta una morfologia corrugata, costituita da catene di atomi di titanio alternate ad atomi di ossigeno, che formano gli spigoli delle corrugazioni. La tipologia (0 0 1) include invece superfici piane ma facilmente soggette a fenomeni di ricombinazione. Queste due classi di superfici si possono rintracciare comunemente nei nanocristalli naturali, a differenza delle superfici (1 0 0), costituite da doppie catene di atomi di titanio alternate a doppie catene di atomi di ossigeno e altresì soggette a fenomeni di ricombinazione. Si possono osservare queste tipologie di superfici in figura 1.5. La struttura molecolare del biossido di titanio risulta significativa nella determinazione delle proprietà elettroniche del materiale, il quale si comporta come un semiconduttore di tipo n, caratterizzato dalla presenza dominante di elettroni in qualità di portatori di carica (Earle, 1942). Questa caratteristica del materiale è dovuta a un gran numero di orbitali elettronici la cui differenza energetica con gli orbitali adiacenti risulta molto limitata, tanto da poter modellizzare l'esistenza di livelli energetici condivisi, le bande.

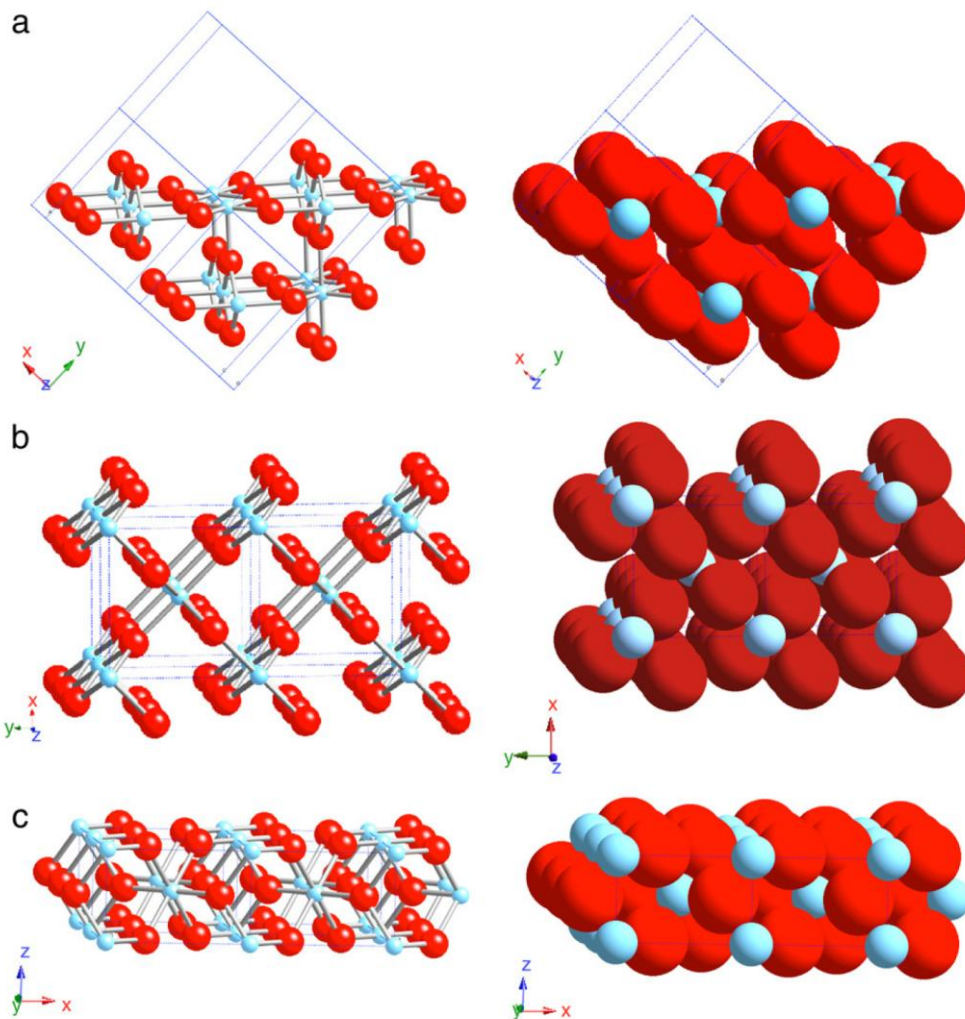
Come per gli orbitali elettronici, le bande energetiche di maggior interesse sono le più densamente occupate dagli elettroni, le bande di valenza, e quelle meno densamente occupate, le bande di conduzione. Queste due bande possono essere pensate come due stati energetici ben determinati, la cui differenza energetica viene definita salto di banda e rappresenta l'energia necessaria allo spostamento degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. Il salto di banda può essere altresì definito come la differenza di energia tra il confine superiore della banda di valenza e il confine inferiore della banda di conduzione (Bott, 1998).

La conduzione di un materiale solido richiede che gli elettroni occupino orbitali parzialmente riempiti ed è un fenomeno che si verifica quando questi si trovano nella banda di conduzione. Come si può osservare in figura 1.4b, per i conduttori le due bande sono parzialmente sovrapposte, cosicché la banda di conduzione possa essere immediatamente occupata, mentre per gli isolanti il salto di banda è così elevato che gli elettroni non possono essere promossi dalla banda di valenza a quella di conduzione (figura 1.4a). Nei semiconduttori il salto di banda non è così elevato da rappresentare un ostacolo insuperabile ma, sotto opportune condizioni di energizzazione che possono essere raggiunte sia termicamente che fotochimicamente, alcuni elettroni promossi dalla banda di valenza possono occupare la banda di conduzione e lasciare così una carica vacante positiva nella banda di valenza.

Su questo fenomeno si basano tutti i processi fotoelettrochimici legati al biossido di titanio e le applicazioni che ne conseguono. Basandosi sullo spettro di assorbimento ottico della radiazione, le energie di salto di banda per le due forme cristalline del biossido di titanio implicate in fenomeni fotochimici valgono 3,0 eV per il rutilo e 3,2 eV per l'anatasio (Carp et al., 2004).



**Figura 1.4 – Disposizione relativa delle bande di valenza (VB) e conduzione (CB) per un materiale isolante (a), un conduttore (b) e un semiconduttore (c).  $E_g$  rappresenta il salto di banda tra la banda di valenza e la banda di conduzione, misurato in eV.**



**Figura 1.5 – Rappresentazione schematica delle superfici principali costituenti i cristalli di anatase: (a) (0 1 0), (b) (1 0 0), (c) (0 0 1) (Fujishima et al., 2008).**

## 1.2 Reattività fotoindotta del biossido di titanio

Le proprietà fotoelettrochimiche appena introdotte determinano importanti fenomeni fotoindotti, ognuno dei quali generato dall'assorbimento di fotoni in grado di innescare una separazione di carica.

Quando fotoni dotati di sufficiente energia raggiungono la superficie cristallina del biossido di titanio si assiste alla promozione di elettroni nella banda di conduzione e alla contestuale formazione di lacune elettroniche nella banda di valenza. Questo medesimo processo è all'origine di diversi fenomeni, i quali si differenziano tra loro a seconda del comportamento peculiare delle coppie lacuna-elettrone.

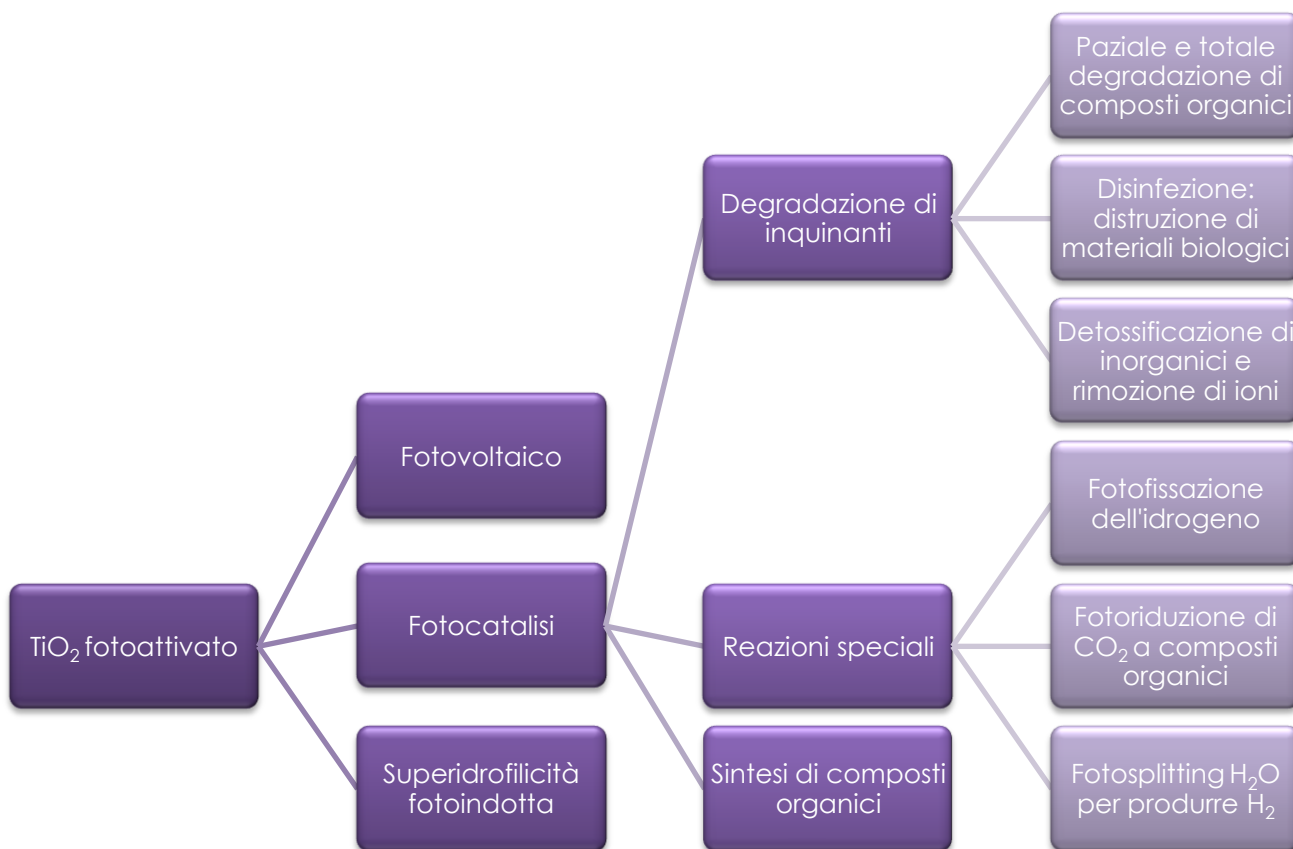
Nel caso venga sfruttata la mobilità degli elementi costituenti la coppia per generare un flusso di cariche lungo un circuito esterno attraverso il quale gli elettroni possano produrre lavoro si parla di celle fotovoltaiche.

D'altra parte l'utilizzo delle specie radicaliche prodotte in conseguenza della separazione di carica ha destato particolare interesse per processi fotocatalitici di degradazione o trasformazione di composti organici o inorganici e di microrganismi. Si è osservato infatti che lo sbilanciamento di cariche dovuto all'attivazione del semiconduttore incoraggia la produzione di specie dall'elevato potere ossidante non-selettivo, quali ad esempio radicali idrossilici, il cui potenziale ossidante è di 2,80 V, superato solamente dai fluoruri.

Infine, recentemente, si è scoperta l'elevata bagnabilità di alcune superfici di biossido di titanio, proprietà definita superidrofilicità fotoindotta, di particolare interesse per la produzione di superfici che non necessitano di interventi di pulizia o di materiali anti-fogging (Fujishima et al., 2000). Questo fenomeno è determinato dall'intrappolamento delle lacune elettroniche sulla superficie del materiale e, come ogni altro fenomeno fotoindotto caratteristico del TiO<sub>2</sub>, implica reazioni ossidoriduttive superficiali.

In figura 1.6 sono riassunte le applicazioni derivanti dalla fotoreattività del TiO<sub>2</sub>.

Ognuno di questi processi manifesta esigenze particolari di sviluppo del materiale al fine di ottimizzarne le caratteristiche favorevoli al fenomeno e di massimizzarne quindi l'efficienza. Per processi fotocatalitici, ad esempio, si rivelano necessarie trappole elettroniche profonde e un'elevata acidità superficiale, così da allungare il tempo di vita degli elettroni fotoeccitati e delle lacune elettroniche e da assicurare un migliore adsorbimento delle sostanze organiche alla superficie.



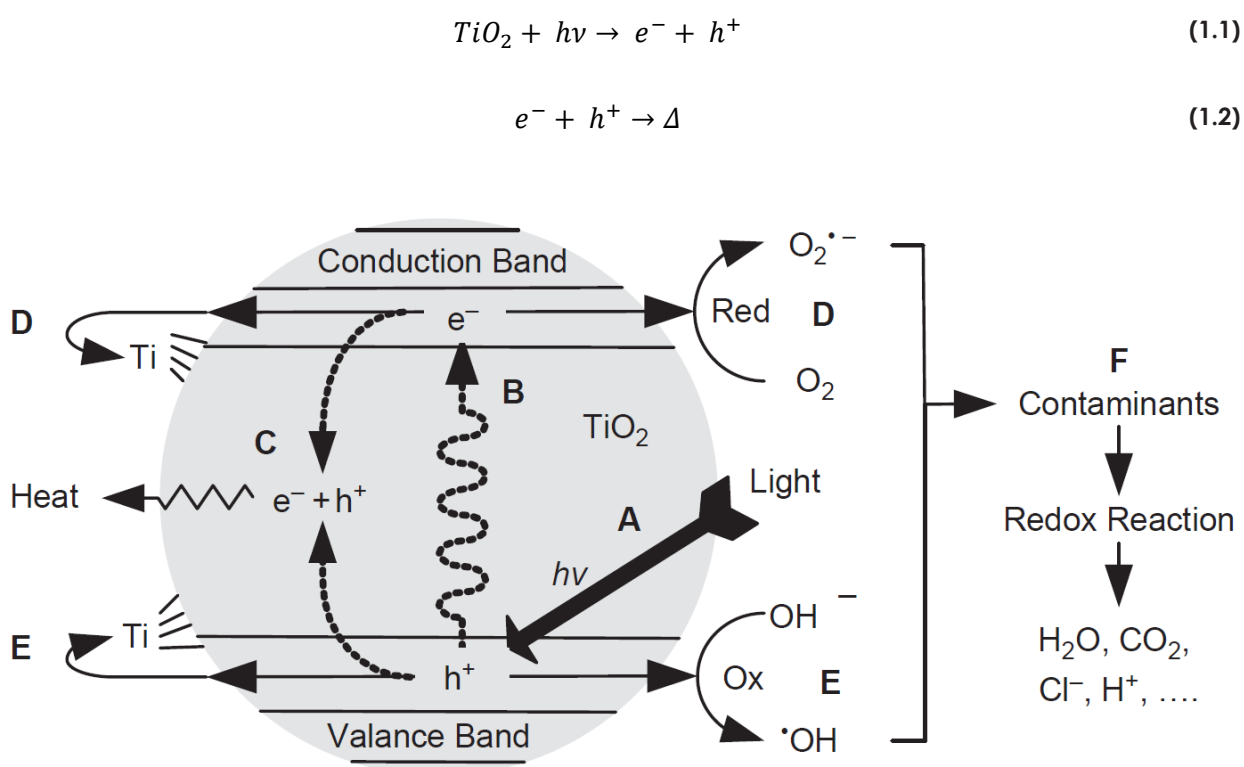
**Figura 1.6 – Fenomeni fotoindotti legati alle proprietà fotoelettrochimiche del biossido di titanio (tratto da Carp et al., 2004).**

## 1.3 Processi fotocatalitici

Il meccanismo di fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio per la distruzione di contaminanti in fase liquida è stato proposto e formalizzato per la prima volta nel 1993 da Ollis e Al-Ekabi, quindi rivisto e discusso in moltissime pubblicazioni scientifiche. Qui viene riportato schematicamente in figura 1.7.

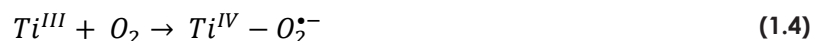
Il processo ha inizio a seguito dell'irraggiamento della superficie fotocatalitica da parte di fotoni di energia sufficiente a vincere il salto di banda del biossido di titanio (A).

Simultaneamente è stimolata la promozione di elettroni nella banda di conduzione e la generazione di coppie lacuna-elettrone (B), la maggior parte delle quali si ricombinano immediatamente, rilasciando energia termica (C). Questo processo rappresenta il principale agente limitante dell'attività del fotocatalizzatore.

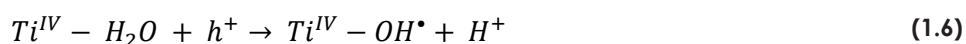


**Figura 1.7 – Schema di processo di reazioni di fotocatalisi eterogenea: (A) irraggiamento della superficie da parte di fotoni di caratteristiche energetiche adeguate, (B) salto di banda e formazione di coppie lacuna-elettrone, (C) ricombinazione di parte degli elettroni e delle lacune con rilascio di calore e interruzione della catena di processi da essi promossa, (D) formazione di radicali anioni superossido, (E) formazione di radicali idrossilici, (F) reazioni ossidoriduttive dei contaminanti (Choi et al., 2010).**

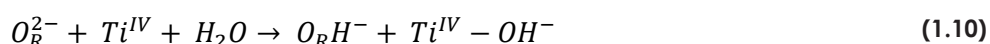
Il processo prosegue con il coinvolgimento di elettroni e lacune elettroniche in reazioni ossidoriduttive nelle quali vengono coinvolti durante lo spostamento sulla superficie. In particolare gli elettroni reagiscono con titanio (IV) causandone la riduzione a titanio (III), che successivamente reagisce con gli accettori di elettroni presenti, quali ad esempio l'ossigeno, a formare radicali anioni superossido (D).



Allo stesso tempo le lacune elettroniche generate partecipano alla generazione di radicali idrossilici secondo due vie ossidative caratteristiche, reagendo con ioni idrossido o con molecole d'acqua (E). Eventualmente le lacune elettroniche possono partecipare alla degradazione diretta di composti organici.



A causa del ridotto tempo di vita delle specie coinvolte nella formazione dei radicali, il requisito fondamentale per le reazioni già descritte è l'adsorbimento alla superficie del biossido di titanio dei reagenti, quali molecole d'acqua, ioni e composti organici. Attenzione va posta all'interazione tra titanio (IV), molecole d'acqua e ossigeno appartenente al reticolo molecolare del biossido di titanio, responsabile della formazione del legame tra ioni idrossilici e titanio (IV).



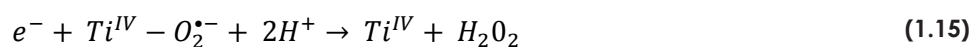
Le specie radicaliche generate, caratterizzate da elevata reattività, vengono coinvolte in reazioni di ossidazione all'interno del sistema, contribuendo alla degradazione di composti organici o conducendo alla generazione di altri radicali.

Seppur non risulti necessario per le reazioni ossidoriduttive dei composti inquinanti, le forme adsorbite risultano molto più reattive a confronto delle altre libere dai siti di biossido di titanio, soprattutto perché la reazione dipende dal loro incontro con molecole radicaliche la cui vita media è dell'ordine dei nanosecondi.





Le specie radicaliche iniziali reagiscono secondo diversi percorsi a originare altre specie radicaliche e ossidanti in grado di concorrere parimenti alla degradazione di contaminanti organici in acqua.



Il processo degradativo così avviato può condurre alla completa mineralizzazione dei composti organici attraverso una serie di reazioni, che vedono coinvolte varie specie radicaliche oltre  $OH^{\bullet}$ . Tra queste ci sono reazioni di idrossilazione, deidrossilazione, idratazione, deidrogenazione, deprotonazione, decarbossilazione e reazioni di trasferimento elettronico (Hoffmann et al., 1995).

Le reazioni appena descritte presentano velocità caratteristiche per i fenomeni in cui sono coinvolte: tali valori sono riportati in tabella 1.1.

**Tabella 1.1 – Tempi caratteristici di reazione per processi costituenti la fotocatalisi eterogenea. L'unità di misura fs indica i femtosecondi (1 fs =  $10^{-14}$  s) (Kabra et al., 2004).**

Processo primario	Tempo caratteristico
Generazione di portatori di carica $TiO_2 + hv \rightarrow e^{-} + h^{+}$	fs
Ricombinazione delle cariche $e^{-} + h^{+} \rightarrow \text{calore}$	$1 \div 25 \mu s$
$h^{+} + Red \rightarrow Red^{+}$	$80 \div 100 \mu s$
$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$	$10 \div 100 \mu s$

Diversi studi hanno dimostrato che i processi fotocatalitici su biossido di titanio risultano più efficienti di reazioni di semplice fotolisi. Tali reazioni si basano sulla rottura dei legami chimici costituenti un composto attraverso l'energia fotonica fornita da una radiazione di lunghezza d'onda dotata di sufficiente energia, tipicamente UV-C di lunghezza d'onda 200-280 nm. Le reazioni fotolitiche si realizzano in assenza di catalizzatori e tipicamente esibiscono cinetiche molto lente, in comparazione a reazioni catalitiche; inoltre la fotolisi diretta manifesta problematiche per molti composti organici che presentano ridotte assorbanze alle radiazioni di lunghezza d'onda utilizzate.

Al-Sayyed et al. (1991) hanno comparato la decomposizione del clorofenolo attraverso fotocatalisi su biossido di titanio a 340 nm con una fotolisi a 290 nm dimostrando come il primo processo sia più competitivo pure a fronte di una minor energia fotonica irradiata.

Un altro studio significativo è stato condotto da Gonenc e Bekbolet nel 2001, che hanno rilevato come attraverso fotocatalisi su  $TiO_2$  sia possibile mineralizzare acidi umici due volte più velocemente che per fotolisi nelle medesime condizioni d'irraggiamento.

Il biossido di titanio può essere considerato un fotocatalizzatore praticamente ideale grazie alla sua inerzia chimica e biologica, alla sua stabilità, alla facilità di produzione e utilizzo, ai costi ridotti, alla non-tossicità, all'efficienza nel catalizzare reazioni, per quanto presenti l'importante limitazione di non essere sensibile alla luce nel campo del visibile.

Generalmente l'efficienza di un semiconduttore fotocatalitico viene definita dalla capacità di fotoattivazione, soprattutto in relazione alla tendenza a sviluppare fenomeni di ricombinazione delle coppie lacuna-elettrone, che possono occorrere sulla superficie catalitica o all'interno della fase liquida, penalizzando l'efficacia del processo.

Entrambe le strutture cristalline, anatasio e rutilo, sono comunemente utilizzate come fotocatalizzatori, per quanto l'anatasio mostri migliori attitudini fotoreattive nella maggior parte delle reazioni; (Thompson e Yates, 2006).

E' stato suggerito che queste migliori caratteristiche dell'anatasio siano dovute al più elevato livello di Fermi, alle inferiori capacità di adsorbire ossigeno ed ai più alti tassi di idrossilazione (i.e., il numero di gruppi idrossilici sulla superficie) (Linsebigler et al., 1995).

D'altra parte alcuni studi hanno evidenziato proprietà fotoindotte molto simili tra le due specie cristalline (Mills et al., 2003), mentre altri affermano che migliori comportamenti siano attribuibili a combinazioni di anatasio (70-75%) e rutilo (30-25%), addirittura più performanti di composti a base di anatasio puro (Yan et al., 2005).

Il motivo di tali risultati discordi potrebbe risiedere nell'effetto sinergico di vari fattori coesistenti, come la superficie specifica, la distribuzione dei pori, la dimensione dei cristalli e i metodi di preparazione del materiale fotocatalitico.

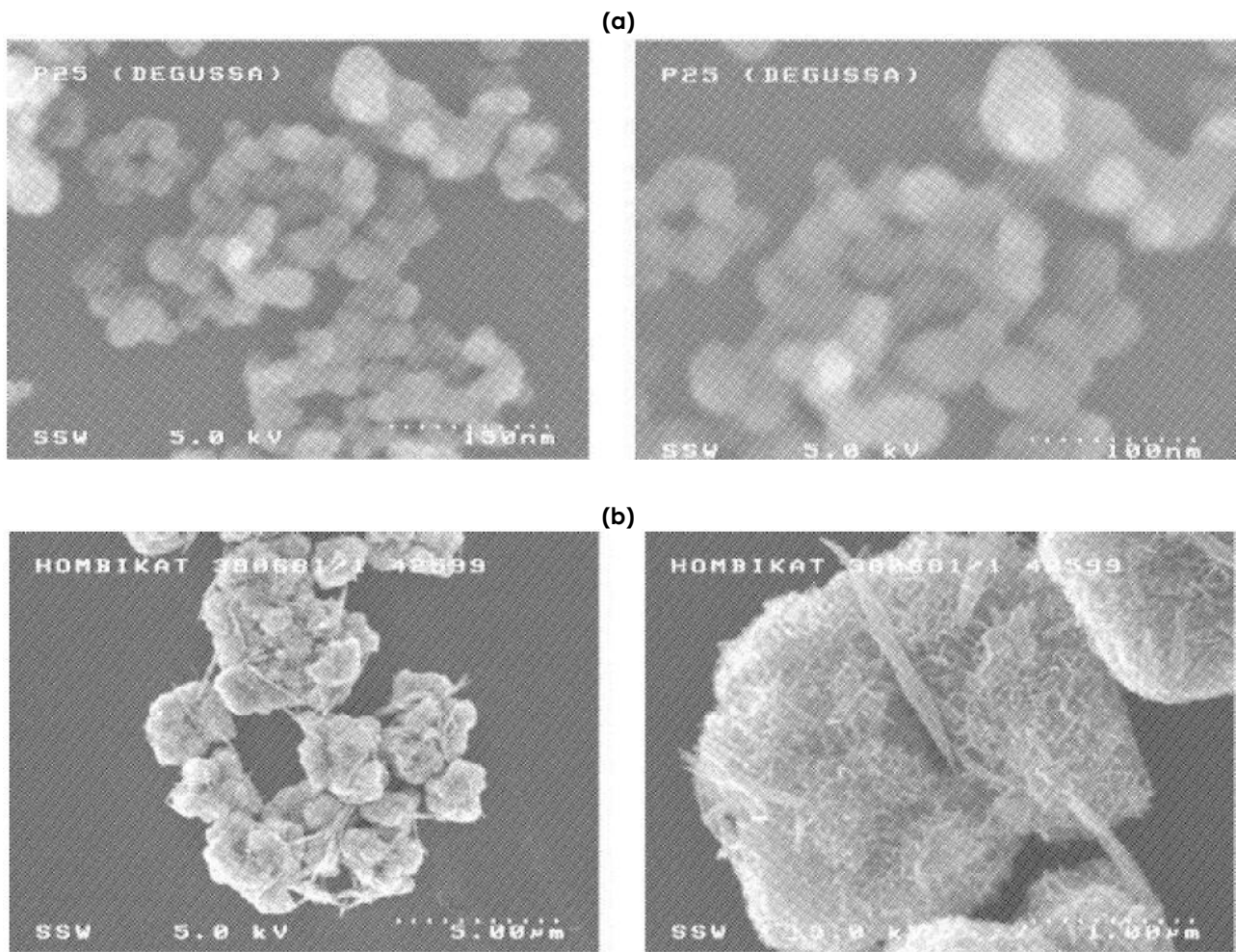
Il comportamento fotoreattivo del Degussa P-25 commerciale, consistente in una combinazione di anatasio e rutilo nella proporzione approssimativa di 80/20, si è mostrato migliore rispetto a quello delle fasi cristalline pure per molte reazioni. Tale migliore fotoattività dipende dall'efficienza nella separazione delle coppie lacuna-elettrone dovuta alla natura multifase delle particelle (Fujishima et al., 1999). D'altra parte il  $\text{TiO}_2$  in polvere commerciale Sachtleben Hombikat UV 100, costituito solo di anatasio, manifesta fotoreattività elevata in molte reazioni grazie a un importante tasso di trasferimento elettronico superficiale (Hoffman et al., 1995). Micrografie dei catalizzatori commerciali appena descritti possono essere osservate in figura 1.8.

## 1.4 Biossido di titanio nanotubolare ottenuto per ossidazione anodica

Il biossido di titanio può essere sintetizzato in forma di polvere o film sottili. Entrambe le forme sono costituite da cristalli di dimensioni variabili da alcuni nanometri a diversi micrometri, a seconda del processo di produzione impiegato.

Il recente interesse per le nanotecnologie ha permesso di sviluppare procedure per la fabbricazione di biossido di titanio di dimensioni nanometriche.





**Figura 1.8 - Immagini SEM di Degussa P-25 (a) e di Sachtleben Hombikat UV 100 (b) (Serrano et al., 2005).**

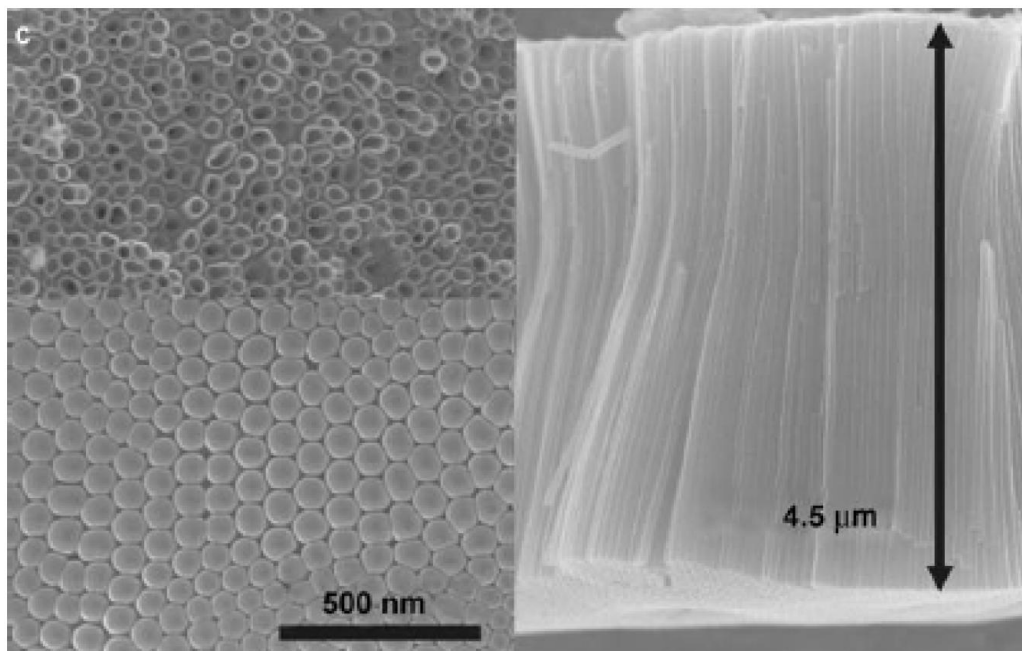
La ricerca in quest'ambito, inizialmente mirata a controllare le proprietà fisico-chimiche del biossido di titanio, ha successivamente portato a individuare nelle strutture nanotubolari di  $\text{TiO}_2$  caratteristiche ottimali per l'implementazione di processi fotocatalitici più efficienti.

Tale tipologia di biossido di titanio è costituita da formazioni nanotubolari di orientamento verticale rispetto alla superficie sulle quali sono cresciute, altamente ordinate e caratterizzate da elevati rapporti superficie/volume, come si può osservare in figura 1.9. Svariati studi hanno indicato che queste strutture permettono di migliorare le proprietà fotoelettrochimiche del materiale; la geometria di queste forme appare infatti ideale per le reazioni fotocatalitiche in soluzione acquosa grazie alla significativa superficie specifica e all'efficiente trasferimento di carica.

Ad oggi si sono implementate diverse procedure finalizzate alla produzione di queste forme di biossido di titanio, quali la deposizione su membrana, il metodo sol-gel, l'utilizzo di processi idrotermici e l'ossidazione anodica, seppur di tutti questi processi si sia dimostrata di maggior interesse l'ossidazione anodica, in particolare qualora utilizzi come elettrolita un bagno a base di composti fluoridrici (Mor et al., 2006).

Tale considerazione è fatta in funzione dell'architettura delle strutture nanotubolari che si ottengono con questo processo, altamente ordinate, e le cui caratteristiche, quali dimensione dei pori (22-110 nm) e spessore (200-6.000 nm), possono essere controllate per mezzo dei parametri di processo.

La fabbricazione di nanotubi di biossido di titanio per mezzo di ossidazione anodica a base di composti fluoridrici venne riportata per la prima volta nel 2001 da Grimes et al., in uno studio al quale seguirono numerosi altri lavori dedicati all'uso di tali elettroliti.



**Figura 1.9 – Immagini SEM di biossido di titanio nanotubolare (Mor et al., 2006).**

L'ossidazione anodica è un processo elettrochimico al quale prendono parte sinergicamente i seguenti fenomeni (Mor et al., 2006):

- la crescita dell'ossido sulla superficie del metallo, che avviene per l'interazione del metallo con ioni  $O^{2-}$  o  $OH^-$ . Dopo la formazione di uno strato iniziale di ossido, questi anioni migrano dall'elettrolita attraverso lo strato di ossido stesso per raggiungere l'interfaccia metallo/ossido dove proseguono la reazione con il metallo;
- la migrazione degli ioni metallici ( $Ti^{4+}$ ) dovuta all'applicazione di un campo elettrico che direziona i cationi  $Ti^{4+}$  dall'interfaccia metallo/ossido verso l'interfaccia ossido/elettrolita;
- la dissoluzione elettrochimica dell'ossido all'interfaccia ossido/elettrolita indotta da un campo elettrico. Grazie a tale campo elettrico i legami Ti-O sono sottoposti a polarizzazione e indeboliti promuovendo la liberazione di cationi metallici, che vengono disciolti nell'elettrolita quando contestualmente gli anioni liberi  $O^{2-}$  migrano verso l'interfaccia metallo/ossido per interagire con il metallo;

- la dissoluzione chimica del metallo, o dell'ossido, promossa dall'elettrolita a base fluoridrica, che ha un ruolo fondamentale nella formazione dei nanotubi e della struttura nanoporosa per azione sinergica con la dissoluzione elettrochimica.

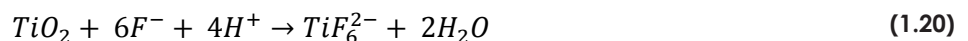
Il processo di ossidazione anodica si verifica secondo alcuni stadi distintivi, la cui rappresentazione schematica è riportata in figura 1.10 e che sono descritti nel seguito:

- (a) All'inizio del processo si assiste alla formazione di un sottile strato di ossido uniforme sulla superficie in titanio, costituito a seguito dell'interazione tra gli ioni sulla superficie  $Ti^{4+}$  con gli ioni ossigeno dell'elettrolita, secondo le reazioni:



In questa fase la dissoluzione elettrochimica indotta per mezzo di un campo elettrico risulta dominante rispetto alla dissoluzione chimica in funzione dell'elevata intensità di corrente che attraversa il film sottile di ossido, il quale oppone resistenza ridotta al passaggio dell'elettricità.

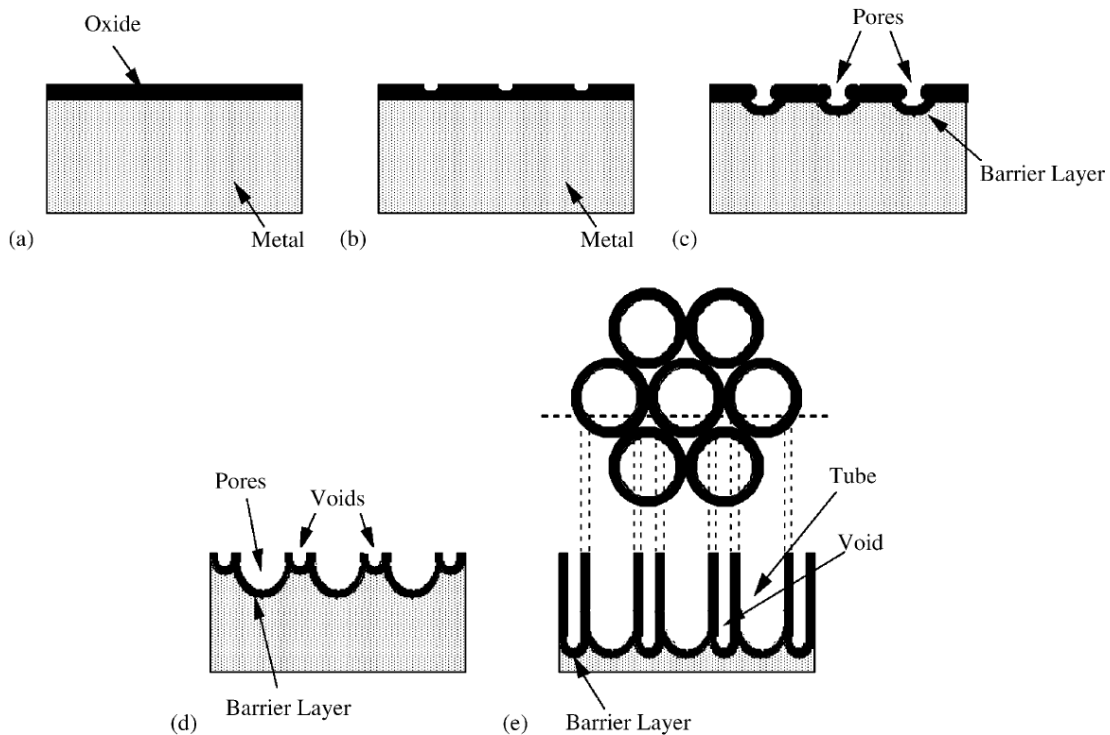
- (b) Sulla superficie inizialmente uniforme dell'ossido si verificano fenomeni localizzati di dissoluzione che agiscono secondo la reazione:



- (c) Successivamente questi punti di attacco si comportano come centri di formazione dei pori. Questo fenomeno è dovuto alla riduzione dello spessore dello strato di ossido in corrispondenza di tali centri, cosicché in maniera puntiforme si osserva un aumento dell'intensità del campo elettrico, responsabile dell'incremento della dissoluzione elettrochimica locale.

- (d) Le piccole cavità si convertono in pori di dimensioni maggiori e aumenta la loro densità sulla superficie. La crescita dei pori avviene per la sinergica azione della dissoluzione elettrochimica e dell'ossidazione, per cui la prima continua a operare in prossimità dell'interfaccia ossido/elettrolita, mentre la seconda agisce all'interfaccia metallo/ossido, entrambe secondo le reazioni sopra presentate. Si assiste alla continua migrazione di ioni  $Ti^{4+}$  dal metallo verso l'elettrolita a base fluoridrica, nel quale si disciolgono. A stimolare la corrosione elettrochimica controllata agisce la dissoluzione chimica, in grado di assottigliare lo strato di ossido così da incentivare l'effetto della polarizzazione. In questa fase vengono pure a crearsi le cavità tra una struttura nanotubolare e l'altra.

(e) Il processo si arresta quando il tasso di ossidazione/dissoluzione elettrochimica e il tasso di dissoluzione chimica all'interfaccia ossido/elettrolita si equivalgono, cosicché la lunghezza delle strutture nanotubolari rimane costante nonostante il procedere della reazione. In questo momento tale parametro cessa di aumentare e diventa perciò indipendente dal tempo di anodizzazione.



**Figura 1.10 – Rappresentazione schematica del processo di ossidazione anodica: (a) formazione di un sottile strato superficiale di ossido, (b) fenomeni di dissoluzione puntiformi localizzati, (c) crescita dei pori in corrispondenza di tali centri d'attacco, (d) aumento direzionale della dimensione dei pori e apertura degli spazi intertubolari, (e) raggiungimento delle dimensioni limite delle formazioni nanotubolari (Mor et al., 2006).**

L'apertura superiore del poro non risulta condizionata dalla dissoluzione elettrochimica e pertanto conserva grandezze ridotte, mentre il campo elettrico influisce sull'attacco della superficie curva inferiore del poro, determinandone un aumento della profondità.

Voltaggi di ossidazione anodica sostenuti incentivano la dissoluzione elettrochimica indotta dal campo elettrico e permettono perciò di raggiungere più rapidamente lo spessore limite dell'ossido nanotubolare.

Il processo è garantito dalla dissoluzione chimica, fenomeno chiave per la formazione di nanotubi altamente organizzati, dal momento che questo riduce con continuità lo spessore dell'ossido barriera stimolando il processo di dissoluzione elettrochimica.

L'equilibrio di processo richiede elettroliti con proprietà corrosive adeguate a determinare tassi di dissoluzione chimica compatibili con quelli di dissoluzione elettrochimica, per quanto questi dipendano dal potenziale di ossidazione anodica e dalla concentrazione dell'elettrolita. Nel caso in cui la dissoluzione elettrochimica proceda troppo rapidamente rispetto a quella chimica, lo spessore dell'ossido barriera aumenta e porta a una riduzione del processo elettrochimico per la minor influenza del campo elettrico.

Nel caso in cui la dissoluzione chimica risulti troppo sostenuta, in funzione dei valori di concentrazione degli ioni  $F^-$  e del pH della soluzione, viene ad annullarsi l'efficacia del processo elettrochimico e quindi la crescita direzionale dei nanotubi.

Il biossido nanotubolare così formato presenta una struttura cristallina amorfa, che può essere modificata in anatasio o rutilo mediante trattamento termico, senza che venga d'altra parte modificata la morfologia dell'ossido stesso. In particolare si osserva che a partire da  $280^{\circ}C$  si avvia il processo di formazione di cristalli di anatasio, i quali vengono completamente trasformati in cristalli di rutilo per temperature superiori a  $620^{\circ}C$ .

## 1.5 Bibliografia

Al-Sayyed G., D'Oliveira J. C., Pichat P. (1991). Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chem.*, 58(1), 99-114.

Bott A. W. (1998). Electrochemistry of Semiconductors. *Current Separation*, 17(3), 87-91.

Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Solid State Chemistry*, 32, 33-177.

Choi H., Al-Abed S., Dionysiou D. D., Stathatos E., Lianos P. (2010).  $TiO_2$ -Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse. In: Escobar I., Schafer A.. *Sustainable Water for the Future*. Elsevier, volume 2, capitolo 8.

Diebold U. (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Report*, 48, 53-229.

Earle M. D. (1942). The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide. *Phys. Rev.*, 61(1-2), 56-62.

Fujishima A. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.

Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. (1999),  $TiO_2$  Photocatalysis: Fundamentals and Applications. BKC, Tokyo.

Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. (2000). Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. (2008).  $TiO_2$  Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Report*, 63, 515-582.

Gonenc D., Bekbolet M. (2001). Interactions of Hypochlorite Ion and Humic Acid: Photolytic and Photocatalytic Pathways. *Water Science and Technology*, 44(5), 205-210.

Grimes C. A., Gong D., Varghese O. K. (2001). Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation. *J. Mater. Res.*, 16(12), 3331-3334.

Hoffman M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-96.

Kabra K., Chaudhary R., Sawhney R. L. (2004). Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: a Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 7683-7696.

Li A., Sun B.C., Fahrudin N., Zhao J. X., Pierce D. T. (2010). Synthesis and Analysis Applications of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials In: Pierce D. T., Zhao J. X.. *Trace Analysis with Nanomaterials*. Wiley-VCH.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results. *Chem. Rev.*, 95(3), 735-758.

Mills A., Hill G., Bhopal S., Parkin I. P., O'Neill S. A. (2003). Thick Titanium Dioxide Films for Semiconductors Photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160(3), 185-194.

Mor G. K., Varghese O. K., Paulose M., Shankar K., Grimes C. A. (2006). A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties and Solar Energy Application. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2011-2075.

Ollis D. F., Al-Ekabi H. (1993). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Ramamoorthy M., Vanderbilt D. (1994). First-Principles Calculations of the Energetics of Stoichiometric TiO<sub>2</sub> Surfaces. *J. Phys. Rev. B.*, 49(23), 16721-16727.

Serrano B., De Lasa H., Salices M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer Science, New York.

Thompson T. L., Yates J. T. (2006). Surface Science of the Photoactivation of TiO<sub>2</sub> – New Photochemical Processes. *Chem. Rev.*, 106(10), 4428-4453.

Yan M., Chen F., Zhang J., Anpo M. (2005). Preparation of Controllable Titania Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. B*, 109(18), 8673-8678.

Zhang H., Banfield J. F. (2000). Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 104(15), 3481-3487.

Zhang Q., Sun J., Gao L. (2004). Syntherizing and Comparing the Photocatalytic Properties of High Surface Area Rutile and Anatasia Titania Nanoparticles. *J. American Ceramic Society*, 86(10), 1677-1682.

## Applicazione del biossido di titanio alle tecnologie di disinquinamento

Le tecnologie di ossidazione avanzata sono tra i processi per il trattamento delle acque verso i quali negli ultimi anni è stata rivolta maggiore attenzione, in funzione delle potenzialità che in questi si sono osservate, sia visti come processi a sé stanti che come opzioni di post-trattamento in combinazione con le tecnologie più consolidate.

Si tratta di processi di tipo chimico indirizzati alla decomposizione per via ossidativa di composti organici ed inorganici presenti in reflui liquidi. Tali tecnologie si dimostrano particolarmente utili nella distruzione di agenti chimici tossici per gli ecosistemi e gli esseri umani e d'altra parte difficilmente degradabili, quali ad esempio composti aromatici, pesticidi o COV. Come si può osservare in tabella 2.1, le tecnologie di cui si avvalgono i processi di ossidazione avanzata differiscono profondamente l'una dall'altra.

**Tabella 2.2 – Tecnologie di ossidazione avanzata (tratto da Choi et al., 2010).**

Processo	Reagenti o agenti di processo
Ossidazione chimica	O <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Processi Fenton e foto-Fenton	Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV
Processi UV	UV + O <sub>3</sub> ; UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; UV + O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Processi fotocatalitici ossidoriduttivi	Semiconduttori (TiO <sub>2</sub> , ZnO) + UV
Ossidazione in condizioni supercritiche	Alte temperature e pressioni
Sonolisi	Ultrasuoni
Irraggiamento elettronico e raggi γ	Generatori

Nelle tecnologie convenzionali di ossidazione il ruolo degli ossidanti più comuni, quali i clorati o i permanganati, è ben conosciuto. Da queste i processi di ossidazione avanzata differiscono in quanto basati sul coinvolgimento di specie radicaliche, quali radicali idrossilici (OH•) e radicali solfato (SO<sub>4</sub>•-), dotate di potere ossidante maggiore dei composti da cui sono prodotte (ozono, perossido di ossigeno, persolfati, ...).

Le diverse tecnologie di ossidazione avanzata, tra le quali è inclusa pure la fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio, si differenziano tra loro sostanzialmente nelle modalità di generazione di tali specie ossidanti (Choi et al., 2010).



Oltre alle tecnologie già elencate si sono dimostrate di notevole interesse pure le diverse combinazioni di queste, preferibili per l'elevata reattività ed efficienza, tanto che alcune sono già utilizzate a larga scala per il trattamento di acque reflue industriali, si pensi ad esempio ai processi foto-Fenton.

A partire da una fase iniziale caratterizzata da processi differenti, tutte le tecnologie mostrano un unico percorso ossidativo peculiare: i radicali generati attaccano prontamente le molecole organiche ed inorganiche con cui vengono in contatto grazie alla loro elevata reattività, determinando nel corso di reazioni sequenziali la trasformazione dei composti inquinanti in molecole più semplici fino alla loro eventuale completa mineralizzazione in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e specie inorganiche (come  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Il meccanismo di decomposizione degli organici innescato dai radicali idrossilici è composto da alcune fasi specifiche (Parsons, 2005):

- (a) Fase di iniziazione, si formano le specie radicaliche.
- (b) Fase di propagazione, le specie radicaliche reagiscono con le molecole organiche ed inorganiche, originando nuove molecole e altre specie radicaliche che a loro volta possono proseguire la catena di reazioni.
- (c) Fase di terminazione, le specie radicaliche reagiscono tra loro formando specie non più radicaliche meno reattive.
- (d) Reiterazione delle fasi di processo fino alla completa mineralizzazione dei composti inquinanti.

Grazie alla grande reattività delle specie che permettono il perpetuarsi di questi stadi, le rese globali di reazione di questi processi sono molto elevate, nonché ridotti i tempi richiesti dai trattamenti stessi, caratteristica questa che li rende tanto interessanti per la depurazione dell'acque (Andreozzi et al., 1999).

La fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio, così come gli altri processi di ossidazione avanzata, potenzialmente permette l'ossidazione di qualunque contaminante organico e inorganico. La qualità delle acque a valle della depurazione con biossido di titanio dipende solamente dalle proprietà del refluo in entrata e dai parametri di trattamento, mentre l'applicabilità di tali trattamenti viene decisa in funzione di un obiettivo di processo dettato dalle normative vigenti sugli scarichi idrici.

Le caratteristiche vantaggiose di questo processo sono (Carp et al., 2004):

- distruzione non-selettiva di inquinanti organici e inorganici in condizioni normali di temperatura e pressione,
- ossidazione di inquinanti con concentrazioni nell'intervallo di ppb,
- utilizzo di ossigeno come unico agente ossidante, elemento che può essere prelevato senza costi aggiuntivi dall'aria ambiente,
- possibilità di condurre simultaneamente reazioni ossidative e riduttive,
- efficacia su substrati inattivi come alcani lineari o loro derivati, con la prospettiva della rimozione di oli, tensioattivi e coloranti dagli scarichi idrici,
- adattabilità del materiale fotocatalitico a sistemi reattoristici dedicati.

Tali caratteristiche positive guadagnano tanto più valore se messe a confronto dei trattamenti di ossidazione chimica ad oggi più utilizzati, quali clorazione e ozonizzazione. Questi infatti non permettono di spingere fino alla completa mineralizzazione la decomposizione di tutte le sostanze organiche e sono economicamente sostenibili solamente nel caso di rimozione di inquinanti in alte concentrazioni.

Inoltre frequentemente tali processi portano alla generazione di inquinanti secondari nocivi, come ad esempio di trihalometani, composti altamente cancerogeni, nel caso della clorazione o di ioni bromati, anch'essi cancerogeni, nel caso dell'ozonizzazione.

Oltre a ciò alcuni trattamenti di ossidazione possono richiedere l'installazione di fasi complementari, che permettano l'affinamento dei reflui preliminarmente al trattamento o posteriormente a esso. Nel caso della clorazione, ad esempio, frequentemente risulta indispensabile a valle una fase di dechlorazione che permetta il rispetto degli stringenti limiti normativi sugli effluenti (Jolley et al., 1990).

D'altra parte la fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio risulta preferibile rispetto ad alcuni processi di ossidazione avanzata che utilizzano reagenti costosi, come ad esempio  $H_2O_2$  e  $O_3$ , e che sono condizionati da un'applicabilità limitata a reflui con ridotte concentrazioni di COD. Nel caso di processi che si servano di ozono, ad esempio, deve essere considerato il costo di produzione del reagente in situ (Ratnayaka et al., 2009).

Di contro all'utilizzo del biossido di titanio, è necessario sottolineare la possibile formazione di sottoprodotti pericolosi, generati nel corso del processo e non completamente decomposti a causa della frequente scarsa convenienza economica di un trattamento di completa mineralizzazione (Puzenat et al., 2005).

Infine va detto che la fotocatalisi eterogenea per il trattamento di acque rappresenta ad oggi una tecnologia in fase di ricerca, dal momento che appare prioritario sviluppare soluzioni ingegneristiche efficienti che la possano rendere a tutti gli effetti competitiva con le tecnologie già consolidate e diffuse. In particolare la ricerca appare indirizzata verso alcune direttrici di sviluppo particolari (Choi et al., 2010):

- sensibilizzazione dei processi fotocatalitici con biossido di titanio alla luce nel campo del visibile,
- aumento dell'efficienza dei fenomeni fotocatalitici con una riduzione della richiesta radiativa di un fattore pari a 3,
- risoluzione del problema della rigenerazione del fotocatalizzatore, importante limitazione allo sviluppo ingegneristico del processo, aspetto che sarà approfondito nel paragrafo 4.2.

In tabella 2.2 sono riportati alcuni composti di cui è stata attestata la degradabilità per mezzo di ossidazione fotocatalitica con biossido di titanio nel corso di studi di laboratorio (Choi et al., 2010). Oltre alla grande varietà di composti organici, ai quali è stato specificamente dedicato il paragrafo 2.1, la fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio mostra proprietà interessanti nei confronti di anioni inorganici, metalli pesanti, fanghi attivi, microrganismi e tossine biologiche.

**Tabella 3.2 – Composti chimici di cui è stata riportata la rimozione da effluenti liquidi attraverso la fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio (tratto da Choi et al., 2010).**

<b>Gruppo</b>	<b>Substrato</b>
Alcani	Isobutano, pentano, eptano, cicloesano, paraffine
Composti alogenati	Clorometano, bromometano, cloroetano, cloroetilene
Composti ossigenati	Metanolo, etanolo, propanolo, glucosio, acidi (formico, acetico, ossalico, butirrico, malico)
Specie inorganiche	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> S, SH <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CN <sup>-</sup>
Aromatici	Benzene, toluene, xilene, naftalene, clorobenzene, cloro nitrobenzene, bifenili, bifenili policlorurati, acidi (benzoico, amminobenzoico, ftalico, salicilico, clorobenzoico)
Coloranti	Blu di metilene, rodamina B, metilarancio, fluoresceina sodica, rosso congo
Composti fenolici	Fenolo, clorofenolo, fluorofenolo, idrochinone, catecolo, metilcatecolo, cresolo, nitrofenolo
Erbicidi e pesticidi	Atrazina, prometrina, propetrina, bentazone, monuron, DDT, parathion, lindano
Fanghi attivi	Miscela di diversi composti organici
Metalli pesanti	Dicromati, Cr(VI), Pb <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ti <sup>+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , HgCl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> HgCl, Ag(I), Cu(II), Cd(II), Au(III), Pt(VI), Pd(II), Ni(II)
Microrganismi	Escherichia coli, Bacillus pumilus, fagi
Tensioattivi	Sodio dodecilsolfato, glicole polietilenico, sodio dodecilbenzensolfonato
Tossine biologiche	Microcistina-LR, -RR, -YR, -LA

Un'ampia gamma di anioni come nitrati, solfati e cianuri possono essere facilmente ossidati a composti innocui o meno tossici, dato che gli elementi costituenti sono condotti durante il processo fotocatalitico al loro massimo stato di ossidazione. Ad esempio, i nitriti sono ossidati a nitrati, i solfiti a solfati (Herrmann, 1999).

La fotocatalisi con biossido di titanio manifesta inoltre importanti proprietà di disinfezione verso alcune specie di microrganismi patogeni, potenzialità che desta notevole interesse in funzione della crescente attenzione rivolta a vie alternative di abbattimento che permettano l'attacco di specie sempre più resistenti. I radicali idrossilici si sono dimostrati altamente tossici e reattivi verso i microrganismi e in particolare si è investigata l'inattivazione fotocatalitica di batteri come Escherichia Coli e Bacillus Pumilus (Kuhn et al., 2003; Lonnen et al., 2005). La fotocatalisi con TiO<sub>2</sub> primariamente promuove l'ossidazione dei componenti fosfolipidici polinsaturi delle membrane lipidiche e quindi induce un danneggiamento delle funzioni cellulari essenziali che conduce alla morte dei microrganismi stessi (Maness et al., 1999).

La rimozione di metalli per via fotocatalitica si basa sulla modificazione del loro stato di valenza, in modo che i prodotti risultino non tossici. Gli ioni metallici, se presenti, sono infatti ridotti dagli elettroni promossi alla banda di conduzione del TiO<sub>2</sub>, secondo la reazione:



L'applicabilità del trattamento dipende dal potenziale di riduzione standard dei metalli, per cui Ag(I), Cr(VI), Hg(II) e Pt(II) possono essere trattati efficacemente con TiO<sub>2</sub>, mentre Cd(II), Cu(II) e Ni(II) non sono risultati effettivamente rimuovibili (Prairie et al., 1994).

Un'altra via percorribile per la rimozione è la fotodeposizione di ioni metallici su substrati in TiO<sub>2</sub>- Pt. Sperimentalmente si è monitorata la diminuzione della concentrazione di Pb<sup>2+</sup> in una sospensione Pt-TiO<sub>2</sub> nel tempo, mentre parallelamente si è osservata la deposizione del metallo all'interfaccia del materiale fotocatalitico. Risultati simili sono stati riportati per altri ioni metallici quali Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> (Tanaka et al., 1986).

## 2.1 Degradazione di composti organici

La maggior parte dei composti organici comunemente rintracciabili nelle acque, tra cui composti fenolici, clorurati, tensioattivi, coloranti e pesticidi, può essere decomposta con fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio a prescindere dalla struttura molecolare, grazie agli attacchi non-selettivi dei radicali idrossilici.

Dalla struttura molecolare di ogni composto dipendono invece le cinetiche caratteristiche di reazione e la formazione di intermedi. In particolare l'identificazione dei meccanismi di processo degli specifici composti e dei sottoprodotti a essi legati sono stati oggetto di diversi studi, seppur i percorsi degradativi si siano mostrati spesso estremamente complessi nella loro descrizione puntuale.

I recenti avanzamenti nelle tecniche analitiche quali la cromatografia liquida, la gas cromatografia e la spettrometria di massa hanno reso possibile un miglior tracciamento delle specie coinvolte nelle reazioni.

Durante la degradazione fotocatalitica di composti organici si osservano distinte priorità nella degradazione dei diversi legami chimici costituenti le molecole obiettivo. Tipicamente i doppi legami sono altamente suscettibili agli attacchi dei radicali idrossilici e per questo risultano essere i primi a venir attaccati, così come sono rapidi gli stadi di dearomatizzazione (fenolo, toluene, benzene, ...), anche in presenza di sostituenti sull'anello benzenico quali ad esempio -Cl e -NO<sub>2</sub>. Allo stesso modo risulta facile la frammentazione del legame tra la catena alifatica e l'anello aromatico in un composto aromatico con un sostituito alchilico, mentre significativamente più lenta è la mineralizzazione della catena alifatica a CO<sub>2</sub> per la formazione di intermedi relativamente stabili (Herrmann, 1999).

Eppure, in tutti gli studi riportati in letteratura si è osservata la completa mineralizzazione dei composti obiettivo, qualora la reazione sia stata protratta per tempi sufficienti.

Uno degli studi più estesi mirato all'identificazione degli intermedi e dei percorsi di degradazione con processi fotocatalitici su TiO<sub>2</sub> venne condotto da Jenks et al. (1999), i quali studiarono approfonditamente la fotodegradazione di 4-clorofenolo.

Per mezzo di tale composto modello venne provato sperimentalmente che, a seguito dei processi di fotoeccitazione e generazione di specie radicaliche, una serie di reazioni in cascata conduce alla completa mineralizzazione del composto originario.

Inizialmente il 4-clorofenolo può seguire due percorsi differenti a formare idrochinone per sostituzione o 4-clorocatecolo per idrossilazione in rapporti dipendenti dalle condizioni operative. L'idrochinone in seguito subisce ulteriori modificazioni a formare 1,2,4-tridrossibenzene, idrossibenzochinone, 1,2,4,5-tetraidrossibenzene (in tracce) e derivati aciclici generati dalle reazioni ossidative degli anelli benzenici.

La successiva rottura per trasferimento elettronico degli anelli di 1,2,4-tridrossibenzene porta alla formazione di cationi radicalici di questo composto che reagiscono in seguito con ioni superossido. Questo meccanismo porta alla successiva formazione di diossietani, che poi danno luogo a composti a sei atomi di carbonio terminanti con gruppi funzionali carbonilici (aldeidi) o carbossilici (diacidi).

I maggiori intermedi aciclici in queste fasi sono acidi (E)-/(Z)-4-ossiesia-2-enedioici, ossibutandioici, propandioici e etandioici. Altri intermedi di peso molecolare inferiore, precursori di acido acetico, formico e formaldeide, includono 1,2-etandiolo e acido idrossiacetico.

Contestualmente a queste reazioni il 4-clorocatecolo segue percorsi peculiari che si muovono attraverso altri composti di peso molecolare via via decrescente, come riportato sinteticamente in figura 2.1.

Il processo appena descritto ben esemplifica e permette di comprendere la complessità dei percorsi fotodegradativi a cui si assiste nel corso di questi processi, ragione per la quale si è scelto di introdurre a seguire alcune descrizioni generali dei fenomeni che coinvolgono le famiglie di composti organici di maggior interesse.

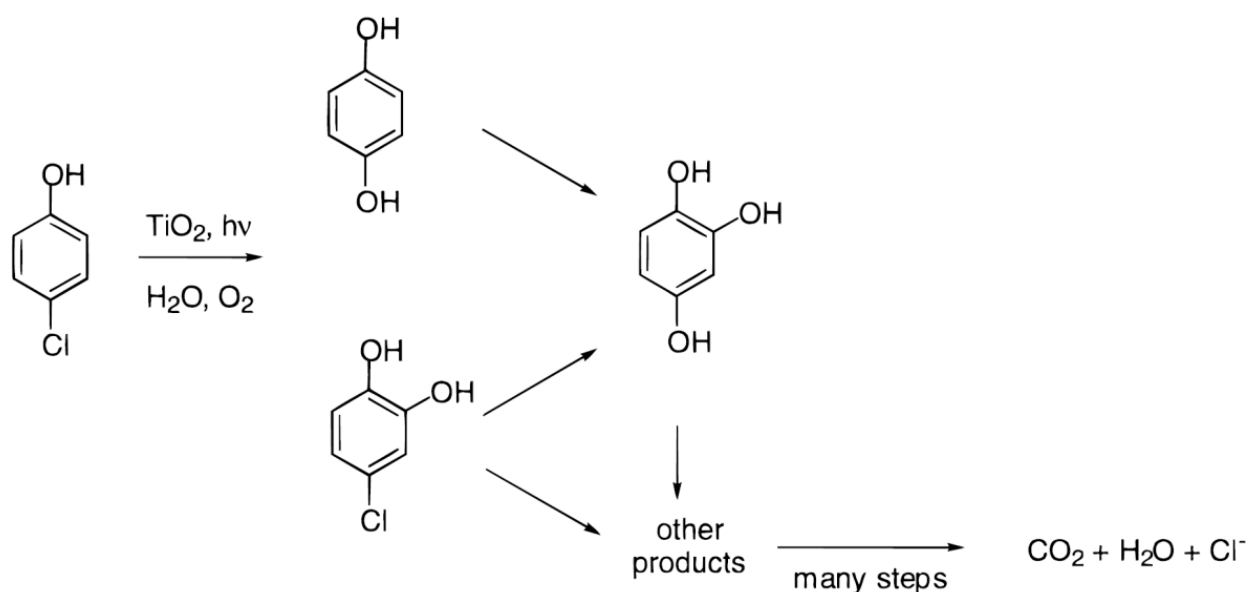


Figura 2.1 – Percorso fotodegradativo semplificato per 4-clorofenolo (Jenks et al., 1999).

### 2.1.1 Composti fenolici

Gli studi ad oggi condotti sulla degradabilità di composti fenolici con biossido di titanio indicano buone proprietà di rimozione, sebbene il processo mostri comportamenti differenti a seconda del tipo di strutture trattate e della loro concentrazione iniziale. Due diversi percorsi degradativi sono stati osservati, in relazione all'esistenza di distinti meccanismi di attivazione superficiale e di reazione (Chen e Ray, 1999):

- per concentrazioni ridotte di fenoli ( $\approx 0,1$  g/L), la degradazione avviene principalmente per mezzo dei radicali idrossilici prodotti, la cui generazione è favorita dalla scarsa presenza di adsorbati;
- per concentrazioni elevate di fenoli ( $\approx 1$  g/l), la degradazione avviene principalmente per mezzo di processi superficiali legati al chemisorbimento delle molecole, attraverso la formazione di composti perossidici, mentre è limitata la liberazione di radicali  $\text{OH}^{\bullet}$ . Questo fenomeno è da imputarsi all'alto numero di molecole adsorbite, in grado di determinare una limitazione del numero di fotoni che raggiungono la superficie e pertanto contestualmente della quantità di radicali idrossilici prodotti.

Dallo studio di questi fenomeni si può concludere che il motore della degradazione di soluzioni fenoliche concentrate tende a essere il chemisorbimento superficiale, responsabile della rottura molecolare, mentre per soluzioni poco concentrate sia rappresentato dall'azione dei radicali idrossilici (Peiro et al., 2001).

Vari studi hanno mostrato che la reattività fotocatalitica dei composti fenolici può essere influenzata dai sostituenti presenti, dalla loro natura elettronica e dalla loro posizione sull'anello aromatico, ma solamente pochi di questi sono riusciti a correlare il tasso di fotodegradazione ai parametri caratterizzanti gli aromatici: O'Shea e Cardona (1994) per la costante di Hammett ( $\sigma$ ), Amalric et al. (1996) per i coefficienti di partizione ottanolo-acqua  $K_{ow}$ . La costante di Hammett rappresenta l'effetto dei differenti sostituenti sulla distribuzione di carica di un dato composto aromatico;  $K_{ow}$  riflette l'idrofobicità molecolare ed è stato relazionata alla tendenza all'adsorbimento del composto organico sulla superficie di biossido di titanio (Parra et al., 2002).

### 2.1.2 Composti contenenti cloro

La completa dechlorazione fotocatalitica, portata a termine per mezzo di reazioni riduttive, manifesta cinetiche più lente rispetto alla mineralizzazione completa di strutture organiche carboniose. Inoltre, quando i composti organoclorurati vengono sottoposti a ossidazione possono generare altri composti della medesima famiglia più tossici degli stessi composti originari (Jardim et al., 1998). Pertanto uno studio rigoroso dei sottoprodotti intermedi si rivela necessario a valutare l'applicabilità di processo.

A causa delle caratteristiche particolari delle specie chimiche in questione, moltissimi dei sottoprodotti di degradazione possono per effetto della loro tensione di vapore ripartirsi tra fase liquida e gassosa, quali ad esempio fosgene ( $\text{COCl}_2$ ), composto che presenta elevata tossicità per gli esseri umani.

Oltre a ciò alcuni sottoprodotti molto frequenti, quali ad esempio l'acido cloroacetico, hanno manifestato la tendenza ad accumularsi sulla superficie di biossido di titanio, così da inibire la reazione di fotodegradazione (Yamazaki et al., 2000).

Più che per altre famiglie di composti, per i clorurati si dimostra di notevole interesse la possibilità di utilizzare la fotocatalisi con biossido di titanio come fase di trattamento a monte di un processo biologico, vista la tendenza generale del trattamento a migliorare le caratteristiche di biodegradabilità dei composti (Carp et al., 2004).

Un esempio può essere fatto a partire da due composti fortemente persistenti, quali clorofenolo e acido clorobenzoico, in cui gli ioni cloruro sono rimossi facilmente dal complesso molecolare per mezzo del processo descritto e i composti declorurati originati presentano elevate caratteristiche di biodegradabilità (D'Oliveira et al., 1993).

### 2.1.3 Composti contenenti azoto

Lo stato finale di ossidazione dell'azoto dopo la mineralizzazione di composti organici contenenti questo elemento dipende da diversi fattori. I più importanti riguardano la natura del composto organico iniziale e le condizioni sperimentali (pH, concentrazione di ossigeno in soluzione, carico del fotocatalizzatore e sua natura, tempo d'irraggiamento). I prodotti finali della fotodegradazione di composti contenenti azoto sono ioni  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  (Low et al., 1991; Waki et al., 2001).

La fotodegradazione di catene alifatiche amminiche porta in prima istanza all'estrazione di atomi di idrogeno dal complesso molecolare, in modo tale da indurre la rottura dei legami C-N (D'Oliveira et al., 1993). Grazie alla maggior fragilità dei legami C-N, le cinetiche di rottura di questi ultimi si dimostrano più rapide rispetto a quelle osservate per i legami C-C. In figura 2.2 si possono osservare i percorsi degradativi di nitrobenzene e anilina (Maurino et al., 1998).

### 2.1.4 Metaboliti cianobatterici

La rimozione di metaboliti cianobatterici può essere condotta per via fotocatalitica. In particolare si è ottenuta la completa degradazione di microcistine dopo 60 minuti di irraggiamento, con la generazione di sottoprodotti non tossici (Liu et al., 2003).

Il biossido di titanio si dimostra efficiente nei confronti di questi composti, per quanto il tasso di degradazione risulti fortemente influenzato dalla struttura molecolare delle differenti varianti, dovuta alle diverse catene di amminoacidi (Lawton et al., 2003).



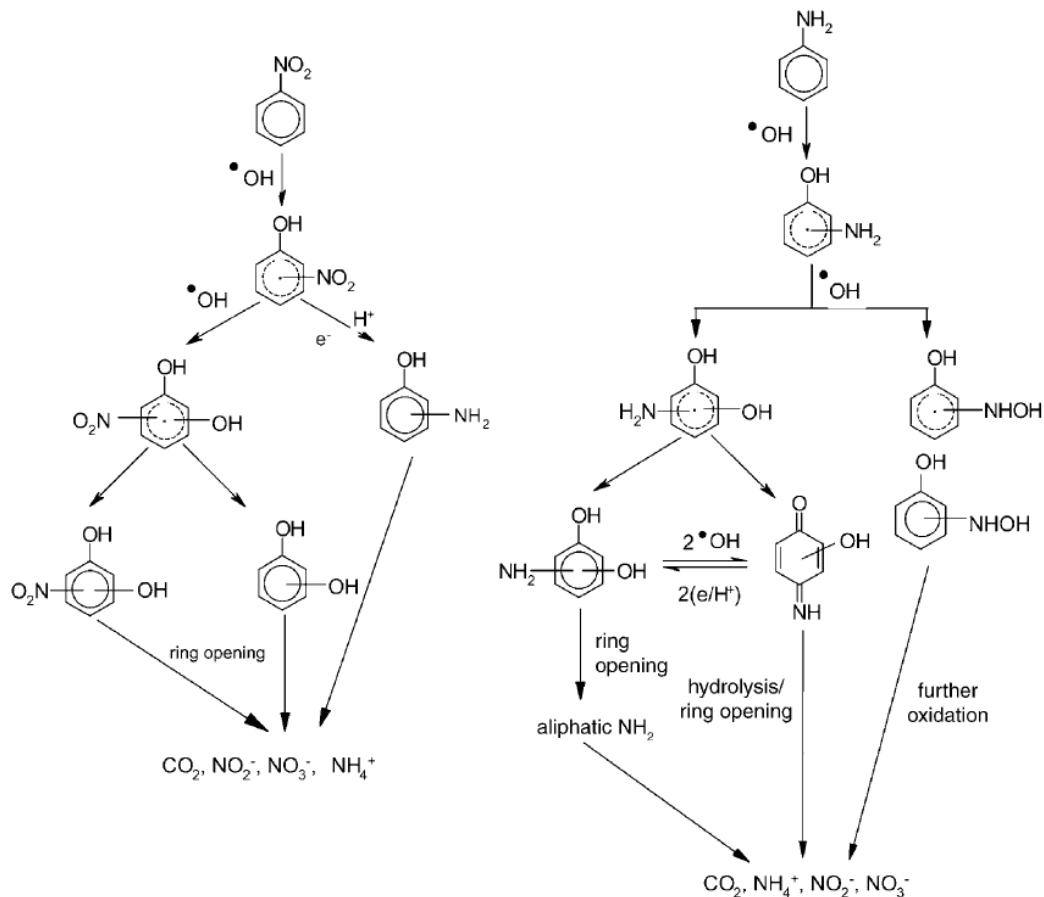


Figura 2.2 – Percorsi fotodegradativi caratteristici di nitrobenzene e anilina (Maurino et al., 2001).

### 2.1.5 Acidi umici

La struttura degli acidi umici è composta da una rete flessibile di anelli aromatici legati tra loro da lunghe catene alchiliche, contenenti gruppi funzionali ricchi di ossigeno come gruppi carbonilici, carbossilici, metossilici, idrossilici e fenolici.

Gli acidi umici hanno ricevuto molta attenzione dal momento che si comportano da precursori dei sottoprodotti della disinfezione, quali trihalometani, aloacetoni, acidi aloacetici e furani, a causa della loro tendenza a reagire con il cloro utilizzato nella disinfezione. Risulta indispensabile pertanto ridurre la concentrazione a monte dei processi di clorazione (Singer, 1999).

Alcuni lavori riportano che gli acidi umici possono essere efficacemente degradati (>80%) in sospensioni di biossido di titanio irradiate con radiazione ultravioletta (Matilainen e Sillanpaa, 2010).

Le cinetiche della degradazione si sono mostrate complesse a causa dell'eterogeneità e dell'elevato peso molecolare di questi composti, tanto da portare a risultati spesso controversi: alcuni autori hanno ottenuto una perfetta corrispondenza con il modello di Langmuir-Hinshelwood (Bekbolet et al., 2006), mentre altri riportano che il modello non si presta alla descrizione a causa dell'elevato adsorbimento dell'acido umico sulla superficie del biossido di titanio (Sanly et al., 2008).

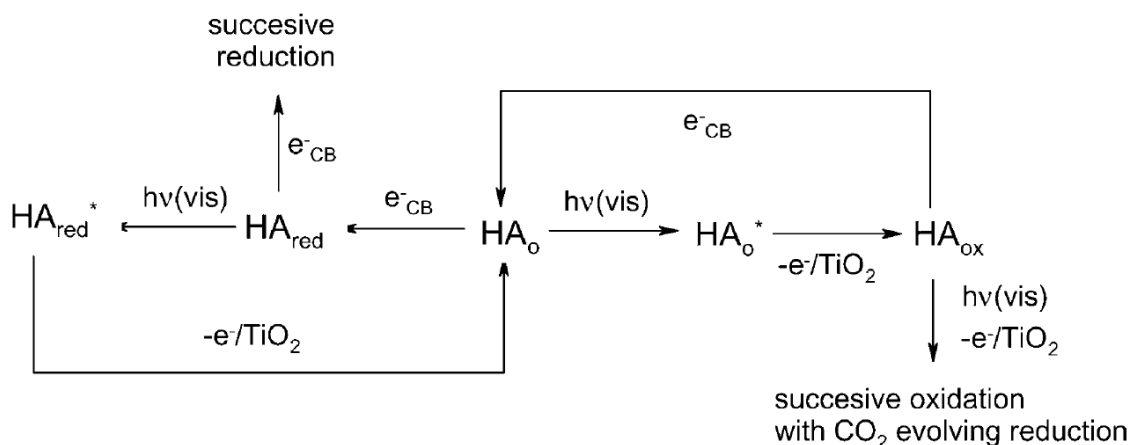


Il tasso di degradazione dipende fortemente dal pH, in funzione della dipendenza da questo parametro dell'adsorbimento, per il quale si osserva un massimo in corrispondenza di valori di pH compresi tra 3 e 5 (Palmer et al., 2002).

Lo stesso effetto è causato dalla presenza di cationi forti in soluzione acquosa, con risultati più evidenti per  $\text{Ca}^{2+}$  rispetto a  $\text{Mg}^{2+}$ ; questo fenomeno può stimolare un migliore adsorbimento degli acidi umici, grazie ai legami costituiti da questi ioni tra la superficie fotocatalitica e i composti organici (Li et al., 2002).

La degradazione avviene per successiva frammentazione delle molecole che conduce a intermedi di peso molecolare via via decrescente, appartenenti soprattutto alla famiglia degli acidi carbossilici, fino alla loro completa mineralizzazione ad acqua e  $\text{CO}_2$ .

In figura 2.3 si riporta lo schema di processo delle reazioni ossidoriduttive in cui vengono coinvolti gli acidi umici, parzialmente promossi dagli elettroni liberati nella banda di conduzione e parzialmente stimolate dalla luce nel campo del visibile.



**Figura 2.3 – Schema di processo della degradazione ossidoriduttiva di acidi umici per via fotocatalitica e fotocatalitica (Matilainen e Sillanpaa, 2010).**

## 2.1.6 Oli lubrificanti e combustibili

Esistono diversi esempi di trattamento di oli in acqua compiuti per mezzo di superfici vetrose ricoperte di biossido di titanio o attraverso corpuscoli vetro-ceramici rivestiti e in grado di galleggiare all'interfaccia acqua-olio (Heller et al., 1994).

Il tasso di ossidazione è in grado di promuovere livelli depurativi oltre il 90%, tali da mantenere la superficie acquosa libera dalla luminescenza oleosa. I prodotti della fotodegradazione sono meno pericolosi di quelli formati dalla distruzione degli oli causata dagli agenti meteorologici, responsabili della produzione di fenoli, polifenoli ed eventualmente catrame. D'altra parte a causa dell'ampio spettro di composti aromatici presenti in queste miscele, gli intermedi polimerici generati possono essere responsabili della disattivazione temporanea della superficie fotocatalitica.

Uno studio di Tsumura et al. (2002) ha dimostrato la possibilità di utilizzare biossido di titanio depositato su grafite per permettere il bloccaggio degli oli pesanti all'interno dei macropori della grafite, dove successivamente possono essere decomposti grazie all'azione fotocatalitica.

### 2.1.7 Coloranti

I metodi comunemente utilizzati per il trattamento di coloranti tessili industriali, una combinazione di trattamenti chimico-fisici e di ossidazione biologica, si mostrano spesso inefficaci alla decolorazione di questi composti, alle volte recalcitranti e resistenti alla degradazione aerobica, se non potenzialmente riducibili a composti pericolosi in condizioni anaerobiche, quali ad esempio ammine aromatiche. Inoltre i trattamenti chimici maggiormente diffusi permettono solamente la separazione del colorante dal flusso idrico e la produzione di grandi quantità di fanghi (Bahorsky, 2003).

A seconda della natura del substrato e del pH della soluzione sono possibili tre meccanismi che contribuiscono alla decolorazione del colorante: attacco radicalico idrossilico, ossidazione diretta attraverso le lacune elettroniche e riduzione diretta con gli elettroni della banda di conduzione, secondo la reazione (Tang et al., 1997):



Il tasso di decolorazione differisce tra le famiglie di coloranti (Wu et al., 1998).

Il primo passo della degradazione fotocatalitica di coloranti organici consiste nella rottura dei doppi legami presenti nelle molecole, così da indurre una decolorazione.

In termini di effetto dei gruppi funzionali, si è osservato che la presenza di gruppi in grado di sequestrare elettroni spinge a un ritardo dei tassi di ossidazione-decolorazione.

Da un punto di vista cinetico, si è osservato sperimentalmente che la maggior parte dei processi segue la cinetica di Langmuir-Hinshelwood (Peternel et al., 2006).

Fattori addizionali, come le caratteristiche di adsorbimento sulla superficie fotocatalitica, la solubilità acquosa dei coloranti, la possibile addizione di ioni ferrosi ( $Fe^{3+}$ ) responsabili di reazioni di tipo Fenton, la potenza delle sorgenti luminose e la presenza di sali inorganici, possono giocare un ruolo caratteristico nel controllo dei tassi di decolorazione (Aplin e Waite, 2002).

### 2.1.8 Erbicidi e pesticidi

Ad oggi è stata osservata la mineralizzazione completa per tutti gli erbicidi e pesticidi presenti in commercio di cui si è valutata la fotodegradabilità, a fronte di tempi sufficienti di irraggiamento (Carp et al., 2004). Un'eccezione è rappresentata dagli erbicidi a base di s-triazina, che durante la fotodegradazione formano nuclei di triazina altamente stabili e refrattari alle reazioni fotocatalitiche. In questo caso il composto più frequentemente formato nel corso di queste reazioni è l'acido cianurico (2,4,6-tridrossi-1,3,5-triazina), chimicamente molto stabile ma non tossico (Pellizzetti et al., 2000).

Gli intermedi di reazione possono essere più tossici dei composti originari, ad esempio, le degradazioni di Clorotalonil e di insetticidi organofosfati portano alla formazione di tetra-2,3,4,6-fenolo e di derivati azotati. In particolare gli intermedi di degradazione dei pesticidi sono composti di lunga vita classificabili in cinque classi (Konstantinou e Albanis, 2003):

- prodotti idrossilati e derivati, solitamente frutto della dealogenazione dei pesticidi nel caso siano presenti sostituenti alogeni,
- prodotti di ossidazione della catena laterale,
- prodotti a catena aperta in caso di pesticidi aromatici,
- prodotti decarbossilati,
- prodotti d'isomerizzazione e ciclizzazione.

## 2.2 Influenza dei parametri di processo

Il processo di fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio manifesta una dipendenza marcata da alcune variabili di processo che possono influenzare il rendimento fotodegradativo dei composti organici sia in termini positivi che negativi. A seguire vengono presentati i principali parametri dei quali è necessario tenere conto nel momento della pianificazione di un trattamento di questa tipologia.

### 2.2.1 Composti inorganici

I reflui sono caratterizzati dalla presenza di una molteplicità di differenti specie chimiche, sia organiche che inorganiche. Nella fattispecie queste ultime, ovverosia le specie inorganiche disciolte nella fase liquida, come cationi e anioni, possono influenzare significativamente il tasso di reazione e perciò il rendimento di processi fotocatalitici, nonché originare fenomeni fotochimici spontanei e parassiti (Litter, 1999).

Gli anioni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) hanno manifestato in diversi studi proprietà ritardanti nei confronti dei tassi di ossidazione fotocatalitica di composti organici a causa degli effetti di competizione che questi innescano nei confronti dei radicali o per l'inattivazione dei siti attivi del catalizzatore (Bekbolet et al., 2004; Habibi et al., 2005).

Un caso speciale è rappresentato dagli anioni solfato e diidrogenofosfato, che possono formare specie reattive come  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet-}$ , secondo le reazioni:

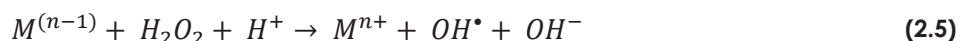


Questi radicali possono dare origine a processi ossidativi delle specie organiche, per le quali si osserva che la reazione tra  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  e soluti organici ha tassi più sostenuti rispetto alla corrispondente reazione di  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet-}$ , mentre d'altra parte entrambe le specie manifestano

reattività complessivamente inferiore ai radicali idrossilici, inficiando perciò negativamente i tassi globali di reazione (Abdullah et al., 2000). Inoltre, entrambe le specie vengono adsorbite in maniera praticamente istantanea sulla superficie del biossido di titanio, così da comportare la disattivazione di una porzione di fotocatalizzatore (Chen et al., 1997). In aggiunta a questa forte adsorbibilità sul biossido di titanio, è da sottolineare la loro capacità di creare legami forti con il fotocatalizzatore, così da renderne inefficace la rimozione con acqua e richiedere un lavaggio alcalino della superficie. In uno studio di Chen et al. (1998) sull'effetto dei fosfati sui tassi di fotodegradazione, è riportata una riduzione del 50% della rimozione di organici semplici quali etanolo, anilina e acido salicilico in corrispondenza di concentrazioni 1 mM di fosfati in soluzione.

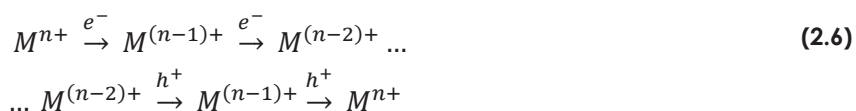
D'altra parte, la presenza di cationi inorganici comporta sia effetti vantaggiosi che svantaggiosi, dal momento che l'effetto risulta dipendere fortemente dalla natura dello ione e dalla sua concentrazione, cosicché il tasso di degradazione fotocatalitica in casi specifici sia ottimizzato per mezzo di tali composti (Fujihira et al., 1982; Diebold et al., 2002). Gli ioni metallici, quali ad esempio  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{+}$ , conducono a un miglioramento del rendimento di processo qualora:

- permettano l'intrappolamento di elettroni e lacune elettroniche con reazioni ossidoriduttive, tali da evitare la ricombinazione delle cariche e promuovere l'iniziazione di nuovi percorsi radicalici,
- si sviluppino reazioni alternative di tipo Fenton sulla superficie in grado di stimolare un'addizionale produzione di radicali idrossilici, secondo la reazione:



In maniera inversa, si evidenzia una diminuzione del tasso di reazione soprattutto in presenza di alte concentrazioni di ioni metallici per differenti ragioni:

- reazioni di tipo cortocircuitativo in grado di innescare processi ciclici tali da sottrarre cariche elettriche positive e negative alla generazione di radicali:



- effetto filtro dovuto all'assorbimento della radiazione UV da parte delle specie,
- precipitazione e deposito degli ioni metallici disciolti sotto forma di idrossidi sulla superficie fotocatalitica, causando la disattivazione di parte dei siti attivi.

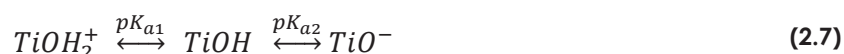
In ultimo, una variazione del tasso di fotodegradazione in entrambe le direzioni può essere dovuta alla partecipazione delle specie inorganiche in complessi omogenei o di superficie sia con il contaminante che con i suoi prodotti di decomposizione.

## 2.2.2 Acidità del refluo

Il pH di reazione influenza spiccatamente i processi fotocatalitici, agendo direttamente su diverse componenti di processo, a partire dalla carica della superficie fotocatalitica, alla sua idrofobicità, alle caratteristiche degli inquinanti e alle modalità con cui questi vengono adsorbiti, fino all'ammontare di radicali idrossilici prodotti. La combinazione di questi effetti può condurre a significative modificazioni del tasso globale di reazione.

Inoltre, mutamenti del pH possono portare a problemi di inattivazione del biossido di titanio qualora incrementino la presenza di intermedi di lunga vita in grado di avvelenare il fotocatalizzatore (Hoffmann et al., 1995; Carp et al., 2004).

L'interazione dei donatori e degli accettori di elettroni con i semiconduttori ossidi metallici è determinata in parte dalla chimica superficiale (Diebold, 2002). Nel caso del biossido di titanio la principale funzionalità anfoterica della superficie è legata ai gruppi TiOH, i quali prendono parte ai seguenti equilibri acido-base:



in cui  $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$  rappresentano i cologaritmi delle costanti di acidità microscopiche della prima e della seconda dissociazione acida, rispettivamente. Il pH al punto di carica nulla,  $pH_{zpc}$ , può essere valutato come

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (2.8)$$

Per il Degussa P-25 le costanti di acidità superficiali valgono:  $pK_{a1} = 4,5$  e  $pK_{a2} = 8$ , per cui applicando la 2.8 si ottiene il valore di  $pH_{zpc}$ , che vale 6,25.

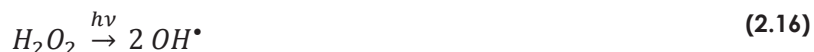
Ciò implica che le interazioni con i donatori e gli accettori cationici sono favorite nel caso di pH superiori a  $pH_{zpc}$ , mentre nel caso di donatori e accettori anionici il comportamento si mostra migliore per pH superiori a  $pH_{zpc}$ . L'adsorbimento di inquinanti relativamente apolari, come ad esempio 1,2-dietilftalato, è favorita per pH prossimi a  $pH_{zpc}$ .

D'altra parte la differenza nei valori di  $pH_{zpc}$  tra diversi tipi di biossido di titanio può modificare gli specifici meccanismi di reazione (Alfano et al., 2001).

Anche lo stato delle specie chimiche presenti in acqua è condizionato dai valori di pH, essendo strettamente legato alla loro costante di dissociazione. Quando il pH è inferiore al  $pK_a$  delle specie, queste sono primariamente presenti allo stato neutro. All'inverso, le specie chimiche esistono in forma ionica quando il pH è superiore a  $pK_a$ .

Il tentativo di relazionare la costante di dissociazione delle specie al loro comportamento nei confronti della superficie fotocatalitica conduce soltanto a una rozza approssimazione, dato che le osservazioni appena introdotte sono valide in linea di principio solo per liquidi in soluzione, mentre la formazione di un doppio strato all'interfaccia liquido-solido può influenzare sia la dissociazione che la polarizzabilità delle stesse molecole reagenti (Fujishima et al., 2000).

I valori di pH possono pure influenzare l'ammontare di radicali idrossilici generati, dal momento che, oltre alla generazione di radicali idrossilici conseguente a reazioni di fotoeccitazione, può essere individuata un'altra importante sorgente radicalica, esplicitata attraverso la seguente catena di reazioni (Carp et al., 2004):



Livelli di pH più elevati della costante  $pK_a$  portano a un'inversione dei meccanismi di reazione per la formazione di  $HO_2^{\bullet}$  e quindi a una mancanza di  $HO_2^{\bullet}$  che inibisce la formazione di  $H_2O_2$ , specie individuabile tra le maggiori sorgenti di  $OH^{\bullet}$ . Invece, in corrispondenza di elevati valori di pH, i radicali idrossilici sono principalmente forniti dalla reazione delle lacune elettroniche positive con molecole d'acqua e ioni idrossilici sulla superficie del biossido di titanio.

Infine, modificazioni dei valori di pH possono indurre cambiamenti nella modalità di adsorbimento delle molecole di inquinante. Un interessante esempio è portato dal comportamento dell'acido dicloroacetico. Nel corso di diversi studi vennero individuate due differenti tipologie di anioni di questo composto adsorbite alla superficie di biossido di titanio: complessi mono e bi-dentati. In soluzione acida a pH inferiori a 4 prevalgono i complessi bidentati, nei quali entrambi gli atomi di ossigeno del gruppo carbossilico della molecola sono legati alla superficie, mentre i complessi monodentati, legati per mezzo di un unico atomo di ossigeno alla superficie, sono la maggioranza in condizioni di pH superiore a 5 (Fujishima et al., 2000).

### 2.2.3 Ossidanti inorganici

Gli ossidanti inorganici, come  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $BrO_3^-$ ,  $S_2O_8^{2-}$  e  $ClO_4^-$ , possono incrementare significativamente l'efficienza dei trattamenti di fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio. Tale comportamento può essere giustificato grazie a diversi fenomeni di cui questi

ossidanti sono responsabili e che contribuiscono positivamente agli esiti del processo (Fujishima et al., 2000):

- aumento del numero di elettroni intrappolati in composti molecolari, in grado di prevenire parzialmente la loro ricombinazione, con il risultato di introdurre tali elementi nei percorsi fotodegradativi. In figura 2.4 si riporta lo schema di un meccanismo di reazione recentemente proposto a descrizione della degradazione fotocatalitica di 4-clorofenolo in presenza di ioni bromato. Come si può osservare le specie ioniche si legano alla molecola per poi originare stati radicalici reattivi di quest'ultima (Carp et al., 2004);

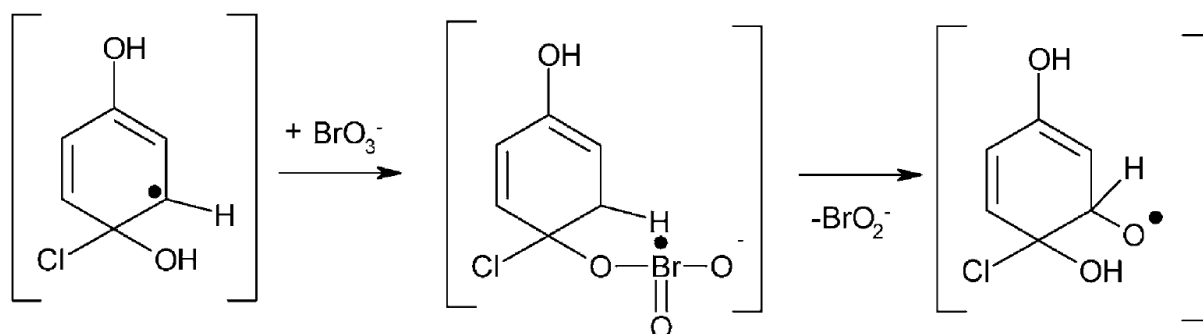
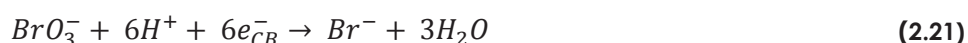
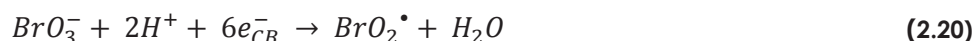
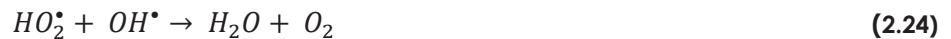


Figura 2.4 – Schema di reazione dell'attacco di ioni bromato nei confronti di 4-clorofenolo (Carp et al., 2004).

- compensazione delle carenze di ossigeno disciolto in soluzione;
- generazione di quote aggiuntive di radicali idrossilici e di altre specie radicaliche fortemente ossidanti, quali ad esempio  $\text{BrO}_2^\bullet$  o  $\text{BrOH}$ , in grado di promuovere la degradazione fotocatalitica di composti organici secondo le seguenti reazioni:



Comunque, nel caso di concentrazioni elevate,  $\text{H}_2\text{O}_2$  si comporta come un potente scavenger per i radicali idrossilici, in grado di reagire contestualmente anche con le lacune elettroniche fotogenerate (Wu et al., 1999):



## 2.2.4 Temperatura di processo

Diversi studi hanno dimostrato che il tasso di ossidazione fotocatalitica non è apprezzabilmente influenzato da piccoli cambiamenti nella temperatura di processo. Questa debole dipendenza del tasso di fotodegradazione dalla temperatura è riflesso dai valori relativamente ridotti dell'energia di attivazione del biossido di titanio, dell'ordine di pochi kJ/mol, se paragonati a reazioni termiche ordinarie (Fox e Dulay, 1993).

La ragione di questo fenomeno è da attribuirsi alle basse energie termiche possedute dal sistema (0,026 eV a temperatura ambiente), di gran lunga inferiori al band gap del biossido di titanio, cioè all'energia che è necessario fornire al semiconduttore per sollecitare la promozione di elettroni nella banda di conduzione, corrispondente a 3,2 eV.

D'altra parte, la temperatura influenza il tasso di trasferimento all'interfaccia tra il materiale fotocatalitico e la fase liquida degli elettroni dalla banda di conduzione all'ossigeno e contestualmente può stimolare un più rapido desorbimento dei substrati e degli intermedi dalla superficie fotocatalitica. Nel caso di temperature ridotte il desorbimento può rappresentare l'elemento limitante del processo (Herrmann, 1999).

Un'ulteriore riprova della scarsa dipendenza del processo dalla temperatura può essere letta nel ridotto cambiamento delle posizioni relative del livello di Fermi delle polveri di TiO<sub>2</sub> per temperature comprese tra i 21°C e i 75°C. In questo caso le modificazioni del livello di Fermi sono state valutate in 0,04 eV, anche se, come già introdotto, per temperature elevate si sono registrate cinetiche di trasferimento elettronico interfacciali accelerate (Matthews, 1988).

## 2.3 Bibliografia

Abdullah M., Low G. K. C., Matthews R. W. (2000). Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.*, 94(17), 6820-6825.

Alfano O. M., Bahnemann D., Cassano A. E., Dillert R., Goslich R. (2001). Photocatalysis in Water Environments using Artificial and Solar Light. *Catalysis Today*, 58(2-3), 199-230.



Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P. (1996). Correlation between the Photocatalytic Degradability over  $\text{TiO}_2$  in Water of Meta and Para Substituted Methoxybenzenes and their Electron Density, Hydrophobicity and Plarizability Properties. *Water Research*, 30(5), 1137-1142.

Andreozi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59.

Aplin R., Waite T. D. (2002). Comparison of Three Advanced Oxidation Processes for Degradation of Textile Dyes. *Water Science and Technology*, 42(5-6), 345-354.

Bahorsky M. S. (2003). Textiles. *Water Environment Research*, 69(4), 658-664.

Bekbolet M., Ozkosemen G. (2006). A preliminary Investigation on the Photocatalytic Degradation of a Model Humic Acid. *Water Science and Technology*, 33, 189-194.

Bekbolet M., Boyacioglu Z., Ozkaraova B. (2004). The Influence of Solution Matrix on the Photocatalytic Removal of Color from Natural Waters. *Water Science and Technology*, 38(6), 155-162.

Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Solid State Chemistry*, 32, 33-177.

Chen H. Y., Zahraa O., Bouchy M. (1997). Inhibition of the Adsorption and Photocatalytic Degradation of an Organic Contaminant in an Aqueous Suspension of  $\text{TiO}_2$  by Inorganic Ions. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 108(1), 37-44.

Chen D., Ray A. K. (1999). Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated  $\text{TiO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2-3), 143-157.

Chen H. Y., Zarhaa O., Bouchy M. (1998). Inhibition of the Adsorption and Photocatalytic Degradation of an Organic Contaminant in an Aqueous Suspension of  $\text{TiO}_2$  by Inorganic Ions. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 108(1), 37-44.

Choi H., Al-Abed S., Dionysiou D. D., Stathatos E., Lianos P. (2010).  $\text{TiO}_2$ -Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse. In: Escobar I., Schafer A.. *Sustainable Water for the Future*. Elsevier, volume 2, capitolo 8.

D'Oliveira J. C., Guillard C., Maillard C. (1993). Photocatalytic Destruction of Hazardous Chlorine- or Nitrogen-Containing Aromatics in Water. *J. Env. Sci. and Hea.*, 28(4), 941-962.

D'Oliveira J. C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. (1993). Photodegradation of Dichlorophenols and Trichlorophenols in  $\text{TiO}_2$  Aqueous Suspensions: Kinetics Effects of the

Positions of the Cl Atoms and Identification of the Intermediates. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 72(3), 261-267.

Fox M. A., Dulay M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93(1), 341-357.

Fujihira M., Satoh Y., Osa T. (1982). Heterogeneous Photocatalytic Reactions on Semiconductor Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55(3), 666-671.

Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. (2000). Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Reviews*, 1(1), 1-21.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Report*, 63, 515-582.

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. and Photobiol A: Chemistry*, 172(1), 89-96.

Heller A., Schwitzgebel J., Pishko M., Ekerdt J. G. (1994). In: Rose T. L., Murphy O., Rudd E., Conway B. E.. *Waste Water Treatment. Proceedings in Environmental Catalysis*, 94.

Herrmann J. M. (1999). Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115-129.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, 95(1), 69-96.

Jardim W. F., Morales S. G., Takijama M. M. K. (1998). Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds using TiO<sub>2</sub>: Toxicity of Intermediates. *Water Research*, 31(7), 1728-1732.

Jenks W. S., Li X., Cabbage J. W., Tetzlaff T. A. (1999). Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway. *J. Org. Chem.*, 42(23), 8509-8524.

Jenks W. S., Li X., Cabbage J. W., Tetzlaff T. A. (1999). Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The 4-Chlorocatechol Pathway. *J. Org. Chem.*, 64(23), 8525-8536.

Jolley R. L., Condie L. W., Johnson J. D., Katz S., Minear R. A., Mattice J. S., Jacobs V. A. (1990). *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Lewis, Chelsea.

Kuhn K. P., Chaberny I. F., Massholder K., Stickler M., Benz V. W., Sonntag H. G., Erdinger L. (2003). Disinfection of Surfaces by Photocatalytic Oxidation with Titanium Dioxide and UVA Light, *Chemosphere*, 53(1), 71-77.

- Lawton L. A., Robertson P. K. J., Cornish B. J. P. A., Marr I. L., Jaspars M. (2003). Processes Influencing Surface Interaction and Photocatalytic Destruction of Microcystins on Titanium Dioxide Photocatalysts. *J. Catalysis*, 213(1), 109-113.
- Li X. Z., Fan C. M., Sun Y. P. (2002). Enhancement of Photocatalytic Oxidation of Humic Acid in TiO<sub>2</sub> Suspensions by Increasing Cation Strength. *Chemosphere*, 48(4), 453-460.
- Litter M. I. (1999). Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Applied Photocatalysis B: Environmental*, 23(2-3), 89-114.
- Liu I., Lawton L. A., Robertson P. K. J. (2003). Mechanistic Studies of the Photocatalytic Oxidation of Microcystin-LR: An Investigation of By-Products of the Decomposition Process. *Environ. Sci. Technol.*, 37(14), 3214-3219.
- Lonnen J., Kilvington S., Kehoe S. C., Al-Touati F., McGuigan K. G. (2005). Solar and Photocatalytic Disinfection of Protozoan, Fungal and Bacterial Microbes in Drinking Water. *Water Research*, 39(5): 877-883.
- Low G. K. C., McEvoy S. R., Matthews R. W. (1991). Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms. *Envir. Sci. Technol.*, 25(3), 460-467.
- Konstantinou I. K., Albanis T. A. (2003). Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(4), 319-335.
- Maness P. C., Blake D. M., Wolfrum E. J., Smolinski S. L., Huang Z., Jacoby W. A. (1999). Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction: Toward an Understanding of its Killing Mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9), 4094-4098.
- Matilainen A., Sillanpaa M. (2010). Removal of Natural Organic Matter from Drinking Water by Advanced Oxidation Processes. *Chemosphere*, 80(4), 351-365.
- Matthews R. W. (1988). Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide. *J. Catalysis*, 111(2), 264-272.
- Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Piccinini P., Serpone N., Hidaka H. (1998). The Fate of Organic Nitrogen under Photocatalytic Conditions: Degradation of Nitrophenols and Aminophenols on Irradiated TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 109(2), 171-176.
- O'Shea K., Cardona C. (1994). Hammett Study on the TiO<sub>2</sub>-Catalyzed Photooxidation of Para-Substituents Phenols. A Kinetic and Mechanistic Analysis. *J. Org. Chem.*, 59(17), 5005-5009.

Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M., Itaya A. (1985). Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO<sub>2</sub> Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58(7), 2015-2022.

Palmer F. L., Eggings B. R., Coleman H. M. (2002). The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Humic Acids. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem*, 148 (1-3), 137-143.

Parra S., Olivero J., Pacheco L., Pulgarin C. (2002). Structural Properties and Photoreactivity Relationships of Substituted Phenols in TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(3), 293-301.

Parsons S. (2005). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing.

Peiro A. M., Ayllon J. A., Peral J., Domenech X. (2001). TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Degradation of Phenol and Ortho-Substituted Phenolic Compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30(3-4), 359-373.

Pelizzetti E., Maurino W., Minero C., Carlin V., Tosato M. L., Pramauro E., Zerbinati O. (2000). Photocatalytic Degradation of Atrazine and other S-Triazine Herbicides. *Environ. Sci. Technology*, 24(10), 1559-1565.

Peternel I., Koprivanac N., Kusic H. (2006). UV-based Processes for Reactive Azo Dye Mineralization. *Water Research*, 40(3), 525-532.

Prairie M. R., Evans L. R., Martinez S. L. (1994). *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*. Second International Symposium, Lancaster.

Puzenat K. E., Guillard C., Herrmann J. M. (2005). *From the Fundamentals of Photocatalysis in Environment Protection and in Solar Purification of Water in Arid Countries*. Springer.

Ratnayaka D. D., Brandt M. J., Johnson K. M. (2009). *Water Supply (Sixth Edition)*. Elsevier.

Sanly L., Lim M., Fabris R., Chow C., Chiang K., Drikas M., Amal R. (2008). Removal of Humic Acid using TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Process. *Chemosphere*, 72(2), 263-271.

Singer P. C. (1999). Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection By-Products. *Water Science and Technology*, 40(9), 25-30.

Tanaka K., Harada K., Murata S. (1986). Photocatalytic Deposition of Metal Ions onto TiO<sub>2</sub> Powder. *Solar Energy*, 36(2), 159-161.

Tang W. Z., Zhang Z., An H., Quintata M. O., Torres D. F. (1997). TiO<sub>2</sub>/UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions. *Environmental Technology*, 18(1), 1-12.

Tsumura T., Kojitani N., Izumi I., Iwahita N., Toyoda M., Inagaki M. (2002). Carbon Coating of Anatase-type TiO<sub>2</sub> and Photoactivity. *J. Material Chem.*, 12(5), 1391-1396.

Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K. (2000). Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Water using TiO<sub>2</sub> Pellets. *Water Research*, 32(4), 1022-1028.

Waki K., Wang L., Nohara K., Hidaka H. (2001). Photocatalyzed Mineralization of Nitrogen-Containing Compounds at TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Interfaces. *J. Molec. Catalysis A: Chem*, 95(1), 53-39.

Wu T., Liu G., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. (1998). Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. *J. Phys. Chem. B*, 102(30), 5845-5851.

Wu T., Liu G., Zhao J. (1999). Evidence for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Generation during the TiO<sub>2</sub>-Assisted Photodegradation of Dyes in Aqueous Dispersions under Visible Light Illumination. *J. Phys. Chem. B*, 103(23), 4862-4867.

# Modellizzazione dei processi fotocatalitici

Coerentemente con gli obiettivi sperimentali viene affrontata ora la modellizzazione di processi fotocatalitici eterogenei, con particolare riguardo verso applicazioni in cui il catalizzatore sia presente in forma immobilizzata adeso a una superficie e, più specificamente, verso le forme nanotubolari di biossido di titanio ottenute per ossidazione anodica. Come introdotto nei capitoli precedenti, le reazioni di fotocatalisi eterogenea necessitano la presenza di alcuni elementi fondamentali (Pasqualli et al., 1996):

- una sorgente di fotoni di lunghezza d'onda appropriata,
- una superficie catalitica, solitamente un materiale semi-conduttore,
- un forte agente ossidante, nella maggior parte dei casi ossigeno.

Tali elementi e i fenomeni a essi correlati concorrono alla determinazione delle caratteristiche di processo e della velocità globale di reazione, tanto che ogni singolo stadio risulta potenzialmente limitante per le cinetiche.

In tal senso è necessario che l'analisi si estenda dal principio della catena di eventi costituenti il processo, quindi dall'emissione dei fotoni da parte della sorgente luminosa, fino ai fenomeni fotoreattivi di eccitazione molecolare, alla conseguente produzione di coppie lacuna-elettrone e alle catene radicaliche. Solo in ultima istanza si giunge alle reazioni ossidative delle specie chimiche presenti in fase liquida all'interfaccia con il catalizzatore.

## 3.1 Equazioni cinetiche

Lo studio modellistico di tali reazioni richiede l'utilizzo di strumenti matematici consoni alla descrizione di ognuno dei componenti e dei fenomeni a essi legati. Essenzialmente la modellizzazione di reazioni fotocatalitiche si basa sull'utilizzo di equazioni differenziali ordinarie in grado di descrivere l'andamento delle componenti del sistema nel tempo, attraverso bilanci di massa compilati per ognuna delle specie chimiche presenti, dalle

quali si possano evincere i tassi di reazione dei processi fotocatalitici coinvolti (Serrano et al., 2005). Ognuna di tali equazioni descrive compiutamente la variazione della presenza di una delle specie chimiche coinvolte.

Nel seguito si riporta la generica espressione in grado di descrivere la variazione di concentrazione della specie chimica  $i$ -esima dovuta a un processo fotocatalitico (Serrano et al., 2005):

$$V \frac{dC_i}{dt} = \left[ \sum_k v_{i,k} R_k \right] W_{irr} \quad (3.1)$$

in cui:

$V$  [L] = volume totale del reattore,

$C_i$  [ $\text{g}_{\text{chem}}\text{L}^{-1}$ ] = concentrazione della specie chimica  $i$ -esima,

$t$  [s] = tempo di reazione,

$v_{i,k}$  [-] = coefficiente stechiometrico dello stadio  $k$ -esimo per la specie  $i$ -esima,

$R_k$  [ $\mu\text{mol g}_{\text{cat,irr}} \text{s}^{-1}$ ] = tasso di reazione dello stadio  $k$ -esimo per unità di massa di catalizzatore fotoattivato,

$W_{irr}$  [ $\text{g}_{\text{cat,irr}} \text{s}^{-1}$ ] = massa di catalizzatore fotoattivato per unità di tempo.

L'utilizzo di tale espressione comporta l'accettazione di una serie di assunzioni, che tuttavia vengono solitamente soddisfatte dalla maggior parte dei reattori sperimentali, siano essi a  $\text{TiO}_2$  sospeso piuttosto che immobilizzato.

Con reattore a  $\text{TiO}_2$  sospeso si intende una configurazione reattoristica nella quale il materiale fotocatalitico sia presente sotto forma di particelle disperse nel fluido da trattare, differente da un reattore a  $\text{TiO}_2$  immobilizzato, nel quale il catalizzatore risulta invece adeso a superfici immerse nel volume liquido soggetto al processo fotocatalitico.

Le ipotesi fondamentali riguardano un reattore operante in modalità batch, a flusso discontinuo e miscelazione spinta, del quale si possa dare una descrizione efficace rispetto alle cinetiche globali, che sono relativamente lente. D'altra parte, un'importante problema nell'applicazione della relazione 3.1 è la difficoltà sperimentale che si incontra nel conoscere la massa di catalizzatore fotoattivato presente all'interno del reattore.

L'equazione 3.1 può essere riarrangiata, così da esprimere il tasso di reazione di una determinata specie in funzione di parametri e variabili misurabili (Serrano et al., 2005):

$$r_i' = \frac{V}{W_{irr}} \frac{dC_i}{dt} = \sum_k v_{i,k} R_k' \quad (3.2)$$

in cui:

$r_i'$  [ $\mu\text{mol (g}_{\text{cat,irr}} \text{s})^{-1}$ ] = tasso di reazione globale per unità di massa di catalizzatore fotoattivato.

Alternativamente, il tasso di reazione può essere riferito all'area catalitica fotoattivata ( $A_{irr}$ ) o al volume irradiato di reattore ( $V_{irr}$ ), per cui si ricavano le seguenti espressioni:

$$r_i'' = \frac{V}{A_{irr}} \frac{dC_i}{dt} = \sum_k v_{i,k} R_k'' \quad (3.3)$$

$$r_i''' = \frac{V}{V_{irr}} \frac{dC_i}{dt} = \sum_k v_{i,k} R_k''' = \frac{(V_{irr} + V_d)}{V_{irr}} \frac{dC_i}{dt} \quad (3.4)$$

in cui:

$r_i''$  [ $\mu\text{mol (m}^2_{\text{cat,irr s}})^{-1}$ ] = tasso di reazione globale per unità di superficie di catalizzatore fotoattivato,

$R_k''$  [ $\mu\text{mol (m}^2_{\text{cat,irr s}})^{-1}$ ] = tasso di reazione dello stadio k-esimo per unità di superficie di catalizzatore fotoattivato,

$r_i'''$  [ $\mu\text{mol (L s)}^{-1}$ ] = tasso di reazione globale per unità di volume di reattore irradiato,

$R_k'''$  [ $\mu\text{mol (L s)}^{-1}$ ] = tasso di reazione dello stadio k-esimo per unità di volume di reattore irradiato,

$V_d$  [L] = volume del reattore in condizioni di buio.

La continuità tra le equazioni sopra esposte è garantita dall'equazione 3.5, che associa direttamente tra loro i diversi tassi di reazione già individuati (Salaices et al., 2002).

$$r_i' \frac{W_{irr}}{V} = r_i'' \frac{A_{irr}}{V} = r_i''' \frac{V_{irr}}{V} \quad (3.5)$$

### 3.1.1 Influenza delle condizioni operative

Le equazioni presentate mostrano come la massa fotocatalitica e l'irraggiamento rappresentino alcuni dei parametri chiave del processo, tanto da poter considerare il tasso di reazione complessivo come funzione di tali variabili, a cui sono da aggiungere le condizioni iniziali delle specie chimiche presenti (Langrini et al., 1993). Matematicamente si può dare una rappresentazione di ciò con la formulazione che segue:

$$r_i = f_1(C_{i,in}) f_2(M_c) f_3(P_a) \quad (3.6)$$

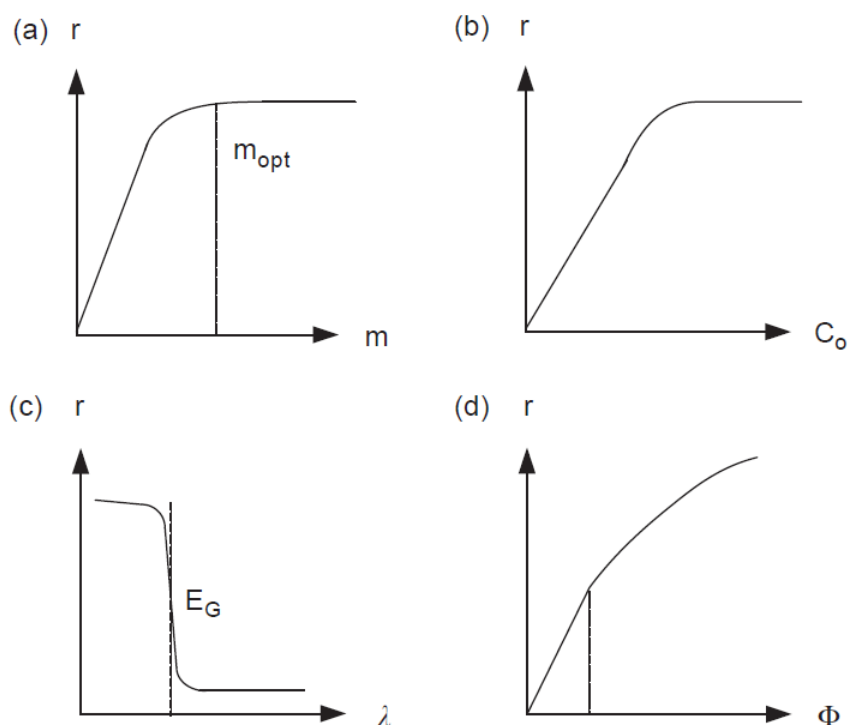
Il tasso di reazione può perciò essere descritto come prodotto di diverse funzioni, una legata alle condizioni iniziali delle specie chimiche presenti ( $C_{i,in}$ ), una alla massa di catalizzatore attivo ( $M_c$ ) e una al tenore di fotoni assorbiti dalla superficie catalitica ( $P_a$ ) (Ollis et al., 2006). Tali funzioni sono rappresentative di tutti i fattori che è necessario tenere in considerazione: la massa catalitica fotoattivata, la concentrazione iniziale delle specie chimiche da rimuovere, la lunghezza d'onda incidente, il flusso radiante, la resa dell'irraggiamento e la presenza di accettori di elettroni. Ognuno di tali fattori insiste sui tassi complessivi di reazione, come si può osservare in figura 3.1 (Choi et al., 2010).

Il tasso di degradazione iniziale delle specie organiche risulta influenzato positivamente dalla massa di  $\text{TiO}_2$ , o meglio dall'effettiva superficie catalitica attivata, trattandosi di un fenomeno superficiale.



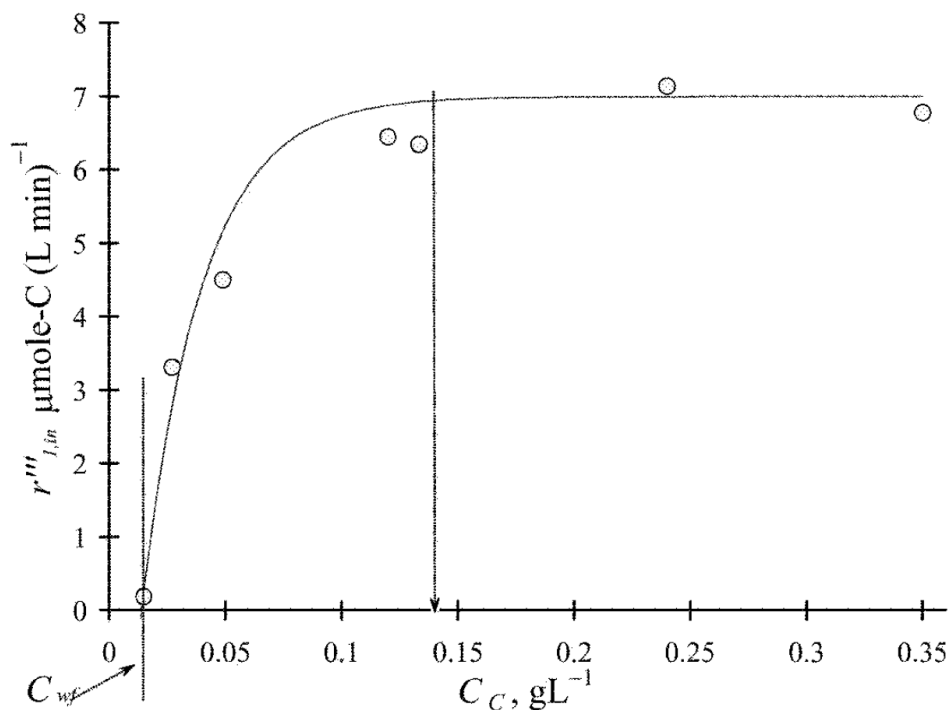
In figura 3.1a si può osservare il comportamento tipico di un reattore con catalizzatore in sospensione, in cui il tasso di reazione cresce linearmente assieme alla massa di catalizzatore, per poi rallentare nella crescita all'aumentare della massa di catalizzatore oltre determinati valori, fino al raggiungimento di un carico limite per cui il tasso si mantiene costante.

Questo fenomeno può essere giustificato dall'effetto schermante attuato dalle particelle di catalizzatore in sospensione, in grado di influenzare negativamente la trasmissione della radiazione ultravioletta attraverso il mezzo liquido. Sperimentalmente si è dimostrato che l'intervallo tipico di concentrazione di catalizzatore disperso in reattori a sospensione varia tra 0,01 e 3,0 g/L ed è influenzato dalla forma e dalle dimensioni delle particelle (diametro, grado di agglomerazione), dalla configurazione del reattore, dalla lunghezza d'onda della radiazione UV e dall'irraggiamento (Linsebigler et al., 1995).



**Figura 3.1 – Dipendenza del tasso di reazione di una fotocatalisi eterogenea dalle variabili di processo: (a) massa di catalizzatore, (b) concentrazione iniziale della specie chimica modellizzata, (c) lunghezza d'onda della radiazione incidente, (d) flusso radiante (Choi et al., 2010).**

In riferimento al Degussa P-25, la dipendenza del tasso di reazione dalla massa di catalizzatore è illustrata in figura 3.2, in cui si riportano i risultati di uno studio di Salaices et al. (2001), nel quale si sono valutate le cinetiche di degradazione del fenolo. In questo caso la concentrazione di catalizzatore viene fatta variare nel corso di prove di tipo batch da 0 a 0,35 g/L, valori corrispondenti al 100 e 0,005% della trasmissione della radiazione rispettivamente. Si può osservare che è necessaria una concentrazione minima ( $C_{wt}$ ) di catalizzatore perché si attivino i fenomeni degradativi, il cui tasso di reazione cresce con la massa di catalizzatore fino a che non viene raggiunto un valore massimo per concentrazioni uguali o superiori a 0,14 g/L.



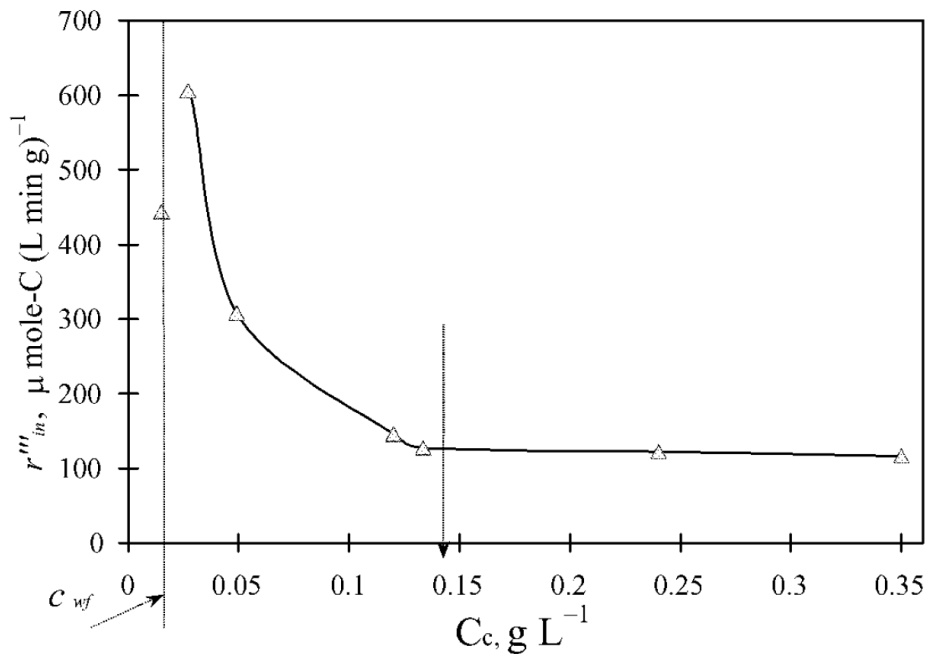
**Figura 3.2 – Dipendenza del tasso di reazione dalla concentrazione di catalizzatore Degussa P-25 per la degradazione di fenolo (Salaices et al., 2001).**

La necessità di una soglia minima di catalizzatore è riscontrabile solamente in reattori a sospensione, nei quali per basse concentrazioni il catalizzatore tende ad aderire alle pareti del reattore, incluso a quelle appartenenti a sezioni non illuminate, ragione per la quale una porzione di esso non viene fotoattivata. La frazione di catalizzatore che aderisce alla parete da cui si trasmette la radiazione all'interno del reattore risulta ugualmente penalizzata dallo scadente contatto tra fase liquida e superficie catalitica.

La figura 3.3 mostra come ogni incremento della massa di catalizzatore influenzi il tasso di degradazione del fenolo in maniera meno significativa a partire dal valore minimo per cui si osservano reazioni, fino a una sostanziale stabilizzazione del valore del tasso.

Un notevole vantaggio dei reattori con biossido di titanio immobilizzato risiede nella possibilità di svincolare i tassi di degradazione dalla limitazione dovuta a elevate concentrazioni di catalizzatore presenti in sospensione.

Un altro parametro di interesse è la concentrazione della specie chimica da ossidare, che influenza positivamente il tasso di reazione per soluzioni diluite a concentrazioni ridotte, tanto che si rileva un aumento pressoché lineare di questo valore in funzione dell'aumento di concentrazione, fino a che non si verifica una sostanziale stabilizzazione. Si può osservare tale comportamento in figura 3.1b. La spiegazione di tale fenomeno è da ricercarsi nelle reazioni radicaliche responsabili della degradazione: i radicali liberi, costituiti specialmente da radicali idrossilici ( $\text{OH}^*$ ), caratterizzati da un tempo di emivita molto breve ( $10^{-9}$  s), sono in grado di reagire con le molecole da rimuovere solamente se il loro incontro si verifica prima della reazione con altre specie chimiche, se non tra loro stessi. Una maggior concentrazione di specie da rimuovere facilita pertanto l'incontro delle molecole di inquinante con le specie radicaliche e la conseguente reazione.



**Figura 3.3 – Dipendenza del tasso di reazione per unità di peso di catalizzatore dalla concentrazione di catalizzatore Degussa P-25 per la degradazione di fenolo (Salaices et al., 2001).**

Un ulteriore esempio della dipendenza del tasso iniziale di reazione dalla concentrazione iniziale della specie chimica può essere osservato nelle figure 3.4 e 3.5, tratte da Salaices et al. (2001), nelle quali è rappresentata la variazione della concentrazione di fenolo e di carbonio organico totale (TOC) in funzione del tempo di reazione per diverse concentrazioni di partenza, durante prove di tipo batch. Il fenolo è fotoconvertito secondo una cinetica di ordine uno, mentre il TOC sembra variare con un cinetica di ordine zero, così da poter supporre che il fenolo venga convertito durante il processo fotocatalitico fino alla completa mineralizzazione.

Controproducente per le cinetiche di reazione è invece l'aumento di concentrazione per specie non trasparenti, dal momento che esse ostacolano il cammino ottico della radiazione e riducono la trasmittanza del mezzo liquido, come descritto dalla legge di Lambert-Beer (Ollis, 2005). L'espressione di tale legge è riportata in seguito, mentre la trattazione approfondita viene rimandata al paragrafo 3.2.

$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\varepsilon_\lambda L C_i} \quad (3.7)$$

in cui:

T [-] = trasmittanza, rapporto tra l'energia radiante uscente e quella entrante nel cammino ottico

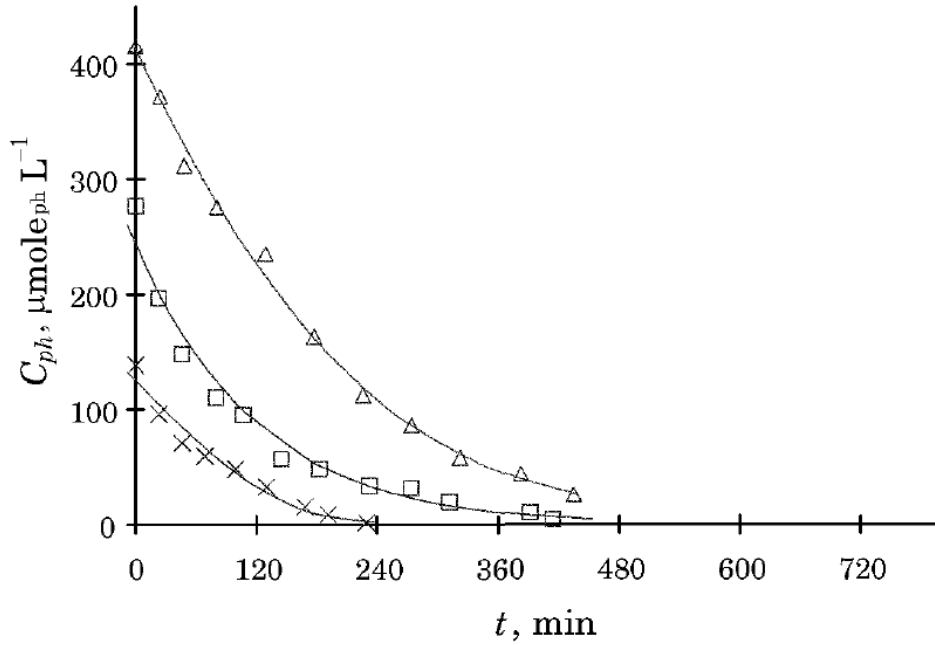
I<sub>0</sub> [Wcm<sup>-2</sup>] = intensità radiante in entrata al cammino ottico,

I<sub>1</sub> [Wcm<sup>-2</sup>] = intensità radiante all'uscita dal cammino ottico,

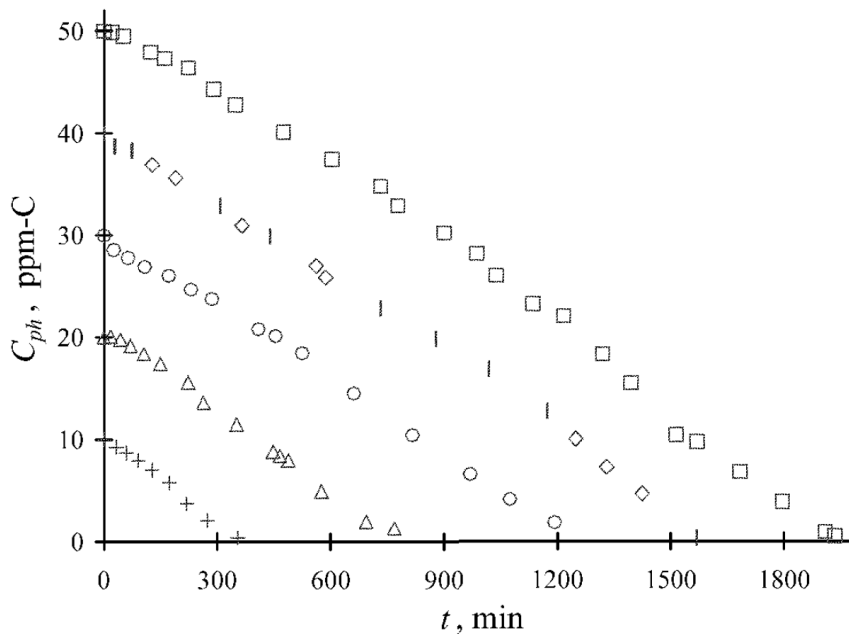
ε<sub>λ</sub> [Lg<sub>chem</sub><sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>] = coefficiente di assorbimento molare,

L [cm] = lunghezza del cammino ottico,

C<sub>i</sub> [g<sub>chem</sub>L<sup>-1</sup>] = concentrazione della specie chimica i-esima.



**Figura 3.4 – Fotodegradazione di fenolo per diverse concentrazioni iniziali: 412,5  $\mu\text{moleL}^{-1}$  ( $\Delta$ ), 242,0  $\mu\text{moleL}^{-1}$  ( $\square$ ), 124,8  $\mu\text{moleL}^{-1}$  (x) (Salaices et al., 2001).**



**Figura 3.5 – Concentrazioni di TOC durante la fotodegradazione di fenolo a diverse concentrazioni iniziali: 50 ppm ( $\square$ ), 40 ppm ( $\diamond$ ), 30 ppm ( $\circ$ ), 20 ppm ( $\Delta$ ), 10 ppm (+) (Salaices et al., 2001).**

Affinché la superficie catalitica si fotoattivi è inoltre necessaria la presenza di una sorgente emissiva di luce operante a una lunghezza d'onda caratteristica e in grado di emettere fotoni a un'intensità energetica uguale o superiore alla differenza tra la banda di valenza e quella di conduzione del biossido di titanio; ovvero è necessaria la presenza di fotoni che possano promuovere lo spostamento degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, come mostrato in figura 1.7.

Alcuni studi sperimentali hanno dimostrato come l'anatasio (band gap = 3,2 eV) richieda lunghezze d'onda di 387 nm, mentre il rutilo (band gap = 3,0 eV) necessita di lunghezze d'onda di 400 nm (Turchi e Ollis, 1990). La relazione tra lunghezza d'onda incidente e tasso di reazione è riportata in figura 3.1c.

Qualora la lunghezza d'onda della radiazione superi la lunghezza caratteristica richiesta dalla forma cristallina del materiale si può osservare la totale inefficacia dei fotoni nell'attivare il catalizzatore (Choi et al., 2010). A spiegazione si consideri la legge di Planck:

$$E = \frac{h}{\lambda} c \quad (3.8)$$

in cui:

E [J] = energia fotonica,

h [Js] = costante di Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js,

$\lambda$  [nm] = lunghezza d'onda,

c [ $\text{ms}^{-1}$ ] = velocità della luce nel vuoto = 299.792.458  $\text{ms}^{-1}$ .

L'energia di ogni singolo fotone è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica cui appartiene, pertanto al crescere di quest'ultimo parametro si osserva una diminuzione dell'energia che il fotone è in grado di fornire all'elettrone affinché si sposti dalla banda di valenza a quella di conduzione.

Il tasso di reazione d'altra parte mostra una dipendenza lineare dal flusso radiante  $\phi$  (energia irradiata per unità di tempo dalla sorgente) per valori inferiori a circa 25 W/cm<sup>2</sup>. Una volta superata tale soglia, il tasso di reazione diventa proporzionale alla radice quadrata del flusso radiante (Choi et al., 2010). Esplicativa è la figura 3.1d.

La variazione delle caratteristiche della dipendenza per alti valori di flusso radiante è da considerarsi frutto della fenomenologia di fotoattivazione dei semiconduttori, per i quali ogni fotone contribuisce al salto di banda di un singolo elettrone, risultando disperso il disavanzo energetico residuo. In caso di flusso radiante intenso, la resa fotonica risulta peggiorata dalla minor qualità del trasferimento energetico tra fotoni ed elettroni (Hoffman et al., 1995).

A tali effetti va aggiunto il ruolo degli accettori di elettroni, solitamente ossigeno molecolare, in grado di inibire o promuovere le reazioni in relazione ai processi radicalici coinvolti: si definiscono electron scavenger quegli accettori di elettroni in grado di favorire la nascita di gruppi radicalici e pertanto di accelerare i tassi di reazione. L'ossigeno ad esempio gioca un ruolo cruciale nella formazione di radicali idrossilici da ioni superossido ( $\text{O}_2^-$ ) (Al-Ekabi e Serpone, 1993).

### 3.1.2 Cinetica di Langmuir-Hinshelwood

Generalmente le cinetiche di reazione per processi fotocatalitici eterogenei sono efficacemente descritte nel loro complesso dalla cinetica di Langmuir-Hinshelwood, sebbene non sempre questa cinetica si dimostri la più appropriata (Fujishima et al., 2008).

Si riporta l'espressione della cinetica descrivente la variazione di concentrazione di una specie chimica, in seguito approfondita al paragrafo 3.3 (Al-Ekabi e Serpone, 1988):

$$r = \frac{dC}{dt} = -k_R \frac{K_A C}{1 + K_A C} \quad (3.9)$$

in cui:

$C$  [ $\text{g}_{\text{chem}}\text{L}^{-1}$ ] = concentrazione in fase liquida della specie chimica,

$k_R$  [ $\text{g}_{\text{chem}}\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] = costante di reattività,

$K_A$  [ $\text{Lg}_{\text{chem}}^{-1}$ ] = costante di equilibrio dell'adsorbimento,

$t$  [s] = tempo di reazione.

I parametri di tale cinetica descrivono compiutamente tutti i fattori introdotti in precedenza e fanno sì che questa si presti a un'efficace quantificazione della variazione delle specie chimiche fotodegradate (Serrano et al., 2005).

Risulta pertanto evidente come una visione d'insieme riguardo i fenomeni fotocatalitici sia possibile solamente a valle di una descrizione meccanicistica dei processi che concorrono alla loro determinazione e pertanto si sceglie di affrontare analiticamente ognuno degli stadi coinvolti nei paragrafi seguenti, il cui ordine logico è legato alla sequenzialità temporale con cui i processi si manifestano.

## 3.2 Fenomeni di irraggiamento

I fenomeni di irraggiamento e quindi la distribuzione dei fotoni all'interno della fase acquosa rappresentano un elemento di estrema importanza nell'economia del processo fotocatalitico, dal momento che dalla fotoattivazione del catalizzatore dipende lo svilupparsi delle reazioni radicaliche responsabili dell'ossidazione delle sostanze inquinanti. La comprensione di tali fenomeni passa attraverso la conoscenza e l'utilizzo delle leggi dell'ottica che permettono di descrivere ciò che accade all'interno della fase liquida, dove i fotoni sono sottoposti a riflessione, rifrazione e assorbimento. In figura 3.6 si può osservare una rappresentazione schematica del cammino percorso dalla radiazione attraverso il mezzo liquido nel reattore. La simbologia individua ognuno dei flussi radianti di cui si deve tener conto per la completa descrizione del bilancio radiativo (Brucato e Rizzuti, 1997):

$P_l(t)$ : flusso radiante in uscita dalla lampada,

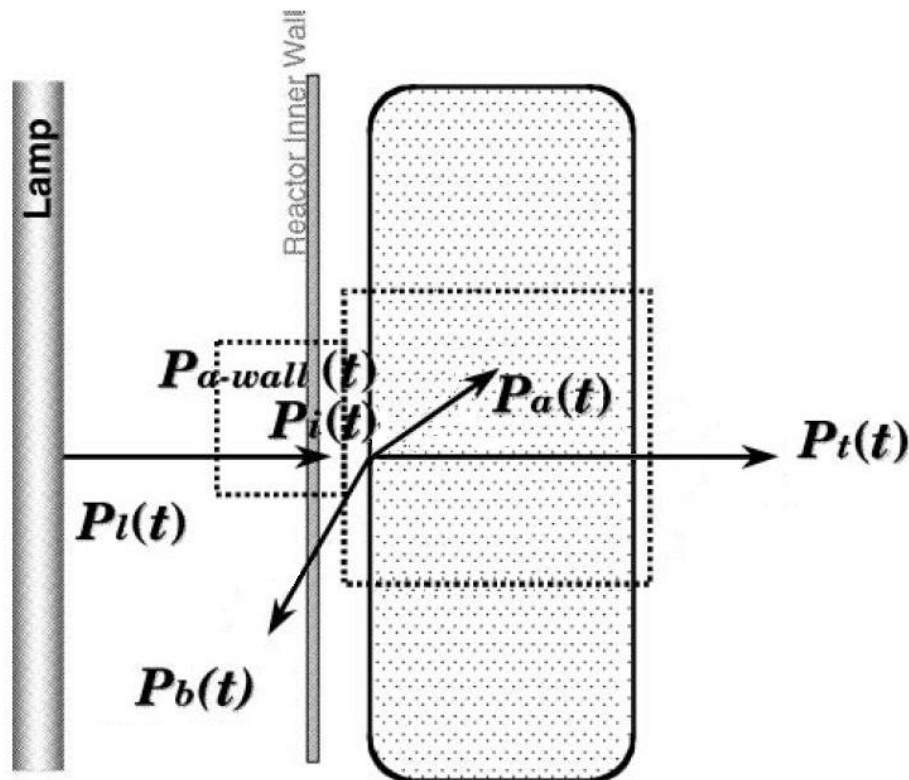
$P_i(t)$ : flusso radiante in ingresso al reattore,

$P_{a-wall}(t)$ : flusso radiante assorbito dalla parete interna del reattore,

$P_a(t)$ : flusso radiante assorbito dal mezzo liquido,

$P_b(t)$ : flusso radiante retrodiffuso dal mezzo liquido,

$P_t(t)$ : flusso radiante trasmesso attraverso il mezzo liquido.



**Figura 3.6 – Rappresentazione del cammino ottico percorso dalla radiazione incidente e dei fenomeni che la coinvolgono (tratto da Serrano et al., 2005).**

Il bilancio energetico del reattore può essere condotto con diverse metodologie operative atte alla determinazione delle componenti già individuate, ognuna caratterizzata da un diverso grado di complessità e da una distinta procedura operativa. I metodi correntemente utilizzati per valutare le componenti radianti possono essere di tipo empirico, nel caso in cui si basino su misure attinometriche condotte per via sperimentale, oppure di tipo semi-empirico se il bilancio è costruito con l'utilizzo della legge di Lambert-Beer, in cui i coefficienti di assorbimento sono ottenuti da misure spettrometriche (Serrano et al., 2005).

Le misure radiative empiriche sono effettuate lungo le direttrici caratteristiche di ciascun reattore utilizzando collimatori UV che permettono la misurazione del valore assoluto della radiazione trasmessa nel sistema, generalmente misurata in watt o in einstein·s<sup>-1</sup>, unità di misura dell'irradianza che rappresenta il numero di moli di fotoni ricevute dal sensore, indipendentemente dalla loro frequenza.

Ciascun metodo risulta caratterizzato da una precisione caratteristica che ne comporta la tendenza a sottostimare o sovrastimare le componenti radianti, in funzione delle ipotesi compiute e dell'approccio utilizzato.

Attraverso la modellizzazione di tali fenomeni è possibile descrivere la distribuzione del campo radiante all'interno del reattore nelle condizioni operative, dove l'andamento della trasmissione del flusso radiante nello spazio può essere visto come un decadimento di tipo esponenziale, funzione del coefficiente di assorbimento della radiazione, caratteristico del mezzo liquido attraversato e condizionato dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente.

### 3.2.1 Definizione delle componenti del bilancio radiativo

#### Flusso radiante assorbito dal mezzo liquido: $P_a(t)$

Il bilancio radiativo macroscopico per ogni volume di reattore controllato è impostato ipotizzando la conservazione dell'energia e si presenta come segue (Serrano et al., 2005):

$$P_a(t) = P_i(t) - P_t(t) - P_b(t) \quad (3.10)$$

La quota radiante sottratta da ogni volume di mezzo liquido presente nel reattore per assorbimento  $P_a(t)$  può essere ricavata come differenza tra il flusso radiante in ingresso al sistema, il flusso trasmesso attraverso la sezione e quello retrodiffuso dal mezzo liquido.

#### Flusso radiante in ingresso al reattore: $P_i(t)$

La componente  $P_i(t)$  può essere valutata come differenza tra il flusso radiante in uscita dalla lampada  $P_l(t)$  e il tasso di fotoni assorbiti dalla parete interna del reattore  $P_{a-wall}(t)$ .

$$P_i(t) = P_l(t) - P_{a-wall}(t) \quad (3.11)$$

#### Flusso radiante in uscita dalla lampada: $P_l(t)$

Il valore  $P_l(t)$  è caratteristico della lampada utilizzata e rappresenta la sommatoria dei flussi energetici irradiati alle diverse lunghezze d'onda dalla lampada oltre i suoi confini. Si riporta l'espressione di tale grandezza per una lampada assiale operante all'interno di un reattore radiale, di struttura assimilabile a quella riportata in figura 3.6.

$$P_l(t) = \frac{\lambda}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} q_{\theta,z,\lambda,t} r d\theta dz d\lambda \quad (3.12)$$

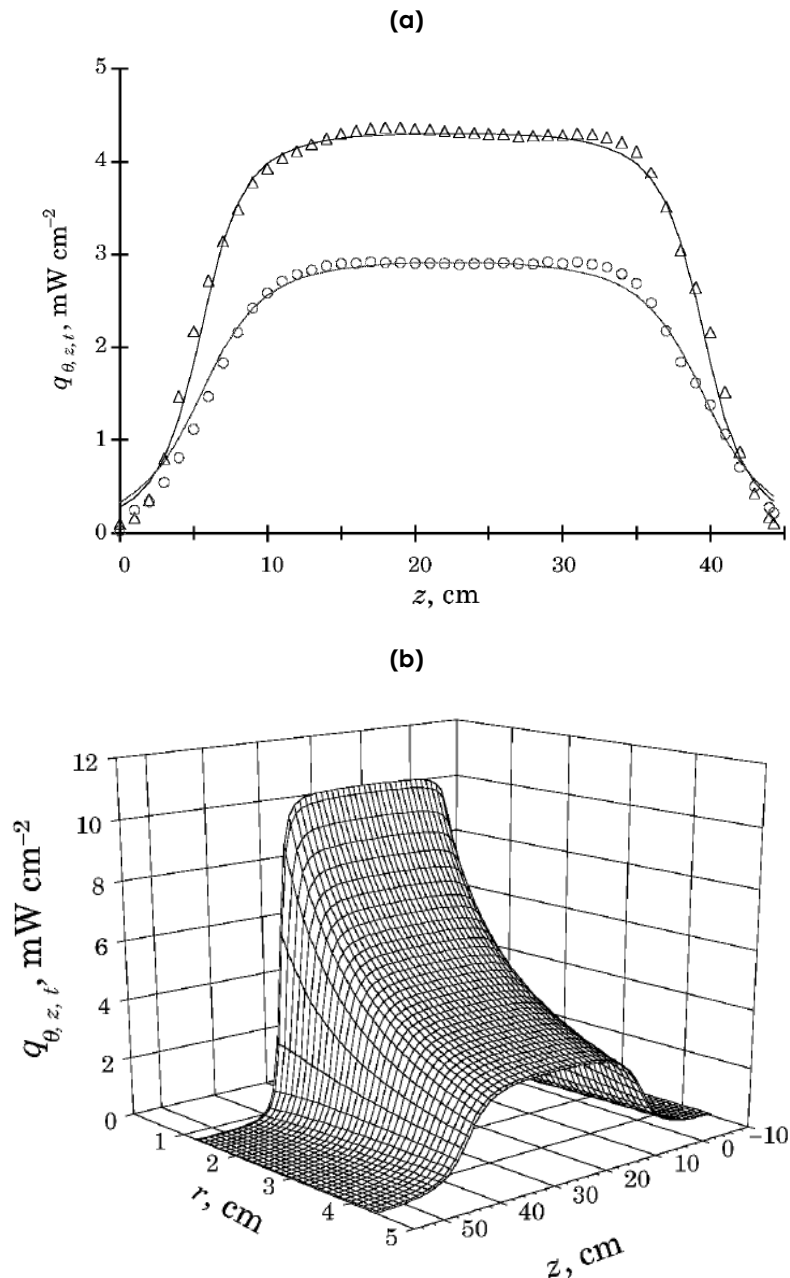
in cui:

- $q_{\theta,z,\lambda,t}$  [ $\text{Js}^{-1}\text{m}^3$ ] = flusso radiante ,
- $\lambda$  [m] = lunghezza d'onda della radiazione,
- $r$  [m] = coordinata radiale,
- $z$  [m] = coordinata assiale,
- $h$  [Js] = costante di Planck,
- $c$  [ $\text{ms}^{-1}$ ] = velocità della luce.

Tale espressione indica che il flusso radiante di una sorgente luminosa deve essere valutato come integrale dell'energia emessa radialmente a ogni lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) in ogni direzione angolare ( $\theta$ ) lungo l'asse della lampada ( $z$ ).



Un esempio di distribuzione spaziale del flusso radiante può essere osservato in figura 3.7, dove si riporta il campo radiativo rilevato con misure attinometriche in un reattore a catalizzatore immobilizzato (Serrano et al., 2005). Ciascun valore del flusso radiante lungo l'asse è dato dalla risultante dell'irraggiamento dovuto a ogni punto della lampada ed è la ragione per la quale si osservano valori inferiori in corrispondenza delle estremità della lampada stessa, dove l'irraggiamento è dovuto a frazioni inferiori della sorgente luminosa.



**Figura 3.7 – Distribuzione radiale del flusso radiante all'interno di un reattore a catalizzatore immobilizzato: (a) rappresentazione di  $q$  in funzione di  $z$  per distanze  $r$  di 3,1 cm ( $\Delta$ ) e 4,5 cm ( $\circ$ ) dall'asse della lampada, (b) rappresentazione di  $q$  in funzione di  $r$  e  $z$  (Serrano et al., 2005).**

Il parametro  $q_{\theta, z, t}$  può essere ricavato da misure attinometriche del flusso radiante oppure attraverso misure spettrofotometriche come energia residuale del flusso radiante sul confine esterno della lampada, valore che si riduce all'allontanarsi dalla lampada.

Tale decadimento può essere efficacemente descritto attraverso la legge di Lambert-Beer, ovvero secondo una funzione esponenziale decrescente, la cui espressione è funzione delle caratteristiche del mezzo liquido attraversato e della concentrazione del catalizzatore nel caso di reattori a catalizzatore sospeso. L'espressione di quest'ultima dipendenza è qui riportata:

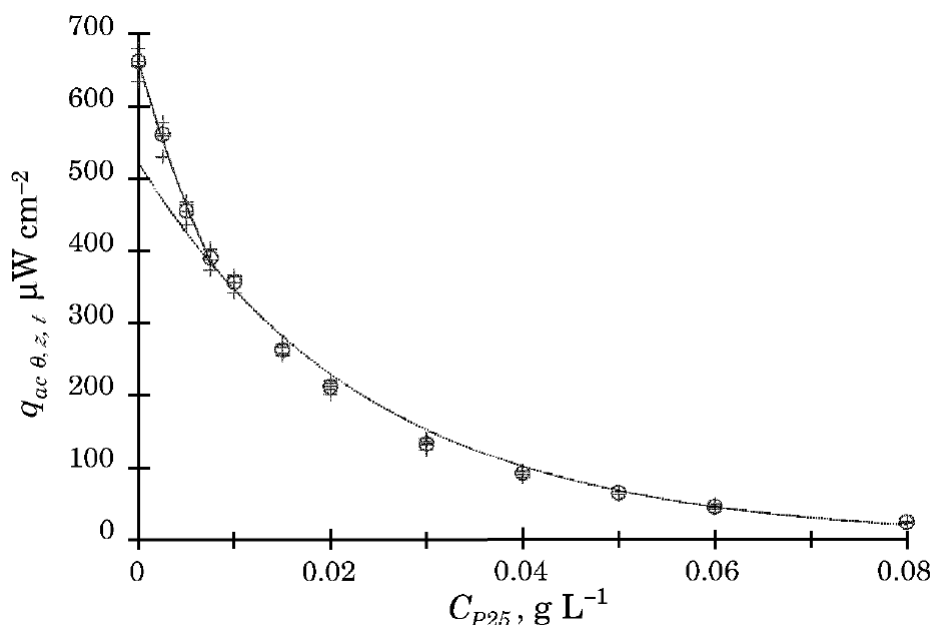
$$q_{\theta,z,t} = q_{\theta,z,t}|_{C_{cat} \rightarrow 0} e^{-\alpha_{cat} C_{cat}} \quad (3.13)$$

in cui:

$\alpha_{cat}$  [ $\text{Lg}_{cat}^{-1}$ ] = coefficiente di assorbimento della radiazione,

$C_{cat}$  [ $\text{g}_{cat}\text{L}^{-1}$ ] = concentrazione di catalizzatore in sospensione.

In figura 3.8 si possono osservare i risultati sperimentali ottenuti da Salaices (2001), che mostrano il decadimento del flusso radiante al crescere della concentrazione di catalizzatore per misure attinometriche effettuate alla medesima distanza dalla lampada.



**Figura 3.8 – Flusso radiante in funzione della concentrazione di catalizzatore P-25 Degussa a distanza costante dalla sorgente luminosa (Salaices, 2001).**

Le condizioni di trasmissione della radiazione all'interno di un reattore a sospensione risultano così notevolmente penalizzate rispetto a quelle presenti all'interno di un reattore a catalizzatore immobilizzato nel quale siano presenti le medesime specie chimiche in identiche condizioni. In figura 3.9 è riportata la distribuzione spaziale del flusso radiante all'interno di un reattore a catalizzatore sospeso, confrontabile con quella riportata in figura 3.7b, descrivente un reattore a catalizzatore immobilizzato nelle stesse condizioni.

In conclusione i parametri di cui è necessario tener conto nello studio dei flussi radianti sono le caratteristiche del mezzo liquido attraversato dalla radiazione e della lampada, dove per quest'ultima sono sufficienti due dati a un'analisi completa di ogni apparecchio: lo spettro emissivo e la potenza radiante (Augugliaro et al., 1995).

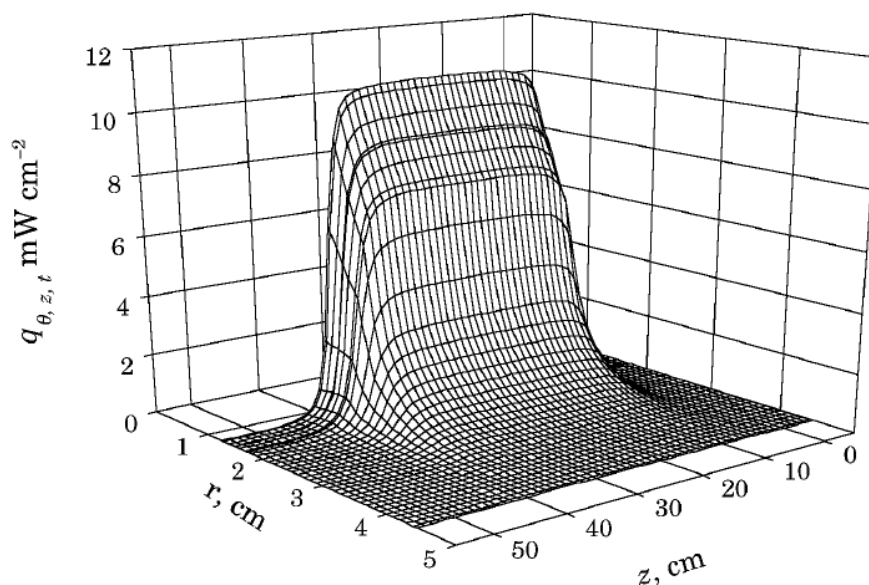


Figura 3.9 – Distribuzione radiale del flusso radiante all'interno di un reattore a catalizzatore sospeso in funzione di  $r$  e  $z$  (Serrano et al., 2005).

In figura 3.10 vengono riportati gli spettri emissivi caratteristici di due lampade UV (Tsekov e Smirniotis, 1997). Le caratteristiche nominali emissive di una lampada risentono dell'usura della lampada stessa, tanto che il tasso di emissione di fotoni, funzione del tempo di utilizzo dell'apparecchio, può essere relazionato al valore nominale garantito dal produttore con la seguente espressione:

$$P_l(t) = P_N \eta(t) \quad (3.14)$$

in cui:

$P_N(t)$  [einstein  $s^{-1}$  o W] = potenza nominale della lampada dichiarata dal costruttore,  
 $\eta(t)$  = efficienza della lampada al tempo  $t$ .

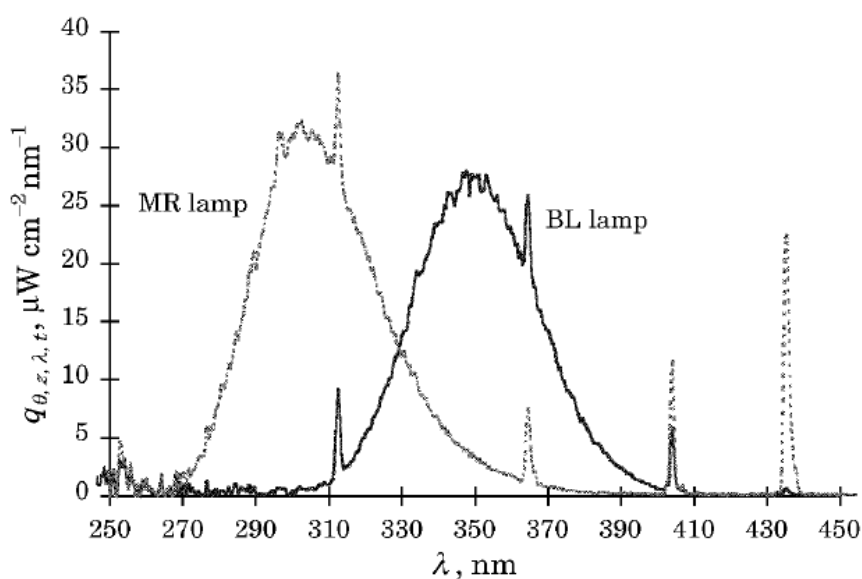


Figura 3.10 – Spettro emissivo caratteristico di due lampade UV (Tsekov e Smirniotis, 1997).

Il decadimento dell'intensità radiante dipende dal tempo di utilizzo e può essere rappresentato attraverso un'esponenziale decrescente:

$$P_l(t) = P_{l0} e^{-\beta_i t} \quad (3.15)$$

in cui:

$P_{l0}$  [einstein·s<sup>-1</sup> o W] = flusso radiante della lampada all'inizio della sua vita,

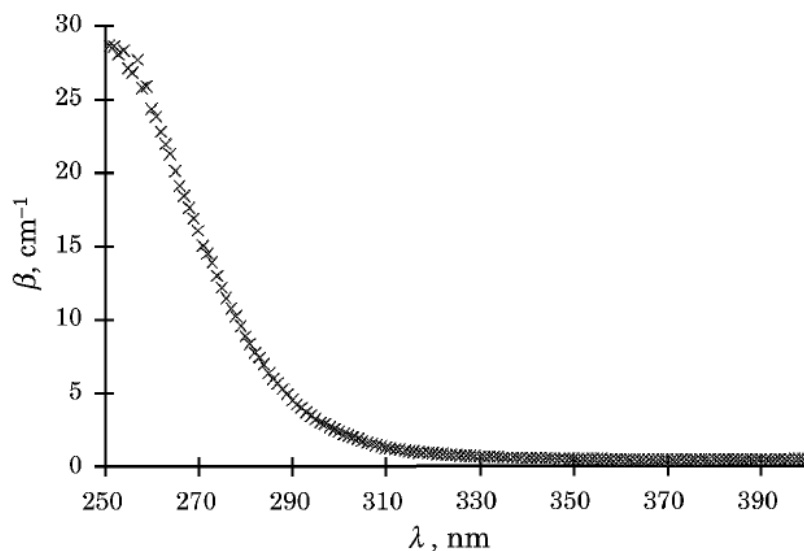
$\beta_i$  [s<sup>-1</sup>] = coefficiente di decadimento del flusso radiante della lampada nel tempo.

Dati sperimentali dimostrano che lampade con un tempo di utilizzo superiore a 1000 h mostrano un decadimento di prestazione di oltre il 50% della potenza radiante senza tuttavia variare le caratteristiche del proprio spettro emissivo (Salaices, 2002).

#### Flusso radiante assorbito dalla parete interna del reattore: $P_{a-wall}(t)$

Il valore  $P_{a-wall}(t)$  può essere determinato empiricamente attraverso misure spettrofotometriche di trasmittanza della parete interna del reattore oppure con misure attinometriche per differenza tra la misura dell'energia radiante al confine interno della parete e quella al confine esterno della lampada.

In figura 3.11 è riportato lo spettro di assorbimento del vetro Pirex, dal quale è possibile risalire al coefficiente di assorbimento del materiale rispetto a specifiche lunghezze d'onda (Salaices et al., 2001).



**Figura 3.11 - Coefficiente di assorbimento del vetro Pirex alle diverse lunghezze d'onda (Salaices et al., 2001).**

#### Flusso radiante trasmesso attraverso il mezzo liquido: $P_t(t)$

Il valore  $P_t(t)$ , corrispondente alla flusso radiante in uscita dal volume di controllo considerato, può essere misurato direttamente attraverso collimatori oppure stimato con le leggi dell'ottica già introdotte.

### Flusso radiante retrodiffuso dal mezzo liquido: $P_b(t)$

Infine  $P_b(t)$  rappresenta la grandezza più difficilmente soggetta a stima dal punto di vista sperimentale, per quanto la radiazione retrodiffusa dalle particelle di catalizzatore in sospensione nei reattori di tale tipologia rappresenti una quota significativa dell'energia totale incidente. La misura di tale parametro può tuttavia essere stimata efficacemente con la relazione (Romero et al., 1997):

$$P_b(t) = P_i(t) - P_t(t)|_{c \rightarrow 0} \quad (3.16)$$

Il valore del flusso radiante retrodiffuso può perciò essere ricavato dalla differenza tra il flusso radiante in ingresso al volume controllato e quello in uscita da tale volume in condizioni di mezzo liquido con specie chimiche in concentrazione nulla, ovverosia qualora nel reattore non sia presente alcun composto in grado di assorbire parte della radiazione e perciò in cui il termine  $P_a(t)$  sia nullo. In questo caso la totalità della differenza di energia radiante in ingresso e in uscita dal volume controllato è da considerarsi retrodiffusa, non insistendo alcun altro effetto sulla radiazione. Si tratta ovviamente di una condizione limite di scarsa utilità sul piano sperimentale. Pertanto si ricorre spesso a modelli empirici in grado di legare la radiazione retrodiffusa ai parametri operativi.

Più semplice il contesto di un reattore con catalizzatore immobilizzato in cui invece tale grandezza si ridimensiona notevolmente, tanto da poter essere trascurata nell'ambito di un bilancio radiativo (Schiavello et al., 1991).

A tale semplificazione è soggetta pure la radiazione rifratta in avanti, tipica di alcuni corpi opachi, che teoricamente dovrebbe essere conteggiata con le dovute attenzioni assieme alla radiazione trasmessa: tale radiazione risulta trascurabile sia per reattori con catalizzatore immobilizzato che in sospensione.

Nel primo caso perché, come già introdotto, la quota di energia rifratta risulta trascurabile rispetto sia a quella assorbita che a quella trasmessa, mentre nel secondo caso poiché la rifrazione, determinata peculiarmente dalle particelle di catalizzatore, assimilabili a corpi completamente opachi, si perpetua solamente sottoforma di diffusione in direzione opposta a quella d'incidenza della radiazione e non come rifrazione in avanti.

In ultima istanza si può concludere che le due tipologie di reattori presentate, con catalizzatore in sospensione o immobilizzato, lavorano in condizioni molto diverse.

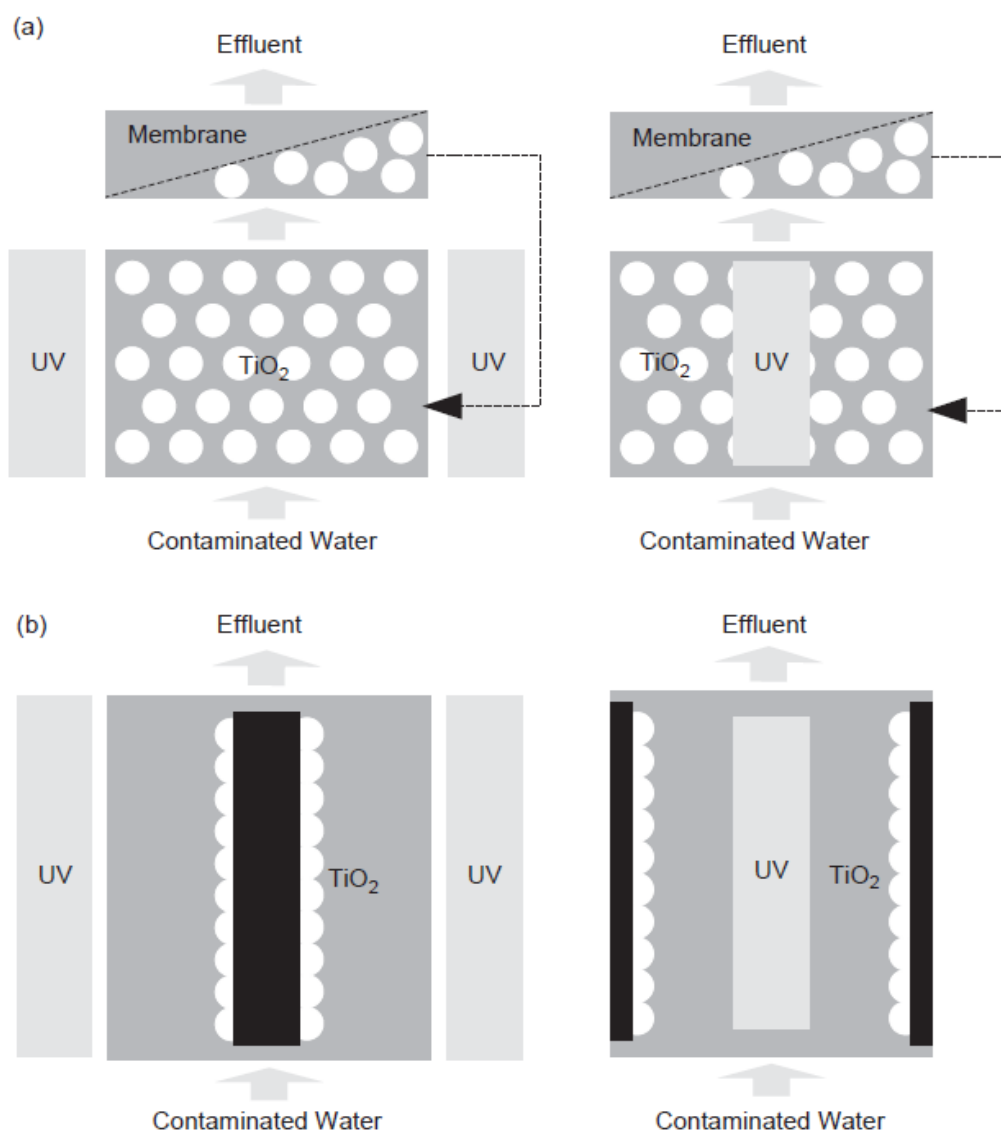
### 3.2.2 Comparazione tra tipologie di reattori

Dal punto di vista dei fenomeni d'irraggiamento tali differenze operative dipendono principalmente dal diverso utilizzo della radiazione luminosa nelle due soluzioni reattoristiche: il reattore a catalizzatore sospeso è un sistema dinamico in cui le particelle vengono fotoattivate selettivamente quando si trovano nella zona irradiata del reattore, mentre il reattore a catalizzatore immobilizzato si comporta come un sistema statico nel quale la fotoattivazione del catalizzatore non cambia nel tempo.

Da una parte si ha perciò un reattore basato sulla miscelazione di particelle, che vengono fotoattivate esclusivamente all'interno di un determinato volume del reattore con intensità dipendenti dal flusso radiante che le raggiunge, e dall'altra invece un reattore in cui le superfici sono fotoattivate in maniera costante, con intensità anche in questo caso dipendente dal flusso radiante che le raggiunge.

Pertanto, un reattore a catalizzatore sospeso presenta una maggiore complessità per ciò che concerne i fenomeni di irraggiamento rispetto a un reattore a catalizzatore immobilizzato, dipendendo l'efficace descrizione del funzionamento di quest'ultimo solo dalle grandezze già introdotte. Per un reattore a catalizzatore sospeso risultano determinanti anche altri parametri quali le condizioni di miscelazione, il diametro delle particelle e la loro tendenza ad agglomerarsi. In questo lavoro non si entra nel merito della modellizzazione di reattori a catalizzatore sospeso.

In figura 3.12 è riportata una rappresentazione schematica delle due tipologie di reattori, per condizioni di lavoro a lampada singola e doppia.



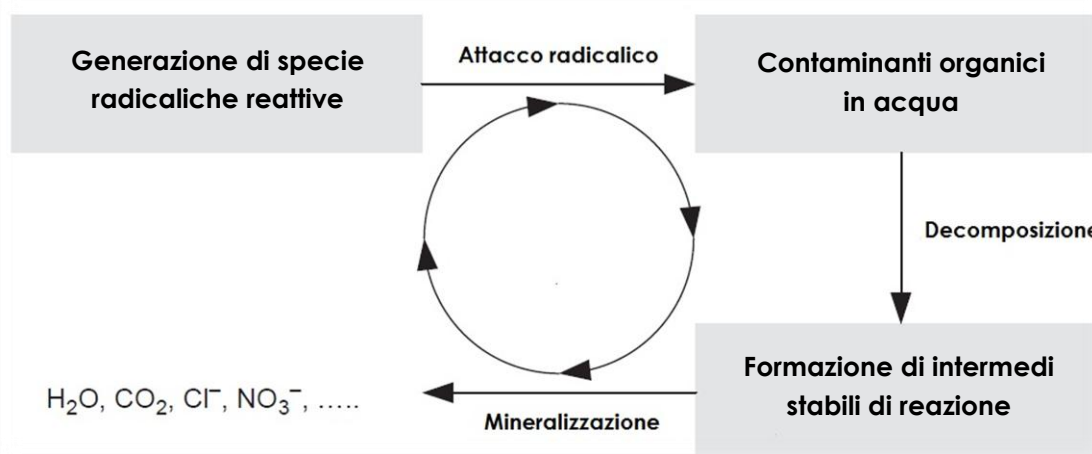
**Figura 3.12 – Schema di funzionamento di fotoreattori con catalizzatore sospeso (a) e immobilizzato (b) in configurazione a sorgente luminosa singola e doppia (Choi et al., 2010).**

### 3.3 Fenomeni di adsorbimento e fotodegradazione

Il processo di fotocatalisi eterogenea può essere suddiviso in due parti egualmente indispensabili e funzionalmente connesse: la fotogenerazione delle forme radicaliche caratterizzate da grande reattività chimica e i processi di degradazione delle specie inquinanti presenti in acqua per mezzo di tali composti fortemente ossidanti (Fujishima et al., 2008). In figura 3.13 è riportata una rappresentazione schematica delle fasi di processo costituenti una fotocatalisi eterogenea.

L'efficacia dei fenomeni fotodegradativi dipende dall'incontro tra le specie chimiche da rimuovere e le specie radicaliche generate sulla superficie catalitica a seguito della creazione delle coppie lacuna-elettrone. Tale incontro si perpetua secondo tempistiche compatibili con la vita media delle specie radicaliche, generalmente dell'ordine dei nanosecondi, grazie all'adsorbimento delle specie da rimuovere sulla superficie catalitica stessa secondo alcuni percorsi caratteristici (Carp et al., 2004).

Tutti gli stadi che compongono il processo, appartengano questi alla fase di formazione dei radicali o ai fenomeni di adsorbimento e degradazione degli inquinanti, concorrono alla determinazione della velocità globale di reazione e pertanto ciascuno di essi risulta potenzialmente limitante per l'intero processo, in quanto la velocità globale tende a identificarsi con quella dello stadio più lento (Serrano e De Lasa, 1999).



**Figura 3.13 – Fasi di processo costituenti una fotocatalisi eterogenea (tratto da Choi et al., 2010).**

Con attenzione alle fasi di processo che coinvolgono direttamente le specie inquinanti è possibile individuare una successione di stadi descrittiva del percorso seguito da ogni composto durante un processo di fotocatalisi eterogenea (Al-Ekabi e Serpone, 1988):

- (1) Diffusione delle specie chimiche dalla massa della corrente fluida alla superficie del catalizzatore (diffusione esterna).
- (2) Diffusione delle specie chimiche attraverso la rete di pori del catalizzatore fino alla superficie libera interna dello stesso (diffusione interna).
- (3) Adsorbimento superficiale dei reagenti sulla superficie catalitica.

- (4) Reazione fotocatalitica di degradazione delle specie chimiche a dare prodotti di reazione.
- (5) Desorbimento dei prodotti di reazione a seguito della modificazione delle strutture molecolari.
- (6) Retrodiffusione interna dei prodotti attraverso i pori del catalizzatore fino alla superficie esterna.
- (7) Retrodiffusione esterna dei prodotti dalla superficie esterna del catalizzatore alla corrente fluida che lo lambisce.

Di tutti questi, gli stadi (3), (4) e (5) sono quelli che interessano i fenomeni chimico-fisici di adsorbimento e fotodegradazione, il cui tasso globale di reazione viene usualmente stimato utilizzando la relazione cinetica di Langmuir-Hinshelwood.

Tale espressione permette di descrivere la variazione della concentrazione di un substrato organico degradato per via fotocatalitica, in relazione ai due processi che influenzano la velocità globale della reazione: l'adsorbimento del composto sulla superficie del catalizzatore e la reazione di fotodegradazione delle particelle adsorbite.

La generalizzazione di tale espressione alla descrizione di tutti gli stadi costituenti il processo richiede l'imposizione di alcune condizioni necessarie all'omissione delle cinetiche dei meccanismi degli stadi (1), (2), (6) e (7), in modo che queste possano essere considerate non limitanti e pertanto trascurate.

Per ciò che riguarda gli stadi (1) e (7), si tratta di processi diffusivi di natura prettamente fisica la cui descrizione può essere affidata alle leggi di trasporto della fluidodinamica, per le quali ogni particella è sottoposta a un moto browniano che ne comporta una diffusione spaziale e temporale (Choi et al., 2010).

Nel caso di condizioni stazionarie, per le quali la concentrazione della specie chimica possa essere considerata costante nel mezzo liquido, i fenomeni diffusivi rispondono alla prima legge di Fick, esplicitata dall'equazione differenziale 3.17, dove il segno negativo è giustificato dal fatto che il flusso si muove in direzione opposta rispetto al gradiente di concentrazione della specie chimica (Chang et al., 2000):

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.17)$$

in cui:

$J$  [molmm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>] = flusso delle molecole in direzione  $x$ ,

$D$  [mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] = coefficiente di diffusione, indicatore della rapidità di propagazione.

Per quanto riguarda gli stadi (2) e (6), questi dipendono dalle caratteristiche geometriche della superficie del catalizzatore e rispondano quindi a modelli caratteristici di più difficile descrizione. Gli stadi (1), (2), (6) e (7) possono essere considerati non limitanti per le cinetiche di processo nel caso siano presenti nel reattore alcune condizioni specifiche, tali da permettere di trascurare l'esatta descrizione di questi processi e da motivare l'immediata applicazione della cinetica di Langmuir-Hinshelwood ai processi in atto (Serrano et al., 2005):



- reattore operante in condizioni batch, con flusso discontinuo ed elevata miscelazione,
- assenza di bolle d'aria nel reattore, con soluzione interamente in fase liquida tale da poter essere descritta come un sistema bifase,
- concentrazione della sostanza da degradare uniforme nell'intero volume,
- fase acquosa in condizioni di saturazione di ossigeno (Gerisher e Heller, 1991),
- raggiungimento delle condizioni di equilibrio dell'adsorbimento prima della fotoattivazione del catalizzatore (Matthews, 1989).

L'assunzione di queste condizioni permette di considerare il sistema come risultante di due soli processi in grado di dimostrarsi potenzialmente limitanti, mentre gli altri a tutti gli effetti si trovano in una situazione tale da non poter costituire intralcio al processo: la formazione di specie radicaliche è garantita dalla presenza di accettori di elettroni in quantità rilevanti, i fenomeni diffusivi dalla concentrazione uniforme di specie chimica e l'applicabilità di un modello laminare superficiale dallo stato bifase del sistema.

In questa situazione è possibile procedere all'integrazione dell'equazione 3.9 della cinetica di Langmuir-Hinshelwood, per esprimere la concentrazione di inquinante in funzione del tempo di reazione. Tale integrazione a variabili separate è compiuta tra gli estremi  $C = C_0$  al tempo  $t_0$  e  $C = C_t$  al tempo  $t$  (Kumar et al., 2007):

$$\int_{C_t}^{C_0} \frac{1 + K_A C}{C} dC = \int_0^t -k_R K_A dt \quad (3.18)$$

$$\int_{C_t}^{C_0} \frac{1}{C} dC + \int_{C_t}^{C_0} K_A C dC = \int_0^t -k_R K_A dt \quad (3.19)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) + K_A(C_0 - C_t) = -k_R K_A t \quad (3.20)$$

Come si può osservare dall'equazione 3.20, la cinetica integrata di Langmuir-Hinshelwood è contraddistinta dalla presenza di due termini distinti, uno dei quali logaritmico, il cui effetto è quello di influenzare alternativamente l'andamento della cinetica a seconda delle condizioni operative.

Considerando l'equazione 3.9 e 3.20 è possibile osservare che per condizioni nelle quali  $K_A C \ll 1$  la Langmuir-Hinshelwood si riduce a una cinetica di primo ordine, le cui equazioni possono essere esplicitate come (Rajeshwar e Ibanez, 1997):

$$\frac{dC}{dt} = -k_R K_A C = -K_1 C \quad (3.21)$$

$$C_t = C_0 e^{-K_1 t} \quad (3.22)$$

in cui:

$K_1$  [s<sup>-1</sup>] = costante di reazione per cinetica di ordine 1.

Con  $K_A C \gg 1$  la cinetica è approssimabile a una cinetica di ordine zero di equazioni:

$$\frac{dC}{dt} = -k_R K_A = -K_0 \quad (3.23)$$

$$C_t = C_0 - K_0 t \quad (3.24)$$

in cui:

$K_0$  [ $\text{g}_{\text{chem}}\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] = costante di reazione per cinetica di ordine 0.

Per un sistema che segua questo modello, la cinetica di reazione tende perciò a essere del primo ordine per bassi valori di concentrazione della specie chimica da rimuovere, dal momento che il termine al denominatore diviene trascurabile rispetto all'unità. Tale situazione si può verificare anche nel caso in cui il composto venga adsorbito con cinetiche lente, ovvero per bassi valori della costante  $K_A$ . La cinetica tende a diventare del primo ordine pure al diminuire della concentrazione del substrato in fase acquosa al procedere della fotodegradazione.

Invece, all'aumentare della concentrazione in fase acquosa, la cinetica tende a divenire di ordine zero, così come accade nel caso di un composto con elevata adsorbibilità, cioè che presenti costante  $K_A$  elevata. Ciò si verifica anche quando tutti i siti superficiali disponibili per l'adsorbimento sono occupati dall'inquinante (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

Nell'economia di un processo di rimozione di inquinanti si osservano per questi motivi tassi di degradazione più elevati nelle fasi iniziali del processo, mentre livelli di rimozione spinti possono condurre a un allungamento dei tempi di processo (Serrano et al., 2005).

Cinetiche di questo tipo sono state osservate durante la fotocatalisi eterogenea di moltissimi composti organici e inorganici, sebbene una generalizzazione dei comportamenti sia estremamente complessa, dipendendo tale fenomenologia dalla chimica del substrato e dalle interazioni molecolari all'interfaccia tra biossido di titanio e fase acquosa (Salaices et al., 1999).

### 3.3.1 Cinetiche di adsorbimento

I fenomeni di adsorbimento, grazie ai quali le molecole delle specie chimiche da rimuovere interagiscono attraverso interazioni di Van der Waals con la superficie del catalizzatore, possono essere adeguatamente descritti per mezzo dell'isoterma di Langmuir, generalmente utile per i fenomeni catalitici e basata su alcune assunzioni fondamentali (Valente et al., 2006):

- l'attività della sostanza, cioè il rapporto tra la fugacità che la sostanza presenta nelle condizioni in oggetto e la fugacità della sostanza allo stato standard, può essere sostituita con la concentrazione;
- l'adsorbimento non può procedere oltre il ricoprimento monostato, per il quale si ottiene la massima quantità adsorbibile;

- l'adsorbimento è reversibile e localizzato;
- tutti i siti si equivalgono dal punto di vista energetico, ossia hanno tutti la stessa entalpia di adsorbimento, per cui hanno tutti la stessa probabilità di venire occupati, siano quelli adiacenti occupati o meno. Inoltre la superficie è assunta uniforme, cioè risulta approssimabile a una superficie macroscopicamente piana;
- l'adsorbimento si trova in condizioni di equilibrio tra adsorbimento e desorbimento, nel caso specifico si ipotizza di raggiungere tali condizioni prima dell'inizio delle reazioni fotocatalitiche, e quindi dell'attivazione della lampada;
- l'interazione tra adsorbato e adsorbato è considerata trascurabile rispetto all'interazione tra adsorbato e superficie.

Per una sostanza presente in fase acquosa in concentrazione determinata, soggetta ad adsorbimento senza che intervengano fenomeni di dissociazione, la frazione dei siti occupati rispetto ai totali disponibili per tale specie viene indicata con  $\varphi$ . Il parametro  $\varphi$ , adimensionale, è definito come rapporto tra la quantità adsorbita di sostanza e la massima quantità adsorbibile sulla medesima superficie in condizioni di equilibrio (Ngo et al., 2008):

$$\varphi = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (3.25)$$

in cui:

$q_e$  [ $g_{chem}g_{ads}^{-1}$ ] = massa di sostanza adsorbita per unità di catalizzatore all'equilibrio,  
 $q_{max}$  [ $g_{chem}g_{ads}^{-1}$ ] = massima massa di sostanza adsorbibile per unità di catalizzatore.

La velocità del processo di adsorbimento è proporzionale alla frazione dei siti non occupati del catalizzatore ( $1 - \varphi$ ), ossia all'area superficiale libera, e alla concentrazione della sostanza in fase liquida  $C$  (Ngo et al., 2008):

$$\frac{dm_{ads}}{dt} = k_{ads} C (1 - \varphi) \quad (3.26)$$

in cui:

$dm_{ads}/dt$  [ $g_{chem}g_{ads}^{-1}s^{-1}$ ] = trasferimento di massa tra fase liquida e solida,  
 $k_{ads}$  [ $Lg_{ads}^{-1}s^{-1}$ ] = costante di adsorbimento.

In modo analogo si ricava la velocità di desorbimento, proporzionale ai centri occupati sulla superficie del catalizzatore, ossia alla superficie occupata, con l'espressione :

$$\frac{dm_{des}}{dt} = k_{des} \varphi \quad (3.27)$$

in cui:

$dm_{des}/dt$  [ $g_{chem}g_{ads}^{-1}s^{-1}$ ] = trasferimento di massa tra fase solida e liquida,  
 $k_{des}$  [ $g_{chem}g_{ads}^{-1}s^{-1}$ ] = costante di desorbimento.

Tra le ipotesi introdotte al contorno di questa trattazione si è considerato di operare in condizioni di equilibrio tra tasso di adsorbimento e di desorbimento. Eguagliando tali tassi appena ricavati si ottiene (Ngo et al., 2008):

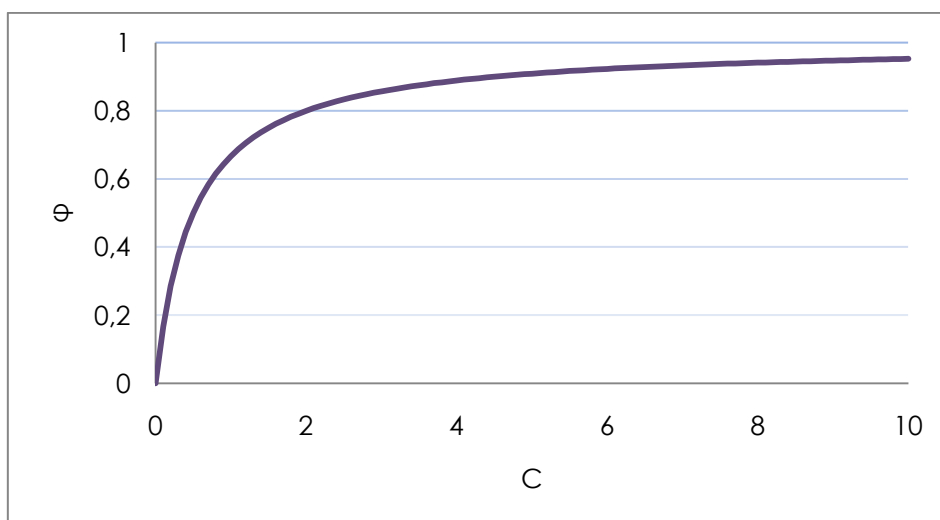
$$k_{ads} C (1 - \varphi) = k_{des} \varphi \quad (3.28)$$

Dalla 3.28 è immediato ricavare l'espressione dell'isoterma di Langmuir, che ridefinisce la frazione di siti occupati, già introdotta in equazione 3.25, in funzione della concentrazione della specie in soluzione. L'andamento di tale isoterma è riportato in figura 3.14.

$$\varphi = \frac{K_A C}{1 + K_A C} \quad (3.29)$$

in cui:

$K_A$  [ $\text{Lg}_{\text{chem}}^{-1}$ ] = costante di equilibrio dell'adsorbimento =  $k_{ads}/k_{des}$ .



**Figura 3.14 – Andamento caratteristico della isoterma di adsorbimento di Langmuir: frazione di siti occupati ( $\varphi$ ) in funzione della concentrazione della specie stessa in fase liquida (C). Parametri:  $K_A = 2$ ,  $q_{\max} = 10$ .**

La costante  $K_A$  descrive la tendenza della sostanza adsorbita a legarsi alla superficie solida catalitica del biossido di titanio e dipende dalla temperatura secondo l'espressione di Van't Hoff (Valente, 2006):

$$K_A = K_{A(CN)} A e^{\lambda/RT} \quad (3.30)$$

in cui:

$K_{A(CN)}$  = costante di equilibrio dell'adsorbimento in condizioni normali,

$k$  [-] = coefficiente di modificazione della velocità,

$A$  [-] = costante di Arrhenius, fattore di frequenza,

$\lambda$  [ $\text{Jmol}^{-1}$ ] = calore di adsorbimento,

$T$  [K] = temperatura assoluta in gradi Kelvin,

$R$  [ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ] = costante dei gas =  $8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

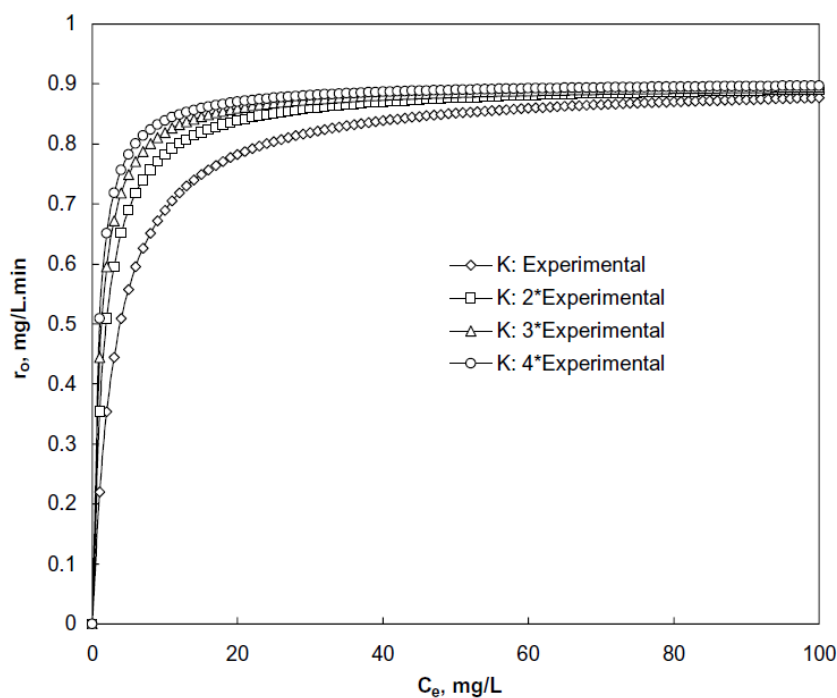
Ritornando all'espressione della cinetica di Langmuir-Hinshelwood è perciò possibile concludere che la velocità globale di reazione dipende direttamente dalla quantità di molecole adsorbite, ovvero dalla frazione di siti occupati.

L'aumento della concentrazione della specie chimica da rimuovere in fase liquida porta, oltre un certo livello di concentrazione, ad un rallentamento della crescita del tasso di degradazione globale, in conseguenza della saturazione dei siti disponibili per l'adsorbimento. Questa osservazione è concorde a quanto già osservato in figura 3.1b.

In figura 3.15 sono riportati i valori del tasso globale di reazione in funzione della variazione della concentrazione di Eosin Y, un colorante fluorescente, per diversi valori della costante di equilibrio dell'adsorbimento, ottenuti da Kumar et al. (2007) durante un processo di fotocatalisi eterogenea con Degussa P-25 in concentrazione 1 g/L. Si può osservare che all'aumentare della concentrazione del composto il tasso di reazione si avvicina ad un valore limite, mentre all'aumentare della costante di equilibrio dell'adsorbimento tale valore viene raggiunto per concentrazioni inferiori di composto in fase liquida.

A fronte del modello appena presentato per descrivere i fenomeni di adsorbimento, restano ancora notevoli incertezze riguardo l'applicabilità del parametro  $K_A$  nelle reazioni di fotocatalisi, dal momento che in diverse esperienze sperimentali sono state osservate importanti discrepanze tra dati sperimentali e dati modellizzati con i parametri delle isoterme di adsorbimento ricavati in condizioni di buio (Cunningham e Al-Sayyed, 1990; Cunningham e Sedlak, 1993).

Tale comportamento discorde potrebbe essere giustificato attraverso l'insistenza complementare di fenomeni di fotoadsorbimento, di adsorbimento multistrato o di processi particolari all'interfaccia tra catalizzatore e fase liquida, che comunque richiedono ulteriori studi di approfondimento (Valente et al., 2006).



**Figura 3.15 – Tasso globale di fotodegradazione in funzione della concentrazione di equilibrio di Eosin Y presente in fase liquida al variare del coefficiente di equilibrio dell'adsorbimento durante una fotocatalisi con Degussa P-25 in concentrazione 1 g/L (Kumar et al. 2007).**

### 3.3.2 Determinazione dei parametri cinetici

La cinetica di Langmuir-Hinshelwood risulta dipendere da due parametri, ognuno descrittivo di parte del processo fotocatalitico, i cui valori possono essere ricavati a partire da dati sperimentali invertendo l'espressione della cinetica stessa e rappresentando i dati ricavati in un piano cartesiano ( $1/r; 1/C_L$ ):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_R K_A} \frac{1}{C} + \frac{1}{k_R} = m \frac{1}{C} + q \quad (3.31)$$

Dai coefficienti descrittivi la pendenza e l'intercetta della retta di regressione è possibile procedere alla valutazione dei parametri cinetici di processo, secondo le formule:

$$k_R = \frac{1}{q} \quad (3.32)$$

$$K_A = \frac{1}{k_R m} = \frac{q}{m} \quad (3.33)$$

In figura 3.16 si possono osservare i risultati della linearizzazione dei dati sperimentali ricavati nel corso delle prove di degradazione di benzene e percloroetilene in un reattore a catalizzatore sospeso P-25 Degussa in concentrazione di 1 g/L (Turchi e Ollis, 1990).

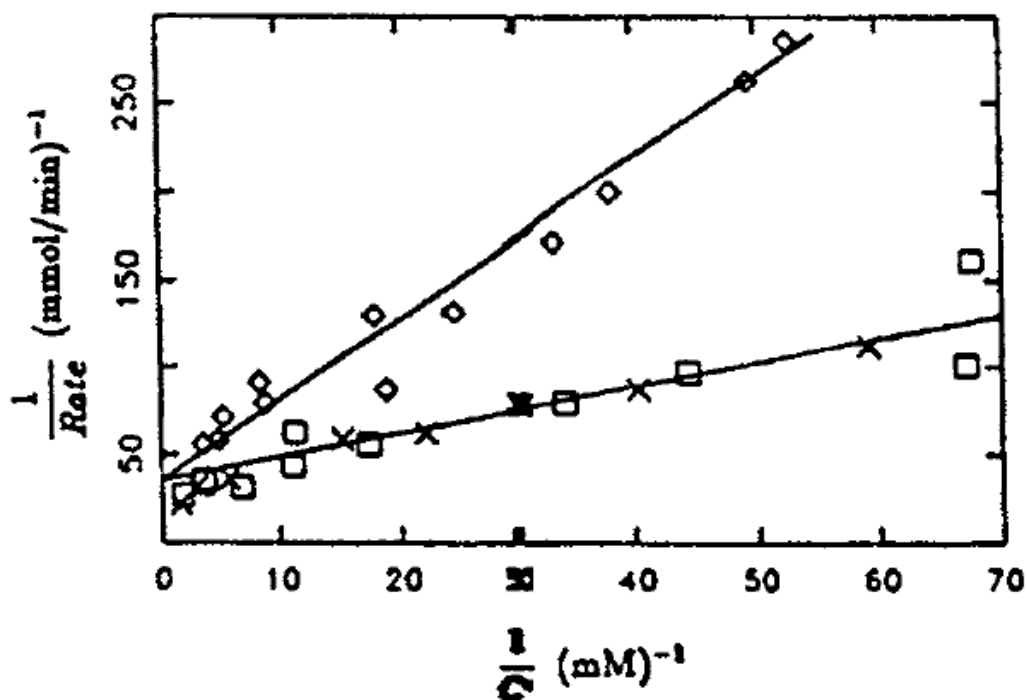
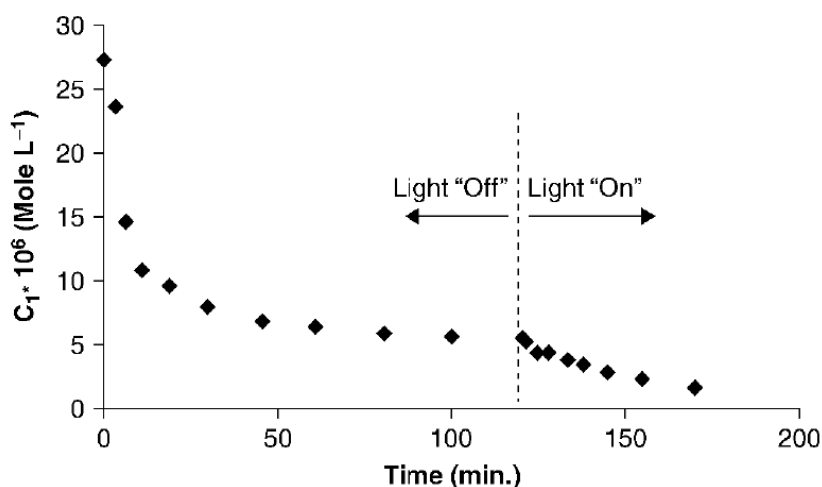


Figura 3.16 – Linearizzazione della cinetica di Langmuir-Hinshelwood: reciproco del tasso di reazione in funzione del reciproco della concentrazione iniziale per benzene (x, □) e percloroetilene (◇) con catalizzatore P-25 Degussa in concentrazione 1,0 g/L (Turchi e Ollis, 1990).

### 3.3.3 Degradazione di un composto modello

Sperimentalmente i composti di riferimento più utilizzati per modellizzare il comportamento dei principali inquinanti sottoposti a processi degradativi fotocatalitici sono il Blu di Metilene e il Fenolo (Serrano et al., 1997; Trillas et al., 1992; Okamoto et al., 1995; Matthews, 1989; Ding et al., 2000; Chen et Ray, 1999; Renganathan e Fujita, 1995).

In figura 3.17 si riporta l'andamento della concentrazione di Blu di Metilene in funzione del tempo durante un processo di fotocatalisi con Degussa P-25 in concentrazione di 1 g/L con avvio della fase fotodegradativa a raggiungimento dell'equilibrio dell'adsorbimento (Serrano et al., 1997).



**Figura 3.17 – Andamento della concentrazione di Blu di Metilene in fase liquida in funzione del tempo durante un processo di fotocatalisi con Degussa P-25 in concentrazione 1 g/L (Serrano et al., 1997).**

Si può osservare come l'accensione della lampada comporti una modificazione dell'andamento di rimozione della sostanza dalla fase liquida; l'irraggiamento avvia la fotodegradazione delle molecole presenti sui siti d'adsorbimento e implica perciò contestualmente l'adsorbimento di nuove molecole dalla fase liquida a riportare le condizioni del fenomeno all'equilibrio.

Applicando i bilanci di massa in fase solida e liquida durante la fase operativa in condizioni di buio è possibile ricavare le isoterme di adsorbimento delle specie chimiche sulla superficie del catalizzatore, come quella riportata in figura 3.18, caratteristica del Blu di Metilene adsorbito su Degussa P-25.

L'andamento di tale isoterma mostra l'adsorbibilità del composto studiato nelle condizioni operative per un dato catalizzatore ed è peculiare di ogni composto, come mostrato in figura 3.19, dove vengono direttamente confrontati gli andamenti delle isoterme di adsorbimento del Blu di Metilene e del Fenolo per uno stesso catalizzatore in biossido di titanio a parità di tutte le altre condizioni.

In particolare è il Fenolo a manifestare una peggior adsorbibilità rispetto al Blu di Metilene, funzione delle caratteristiche delle molecole stesse del composto, a determinare conseguentemente un rendimento complessivo della reazione di degradazione inferiore qualora tutti gli altri parametri siano identici (Serrano et al., 1997).

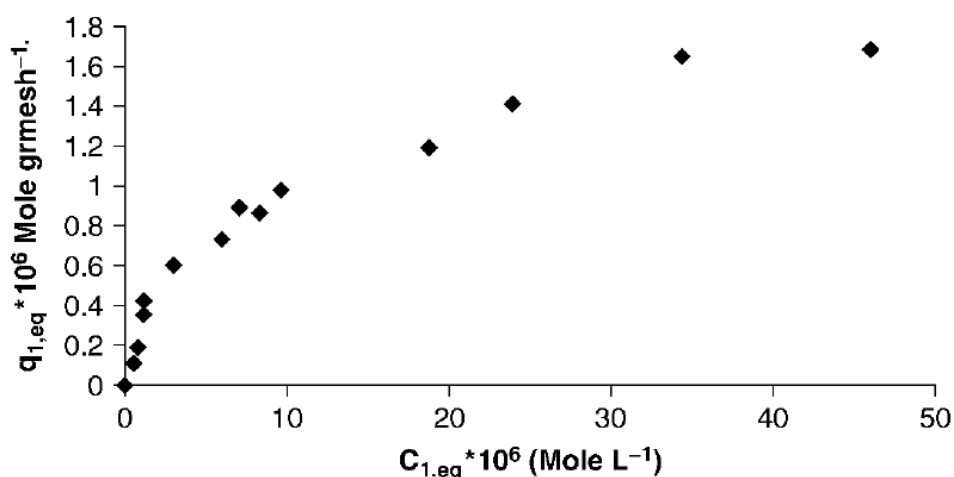


Figura 3.18 – Isotherma di adsorbimento di Langmuir per Blu di Metilene su Degussa P-25 (Serrano et al., 1997).

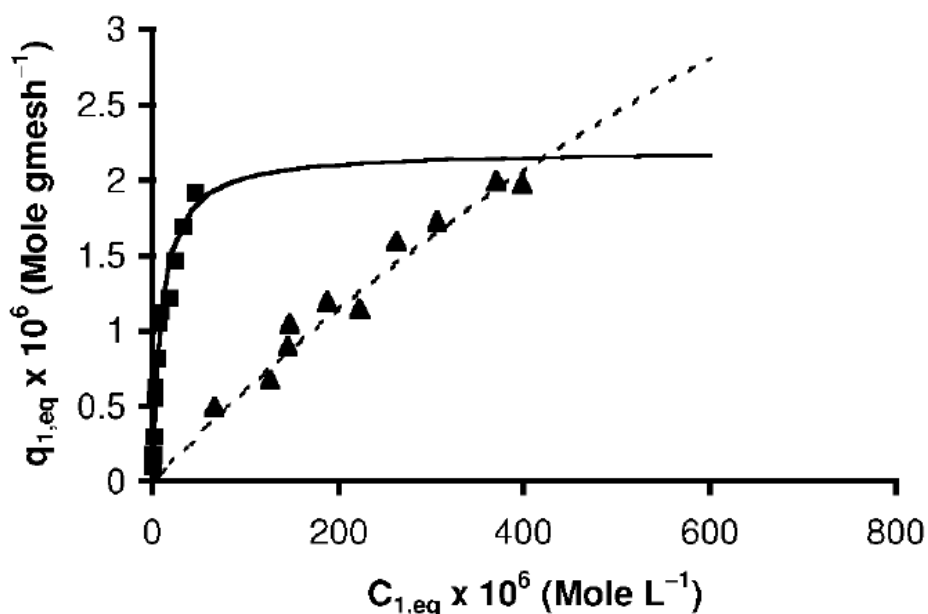
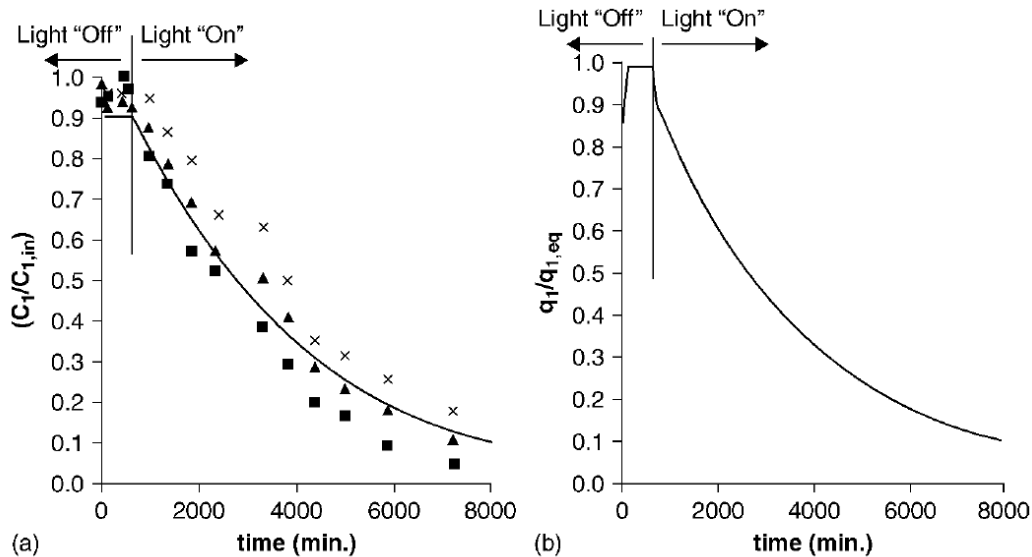


Figura 3.19 – Isotherme di adsorbimento per Blu di Metilene (■) e Fenolo (▲) su Degussa P-25 (Serrano et al., 1997).

In figura 3.20 si può osservare come la diminuzione della concentrazione in fase buia della sostanza dalla fase liquida corrisponda a un aumento della massa adsorbita dalla superficie catalitica, che aumenta rispetto alle condizioni nulle iniziali. Successivamente, durante la fase di fotoattivazione del catalizzatore entrambe le quantità diminuiscono seguendo uno stesso andamento: in fase liquida diminuisce il rapporto tra la concentrazione al tempo  $t$  della sostanza e il valore iniziale di tale concentrazione, mentre in fase solida diminuisce la quantità di sostanza adsorbita rispetto al valore di equilibrio stabilito con la concentrazione iniziale in fase liquida. La diminuzione della capacità della sostanza di legarsi con il catalizzatore si modifica in dipendenza dalla concentrazione in fase liquida come giustificato dall'isoterma di Langmuir (equazione 3.29) (Serrano et al., 1997).





**Figura 3.20 – Andamento dei parametri di reazione in funzione del tempo: (a)  $C_1/C_{1,in}$ , (b)  $q_1/q_{1,eq}$ . Le tre serie di dati (x,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ) individuano tre distinte prove effettuate nelle medesime condizioni (Serrano et al., 1997).**

Spesso si è costretti ad operare in condizioni lontane dall'equilibrio per l'adsorbimento del composto sulla superficie catalitica a causa dei lunghi tempi richiesti da questo processo. In questi casi per la modellizzazione del processo è necessario costruire il bilancio in fase liquida e solida delle specie presenti all'interno del reattore. Si presentano a seguire le due equazioni differenziali descriventi la variazione di concentrazione e massa della specie chimica  $i$ -esima rispettivamente in fase liquida e solida (Rajeshwar e Ibanez, 1997):

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{W}{V} \left[ -k_{i,ads} C_i \left( q_{i,m} - \sum q_i \right) + k_{i,des} q_i \right] \quad (3.34)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{V}{W} \left[ -\frac{dC_i}{dt} + \frac{W_{irr}}{V} \sum_k v_{i,k} k_{i,R} q_i \right] \quad (3.35)$$

in cui:

$W$  [ $g_{cat} s^{-1}$ ] = carico totale di catalizzatore.

Il bilancio di massa in fase liquida stabilisce che le concentrazioni di specie diverse disperse in fase liquida dipendono dalla tendenza delle specie stesse a essere adsorbite e desorbite dalla superficie catalitica, processo nel quale sono in competizione tra loro; d'altra parte, il bilancio in fase solida indica che le concentrazioni dei composti adsorbiti dipendono da tre processi concorrenti: adsorbimento, desorbimento e fotoreazione (Rajeshwar e Ibanez, 1997). Nel caso si operi inizialmente in condizioni di buio fino al raggiungimento dell'equilibrio per il processo di adsorbimento/desorbimento, è possibile semplificare l'equazione 3.35 come:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{V}{W} \left[ -\frac{dC_i}{dt} \right] \quad (3.36)$$

## 3.4 Resa di un reattore fotocatalitico

L'efficienza di funzionamento di un reattore fotocatalitico può essere vista come funzione della qualità dell'utilizzo della radiazione emessa dalla sorgente luminosa, ovverosia dell'effettiva capacità dei fotoni emessi dalla sorgente di fotoattivare la superficie catalitica.

In fotocatalisi sono stati definiti alcuni parametri nel tentativo di descrivere la resa energetica di utilizzazione della radiazione nella degradazione di composti chimici, quali: Electrical Energy per Order (EE/O) (Bolton e Cater, 1994; Notarfonzo e McPhee, 1994), Quantum Yield e Apparent Quantum Yield (Fox e Dulay, 1993; Nimlos et al., 1993; Sczechowski et al., 1995; Valladores e Bolton, 1993; Zhang et al., 1994). Più recentemente Serrano e De Lasa (1997) hanno proposto un fattore termodinamico fotocatalitico, detto PTEF (Photo-catalytic Efficiency Factor). A seguire si danno le definizioni di tali parametri.

### 3.4.1 Electrical Energy per Order (EE/O)

Si tratta di un parametro semi-empirico che descrive la resa di un processo fotocatalitico sotto forma di kWh richiesti per ridurre di un ordine di grandezza la concentrazione di un composto presente in fase liquida in 1000 galloni di acqua (Bolton e Cater, 1994; Notarfonzo e McPhee, 1994):

$$EE/O = \frac{P \frac{t}{60} 3785}{V \log \frac{C_{in}}{C_t}} \quad (3.37)$$

in cui:

P [kW] = potenza emissiva della lampada,

t [min] = tempo d'irraggiamento,

V [L] = volume totale del reattore,

$C_{in}$  [mg/L] = concentrazione iniziale dell'inquinante,

$C_t$  [mg/L] = concentrazione dell'inquinante al tempo t.

Valori ridotti dell'indice EE/O indicano un processo efficiente, dal momento che viene utilizzata meno energia per raggiungere una stessa capacità di abbattimento da parte del sistema fotocatalitico.

Il parametro EE/O basa le valutazioni riguardo l'efficienza di un reattore sul fabbisogno energetico delle sorgenti luminose senza tuttavia poter differenziare l'effettivo rendimento del reattore dal contributo dovuto all'efficienza della lampada e all'assorbimento della radiazione da parte delle pareti del reattore attraverso cui penetra la radiazione. Si tratta pertanto di un valore complessivo dal limitato valore fenomenologico, ovverosia in grado di descrivere l'efficienza globale di un reattore senza scendere nel merito degli aspetti che la caratterizzano. Ulteriori limiti di cui risente questo parametro sono:

- non è un parametro adimensionale,
- contiene l'assunzione implicita di una cinetica di ordine uno,
- trascura l'energia luminosa utilizzata per convertire le specie chimiche intermedie, dato che la sua valutazione è basata su un rapporto tra concentrazioni che descrive solamente la degradazione dell'inquinante modello, con il risultato di produrre una sottostima dell'efficienza fotocatalitica.

### 3.4.2 Quantum Yield (QY)

Si tratta della famiglia di indicatori di efficienza fotocatalitica maggiormente utilizzata a livello sperimentale. Essenzialmente i parametri quantici si basano su rapporti che tendono a confrontare il numero di molecole fotoconvertite con quello dei fotoni agenti sul sistema. Esistono diverse definizioni di tali parametri di resa:

#### Resa quantica primaria (Primary Q.Y.)

Stabilisce l'efficienza di utilizzo della radiazione di un processo primario, cioè di un fenomeno che implichi l'assorbimento diretto della radiazione da parte delle molecole soggette a degradazione. E' definito come rapporto tra il numero di molecole degradate e il numero di fotoni assorbiti (Cassano et al., 1995; Davydov et al., 1999):

$$\text{Primary Q.Y.} = \frac{\text{numero di molecole degradate da processi primari}}{\text{numero di fotoni assorbiti dalle molecole}} = \frac{\left[ \frac{dN_i}{dt} \right]}{P_a} \quad (3.38)$$

in cui:

$[dN_i/dt]$  = tasso di degradazione delle molecole della specie i-esima,

$P_a$  = tasso di assorbimento della radiazione.

Conformemente alla seconda legge della termodinamica, la resa di assorbimento della radiazione luminosa da parte delle molecole coinvolte nei processi primari descritti deve essere minore o al limite uguale all'unità, dal momento che l'energia radiante è una grandezza conservativa che viene assorbita dalle molecole a meno di frazioni perse per re-emissione, collisione molecolare o altri processi ottici agenti (Alfano e Cassano, 1998).

#### Resa quantica globale e apparente (Overall Q.Y./Apparent Overall Q.Y.)

La resa quantica globale è definita come il rapporto tra il numero complessivo di molecole inquinanti degradate da processi primari e secondari rispetto al numero totale di fotoni assorbiti (Cassano et al., 1995). La resa quantica globale può indicare valori

superiori al 100% per via della possibile duplicazione del contributo della radiazione tra processi primari e secondari. Per semplificare la valutazione, questo parametro di resa quantica è spesso basato sul tasso di molecole degradate in condizioni iniziali:

$$\text{Overall } Q.Y. = \frac{\text{numero di molecole degradate}}{\text{numero di fotoni assorbiti dalle molecole}} = \frac{\left[\frac{dN_i}{dt}\right]_{in}}{P_a} \quad (3.39)$$

in cui:

$[dN_i/dt]$  = tasso di degradazione delle molecole della specie i-esima in condizioni iniziali.

Dal momento che le superfici dei semiconduttori risultano altamente riflettenti (Fox e Dulay, 1993) e che la rifrazione della luce provocata dalle stesse superfici catalitiche può costituire un importante fonte di errore (Valladares e Bolton, 1993), si ricorre frequentemente alla resa quantica apparente, definita come rapporto tra molecole convertite e fotoni in ingresso al reattore (Nimlos et al., 1993; Sczechowski et al., 1995; Zhang et al., 1994).

$$\text{Apparent } Q.Y. = \frac{\text{numero di molecole degradate}}{\text{numero di fotoni in ingresso al reattore}} = \frac{\left[\frac{dN_i}{dt}\right]_{in}}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{R A_{irr} \lambda d\lambda}{hc}} \quad (3.40)$$

in cui:

$R [Wm^{-2}]$  = intensità radiante,

$A_{irr} [m^2]$  = area irradiata del catalizzatore,

$\lambda_1 [nm]$  = lunghezza d'onda inferiore dello spettro radiante d'interesse,

$\lambda_2 [nm]$  = lunghezza d'onda superiore dello spettro radiante d'interesse.

Dal momento che il tasso di fotoni in ingresso nel reattore è sempre inferiore o al più uguale al tasso di fotoni assorbiti dalle molecole, la resa quantica apparente provvede a una stima non-conservativa della resa quantica, cosicché la resa globale risulta sempre minore o al più uguale alla resa apparente.

### 3.4.3 Photochemical Thermodynamic Efficiency Factor (PTEF)

L'indice PTEF è dato dal rapporto tra l'energia necessaria a ottenere la conversione fotocatalitica di molecole organiche osservata e l'energia effettivamente assorbita dal reattore. Il parametro è stato introdotto da Serrano e De Lasa (1997) per valutare il rendimento di reattori fotocatalitici da un punto di vista termodinamico:

$$PTEF = \eta = \frac{Q_{used}}{Q_a} = \frac{r_{OH} \cdot \Delta H_{OH} \cdot W_{IRR}}{Q_a} \quad (3.41)$$

in cui:

$Q_a$  [einstein  $s^{-1}$  o W] = energia irradiata assorbita dal reattore,

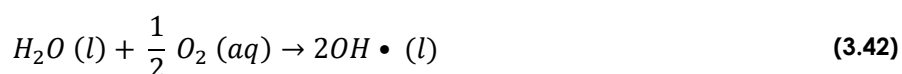
$Q_{used}$  [einstein  $s^{-1}$  o W] = energia irradiata necessaria alla formazione di radicali  $OH^\bullet$  in grado di degradare le specie adsorbite,

$r_{OH^\bullet}$  [ $g_{cat}^{-1}$ ] = tasso di formazione di radicali  $OH^\bullet$  per unità di peso del catalizzatore,

$\Delta H_{OH^\bullet}$  [J] = entalpia di formazione di un radicale  $OH^\bullet$ ,

$W_{IRR}$  [ $g_{cat} s^{-1}$ ] = massa di fotocatalizzatore irradiato.

PTEF è un parametro adimensionale, che tuttavia richiede la conoscenza approfondita delle grandezze coinvolte nel processo. In particolare l'entalpia di formazione di un radicale  $OH^\bullet$  è da calcolarsi a partire dalla reazione:



dalla quale si ottiene la formulazione per il calcolo dell'entalpia di formazione:

$$\Delta H_{OH^\bullet} = \Delta H_f (OH^\bullet) - \frac{1}{2} \Delta H_f (H_2O) - \frac{1}{4} \Delta H_f (O_2) \quad (3.43)$$

Il valore calcolato è da introdursi nella relazione 3.41 per il calcolo del PTEF.

## 3.5 Bibliografia

Al-Ekabi H., Serpone N. (1988). Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over  $TiO_2$  Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731.

Al-Ekabi H., Serpone N. (1993).  $TiO_2$  Advanced Photo-Oxidation Technology: Effect of Electron Acceptors. In: Ollis D. F., Al-Ekabi H.. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, New York, 321-335.

Alfano O., Cassano A. (1998). Modeling of a Gas-Liquid Tank Photoreactor Irradiated from the Bottom. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 27, 1087-1103.

Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M., Scalfani A. (1995). Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Some Operational Variables on Actual Photons Absorbed by Aqueous Dispersions of  $TiO_2$ . *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 38, 411- 419.

Bolton J., Cater S. (1994). Homogeneous Photodegradation of Pollutants on Contaminated Water: an Introduction. In: Hels G., Zepp R., Crosby D.. Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis Publications.

Brucato A., Rizzuti L. (1997). Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors. 1. Case Zero Reflectance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4740-4747.

Brucato A., Rizzuti L. (1997). Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors. 2. Limiting "Two-Flux" Model for the Case of Reflectance Greater than Zero. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4748-4755.

Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Solid State Chemistry*, 32, 33-177.

Cassano A., Martin C., Brandi R., Alfano O. (1995). Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 34, 2155-2201.

Chang H. T., Wu N., Zhu F. (2000). A Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in a Thin-Film TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Water Research*, 34(2), 407-416.

Chen D., Ray A. K. (1999). Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2-3), 143-157.

Cunningham J., Al-Sayyed G. (1990). Factors Influencing Efficiencies of TiO<sub>2</sub>-Sensitized Photodegradations. Part I - Substituted Benzoic Acids: Discrepancies with Dark-Absorption Parameters. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86, 3935.

Cunningham J., Sedlak P. (1993). In: Ollis D. F., Al-Ekabi H.. *Proceedings of the First International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam.

Davydov L., Smirniotis G., Pratsinis E. (1999). Novel Differential Reactor for the Measurement of Overall Quantum Yields. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 38(4), 1375-1383.

Ding Z., Lu G. Q., Greenfield P. F. (2000). Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *J. Phys. Chem.*, 104(19), 4815-4820.

Fox M., Dulay M. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93, 341-357.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Report*, 63, 515-582.

Gerisher H., Heller A. (1991). The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles. *J. Phys. Chem.*, 95(13), 5261-5267.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-96.

Kumar K. V., Porkodi K., Rocha F. (2007). Langmuir-Hinshelwood Kinetics – a Theoretical Study. *Catalysis Communications*, 9, 82-84.

Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. (1993). Photocatalytic Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698.

Linsebigler A., Lu G., Yates J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results. *Chem. Rev.*, 95, 735-758.

Matthews R. W. (1989). Photocatalytic Oxidation and Adsorption of Methylene Blue on Thin films of Nearultraviolet-Illuminated TiO<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*, 85(6), 1291-1302.

Ngo H. H., Shon H. K., Vigneswaran S. (2008). Adsorption and Photocatalysis Kinetics of Herbicide onto Titanium Oxide and Powdered Activated Carbon. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 335-342.

Nimlos M., Jacoby W., Blake D., Milne T. (1993). Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 2. Gas Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene over TiO<sub>2</sub>: Products and Mechanisms. *Environ. Sci. & Tech.*, 27(4), 732-740.

Notarfonzo R., McPhee W. (1994). How to Evaluate a UV/Oxidation System. *Pollution Engineering*, 26(10), 74-76.

Okamoto K., Yamamoto Y, Tanaka H., Itaya A. (1995). Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO<sub>2</sub> Powder. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58, 2023-2028.

Ollis D. F. (2005). Kinetics of Liquid Phase Photocatalyzed Reactions: an Illuminating Approach. *J. Phys. Chem. B*, 109(6), 2439-2444.

Ollis D. F., Mills A., Wang J. (2006). Dependence of the Kinetics of Liquid-Phase Photocatalyzed Reactions on Oxygen Concentration and Light Intensity. *Journal of Catalysis*, 243, 1-6.

Pasqualli M., Santarelli F., Porter I. F., Yue P. L. (1996). Radiative Transfer in Photocatalytic Systems. *AIChE J.*, 42, 532-537.

Pelizzetti E., Minero C., Pramauro E. (1993). Photocatalytic Processes for Destruction of Organic Water Contaminants. In: De Lasa H. I., Dogu G., Ravella A.. Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 577-608.

Rajeshwar K., Ibanez J. G. (1997). Environmental Electrochemistry. Elsevier, New York.

Renganathan L. R., Fujita S. (1995). Study on TiO<sub>2</sub>-Mediated Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, 88(2-3), 163-167.

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.

Salaices M., Serrano B., De Lasa H. (2001). Photocatalytic Conversion of Organic Pollutants. Extinction Coefficients and Quantum Efficiencies. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 5455-5464.

Salaices M. (2002). Photocatalysis in Slurry Reactors. Radiation Transmission and Kinetic Modelling. PhD Dissertation, University of Western Ontario, Canada.

Salaices M., Serrano B., De Lasa H. (2002). Experimental Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Slurry Reactor. Chem. Eng J., 90, 219-229.

Schiavello M., Augugliaro V., Palmisano L. (1991). An Experimental Method for the Determination of the Photon Flow Reflected and Adsorbed by Aqueous Dispersions containing Polycrystalline Solids in Heterogeneous Photocatalysis. J. Catal., 127, 332-341.

Sczechowski J., Koval C., Noble R. (1995). A Taylor Vortex Reactor for Heterogeneous Photocatalysis. Chem. Eng. Sci., 50(20), 3163-3173.

Serrano B., De Lasa H. (1997). Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants, Kinetic Modeling and Energy Efficiency. Ind. & Eng. Chem. Res., 36, 4705-4711.

Serrano B., De Lasa H. (1999). Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Pollutant Reactivity and Kinetic Modeling. Chem. Eng. Sci., 54, 3063-3069.

Serrano B., De Lasa H., Salaices M. (2005). Photocatalytic Reaction Engineering. Springer Science, New York.

Tsekov R., Smirniotis P. C. (1997). Radiation Filled in a Continuous Annular Photocatalytic Reactors: Role of the Lamp of Finite Size. Chem. Eng. Sci., 52, 1667-1671.

Trillas M., Pujol M., Domenech X. (1992). Phenol Photodegradation over Titanium Dioxide. J. Chem. Tech. Biotech., 55, 85-90.



Turchi C. S., Ollis D. F. (1990). Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.*, 122, 178-192.

Valente J. P., Padilha P. M., Florentino A. O. (2006). Studies on the Adsorption and Kinetics of Photodegradation of a Model Compound for Heterogeneous Photocatalysis onto TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 64(7), 1128-1133.

Valladares J., Bolton J. (1993). A Method for the Determination of Quantum Yields in Heterogeneous Systems: the Titanium Dioxide Photocatalyzed Bleaching of Methylene Blue. *Trace Metals in the Environment*, 3, 111-120.

Zhang Y., Crittenden J., Hand D. (1994). The solar Photocatalytic Decontamination of Water. *Chem. & Ind.*, 18, 714-717.

# Ingegneria dei processi fotocatalitici

Lo sviluppo di trattamenti finalizzati alla rimozione di inquinanti da acque reflue attraverso processi di fotocatalisi eterogenea deve necessariamente confrontarsi con l'esigenza di reattori fotocatalitici altamente efficienti in grado di operare a scala reale, così come richiesto da applicazioni industriali (Malato et al., 1996).

L'implementazione di reattori competitivi prevede il raggiungimento di quell'economia di scala che permetta la produzione di apparati confrontabili per costi e rendimenti di rimozione con altri trattamenti già presenti tra le tecnologie di depurazione consolidate.

Dato l'attuale stato dell'arte, vi è l'esigenza di ottimizzare alcuni parametri reattoristici che si dimostrano determinanti per i processi di fotocatalisi eterogenea, quali per esempio la geometria del fotoreattore, il tipo di fotocatalizzatore o le caratteristiche di utilizzo dell'energia radiante (Choi et al., 2010).

L'aspetto che appare maggiormente significativo dal punto di vista dello studio reattoristico risulta proprio la trasmissione della radiazione attraverso un mezzo liquido altamente assorbente composto da specie inquinanti disciolte in soluzione acquosa. Un mezzo che presenta quindi caratteristiche di opacità, accentuate dalla presenza di particelle di biossido di titanio in sospensione nel caso di reattori a catalizzatore sospeso.

La modellizzazione dell'irraggiamento e della sua distribuzione all'interno del reattore fotocatalitico sono essenziali all'estrapolazione di risultati validi per l'applicazione a scala reale e alla comparazione delle efficienze di diverse installazioni. Diversi studi mostrano come un upgrade di successo per questi reattori dipenda dall'efficienza di utilizzo dei fotoni emessi dalla sorgente luminosa per unità di tempo e per unità di volume nella generazione di coppie lacuna-elettrone (Pelizzetti et al., 1992; Matthews et al., 1993).

La selezione della sorgente radiativa deve perciò essere fatta considerando la potenza emissiva, l'efficienza d'irraggiamento, la forma, le dimensioni, la manutenzione e le richieste operative di un impianto in grado di rispettare determinate richieste di depurazione (Serrano et al., 2005).

Allo stesso modo la geometria del reattore deve mostrarsi conforme alle caratteristiche della sorgente radiativa e affrontare con successo tutte le problematiche connesse alla scala reale, quali per esempio la durata nel tempo dei materiali costruttivi e dei fotocatalizzatori o le operazioni di pulizia degli apparati (Cassano et al., 1995).

## 4.1 Reattori per il trattamento di acque reflue

Come si è già visto alcuni elementi risultano indispensabili al verificarsi di reazioni di fotocatalisi eterogenea, essenzialmente una superficie catalitica e una sorgente luminosa in grado di fotoattivarla (Fox e Dulay, 1993). Sono questi gli elementi su cui è basata la classificazione dei reattori fotocatalitici (Serrano et al., 2005):

### 1. Stato del fotocatalizzatore: in sospensione o immobilizzato

Nei reattori con catalizzatore sospeso le particelle di biossido di titanio sono disperse nel mezzo liquido in forma particellare e conseguentemente il catalizzatore è integrato a tale fase. Nei reattori a catalizzatore immobilizzato la configurazione reattoristica prevede l'immobilizzazione del catalizzatore su un supporto fisso, sul quale risulta disperso in fase stazionaria.

### 2. Tipo di illuminazione: lampade UV o radiazione solare

La discriminante per questo parametro risiede nella natura della sorgente radiante: artificiale o naturale. In particolare due sottocategorie possono essere individuate tra i reattori a illuminazione solare: reattori con radiazione concentrata oppure non-concentrata. A differenziare queste due configurazioni si osserva per i primi l'utilizzo di intensità radianti che superano l'irraggiamento equivalente del sole, raggiunte attraverso appositi dispositivi (specchi, concentratori), mentre per i secondi il ricorso a intensità uguali o inferiori alla radiazione solare naturale.

### 3. Posizionamento della sorgente radiativa

Si tratta di un parametro distintivo che determina diverse configurazioni: reattori con sorgente luminosa immersa, esterna o distribuita.

Nei reattori a sorgente immersa la lampada è posizionata all'interno dell'unità, a contatto con la fase liquida per mezzo di un involucro in materiale non schermante per la radiazione ultravioletta (solitamente quarzo). I reattori a sorgente luminosa esterna hanno la sorgente luminosa posizionata all'esterno dei confini del reattore, mentre nei reattori con sorgente luminosa distribuita la radiazione è trasportata dalla sorgente al reattore attraverso mezzi ottici come riflettori o guide per la luce.

La classificazione primaria dei reattori viene condotta solitamente considerando lo stato del catalizzatore, dal momento che questa caratteristica risulta essere la più significativa nel definire le caratteristiche distintive di un reattore e dei processi correlati al suo utilizzo (preparazione del catalizzatore, post-trattamenti, ...). Nei paragrafi 4.1.1 e 4.1.2 vengono presentate le principali tipologie di reattori ad oggi sviluppate a scala di laboratorio.

### 4.1.1 Reattori a catalizzatore in sospensione

La maggior parte dei reattori fotocatalitici attualmente sperimentati a scala di laboratorio per trattamenti su acque reflue sono della tipologia a catalizzatore sospeso in fase liquida. Il catalizzatore è mantenuto omogeneamente disperso nel mezzo acquoso attraverso un'intensa miscelazione (Augugliaro et al, 1995; Bahnemann et al., 1991).

Si tratta perciò di reattori nei quali si innescano dinamiche di fotoattivazione complesse legate al moto delle particelle submicroniche ( $0,1 \mu\text{m}$ ) sospese di catalizzatore, le quali devono essere separate dalla fase liquida al termine del processo ossidativo.

Tali meccanismi di separazione costituiscono una fase critica dell'intero processo, in quanto ne aumentano significativamente la complessità e ne diminuiscono la competitività economica. Le tecniche utilizzate per la separazione possono essere basate sulla centrifugazione, per quanto questa via risulti molto costosa, sulla sedimentazione, che tuttavia implica lunghi tempi di attesa, sull'ultrafiltrazione a membrana o sulla coagulazione con solfato ferrico o cloruro di alluminio basico (Sopajaree et al., 1999; Kagaya et al., 1999; Watts et al., 1995).

Oltre al costo del processo di separazione in sé, è necessario considerare in questa fase la possibilità di recuperare il catalizzatore in uscita dalla fase di depurazione, procedura non sempre realizzabile o conveniente a seconda delle tecniche di separazione utilizzate.

Nel caso di centrifugazione e coagulazione si assiste infatti a un deterioramento delle caratteristiche meccaniche-chimiche del catalizzatore, tali da implicarne lo smaltimento. Le membrane, invece, a meno di una quota di catalizzatore coinvolto in fenomeni di fouling o perso durante le procedure di controlavaggio, permettono di recuperare porzioni considerevoli di catalizzatore, a meno del necessario reintegro tra un ciclo di lavoro e l'altro.

A seguire sono riportate le principali tipologie reattoristiche ad oggi studiate per processi di ossidazione avanzata con biossido di titanio in sospensione (Serrano et al., 2005):

#### **a) Reattori anulari a sospensione**

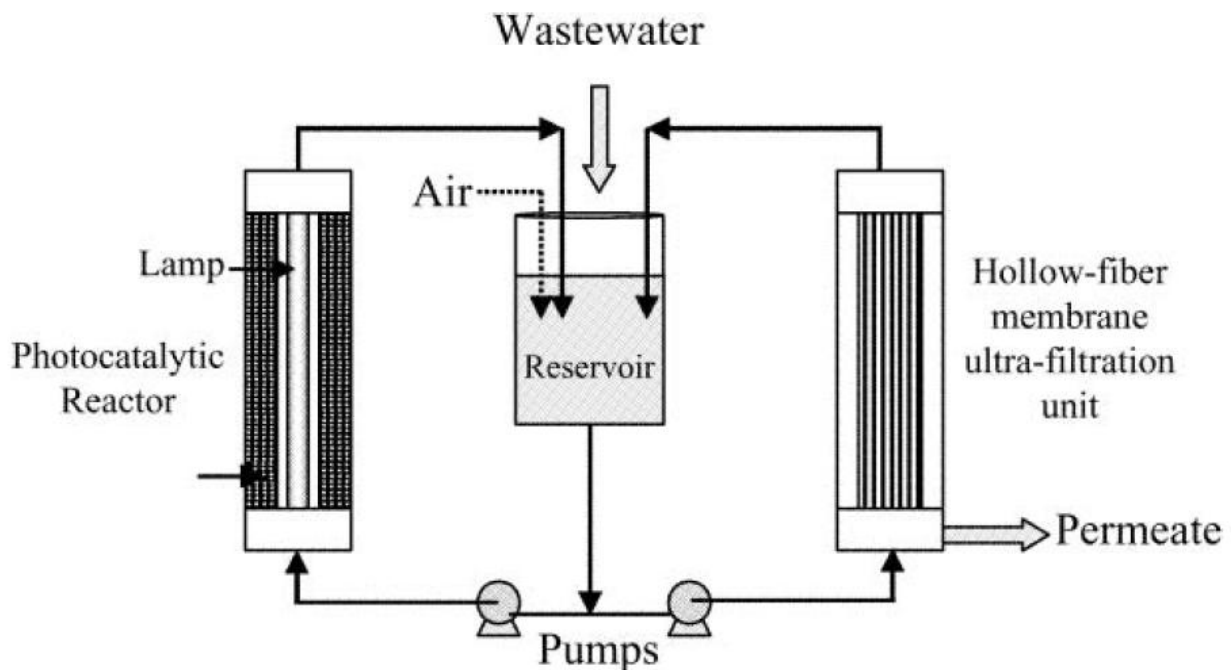
Si tratta della tipologia di reattore fotocatalitico in assoluto più diffusa tra quelli attualmente implementati per processi di ossidazione avanzata.

Questa configurazione prevede la presenza di due tubi concentrici, di cui quello interno trasparente alla radiazione luminosa della sorgente, che è posizionata lungo l'asse del reattore stesso. La sospensione di biossido di titanio fluisce attraverso un canale anulare formato dai due tubi e riceve la radiazione a seconda della posizione che assume all'interno del campo d'irraggiamento radiale che si crea in questa geometria. Possono essere sia reattori batch che a flusso continuo, a seconda delle condizioni operative, seppur generalmente studi di laboratorio prevedono l'utilizzo di dispositivi batch a flusso discontinuo, mentre per applicazione a scala pilota nella maggior parte dei casi si ricorre a configurazioni a flusso continuo. In quest'ultimo caso si pone il problema della separazione del catalizzatore dal flusso senza interruzione del processo fotocatalitico.

Tale problema è risolto grazie a meccanismi di ultrafiltrazione basati sull'utilizzo di membrane, che richiedono l'interruzione nell'utilizzo del reattore soltanto per brevi periodi in cui le membrane vengono pulite, solitamente con un flusso d'aria o acqua in controcorrente (Say et al., 1990; Butters et al., 1995).

Risulta necessaria all'omogeneizzazione del catalizzatore una buona miscelazione della massa liquida, ottenuta per mezzo del moto del flusso stesso attraverso setti o sezioni in grado di aumentarne la turbolenza oppure attraverso dispositivi dedicati, quali gorgogliatori o agitatori.

I principali vantaggi di questo tipo di reattori sono rappresentati dalla compattezza e dall'efficienza di degradazione, tale da aver permesso ad alcuni di questi apparati di rivelarsi competitivi nella rimozione di specie organiche rispetto ad altre tecnologie consolidate (Andreozzi et al., 2000; Davydov et al., 2000; Hoffman et al., 1995; Salaices et al., 2001). In figura 4.1 si riporta lo schema di un'unità di questo tipo.



**Figura 4.1 – Schema d'impianto a scala pilota di un reattore anulare a  $\text{TiO}_2$  sospeso con sezione di separazione del catalizzatore attraverso ultrafiltrazione a membrana. L'apparato si basa su due fasi separate, l'una deputata alla fotodegradazione e l'altra alla filtrazione, entrambe collegate al medesimo serbatoio di refluo in cui si procede all'aerazione (Sopajaree et al., 1999).**

### **b) Reattori a flusso trasversale**

È una configurazione destinata al trattamento di portate elevate di reflui. Prevede l'utilizzo di più lampade posizionate perpendicolarmente alla direzione preferenziale del flusso all'interno di un reattore di sezione rettangolare in cui viene fatto fluire il liquido. Questa configurazione con un campo d'irraggiamento non simmetrico costituisce un modello di reattore più complesso e richiede un volume maggiore per compiere prestazioni comparabili con quelle di un reattore anulare (Alberici e Jardim, 1994).

### c) Reattori a flusso vorticoso

Configurazione reattoristica simile a quella anulare per quanto riguarda la posizione della sorgente luminosa e il campo d'irraggiamento, ma caratterizzata da una diversa fluidodinamica. In questo caso infatti il liquido non fluisce assialmente nel reattore dalle estremità ma viene iniettato tangenzialmente nella sezione esterna del reattore inducendo un moto vorticoso e promuovendo alte condizioni di miscelazione della sospensione catalitica. Il liquido lascia l'unità dal centro di una delle due estremità del reattore. Si tratta di un reattore a campo radiativo potenzialmente non uniforme, di difficile descrizione modellistica (Ray e Beenackers, 1997; Chen e Ray, 1999).

### d) Reattori a vortice Taylor

Consiste di due cilindri coassiali che racchiudono la fase liquida, con le particelle catalitiche libere di muoversi all'interno di un canale anulare. La sorgente luminosa è posizionata all'interno del cilindro più piccolo. La turbolenza è indotta mediante la rotazione del cilindro interno. Il campo d'irraggiamento è simmetrico e permette di fotoattivare le particelle nel momento in cui la turbolenza le porta nella sezione irradiata del reattore. Le condizioni ottimali di rotazione si aggirano attorno ai 300 giri al minuto per il cilindro interno in corrispondenza di una concentrazione del catalizzatore di 10 g/L. Tali condizioni operative permettono a questa tipologia di reattore di raggiungere livelli di efficienza di rimozione fino a tre volte maggiore di quella di un reattore a sospensione convenzionale.

Uno svantaggio di questo reattore è dato dalla maggior complessità data dalle parti in movimento (Karpel et al., 1997; Sczechowski et al., 1995). In figura 4.2 si può osservare un reattore appartenente a questa tipologia.

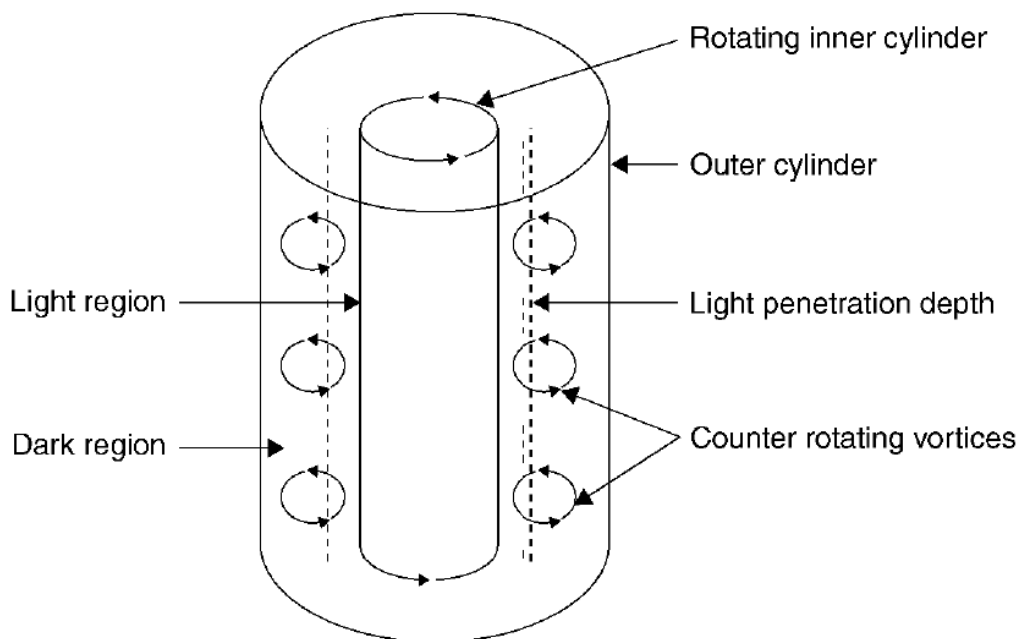


Figura 4.2 – Schema d'impianto di un reattore a vortice Taylor (Sczechowski et al., 1995).

## 4.1.2 Reattori a catalizzatore immobilizzato

I reattori fotocatalitici con biossido di titanio in forma immobilizzata includono reattori in cui il catalizzatore viene fissato su un supporto attraverso forze fisiche superficiali oppure attraverso legami chimici (Linsebigler et al., 1995).

I materiali utilizzati tipicamente come supporto per biossido di titanio sono:

- carboni attivi (Torimoto et al., 1996; Uchida et al., 1993),
- cavo a fibre ottiche (Hofstadler et al., 1994; Peill e Hoffmann, 1997),
- fibra di vetro, lana di vetro, vetro (Al-Ekabi e Serpone, 1993; Mukherjee, 1999),
- membrane (Barni et al., 1995),
- sabbia quarzica, zeoliti, gel di silice (Pozzo et al., 2000),
- acciaio inossidabile (Byrne et al., 1998),
- teflon (Low e Matthews, 1990).

In alternativa il biossido di titanio può essere ottenuto per ossidazione anodica a partire da un substrato di titanio, quindi cresciuto direttamente sulla matrice cui è adeso.

Dal momento che il biossido di titanio non è presente in sospensione nella fase liquida, questi reattori hanno il vantaggio intrinseco di non richiedere un'operazione di separazione del catalizzatore. Pertanto i sistemi a catalizzatore immobilizzato permettono l'utilizzo continuo del fotocatalizzatore, eliminando la necessità di un post-trattamento di filtrazione accoppiato al recupero delle particelle e alla rigenerazione del catalizzatore.

D'altra parte questi reattori possono mostrare alcuni svantaggi (Parent et al., 1996):

- bassi rapporti tra superficie catalitica e volume,
- modello statico di utilizzo della radiazione luminosa nel reattore,
- significative perdite di carico,
- fouling del catalizzatore o suo dilavamento dalle superfici cui è adeso,
- difficoltà nella rigenerazione del catalizzatore "in situ".

Tali difficoltà enfatizzano l'esigenza di campi d'irraggiamento appropriati alle configurazioni geometriche introdotte e la necessità di un'adeguata miscelazione, in grado di garantire buona interazione tra fase liquida e catalizzatore (Serrano et al., 2005). Le principali tipologie di reattore a catalizzatore immobilizzato sono indicate a seguire:

### **a) Reattori a film**

Si tratta di un apparato in cui il biossido di titanio riveste le pareti interne di un reattore anulare, con la lampada posizionata nella sezione centrale della colonna e in cui la fase liquida viene fatta scorrere lungo la superficie catalitica (Puma e Yue, 1998). In alternativa le superfici di supporto del catalizzatore possono essere disposte secondo geometrie caratteristiche all'interno del corpo del reattore, tali da massimizzare la massa di biossido di titanio presente. Questa configurazione è generalmente caratterizzata da bassi rapporti tra superficie attiva e volume del reattore. In figura 4.3 un reattore a film.

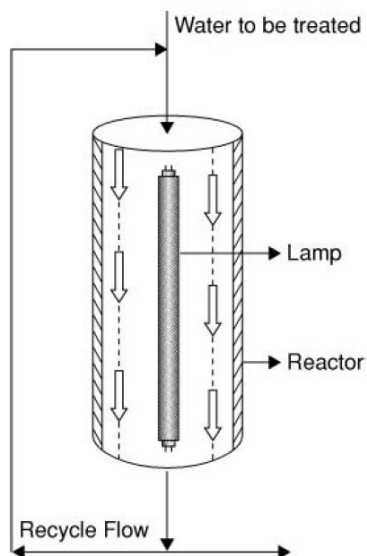


Figura 4.3 – Rappresentazione schematica di un reattore a film in caduta (Puma e Yue, 1998).

### b) Reattori a fibra ottica

Si tratta di una soluzione reattoristica che prevede la trasmissione della radiazione al biossido di titanio immobilizzato attraverso l'utilizzo di fibre ottiche come vettori. Questo sistema permette un posizionamento remoto della sorgente luminosa in grado di ridurre la dispersione dell'energia radiante e di formare un campo d'irraggiamento uniforme. Il costo della fibra ottica e le perdite energetiche durante la fase di concentrazione della radiazione nel fascio e il trasferimento fotonico sono i due principali svantaggi di tale soluzione reattoristica. Peill e Hoffman (1997) hanno sviluppato un reattore in cui il biossido di titanio Degussa P-25 si trova in forma immobilizzata su fibre ottiche in quarzo alimentate da una lampada allo xeno ad arco (310-375 nm). In figura 4.4 un reattore di questo tipo.

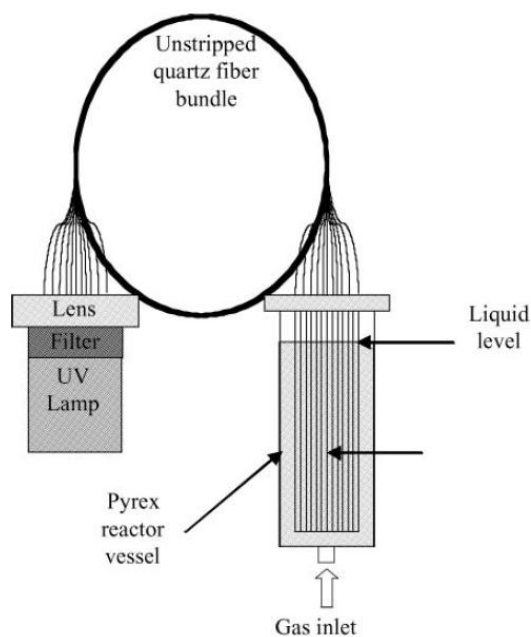


Figura 4.4 – Schema di funzionamento di un reattore a fibre ottiche (Peill e Hoffman, 1997).



### c) Reattori a tubi multipli

Questo reattore prevede la presenza di un involucro cilindrico (5-10 cm di diametro) al cui interno sono posizionati decine di tubi in quarzo di piccolo diametro, inferiore al centimetro, le cui pareti esterne sono rivestite con il catalizzatore. L'acqua destinata al trattamento fluisce attraverso un'estremità del reattore per poi uscire dall'estremità opposta, mentre l'irraggiamento è compiuto attraverso un'unica lampada, la cui radiazione è distribuita all'interno dei tubi per mezzo di un riflettore in alluminio. Lo schema di tale apparato, caratterizzato da buoni rapporti tra la superficie catalitica attiva e il volume del reattore, può essere osservato in figura 4.5.

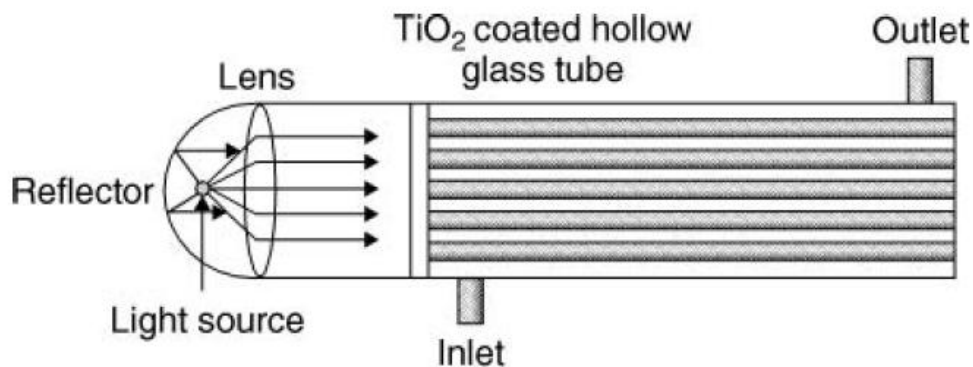


Figura 4.5 – Rappresentazione schematica di un reattore a tubi multipli (Ray e Beenackers, 1998).

### d) Reattori a letto granulare

Si tratta di un reattore di tipo anulare irradiato da una lampada centrale, in cui il materiale catalitico è immobilizzato sulla superficie di corpi granulari vetrosi.

Il refluo da trattare scorre assialmente all'interno del corpo del reattore e si distribuisce con un flusso irregolare all'interno dell'apparato, per poi uscire dall'estremità opposta, come risulta dallo schema d'impianto riportato in figura 4.6.

Possibili svantaggi di questa tipologia di reattore derivano dal parziale irraggiamento e dall'irregolarità del flusso liquido, fenomeni responsabili rispettivamente di limitazioni alla fotoattivazione del materiale e al contatto tra catalizzatore e liquido (Raupp et al., 1997).

### e) Reattori a dischi rotanti

Questa configurazione reattoristica prevede l'adesione del biossido di titanio alla superficie di un disco rotante collegato a un albero motore che ruota a una velocità di 20-100 giri al minuto. Tale superficie viene irradiata per mezzo di lampade che non ruotano in maniera solidale al disco (Buechler, 1999).

L'idrodinamica indotta dalla rotazione favorisce un buon accesso dei reagenti alla superficie catalitica, seppure le parti in movimento rappresentino un elemento di complessità del sistema.

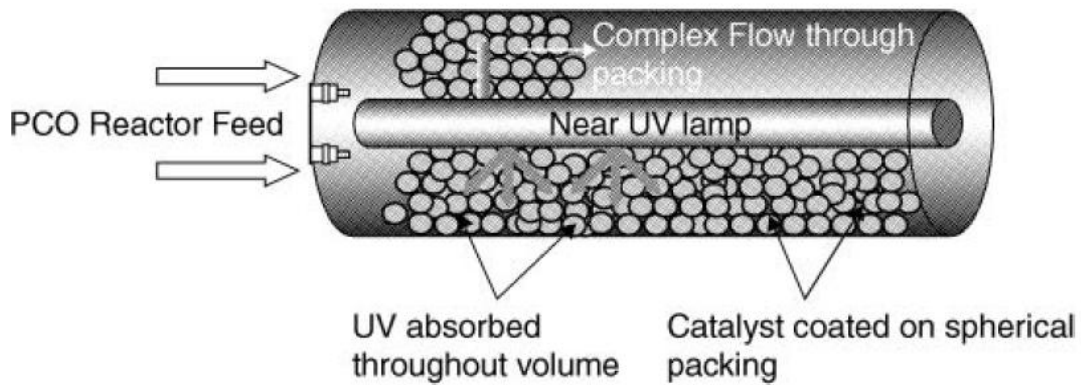


Figura 4.6 – Reattore a letto granulare (Raupp et al., 1997).

#### f) Reattori a tubi luminosi

Le componenti di questo reattore sono disposte all'interno di un involucro in acciaio inossidabile in cui il liquido da trattare penetra e fuoriesce dalla sezione superiore. All'interno del reattore sono presenti alcune lampade a forma di U ricoperte con biossido di titanio e posizionate attorno a un piano longitudinale che divide il reattore in due sezioni, l'una nella quale il fluido si muove con moto discendente e l'altra in direzione opposta, sostanzialmente a creare un percorso che segue il corpo della lampada (Mukherjee et al., 1999).

Possibili vantaggi di questa configurazione sono l'ampia superficie catalitica per unità di volume e la possibilità di uno scale-up relativamente semplificato. Elementi a sfavore sono l'irraggiamento non uniforme del catalizzatore e una complessa idrodinamica di contatto con il fluido. Il reattore può essere osservato in figura 4.7.

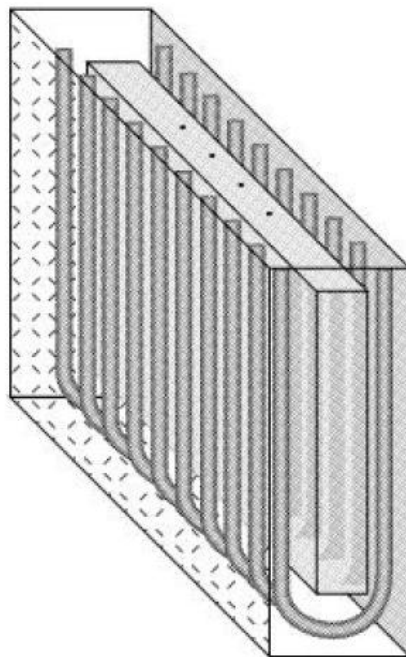


Figura 4.7 – Schema d'impianto di un reattore a tubi luminosi (Mukherjee et al., 1999).

### **g) Reattori anulare con supporto a spirale**

Tale reattore presenta una spirale in vetro ricoperta con biossido di titanio sviluppata attorno alla lampada, posizionata lungo l'asse della spirale a generare un campo d'irraggiamento simile a quello di un reattore anulare. Il catalizzatore viene immobilizzato sulla superficie interna della spirale, in cui fluisce il liquido (Ray e Beenackers, 1998). Mentre questa configurazione permette la presenza di una superficie di catalizzatore irradiato relativamente ampia per unità di volume del reattore, d'altra parte implica un flusso idrodinamico complesso con un contatto limitato tra acqua e catalizzatore.

#### **4.1.3 Comparazione tra tecnologie reattoristiche**

Generalmente si tende a riconoscere nei reattori a catalizzatore sospeso gli apparati più competitivi per lo svolgimento di degradazioni basate su reazioni di fotocatalisi, in funzione della maggior attività mostrata in diversi studi comparativi (Pozzo et al., 1999; Parent et al., 1996; Wyness et al., 1994; Matthews e McEvoy, 1992; Turchi e Mehos, 1992). Risultati sperimentali ottenuti da Matthews e McEvoy (1992) sulla degradazione di fenolo in soluzione acquosa con radiazione solare all'interno di un reattore in grado di simulare un corpo idrico di piccola profondità evidenziano tassi di degradazione tre volte più grandi per reattore a sospensione, a parità di massa catalitica.

Allo stesso modo Wyness et al. (1994), investigando le performance di reattori fotocatalitici solari, scoprirono che i tassi di degradazione di alcuni reattori a catalizzatore sospeso risultavano dalle due alle cinque volte maggiori di quelli di un reattore a catalizzatore immobilizzato.

La stessa comparazione è stata verificata da Turchi e Mehos (1992), utilizzando il tricloroetilene (TCE) come inquinante modello e dimostrando un rendimento due volte maggiore per la soluzione a catalizzatore sospeso a parità di massa catalitica coinvolta.

Nonostante i risultati è necessario prendere questi riferimenti cautelativamente, dato che le due tipologie reattoristiche si differenziano per moltissimi parametri operativi e una diretta comparazione risulta estremamente complessa.

Il parametro usualmente scelto come indicatore per il confronto è il livello di rimozione delle specie, quindi la qualità dell'utilizzo della massa catalitica, a parità di materiale catalitico coinvolto nelle due distinte soluzioni reattoristiche.

Eppure questa caratteristica, che dagli studi risulta privilegiare univocamente la soluzione a catalizzatore sospeso, non rappresenta necessariamente una discriminante essenziale per situazioni di applicazione a scala reale (Ollis e Turchi, 1990).

Da un punto di vista reattoristico, per esempio, le ridotte perdite di carico riscontrabili durante l'utilizzo di reattori a sospensione rappresentano un indubbio vantaggio di queste configurazioni, per quanto questo parametro dipenda significativamente dalle caratteristiche dei processi di post-trattamento per la rimozione del catalizzatore, spesso responsabili di un comportamento complessivo che porta a essere più competitivi i reattori a catalizzatore immobilizzato. In tabella 4.1 viene riportato un confronto qualitativo delle caratteristiche per reattori a catalizzatore sospeso e immobilizzato.

**Tabella 4.1 – Confronto qualitativo tra le caratteristiche di reattori a catalizzatore sospeso e immobilizzato (tratto da Serrano et al., 2005).**

<b>Catalizzatore in sospensione</b>	<b>Catalizzatore immobilizzato</b>
<p><b>Vantaggi</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribuzione uniforme del catalizzatore</li> <li>• Alto rapporto tra superficie catalitica e volume</li> <li>• Minimizzazione dei fenomeni di fouling grazie alla continua rimozione e sostituzione del catalizzatore</li> <li>• Buona miscelazione delle particelle in sospensione</li> </ul>	<p><b>Vantaggi</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Non è necessaria un'operazione addizionale di rimozione del catalizzatore</li> <li>• Migliore rimozione dei composti organici dalla fase liquida utilizzando un supporto con proprietà adsorbenti</li> </ul>
<p><b>Svantaggi</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessità di post-trattamenti di rimozione del catalizzatore</li> <li>• Importante rifrazione e assorbimento della radiazione nel mezzo liquido</li> <li>• Significative perdite di carico dovute ai meccanismi di allontanamento del catalizzatore sospeso dal flusso</li> </ul>	<p><b>Svantaggi</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ridotte capacità di processamento per limitazioni nel trasferimento di massa dovuto a bassi rapporti tra superficie catalitica e volume <ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibile disattivazione e dilavamento del catalizzatore</li> </ul> </li> </ul>

## 4.2 Applicazioni a scala reale

Le legislazioni ambientali, a partire dalle direttive europee (91/271/EEC), enfatizzano l'esigenza di sistemi di depurazione che permettano di trattare reflui di processi industriali, agricoli e urbani per mezzo di tecnologie efficaci, economiche e sostenibili dal punto di vista ambientale, con particolare interesse per quei trattamenti i cui flussi in uscita siano costituiti da composti innocui per l'ambiente.

In questo contesto, l'utilizzo di processi fotocatalitici nel settore del trattamento acque può essere previsto sia lungo linee di trattamento convenzionali, a costituire fasi di trattamento avanzate, che nell'ambito di trattamenti a sé stanti riferiti a particolari applicazioni o a condizioni operative specifiche (Fujishima et al., 2008).

Per quel che riguarda l'utilizzo come trattamento avanzato all'interno di una linea acque, è necessario valutare l'applicabilità della fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio in comparazione agli altri trattamenti consolidati, quali processi di adsorbimento su carboni attivi, di ossidazione chimica o di ossidazione avanzata, dove con questi ultimi si intendono processi basati sulla produzione di radicali finalizzati alla distruzione di inquinanti refrattari, tra i quali si può annoverare lo stesso trattamento di fotocatalisi.

La grande attenzione rivolta ai processi di fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio per il trattamento di acque reflue trova riscontro nelle caratteristiche manifestate da questi processi di ossidazione (Carp et al., 2004):

- stabilità chimica del  $\text{TiO}_2$ , insolubile in acqua per ogni condizione di pH,
- applicabilità per elevate o ridotte concentrazioni di inquinanti,
- non è richiesta l'aggiunta di reagenti chimici supplementari,
- non-selettività della reattività radicalica delle specie ossidanti generate,
- potenziale completa mineralizzazione di un ampio spettro di inquinanti organici,
- contestuale rimozione di anioni tossici, metalli pesanti e organici non-biodegradabili,
- disinfezione delle acque di approvvigionamento,
- proprietà anti-biofouling,
- complementarietà o integrabilità con altri trattamenti consolidati,
- possibile utilizzo di sorgenti luminose sostenibili.

D'altra parte uno degli elementi di maggior interesse per l'applicabilità di questi processi a scala reale sono i costi relativamente limitati per questa tecnologia, che d'altra parte presentano potenziali ulteriori riduzioni grazie allo sviluppo di economie di scala nello sviluppo industriale (Turchi e Mehos, 1992).

I costi complessivi sono comprensivi dei costi di capitale, dei costi operativi e dei costi di manutenzione. I costi di capitale possono essere significativamente ridotti implementando sistemi più efficienti. I costi operativi dipendono da molti fattori quali la tipologia e la concentrazione degli inquinanti, il livello di trattamento, la dose di catalizzatore e la metodologia di carico (a sospensione o immobilizzato), i pretrattamenti richiesti, come la rimozione di solidi sospesi in grado di creare torbidità, e post-trattamenti, come la separazione a membrana per reattori a sospensione. Lo studio di sistemi più competitivi ha permesso di portare i costi a livelli comparabili a quelli delle tecnologie convenzionali di trattamento (Fujishima et al., 2008).

Diversi studi hanno confrontato sistemi fotocatalitici basati su biossido di titanio con sistemi a carboni attivi e sistemi di ossidazione  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Blake et al., 1992; Ollis e Serpone, 1989). I risultati mostrano che i costi per trattamenti di fotocatalisi presentano ampi margini di diminuzione, più di quanto non si osservi per altri trattamenti consolidati.

Questa tesi è stata comprovata anche da alcuni studi comparativi sulla rimozione di BTEX, TCE, pesticidi e difenoli policlorinati (Zhang et al., 1996 ; Barni et al., 1995).

Attualmente i costi più elevati per trattamenti di fotocatalisi eterogenea risultano essere quelli energetici necessari al funzionamento delle lampade UV, il cui costo è tuttavia in progressiva diminuzione (Choi et al., 2010).

In ultima istanza l'implementazione di sistemi competitivi a scala reale necessita di un notevole sforzo nell'attuazione di uno scale-up in grado di incontrare soluzioni reattoristiche efficaci nell'affrontare le criticità ancora presenti. Alcuni studi ne individuano la soluzione nell'aumento di almeno un ordine di grandezza dell'attività catalitica (Herrman, 2004).

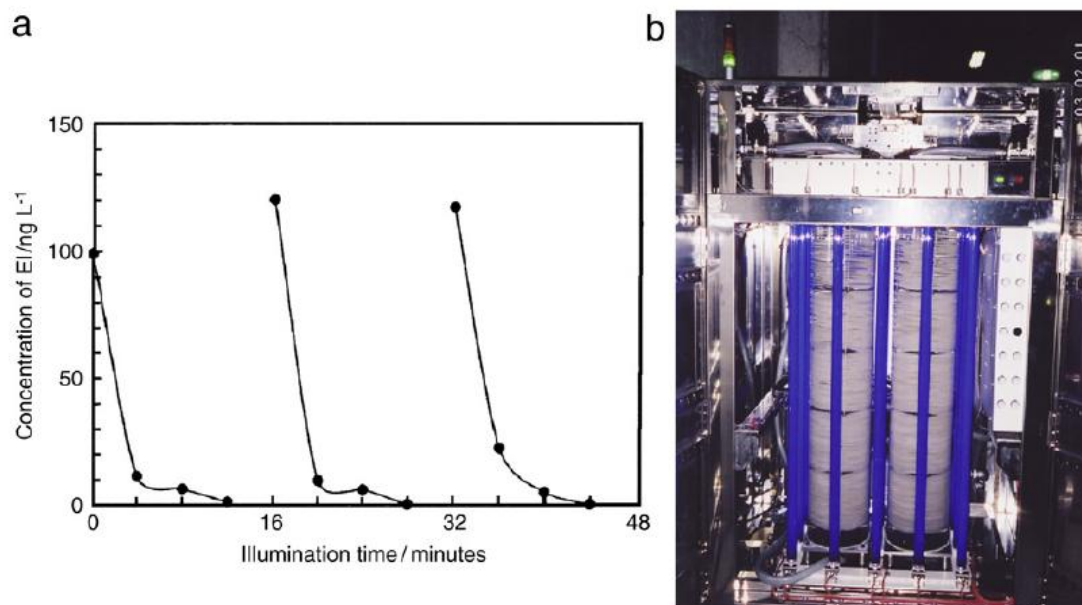
Interessanti opzioni in tal senso sembrano essere fornite dallo sviluppo di nuove metodologie di sintesi del biossido di titanio in forme nanostrutturate (Fujishima, 2008).

Attualmente non si hanno testimonianze di impianti operanti a scala reale per il trattamento in continuo di acque basati su fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio (Choi et al., 2010), seppur siano da rilevare alcune applicazioni promettenti.

Per esempio, la National Aeronautics and Space Administration ha individuato in tali trattamenti una possibile metodologia operativa in condizioni di depurazione in spazi limitati (NASA, 2002).

Nakashima et al. (2003) hanno realizzato un reattore fotocatalitico in grado di trattare gli scarichi idrici dell'impianto di trattamento di Kitano, localizzato in prossimità del fiume Tama vicino a Tokyo. In questo studio si è evidenziata la possibilità di rimuovere EDC (Endocrine Disruptor Chemicals), composti dannosi, refrattari e normalmente presenti in basse concentrazioni negli scarichi idrici. Si sono infatti ottenute rese di processo del 90% in tempi inferiori a 20 minuti per tali composti, presenti inizialmente in concentrazioni di 140 ngL<sup>-1</sup>, con un irraggiamento ultravioletto di 1,2 mWcm<sup>-1</sup> e un reattore a catalizzatore immobilizzato, che può essere osservato in figura 4.8.

Questo stesso studio ha messo in luce un forte elemento d'incertezza per questo tipo di processi, rappresentato dalla formazione di sottoprodotti nocivi durante le fasi di ossidazione, dal momento che i costi per la completa mineralizzazione dei composti trattati possono spesso dimostrarsi proibitivi per portare a termine il processo (Konstantinou et al., 2003; Herrmann et al., 1993).



**Figura 4.8 – Prove di degradazione di EDC: (a) concentrazione di composti allo scarico durante la prova di fotocatalisi, ripetuta tre volte, per mezzo di un reattore a TiO<sub>2</sub> (b) (Nakashima et al., 2003).**

Un'interessante opzione per i processi di fotocatalisi eterogenea sembra essere rappresentata dalla loro combinazione o affiancamento ad altri trattamenti di depurazione delle acque reflue cosicché questi concorrano all'ottimizzazione di processo. Un'ipotesi è quella che vede l'applicazione di un reattore di fotocatalisi eterogenea a monte della fase biologica di trattamento, grazie al quale si rende possibile la rimozione di quelle sostanze non biodegradabili e potenzialmente tossiche in grado di danneggiare il processo biologico, come ad esempio coloranti organici, fenoli o composti fenolici, erbicidi, insetticidi, idrocarburi alogenati o non-alogenati. La fase fotocatalitica porta alla modificazione della struttura molecolare di questi composti, che vengono trasformati in intermedi biodegradabili e meno tossici (Hu e Wang, 1999; Matthews, 1993).

Questa applicazione può permettere la riduzione dei costi complessivi di trattamento, dal momento che incentiva contestualmente il controllo della crescita batterica.

D'altra parte l'azione ossidante del trattamento fotocatalitico lascia aperta la possibilità di un suo utilizzo nelle fasi di disinfezione, come già evidenziato da alcuni studi, che ne hanno attestato l'effettiva capacità di disattivazione della carica batterica (Maddigapu et al., 2008; Pozzo et al., 1999). In questo caso potenzialmente si può supporre di sostituire le lampade ultraviolette della fase di disinfezione, che rappresentano un costo importante all'interno dell'economia di un impianto di trattamento convenzionale, con apparecchiature di potenza inferiore ma sufficienti a sviluppare processi fotocatalitici, in grado contestualmente di compiere un trattamento ossidativo di finissaggio dei chimici residui nel flusso idrico (Fujishima et al., 2008).

Un'ulteriore possibile sviluppo sembra essere legato alla possibilità di combinazione di processi di adsorbimento e di ossidazione avanzata così da individuare una soluzione in cui la fase adsorbente/catalitica possa rigenerarsi nel corso del processo (Ibusuki et al., 1993; Torimoto et al., 1996). A questo proposito si sono ottenuti risultati considerevoli a partire da miscele di biossido di titanio e sostanze adsorbenti, quali carboni attivi e zeoliti, tanto da generare un effetto sinergico che ha permesso di registrare un raddoppiamento della costante cinetica di degradazione per i fenoli (Ilisz et al., 2002).

### 4.3 Bibliografia

Al-Ekabi H., Serpone N. (1988). Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over  $\text{TiO}_2$  supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731.

Alberici R. M., Jardim W. E. (1994). Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols using  $\text{Ag-TiO}_2$  in a Slurry Reactor. *Wat. Research*. 28 (8), 1845-1849.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A. (2000). Photocatalytic Oxidation of 4-Nitrophenol in Aqueous  $\text{TiO}_2$  Slurries: an Experimental Validation of Literature Kinetic Models. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 75 (2), 131-136.

Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Schiavello M. (1995). Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspensions of  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Catalysis*, 153, 32-40.

Bahnemann D., Döckelmann D., Goslich R. (1991). Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated  $\text{TiO}_2$  Suspensions. *Solar Energy Mater.*, 24, 564-583.

Barni B., Cavicchioli A., Riva E., Zanoni L., Bignoli E., Bellobono R., Gianturco E., De Giorgi A., Muntau H., Montanarella L., Eacchetti S., Castellano L. (1995). Laboratory-Scale

Photodegradation of Chloroaliphatics in Aqueous Solutions by Photocatalytic Membranes Immobilizing TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 30 (10), 1847-1860.

Blake D., Link H., Eber K. (1992). Solar Photocatalytic Detoxification of Water. In: Boer K. W.. *Advances in Solar Energy: An Annual Review of Research and Development*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 202.

Buechler K. J., Nam C. H., Zawistowski T. M., Noble R. D., Koval C. A. (1999). Design and Evaluation of a Novel-Controlled Periodic Illumination Reactor to Study Photocatalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1258-1263.

Butters B. E., Powell A. L. (1995). Method and System for Photocatalytic Decontamination. US Patent No. 5,462,674.

Byrne J. A., Eiggins B. R., Brown N. M. D., McKinney B., Rouse M. (1998). Immobilisation of TiO<sub>2</sub> Powder for the Treatment of Polluted Water. *Appl. Catalysis B. Environ.*, 17, 25-36.

Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Solid State Chemistry*, 32, 33-177.

Cassano A., Martin C., Brandi R., Alfano O. (1995). Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 34, 2155-2201.

Chen D., Ray A. K. (1999). Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO<sub>2</sub>. *App. Cat. B: Environ.*, 23, 143-157.

Choi H., Al-Abed S., Dionysiou D. D., Stathatos E., Lianos P. (2010). TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse. In: Escobar I., Schafer A.. *Sustainable Water for the Future*. Elsevier, volume 2, capitolo 8.

Davydov L., Pratsinis S. E., Smirniotis P. G. (2000). The Intrinsic Catalytic Activity in Photoreactors. *Environ. Sci. Tech.*, 34 (16), 3435-3442.

Fox M. A., Dulay M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93, 341-357.

Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. (2008). Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.

Herrmann J. M., Pizarro P., Guillard C., Pichat P. (1993). Heterogeneous Photocatalysis: Comparison of Activities of Different Supported and Unsupported TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts. *Catalysis Today*, 17 (1-2), 7-20.

Hoffmann M. R., Martin S. T, Choi W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-96.



Hofstadler K., Banner R., Novallc S., Heisler K. (1994). New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO<sub>2</sub> Immobilized on Fused Silica Glass Fibers: Photo-Mineralization of 4-Chlorophenol. *Environ. Sci. & Tech.*, 28, 670-674.

Hu C., Wang Y.Z. (1999). Decolorization and Biodegradability of Photocatalytic Treated Azo Dyes and Wool Textile Wastewater. *Chemosphere*, 39, 2107-2115.

Ibusuki T., Kutsuna S., Takeuchi K., Shinkai K., Sasamoto T., Miyamoto M. (1993). In: Ollis D. F., Al-Ekabi H.. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, New York.

Ilisz I., Dombi A., Mogyrosi K., Farkas F., Dekany I. (2002). Removal of 2-Chlorophenol from Water by Adsorption Combined with TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Applied Catalysis B*, 39(3), 247-256.

Kagaya S., Shimizu K., Aral R. (1999). Separation of Titanium Dioxide Photocatalyst in its Aqueous Suspensions by Coagulation with Basic Aluminium Chloride. *Wat. Res.*, 33, 1753-1755.

Karpel N., Leitner V., Le Bras E., Foucault E., Bousgarbies J. L. (1997). A new Photochemical Reactor Design for the Treatment of Absorbing Solutions. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (4), 215-222.

Konstantinou I. K., Albanis T. A. (2003). Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways. *Appl. Catal.*, 42, 319-335.

Linsebigler A. L., Guangquan L., Yates T. J. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results. *Chem. Rev.*, 95, 735-758.

Low G., Matthews R. W. (1990). Flow-Injection Determination of Organic Contaminants in Water using an Ultraviolet Mediated Titanium Dioxide Film Reactor. *Analytica Chimica Acta*, 231 (1), 13-20.

Maddigapu P. R., Ha H. P. (2008). Photocatalytic Disinfection of Escherichia Coli over Titanium Oxide Supported on Hb Zeolite. *Catalysis Letters*, 123, 56-64.

Malato R. S., Richter C., Blanco G. J. (1996). Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters. *Solar energy*, 56, 401-410.

Matthews R. W., McEvoy S. R. (1992). Destruction of Phenol in Water with Sun Photocatalysis. *Solar Energy*, 49 (6), 507-513.

Matthews R. W. (1993). Photocatalysis in Water Purification: Possibilities, Problems and Prospects. In: Ollis D., Al-Ekabi H.. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, New York.

Mukherjee P. S., Ray A. K. (1999). Major Challenges in the Design of a Large Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. *Chem. Eng. Tech.*, 22 (3), 253-260.

Nakashima T., Ohko Y., Kubota Y., Fujishima A. (2003). Photocatalytic Decomposition of Estrogens in Aquatic Environment by Reciprocating Immersion of TiO<sub>2</sub>-Modified Polytetrafluoroethylene Mesh Sheets. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 160, 115-120.

NASA (2002). Advanced Life Support Project Plan. Report CTSD-ADV-348 Rev C, JSC 39168.

Ollis D., Pelizzetti E., Serpone N. (1989). Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification., In: *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Wiley Interscience.

Ollis D. F., Turchi C. S. (1990). Heterogeneous Photocatalysts for Water Purification: Contaminant Mineralization Kinetics and Elementary Reactor Analysis. *Environ. Progr.*, 9, 229.

Ollis D. F., Serpone N. (1989). Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Applications to Water Purification. In: Ollis D. F., Serpone N.. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, New York.

Parent Y., Blake D., Magrini-Bair K., Lyons C., Turchi C., Watt A., Wolfram E., Prairie M. (1996). Solar Photocatalytic Processes for the Purification of Water: State of Development and Barriers to Commercialization. *Solar Energy*, 56 (5), 429-437.

Pelizzetti E., Minero C., Pramauro E. (1992). Photocatalytic Process for Destruction of Organic Chemicals. In: De Lasa H., Dogu G., Ravella A.. *Chemical Reactor Technologies for Environmentally Safe Reactors and Products*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Peill N. J., Hoffmann M. R. (1998). Mathematical Model of a Photocatalytic Fiber-Optic Cable Reactor for Heterogeneous Photocatalysis. *Environ. Sci.& Tech.*, 32, 398-404.

Pozzo R., Baltanas M. A., Cassano A. E. (1999). Towards a Precise Assessment of the Performance of Supported Photocatalyst for Water Detoxification Processes. *Catal. Today*, 54, 143-157.

Pozzo R. L., Giombi J. L., Baltanas M. A., Cassano A. E. (2000). Performance in a Fluidized Bed Reactor of Photocatalysts Immobilized onto Inert Supports. *Catalysis Today*, 62, 175-187.

Puma G. L., Yue P. L. (1998). Laminar Falling Film Slurry Photocatalytic Reactor. *Chem. Eng Sci*, 53 (16), 2993-3006.

Raupp G. B., Nico J. A., Annangi S. (1997). Two-Flux Radiation-Field Model for an Annular Packed Photocatalytic Oxidation Reactor. *AIChE J.*, 43, 792-801.

Ray A. K., Beenackers A. (1997). Novel Swirl-Flow Reactor for Kinetic Studies of Semiconductor Photocatalysis. *AIChE J.*, 43 (10), 2571-2578.

Ray A. K., Beenackers A. (1998). Novel Photocatalytic Reactor for Water Purification. *AIChE J.*, 44 (2), 477-483.

Ray A. K., Beenackers A. (1998). Development of a New Photocatalytic Reactor for Water Purification. *Catalysis Today*, 40 (1), 73-83.

Salaices M., Serrano B., De Lasa H. (2001). Photocatalytic Conversion of Organic Pollutants. Extinction Coefficients and Quantum Efficiencies. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 40, 5455-5464.

Say J., Bonnacaze R., Heller A., Sitkiewitz S., Heller E., Haugsja P. (1990). Apparatus for Photocatalytic Fluid Purification. US Patent No. 5,790,934.

Sczechowski J. G., Koval C. A., Noble R. D. (1995). A Taylor Vortex Reactor for Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Eng. Sci.*, 50(20), 3163-3173.

Sopajaree K., Qasim S. A., Basak S., Rajeshwar K. (1999). Integrated Flow-Reactor Membrane Filtration System for Heterogeneous Photocatalysis. Part I. Experiments and Modeling of a Batch – Recirculated Photoreactor. *J. App. Electrochem.*, 29 (5), 533-539.

Sopajaree K., Qasim S. A., Basak S., Rajeshwar K. (1999). Integrated Flow-Reactor Membrane Filtration System for Heterogeneous Photocatalysis. Part II. Experiments on the Ultrafiltration Unit and Combined Operation. *J. App. Electrochem.*, 29 (9), 1111-1118.

Torimoto T., Ito S., Kuwabata S. (1996). Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide. *Environ. Sci. Tech.*, 30 (4), 1275-1281.

Turchi C. S., Mehos M. S. (1992). In: Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A.. *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*. Technomic Publishing, Lancaster and Basel.

Turchi C. S., Mehos M. S., Link H. F. (1992). Design and Cost of Solar Photocatalytic Systems for Groundwater Remediation. National Renewable Energy Laboratory Technical Paper, 432-4865.

Uchida H., Itoh S., Yoneyama H. (1993). Photocatalytic Degradation of Propylamide using TiO<sub>2</sub> Supported on Activated Carbon. *Chem. Lett.*, 12, 1995-1998.

Watts R. J., Kong S., Lee W. (1995). Sedimentation and Reuse of Titanium Dioxide: Applications to Suspended Photocatalyst Reactors. *J. Environ. Eng.*, 121, 730-735.

Wyness P., Klausner J. R., Goswami D. Y. (1994). Performance of Non-Concentrating Solar Photocatalytic Oxidation Reactors. Shallow Pond Configuration. *J. Solar Energy Eng.*, 116, 8-13.

Zhang Y., Crittenden J. C, Hand D. W. (1996). Destruction of Organic Compounds in Water using Supported Photocatalysis. *J. Solar Energy Eng.*, 118, 123-129.

*Parte seconda:  
ricerca sperimentale*

## Fondamenti del processo oggetto di studio ed esperienze precedenti

Il processo oggetto dello studio sperimentale è un'elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio che prevede l'utilizzo di reti Ti/TiO<sub>2</sub> irradiate da radiazione UV.

Il materiale fotocatalitico è presente in forma nanotubolare, cresciuto per ossidazione anodica su un substrato metallico, così da garantire un contatto elettrico ottimale alla rete Ti/TiO<sub>2</sub>. Quest'ultima proprietà del biossido di titanio prodotto permette l'applicazione di una polarizzazione esterna al fotocatalizzatore per mezzo di un circuito dedicato.

Il processo è svolto in una cella elettrofotocatalitica, i cui elementi costituenti sono:

- foto-anodo rete Ti/TiO<sub>2</sub>,
- elettrodo di riferimento Ag/AgCl,
- catodo in titanio attivato,
- lampada UV,
- sistema di insufflazione di aria,
- circuito di polarizzazione.

Tale apparato è composto fondamentalmente da una cella elettrochimica convenzionale a tre elettrodi, nella quale sono inseriti una sorgente radiativa di lunghezza d'onda appropriata e un sistema di insufflazione di aria in grado di mantenere la concentrazione di ossigeno prossima ai livelli di saturazione.

I fenomeni coinvolti nel processo oggetto di studio sono simili a quelli propri dei processi di fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio, già descritti nel paragrafo 1.3, dai quali si differenziano per alcune importanti caratteristiche:

- la polarizzazione anodica (bias) della rete Ti/TiO<sub>2</sub>, ovvero la imposizione di un potenziale di cella per mezzo di un potenziostato, il cui valore è impostato in relazione a un elettrodo di riferimento,
- il biossido di titanio nanostrutturato, costituito da formazioni nanotubolari altamente ordinate, di orientamento verticale rispetto alla superficie sulla quale sono cresciute per ossidazione anodica.

Queste caratteristiche favoriscono i fenomeni di migrazione elettronica tra la banda di valenza e quella di conduzione del semiconduttore. In particolare il campo elettrico generato tra anodo e catodo dalla polarizzazione anodica impedisce la ricombinazione elettronica (Zlamal et al., 2007), mentre le strutture nanotubolari, caratterizzate da elevati rapporti superficie/volume, presentano superfici specifiche notevolmente più estese rispetto alle altre forme di biossido di titanio (Mor et al., 2006).

Complessivamente, l'aumento dei fenomeni di migrazione elettronica viene a tradursi in un'influenza positiva sulla formazione di specie radicaliche, così come rilevato da diversi studi che evidenziano l'esistenza di una relazione tra il numero di coppie elettrone-lacuna generate e la formazione di specie radicaliche (Fujishima et al., 2008).

Pertanto è possibile affermare che un incremento della risposta fotoelettrica abbia un riscontro in termini di efficienza di degradazione di composti organici, così da rendere i processi di studio più competitivi rispetto ai processi fotocatalitici (Choi et al., 2010).

Per tali ragioni l'elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanotubolare ha riscosso notevole interesse presso la comunità scientifica ed è oggetto di studio di molti gruppi di ricerca, tra i quali si deve evidenziare l'esperienza in corso presso il Politecnico di Milano, frutto della collaborazione tra i Dipartimenti CMIC e DIIAR, che ad oggi ha portato alla produzione di due elaborati di tesi.

L'obiettivo comune dei due lavori è stata la valutazione dell'applicabilità dei processi di elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanotubolare nella degradazione di coloranti azoici tessili e lo sviluppo ingegneristico di reattori dedicati. In ciascun caso il biossido di titanio nanostrutturato è stato autoprodotta presso i laboratori dell'università.

La prima esperienza è stata condotta da Fumagalli (AA 2007/2008) e ha mostrato l'efficacia dei processi elettrofotocatalitici nella decolorazione, come si può osservare in figura 5.1. Tale grafico, riassuntivo dei risultati conseguiti durante lo studio, presenta l'efficienza di decolorazione di un processo elettrofotocatalitico, comparandola a quella ottenuta nel medesimo reattore nel caso di processi di fotolisi o di fotocatalisi.

Nella seconda esperienza (De Rossi, AA 2008/2009) l'obiettivo è stato l'ottimizzazione di processo per mezzo di una configurazione reattoristica che potesse migliorare le efficienze di decolorazione. In figura 5.2 si riportano i rendimenti di decolorazione raggiunti in un tempo di prova di 6 ore a partire da concentrazioni di colorante di 25 mg/L. Tale grafico riporta la comparazione tra i risultati conseguiti con il processo elettrofotocatalitico implementato e quelli dovuti invece a un processo di fotolisi e di fotocatalisi con P-25 Degussa a parità rispettivamente di massa e di superficie di catalizzatore, condotti nel medesimo reattore. Nel lavoro vengono anche messi in evidenza alcuni parametri operativi in grado di ottimizzare i rendimenti di processo:

- lunghezza d'onda sorgente emissiva: 254 nm,
- tensione di polarizzazione anodica: 1,5 V.

Il presente lavoro si pone come diretta continuazione dei due elaborati di tesi appena descritti e acquisisce i risultati conseguiti nelle esperienze precedenti come punto di partenza per la trattazione.

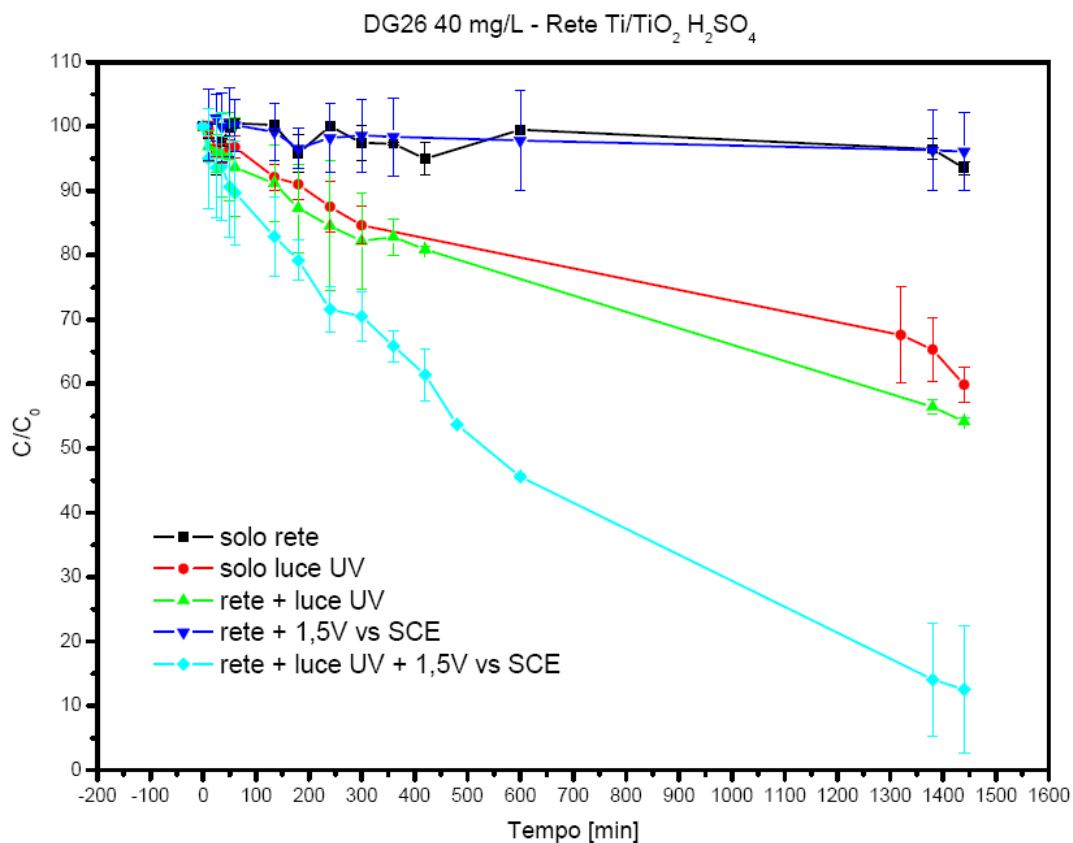


Figura 5.1 – Efficienza di decolorazione di un colorante azoico per elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanotubolare. Comparazione con processi di fotolisi e fotocatalisi (Fumagalli, AA 2007/2008).

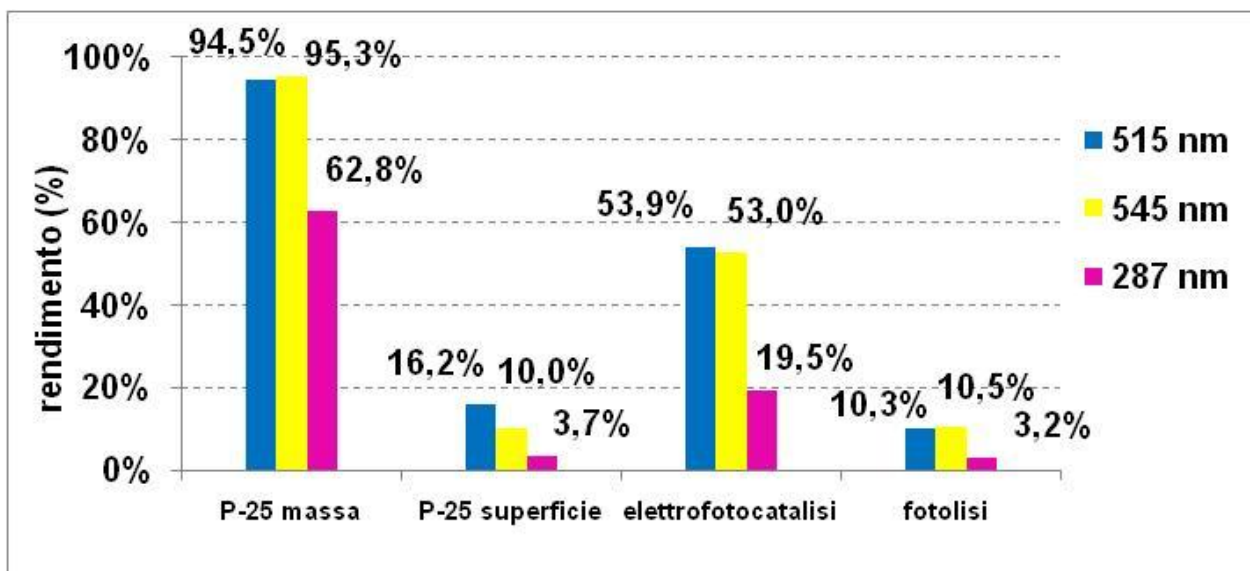


Figura 5.2 - Efficienza di decolorazione di un colorante azoico per elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanotubolare. Comparazione con processi di fotolisi e di fotocatalisi con P-25 Degussa a parità rispettivamente di massa e di superficie di catalizzatore. I risultati sono espressi per ogni lunghezza d'onda caratteristica del colorante: 515 nm, 545 nm e 287 nm (De Rossi, AA 2008/2009).



## 5.1 Bibliografia

Choi H., Al-Abed S., Dionysiou D. D., Stathatos E., Lianos P. (2010). TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse. In: Escobar I., Schafer A., Sustainable Water for the Future. Elsevier, volume 2, capitolo 8.

De Rossi S. (AA 2008/2009). Degradazione Elettrofotocatalitica Eterogenea con TiO<sub>2</sub> Nanotubolare di un Colorante Organico. Tesi di Laurea Specialistica, Dipartimenti CMIC-DIAR, Politecnico di Milano.

Fumagalli M. (AA 2007/2008). Ossidazione Anodica del Titanio, Caratterizzazione dell'Ossido e sua Applicazione in un Sistema di Degradazione Fotocatalitica UV. Tesi di Laurea Specialistica, Dipartimenti CMIC-DIAR, Politecnico di Milano.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. Surface Science Report, 63, 515-582.

Mor G. K., Varghese O. K., Paulose M., Shankar K., Grimes C. A. (2006). A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties and Solar Energy Applications. Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 2011-2075.

Zlamal M., Macak J. M., Schmuki P., Krysa J. (2007). Electrochemically Assisted Photocatalysis on Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes. Electrochemistry Communications, 9(12), 2822-2826.

## Materiali e metodi

Nel presente capitolo si descrivono le procedure adottate durante il lavoro sperimentale. Si affronta inizialmente la preparazione del catalizzatore, ottenuto per ossidazione anodica di reti di titanio grado 2. In seguito si riportano le proprietà della soluzione di colorante azoico di cui si è fatto uso nel corso delle prove sperimentali. Queste ultime, trattate nelle pagine successive, si sono suddivise in prove fotoelettrochimiche, indirizzate alla caratterizzazione dell'attività fotoreattiva del materiale in funzione delle condizioni operative, e in prove di degradazione, per mezzo delle quali si è valutata la degradabilità del colorante azoico.

### 6.1 Preparazione del catalizzatore

I substrati per la crescita del  $\text{TiO}_2$  sono stati preparati secondo due diverse configurazioni:

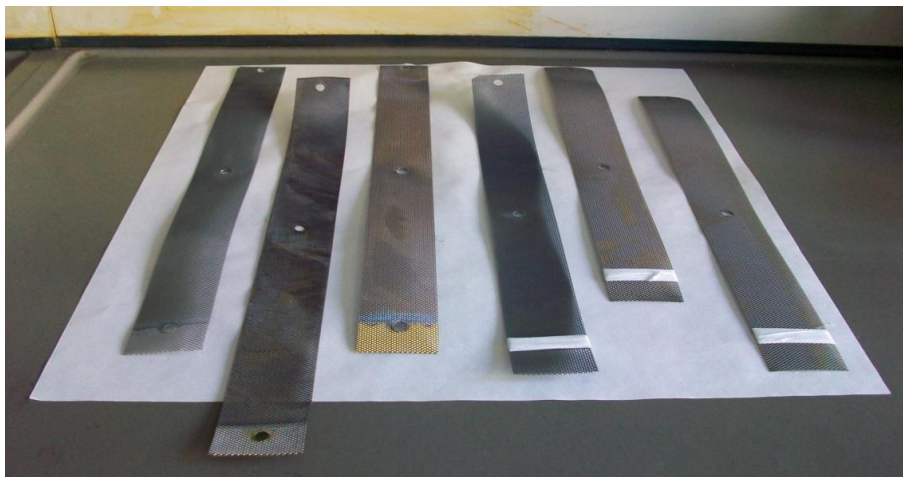
- rete di forma rettangolare con dimensioni 40x5 cm,
- rete di dimensioni 40x15,2 cm, modellata per assumere forma cilindrica con raggio di 2,25 cm e saldata per mezzo di saldatura a resistenza.

Il materiale di partenza è costituito da una rete di titanio di grado 2. Ogni campione di rete di titanio, preliminarmente al processo di ossidazione anodica per la formazione di biossido di titanio, ha subito un pre-trattamento in tre fasi:

- Sgrassaggio in acetone e ultrasuoni per 10 minuti, necessario alla rimozione di oli e lubrificanti di lavorazione ancora presenti sulla rete, seguito da risciacquo con acqua deionizzata e asciugatura con flusso d'azoto.
- Trattamento termico in aria in forno a muffola a 400°C per 180 minuti, utile a distendere le eventuali tensioni residue del materiale.

- Disossidazione dell'ossido formatosi sulla superficie dei campioni trattati termicamente, rimosso per immersione di 15 s in soluzione di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) 1M e acido fluoridrico (HF) 10%, seguita da risciacquo con acqua deionizzata e asciugatura con flusso d'azoto.

Successivamente al processo di ossidazione anodica, descritto nel paragrafo 6.1.1, i campioni sono stati trattati in forno a muffola a  $400^\circ C$  per 180 minuti affinché il biossido di titanio amorfo si trasformasse in anatasio. In figura 6.1 e 6.2 si possono osservare rispettivamente campioni di reti di titanio di forma rettangolare e cilindrica.



**Figura 6.1 – Reti rettangolari dopo il processo di ossidazione anodica. Sulla sinistra tre esemplari appena ossidati, caratterizzati da un'area più scura corrispondente al biossido di titanio e da una lamina superiore di titanio in corrispondenza dei contatti emersi. A destra tre esemplari a seguito del trattamento termico, rifilati ed etichettati. Sono visibili i fori utilizzati per l'immobilizzazione delle reti nel modulo lamellare di ossidazione anodica, descritto nel paragrafo 6.1.1.**

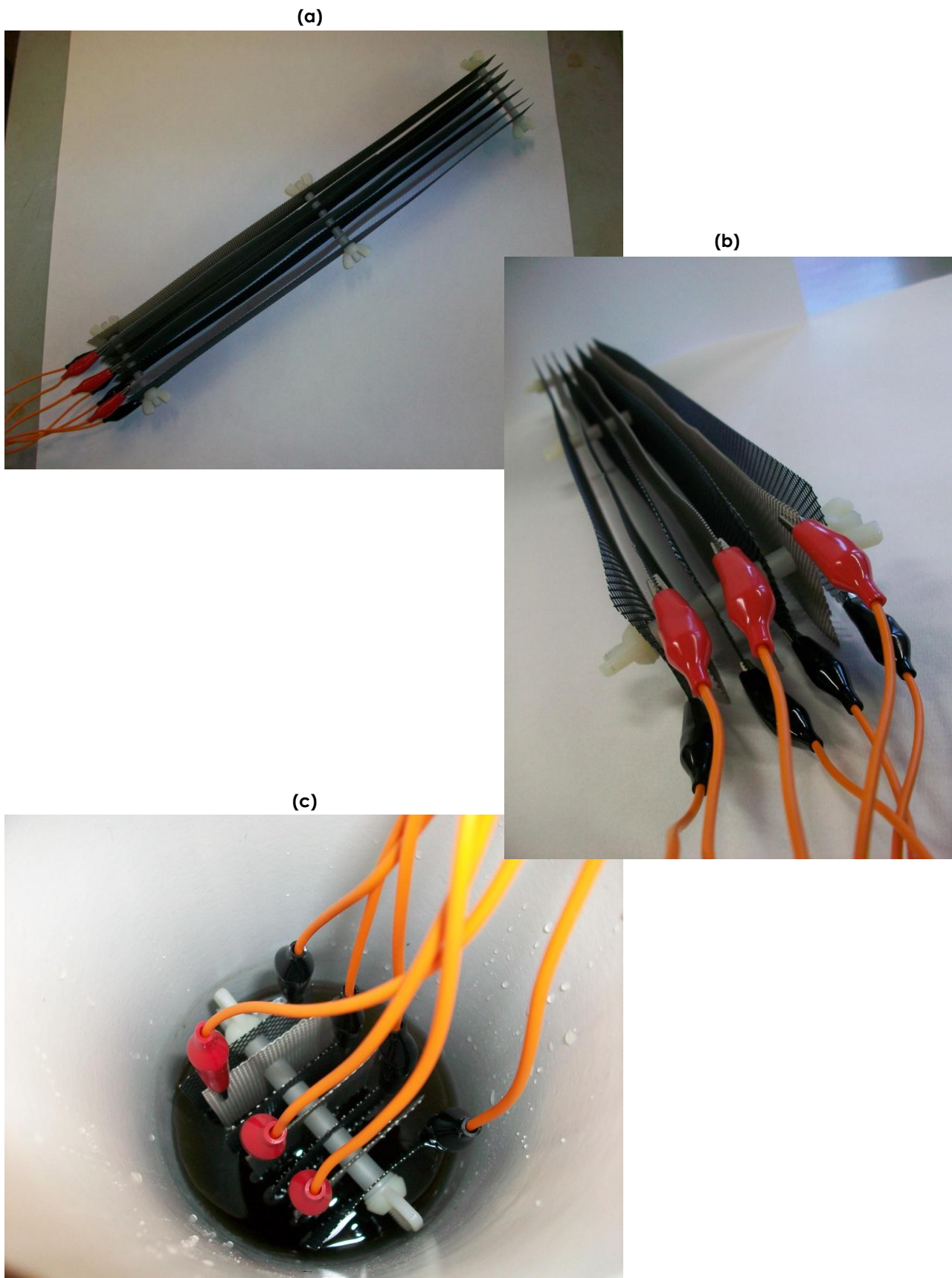


**Figura 6.2 – Cilindri di titanio di differenti diametri.**

### 6.1.1 Ossidazione anodica delle reti di titanio

L'ossidazione anodica del titanio è stata effettuata in un reattore in polipropilene cilindrico di diametro 10 cm e altezza 58 cm, condotta secondo distinte modalità, riportate in tabella 6.1.

1. Ossidazione anodica in soluzione organica di glicerolo ( $C_3H_8O_3$ ) e ammonio fluoruro ( $NH_4F$ ) 0,5% in cui sono state immerse 3 reti di titanio rettangolari da ossidare e 4 reti di titanio attivato usate come catodi, delle medesime dimensioni. Gli elettrodi piani e paralleli sono stati disposti in modo che la distanza anodo-catodo fosse di 1 cm. La struttura del modulo è stata vincolata per mezzo di viti e bussole in nylon 6.6 posizionate trasversalmente alle superfici, come mostrato in figura 6.3. La costruzione di questa cella a elettrodi piani e paralleli ha richiesto la loro foratura così da permettere l'innesto degli elementi di sostegno. Il modulo è stato quindi immerso nella soluzione di ossidazione anodica a eccezione dell'estremità superiore, alla quale sono stati fissati i contatti elettrici con il generatore: le reti da ossidare sono state collegate al polo positivo di un generatore Micronics Systems MX 60V-10A modello Microlab, a costituire gli anodi all'interno della cella di ossidazione anodica, mentre i catodi sono stati collegati al polo negativo. La corrente di cella è stata misurata e registrata con un multimetro TTI 1604 avente risoluzione 0,1  $\mu A$ . In questa configurazione non è prevista alcuna agitazione della soluzione di ossidazione anodica.
2. Ossidazione anodica in soluzione acquosa di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) 1 M e acido fluoridrico (HF) 0,15% in cui sono state immerse le reti rettangolari con modalità identica a quella appena presentata. Il reattore in questo caso è stato dotato di un sistema di agitazione con gorgogliamento di azoto. Il gas è stato preliminarmente raffreddato per mezzo di un sistema di scambio termico a serpentina con un criostato Haake DC10-K10. Inoltre il reattore è stato raffreddato per immersione in un bagno di acqua e ghiaccio. In questo caso si è utilizzato un generatore Kruger 20V-50A, mentre la corrente non è stata misurata per le elevate intensità, superiori alle possibilità del multimetro TTI 1604. In figura 6.4 può essere osservato l'apparato di ossidazione anodica.
3. Ossidazione anodica in soluzione di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) 1 M e acido fluoridrico (HF) 0,15% in cui si è immersa una rete cilindrica in posizione centrale nel reattore, posto in agitazione con gorgogliamento di azoto raffreddato secondo le modalità già presentate. La rete cilindrica è stata collegata al polo positivo del generatore, mentre il catodo è stato costituito da una barra di grafite posizionata lungo l'asse del reattore, come visibile in figura 6.5. Le caratteristiche non descritte sono da considerarsi identiche alla configurazione precedente.



**Figura 6.3 – Modulo lamellare composto da 3 reti da ossidare e 4 reti DSC: (a) vista laterale, (b) vista trasversale del modulo, (c) interno del reattore con soluzione di glicerolo.**



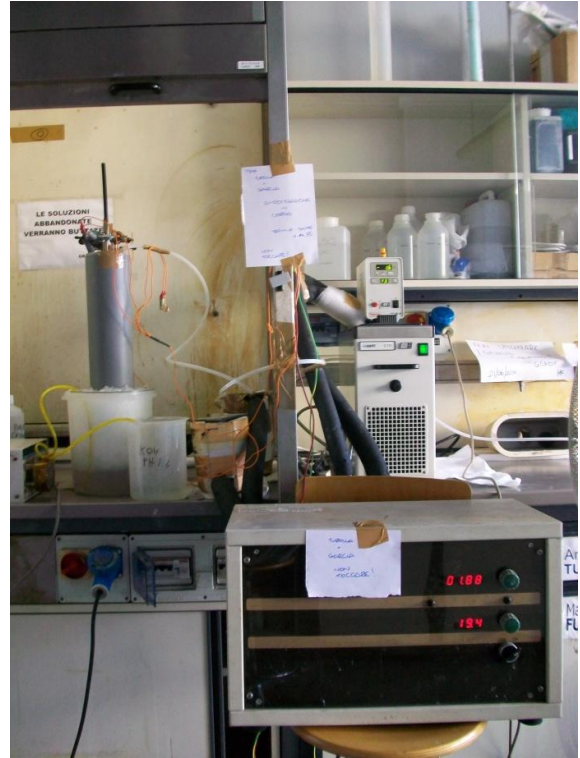


Figura 6.4 – Reattore di ossidazione anodica. Configurazione per soluzioni di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M + HF 0,15%. Si possono osservare gli elementi caratteristici del sistema di raffreddamento: il tubo per il gorgogliamento dell'azoto raffreddato e il cilindro esterno di raffreddamento con ghiaccio.

(a)



(b)

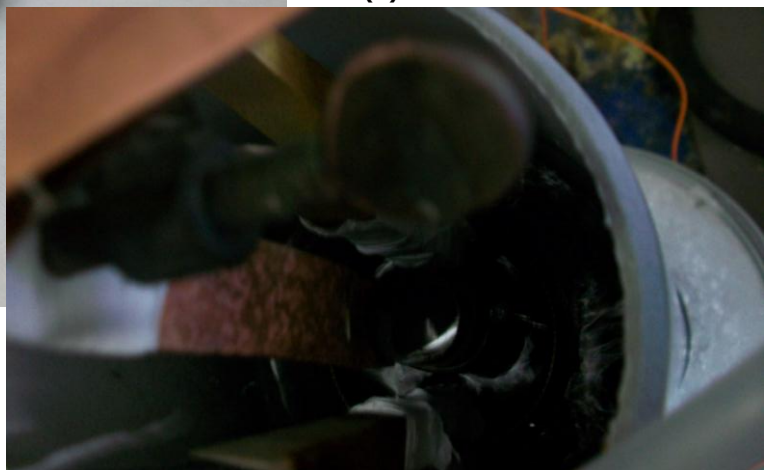


Figura 6.5 – Catodo composto di elementi in grafite: (a) vista trasversale, (b) vista dell'interno del reattore in fase di ossidazione, oltre alla testa del catodo si possono osservare la rete cilindrica e la striscia di rame con la quale è garantito il contatto elettrico del catodo con i cavi del generatore.

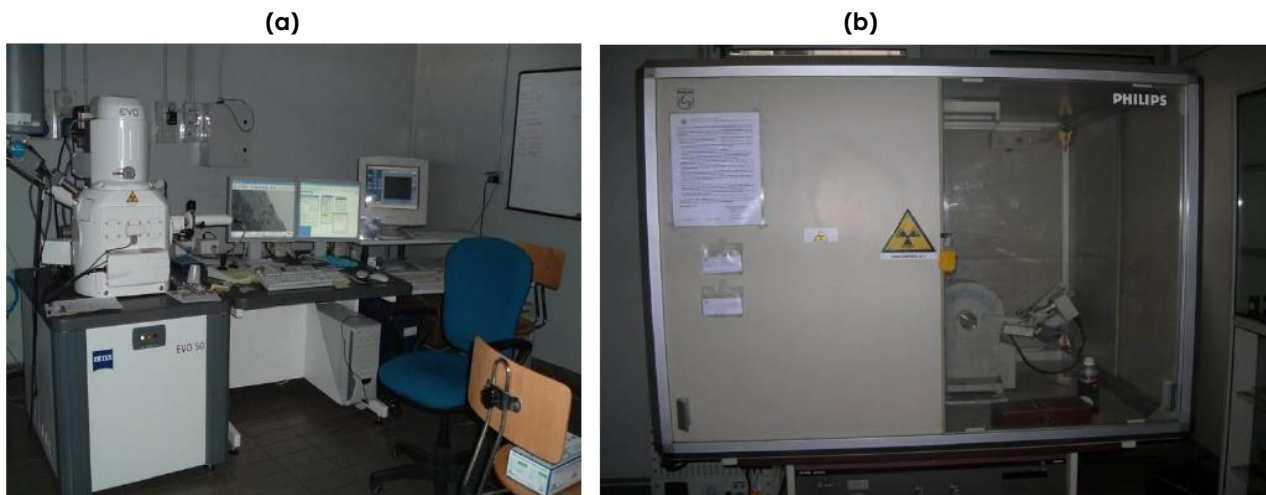
**Tabella 6.1 – Parametri operativi dei processi di ossidazione anodica.**

Modalità di ossidazione anodica	Configurazione		
	1	2	3
Tensione di cella [V]	20	20	20
Temperatura di ossidazione anodica [°C]	Ambiente ≈ 25	≈ 10	≈ 10
Elettrolita	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> F 0,5%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + HF 0,15%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + HF 0,15%
Durata processo [h]	24	24	24
Tipologia catodi	Reti in titanio attivato	Reti in titanio attivato	Barra in grafite
Agitazione	Assente	Gorgogliamento azoto raffreddato	Gorgogliamento azoto raffreddato
Raffreddamento	Assente	Gorgogliamento azoto raffreddato + ghiaccio	Gorgogliamento azoto raffreddato + ghiaccio
Volume cella [L]	4	4	4
Superficie anodica [cm <sup>2</sup> ]	1200	1200	1130
Superficie catodica [cm <sup>2</sup> ]	1600	1600	-

### 6.1.2 Analisi dei campioni di catalizzatore

Dopo l'ossidazione anodica le reti Ti/TiO<sub>2</sub> sono state sottoposte ad analisi microscopica SEM (appendice A) al fine di verificare la presenza della struttura nanotubolare del biossido di titanio e a caratterizzazione cristallografica XRD (appendice B) per verificare la presenza di anatasio.

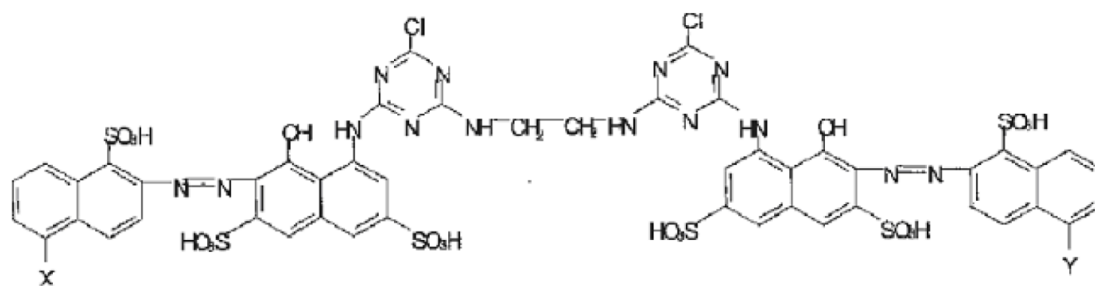
Le analisi SEM sono state effettuate con un microscopio elettronico a scansione ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) modello ZEISS EVO 50 EP e le analisi XRD per mezzo di un diffrattometro Philips PW-1830. Entrambi gli apparati si trovano presso il Dipartimento CMIC del Politecnico di Milano e possono essere osservati in figura 6.6.



**Figura 6.6 – Strumentazione per la caratterizzazione morfologica e chimica dei campioni di biossido di titanio: (a) ESEM modello ZEISS EVO 50 EP, (b) diffrattometro Philips PW-1830.**

## 6.2 Soluzione del colorante

Il composto modello utilizzato è il colorante azoico reattivo Rosso Drimaren X-6BN (Cl: Reactive Red 243, RR243), la cui struttura molecolare è riportata in figura 6.7. Il colorante è fornito da Italdenim (I) sotto forma di polvere, quindi è portato in soluzione con acqua deionizzata a temperatura di 80°C a dare una soluzione madre con concentrazione di 1,2 g/L, dalla quale successivamente sono ricavate per diluizione le concentrazioni richieste nelle diverse prove.

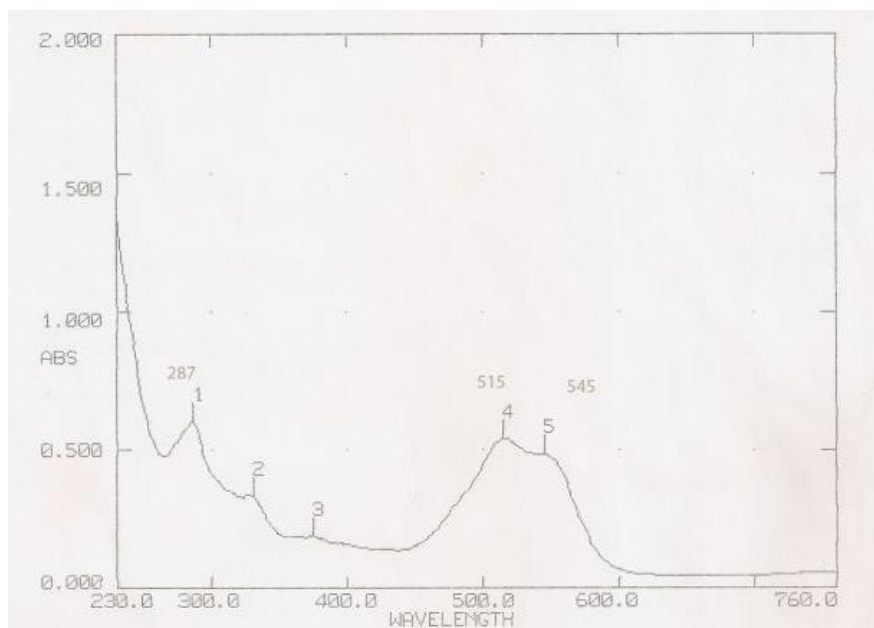


**Tre tipi di molecola X** tipo 1: X=Y= SO<sub>3</sub>H ; tipo 2: X= SO<sub>3</sub>H, Y= H; tipo 3: X=Y=H

**Figura 6.7 – Struttura molecolare del colorante RR243.**

Lo spettro di assorbimento del colorante RR243, riportato in figura 6.8, è stato ottenuto con misure spettrofotometriche (appendice C), per mezzo di uno strumento Unicam con una cella con cammino ottico di 1 cm, le cui caratteristiche sono riportate in tabella 6.5. A partire dallo spettro di assorbimento è possibile determinare le lunghezze d'onda caratteristiche del colorante.





**Figura 6.8 – Spettro di assorbimento del colorante RR243.**

In questo caso lo spettro è stato ricavato per una soluzione di acqua deionizzata e colorante RR243 in concentrazione 25 mg/L. Si possono osservare tre lunghezze d'onda caratteristiche, rispettivamente a 545, 515 e 287 nm.

Si è quindi ricavata la retta di taratura del colorante RR243, preparando soluzioni a concentrazione nota e valutando in corrispondenza a ognuna di queste il valore di assorbanza alle lunghezze d'onda caratteristiche del colorante. Infine, i valori ricavati, riportati in tabella 6.2, sono stati correlati con una regressione lineare, così come rappresentato in figura 6.9, nella quale si riportano tutti i valori di assorbanza misurati.

**Tabella 6.2 – Valori di concentrazione e unità di assorbanza misurati per il colorante RR243.**

Concentrazione [mg/L]	Unità di assorbanza [UA]		
	$\lambda = 515 \text{ nm}$	$\lambda = 545 \text{ nm}$	$\lambda = 287 \text{ nm}$
5	0,096	0,088	0,101
	0,096	0,09	0,094
7,5	0,142	0,13	0,154
	0,147	0,128	0,152
10	0,188	0,169	0,204
	0,19	0,173	0,204
15	0,281	0,254	0,302
	0,279	0,251	0,299
20	0,374	0,34	0,404
	0,375	0,34	0,403
25	0,464	0,423	0,506
	0,466	0,422	0,507

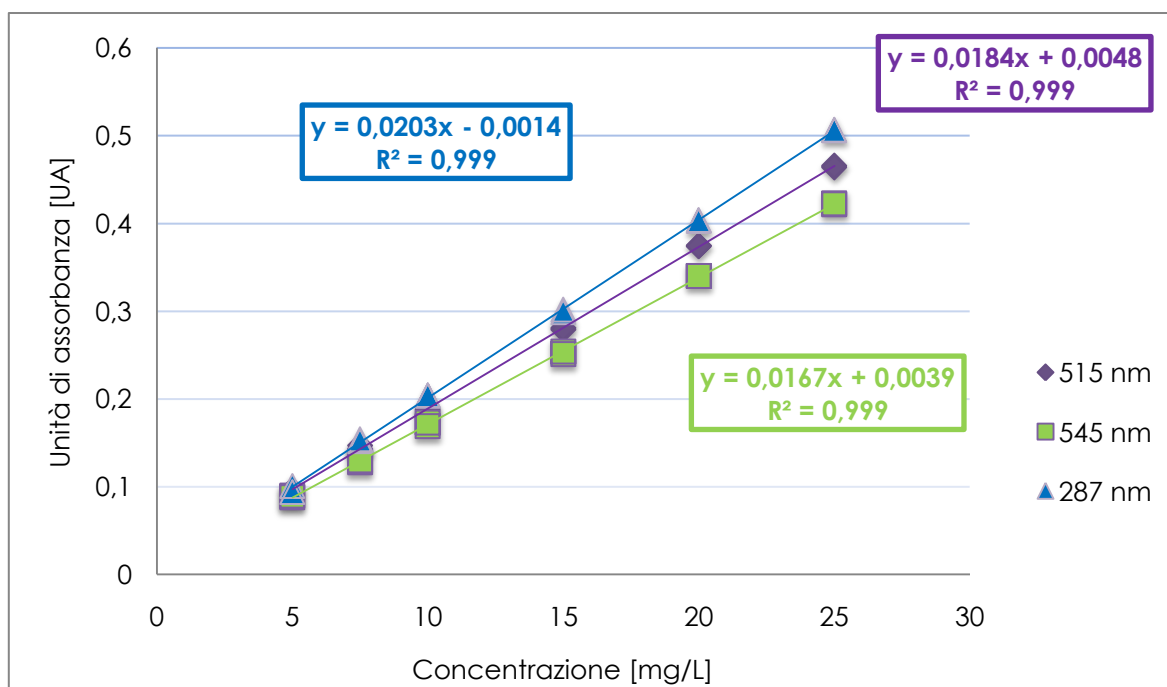


Figura 6.9 – Retta di taratura, equazione e coefficiente  $R^2$  per il colorante RR243.

### 6.3 Prove fotoelettrochimiche

Le prove fotoelettrochimiche sono state svolte con misure crono-amperometriche in grado di valutare la risposta in fotocorrente del materiale sottoposto a irraggiamento.

Le prove sono state condotte in una cella in polipropilene a 3 elettrodi con area di base  $450 \text{ cm}^2$  e volume  $6 \text{ L}$ . In questa configurazione si sono utilizzati campioni di dimensioni  $5 \times 5 \text{ cm}$  del catalizzatore prodotto come elettrodi di lavoro (anodo), una rete in titanio attivato di dimensioni  $13 \times 7 \text{ cm}$  come contro elettrodo (catodo) e un elettrodo di riferimento  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $+ 0,197 \text{ V}$  vs NHE).

L'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo sono stati mantenuti a distanza costante di  $10 \text{ cm}$ , così come si è fissato il livello di immersione dei componenti all'interno dell'elettrolita, pari a  $5 \text{ cm}$ . Per quel che concerne l'elettrodo di riferimento, questo è stato posizionato in prossimità dell'elettrodo di lavoro. Come elettrolita si sono utilizzate soluzioni a diverse concentrazioni di acqua deionizzata, cloruro di potassio (KCl) e colorante RR243.

L'illuminazione è stata effettuata con una lampada UV Helios Italquartz a bassa pressione di potenza  $15 \text{ W}$ , alimentata da un generatore dedicato, con spettro di emissione monocromatico a lunghezza d'onda  $254 \text{ nm}$ .

L'apparecchio è stato posizionato all'interno di una guaina in quarzo del diametro di  $3,5 \text{ cm}$  e lunghezza  $42 \text{ cm}$ , immersa verticalmente nel reattore.

La lampada è stata finestrata per mezzo di un foglio di cartone in modo che la sorgente emissiva fosse costituita solamente dalla porzione di lampada immersa e che l'irraggiamento prodotto dalla porzione emersa potesse essere considerato trascurabile. In funzione dei ridotti tempi di prova a cui è stata sottoposta la lampada in relazione alla sua vita media complessiva, si è considerata costante la sua potenza radiativa. La lampada UV utilizzata può essere osservata in figura 6.10, mentre la cella fotoelettrochimica descritta è visibile nelle figure 6.11 e 6.12.

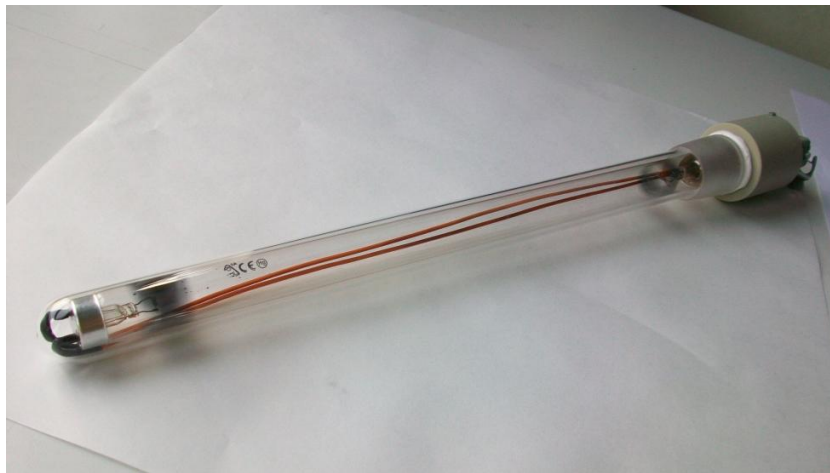


Figura 6.10 – Lampada Helios Italquartz utilizzata per le prove di fotodegradazione.

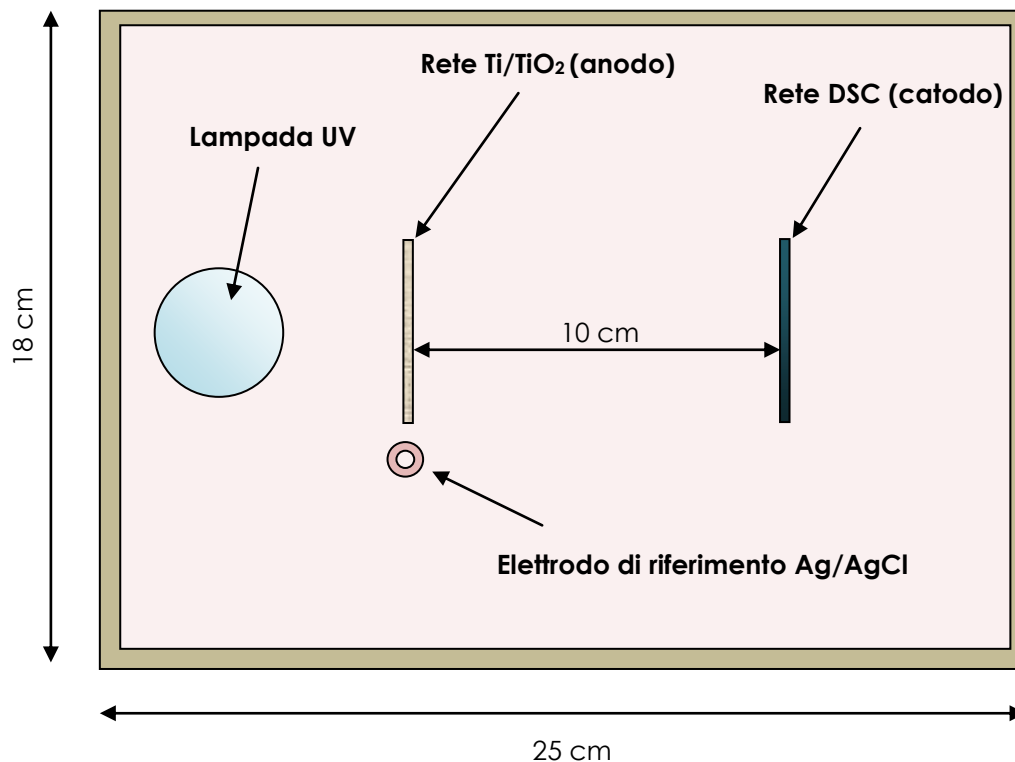
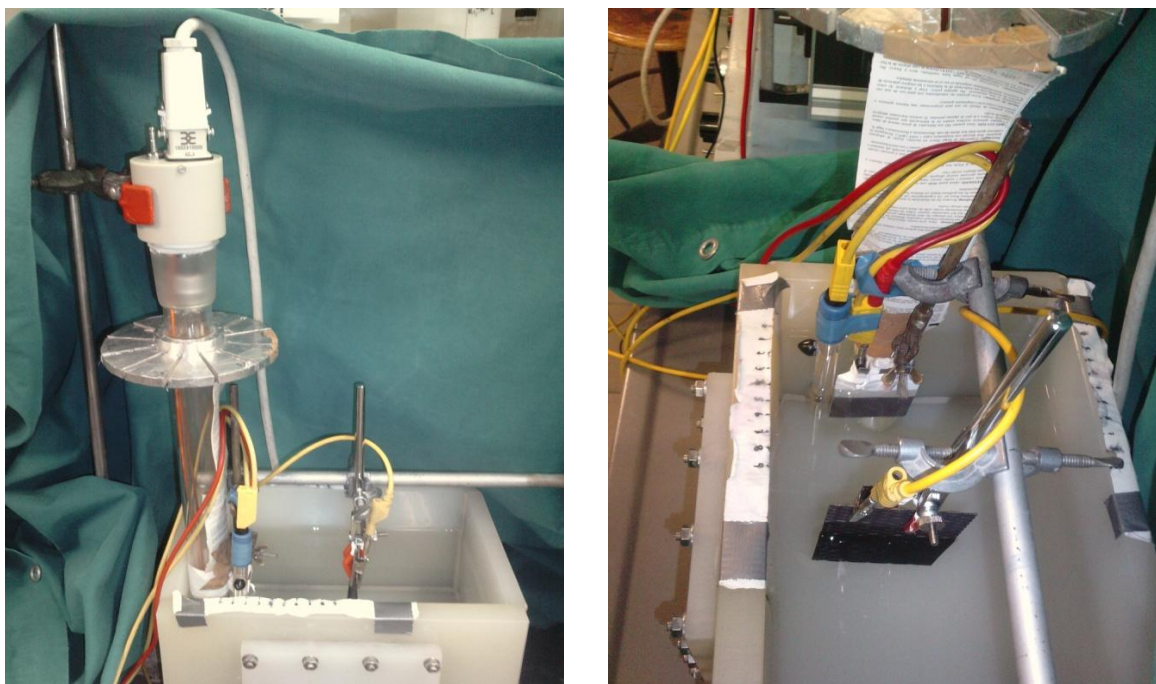


Figura 6.11 – Rappresentazione schematica della cella elettrochimica utilizzata per le prove fotoelettrochimiche, vista dall'alto.



**Figura 6.12 – Cella fotoelettrochimica utilizzata per le prove fotoelettrochimiche.**

Si è fatto ricorso a due diverse configurazioni strumentali a seconda degli obiettivi sperimentali specifici, con le quali si sono imposte le polarizzazioni tra gli elementi costituenti la cella e contestualmente si è misurata la risposta elettrica dei componenti:

- A. Apparato costituito da potenziostato AMEL modello 549 e due multimetri TTI 1604 utilizzati come potenziometro e amperometro, visibile in figura 6.13a.
- B. Potenziostato/amperometro modello 273/A EG&G (Princeton Applied Research, USA), visibile in figura 6.13b.

Dai valori di intensità di corrente ottenuti si sono calcolati i valori di densità di corrente, riferiti all'unità di superficie di fotocatalizzatore, attraverso la relazione 6.1:

$$\varphi = \frac{I}{S} \quad (6.1)$$

in cui:

$\varphi$  [mA cm<sup>-1</sup>] = densità di corrente,

$I$  [mA] = intensità di corrente,

$S$  [cm<sup>2</sup>] = superficie dell'elettrodo di lavoro.

Ogni prova in configurazione strumentale A è durata 360 s, condotta per i primi 60 s senza illuminazione, così da raggiungere condizioni iniziali di stazionarietà, e quindi con lampada attivata per i restanti 300 s, a ottenere misure dei parametri elettrici stabilizzate.

Le prove in configurazione strumentale B sono durate ciascuna 45 minuti, ripetute in doppio, la prima volta con la lampada attivata in condizioni stabilizzate per l'intero tempo di processo e la seconda con la lampada spenta.

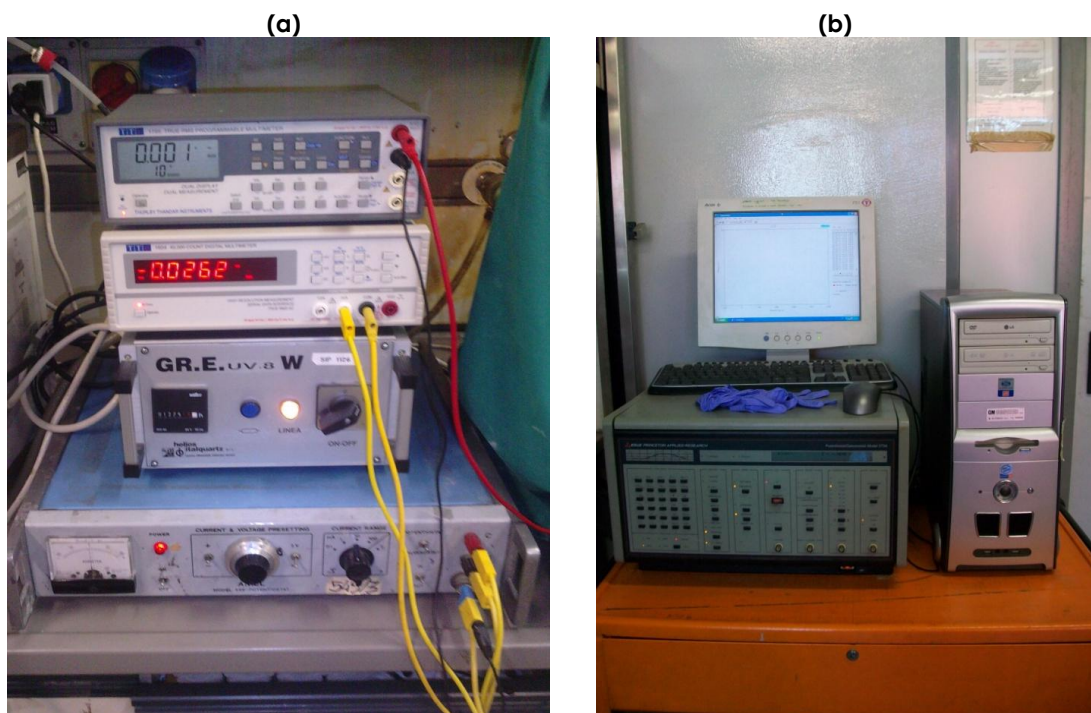


Figura 6.13 – Configurazioni strumentali utilizzate per le prove fotoelettrochimiche: (a) potenziostato AMEL modello 549, due multimetri TTI 1604 utilizzati come potenziometro e amperometro, (b) potenziostato/amperometro modello 273/A EG&G (Princeton Applied Research, USA).

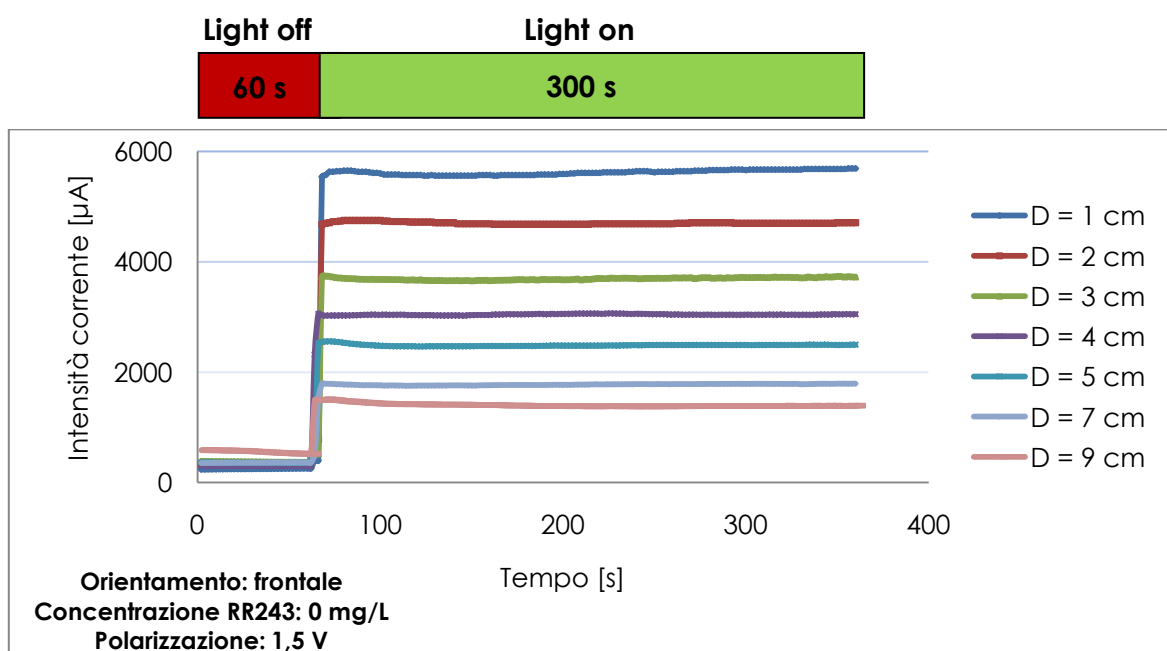


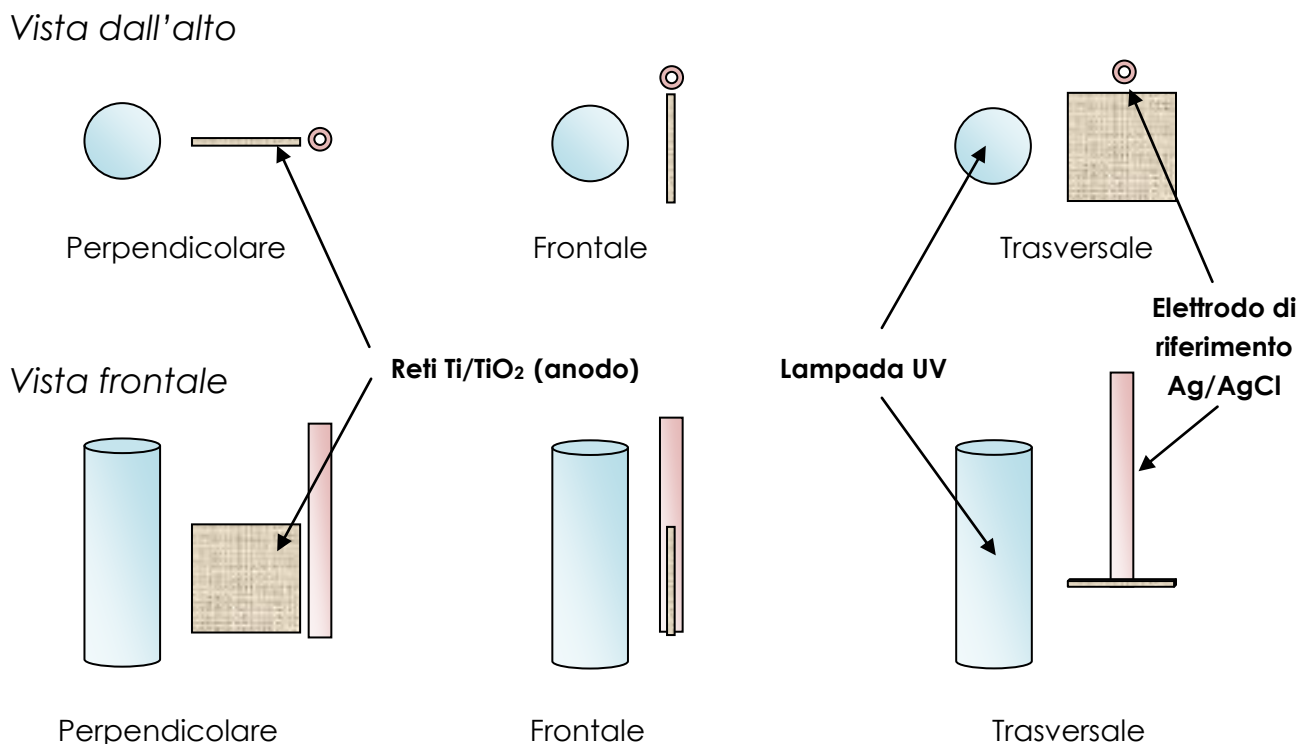
Figura 6.14 – Schema delle prove fotoelettrochimiche di configurazione strumentale A.

Le prove fotoelettrochimiche sono state realizzate con l'obiettivo di valutare la risposta fotoelettrica del materiale catalitico in relazione alla variazione di alcuni parametri operativi.

Una prima fase è stata svolta con configurazione strumentale A, nella quale si è misurata la corrente di cella, secondo le modalità già descritte, al variare di alcuni parametri operativi. In questa fase si sono svolte prove di tipo potenziostatico, ovverosia la polarizzazione di cella è stata imposta e mantenuta costante per l'intera durata della prova. Le prove sono state eseguite cosicché fossero sperimentate tutte le combinazioni dei parametri operativi, in modo che i risultati fossero esaustivi del comportamento del fotocatalizzatore in qualsivoglia condizione sperimentale. A seguire sono indicati i parametri operativi sui quali si è operato nel corso delle prove.

- **Orientamento della rete Ti/TiO<sub>2</sub> in relazione alla sorgente luminosa**

La risposta fotoelettrica è stata misurata in diverse condizioni di illuminazione della superficie fotocatalitica, posizionata frontalmente, perpendicolarmente o trasversalmente rispetto alla sorgente luminosa così come mostrato in figura 6.15.

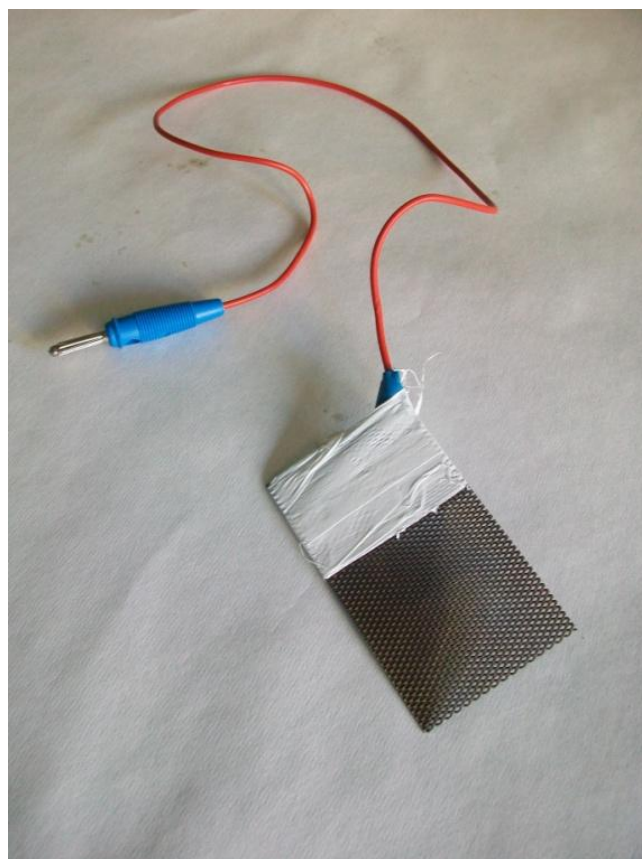


**Figura 6.15 – Rappresentazione schematica delle differenti condizioni di orientamento dei campioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub> che sono state sperimentate nel corso delle prove fotoelettrochimiche.**



Il collegamento elettrico delle reti  $\text{Ti/TiO}_2$  è stato isolato in maniera tale da poter essere immerso nella soluzione di lavoro, come si può osservare in figura 6.16.

L'elettrodo di riferimento è stato posizionato in modo da non ostacolare la radiazione luminosa e pertanto da non inficiare negativamente i risultati delle prove; inoltre il setto poroso è stato collocato in modo da essere contiguo alla superficie catalitica durante tutta la durata delle prove.



**Figura 6.16 – Campione di rete  $\text{Ti/TiO}_2$  utilizzato per le prove fotoelettrochimiche.**

- **Distanza della rete  $\text{Ti/TiO}_2$  dalla sorgente luminosa**

La rete  $\text{Ti/TiO}_2$  è stata allontanata progressivamente dalla sorgente luminosa a ogni prova con passo di 1 cm, a partire dalla distanza di 1 cm dalla parte più vicina alla superficie della lampada con orientamento frontale e a partire da 0,5 cm dalla distanza minima tra rete e lampada con orientamenti perpendicolare e trasversale.

Per l'orientamento frontale si sono eseguite misure a 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 cm di distanza dalla lampada, mentre per gli orientamenti perpendicolare e trasversale le prove sono state condotte a 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5 cm di distanza dalla lampada.

Nel corso degli spostamenti anodo, catodo ed elettrodo di riferimento sono rimasti vincolati e non si sono modificate le loro posizioni relative, così da non variare le condizioni elettrochimiche della cella a 3 elettrodi.

- **Concentrazione del colorante nella soluzione di lavoro**

Durante ogni prova la soluzione acquosa era costituita da acqua deionizzata con cloruro di potassio (KCl) 4,2 mM, cui si è aggiunto colorante RR243 in concentrazioni via via crescenti: 0 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L.

Si è supposta nulla l'influenza degradativa nelle condizioni di prova sulla concentrazione di colorante in cella trattandosi di una superficie catalitica molto ridotta, esposta a irraggiamento per brevi intervalli di tempo e contenuta all'interno di un reattore di volume significativo (6 L).

Tale ipotesi è stata verificata per mezzo di misure spettrofotometriche della soluzione all'inizio e al termine delle prove, finalizzate a valutare l'eventuale variazione di concentrazione del colorante.

- **Tensione di polarizzazione anodica**

La polarizzazione di cella ha assunto tre valori specifici, che sono stati mantenuti costanti per l'intera durata della prova a essi legata. Il valore misurato corrisponde alla polarizzazione anodica (bias) imposta alle reti di fotocatalizzatore con riferimento all'elettrodo di riferimento Ag/AgCl presente in cella. Non si tratta pertanto propriamente della tensione di cella. I tre valori sono:

- i. polarizzazione nulla, 0 V
- ii. lieve polarizzazione, 0,5 V
- iii. polarizzazione sostenuta, 1,5 V

- **Soluzione di ossidazione anodica**

Si sono condotte prove utilizzando campioni di reti Ti/TiO<sub>2</sub> prodotte per ossidazione anodica sia con soluzione di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e acido fluoridrico (HF) 0,15% che con soluzione di glicerolo (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) e ammonio fluoruro (NH<sub>4</sub>F) 0,5%.

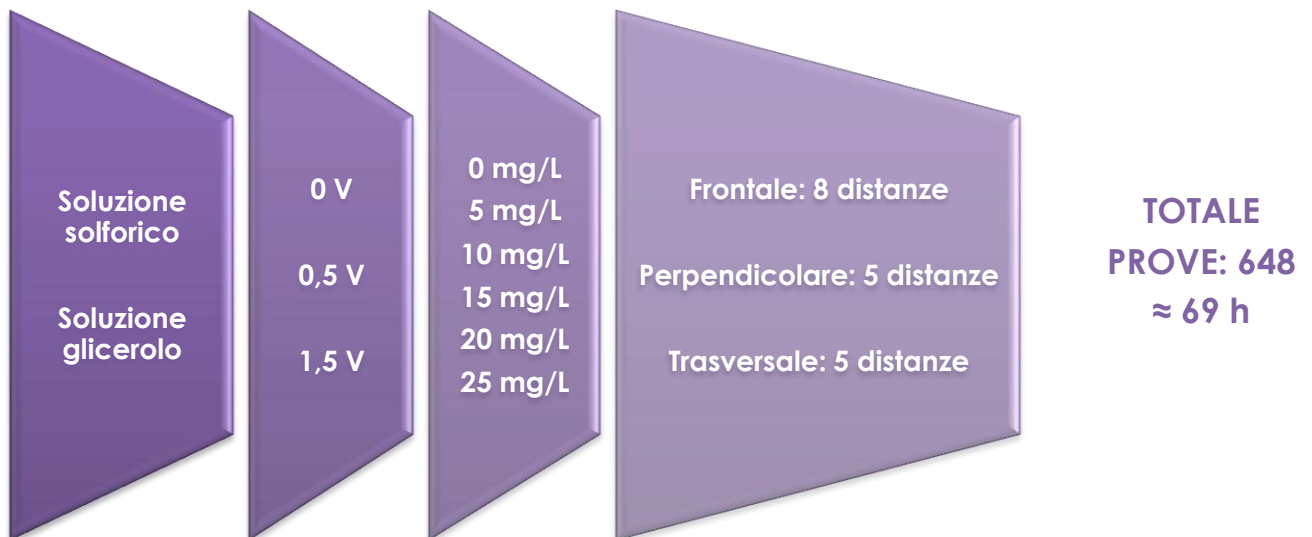
Successivamente sono state condotte prove in configurazione strumentale B di tipo potenziodinamico, atte a verificare con continuità l'influenza della polarizzazione anodica sulla fotocorrente tra 0 V e 2,5 V. In questo caso si è impostato lo strumento affinché applicasse una polarizzazione anodica linearmente crescente. Le prove sono state condotte a distanza di 1 cm dalla lampada per orientamento frontale e 0,5 cm per orientamento perpendicolare, con concentrazione di colorante RR243 di 25 mg/L.

Le prove sono state riprodotte nelle medesime condizioni utilizzando un filo di platino come anodo al posto del campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub>, a descrizione del potenziale di riduzione standard per lo sviluppo di idrogeno in cella.



In figura 6.17 è riportata una rappresentazione grafica dello schema delle prove fotoelettrochimiche condotte. Si sono effettuate tante prove quante sono le combinazioni delle determinazioni assunte dai parametri operativi sui quali si è operato.

## 1. PROVE POTENZIOSTATICHE



## 2. PROVE POTENZIODINAMICHE



Figura 6.17 - Riassunto della struttura delle prove fotoelettrochimiche.

## 6.4 Prove di degradazione

Sono state impostate prove per valutare la capacità del materiale fotocatalitico di degradare il colorante RR243, presente inizialmente nel reattore in concentrazione di 25 mg/L in soluzione acquosa di acqua deionizzata e cloruro di potassio (KCl) 4,2 mM.

La configurazione reattoristica è stata sviluppata secondo i risultati dell'elaborazione dei dati ricavati nel corso delle prove fotoelettrochimiche.

La misura dei rendimenti di rimozione è stata condotta per mezzo di misure spettrofotometriche atte a valutare l'effettiva decolorazione subita dalla soluzione e per mezzo di analisi di TOC atte a determinare la mineralizzazione dello stesso con il progredire della prova. Il piano analitico è descritto nel paragrafo 6.4.2.

### 6.4.1 Reattore coassiale

In questa configurazione reattoristica la rete è disposta coassialmente rispetto all'unica lampada deputata all'irraggiamento, a sua volta posizionata centralmente lungo l'asse del reattore. Quest'ultimo è costituito da un cilindro in vetro Pirex di diametro interno 8 cm e altezza 55 cm, nel quale si sono introdotti 1,8 L di soluzione di lavoro.

La lampada UV utilizzata è la medesima impiegata per le prove fotoelettrochimiche e già descritta al paragrafo 6.3.

La superficie fotocatalitica in questa configurazione reattoristica è costituita da una rete Ti/TiO<sub>2</sub> cilindrica di diametro 4,5 cm e altezza 40 cm, collegata al polo positivo (anodo) di un potenziostato AMEL modello 549. La superficie catalitica fotoattivata corrisponde alla superficie interna del cilindro e misura 565 cm<sup>2</sup>.

La rete Ti/TiO<sub>2</sub> è fissata alla corona smerigliata posta alla sommità della lampada, lungo la porzione emersa di quest'ultima rispetto alla soluzione di lavoro, sezione alla quale vengono fissati pure i contatti elettrici. Il gruppo costituito da lampada e fotocatalizzatore può essere osservato in figura 6.18.

Una rete di titanio attivato di dimensioni 40x26 cm è disposta lungo la parete interna del reattore e collegata al polo negativo del potenziostato (catodo). La tensione di polarizzazione anodica imposta al fotoanodo è stata regolata a 1,5 V vs Ag/AgCl (+ 0,197 V vs NHE), valore che non corrisponde all'effettiva tensione di cella, quanto alla differenza di potenziale presente tra anodo ed elettrodo di riferimento (bias). Un multimetro TTI 1604 è stato utilizzato come amperometro nel corso delle prove a misurare la corrente di cella.

L'ossigenazione è effettuata per mezzo di insufflazione di aria attraverso un setto poroso, collocato alla base del reattore, con un una portata di 75 L/h.

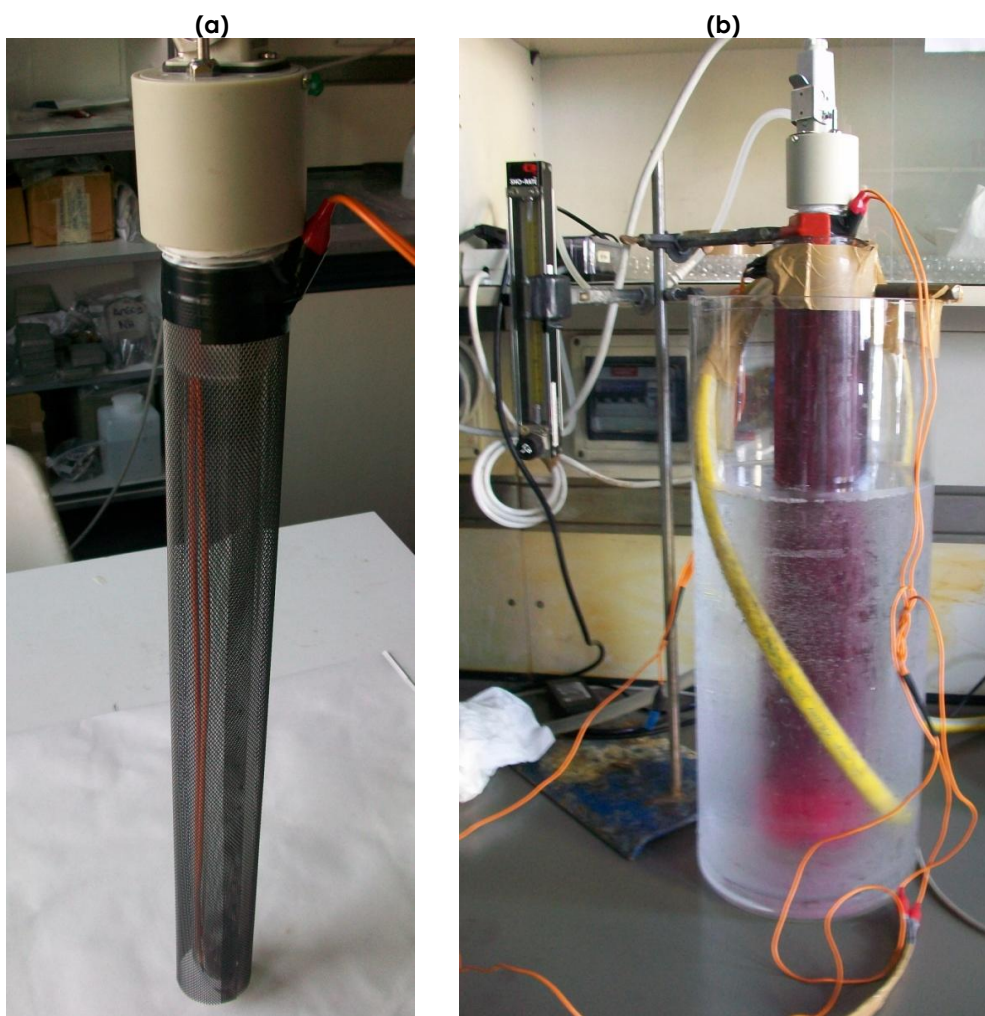
Il reattore è termostato per mezzo di una camicia esterna di altezza 52 cm e diametro 21 cm, nel quale è stata fatta correre acqua di rete così da garantire una temperatura costante di circa 20°C della soluzione di lavoro.

La configurazione descritta può essere osservata in figura 6.19, 6.20 e 6.21.

La matrice acquosa utilizzata ha conducibilità elettrica specifica paragonabile a quella dell'acqua di rete (625  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), garantita per mezzo dell'aggiunta di cloruro di potassio (KCl) 4,2 mM, e alcalinità pari a 10 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  (0,2 meq/L), valore di fondo dell'acqua deionizzata. Le condizioni operative descritte sono sintetizzate in tabella 6.4.

**Tabella 6.4 – Condizioni di lavoro per le prove di degradazione nel reattore coassiale.**

Colorante	RR243
Concentrazione [mg/L]	25
Matrice	Acqua deionizzata + KCl 4,2 mM
Polarizzazione [V]	1,5
Superficie anodica [ $\text{cm}^2$ ]	565
Superficie catodica [ $\text{cm}^2$ ]	1000



**Figura 6.18 – Lampada e rete Ti/TiO<sub>2</sub> fotocatalitica utilizzate nel corso delle prove: (a) gruppo lampada-rete all'esterno del reattore, (b) configurazione di lavoro con lampada e rete Ti/TiO<sub>2</sub> posizionate all'interno del reattore di fotodegradazione.**

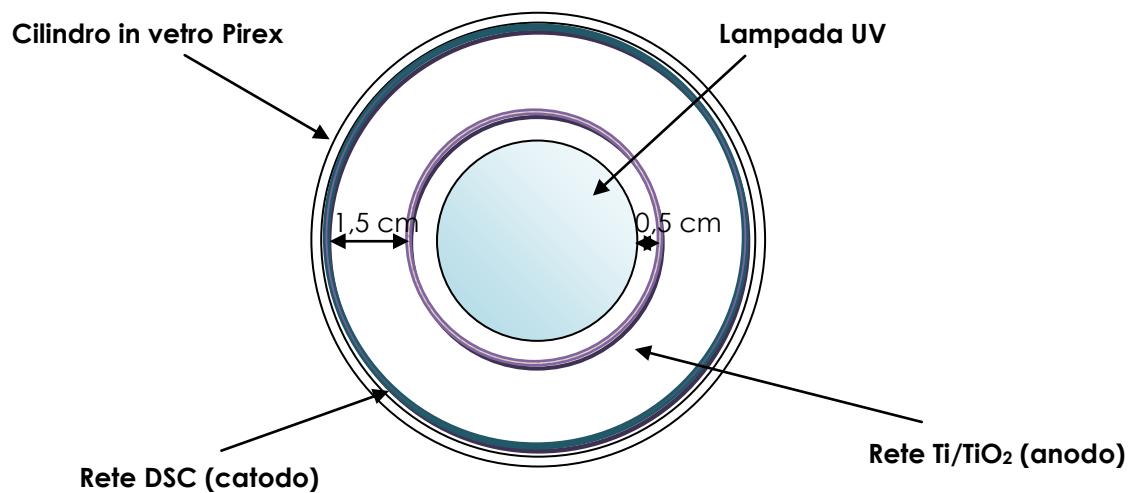
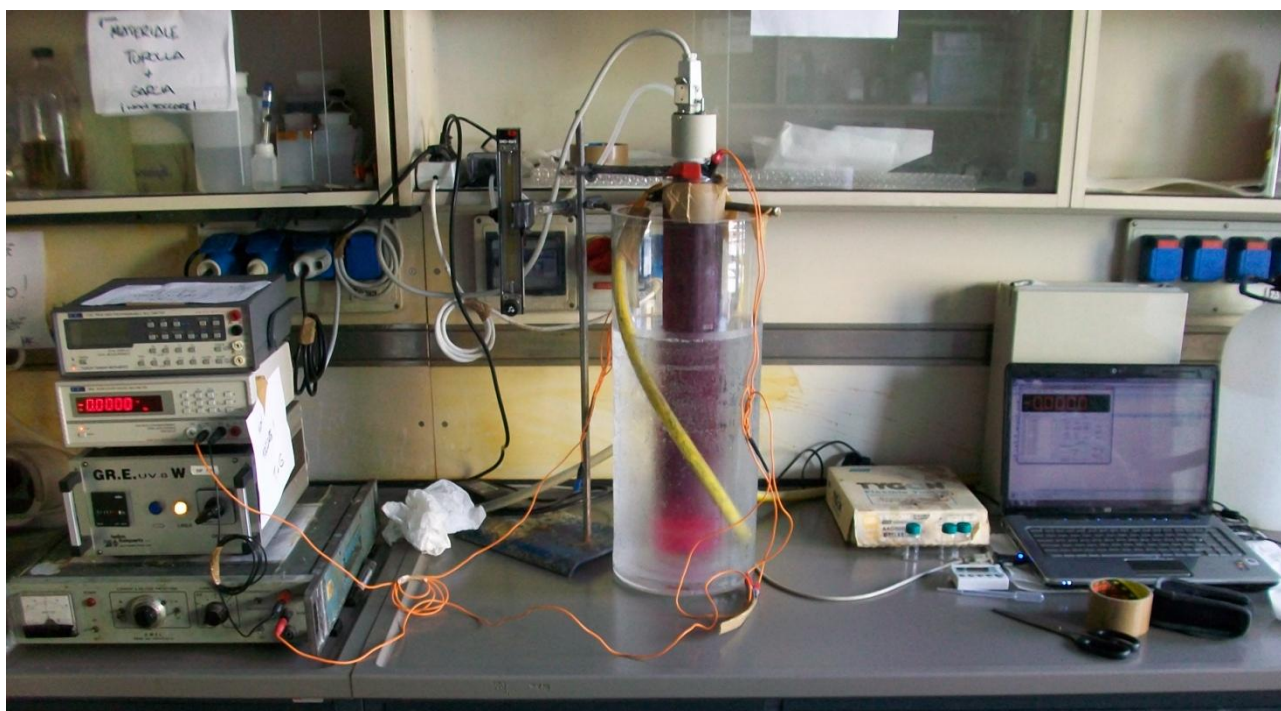


Figura 6.19 – Rappresentazione schematica del reattore di fotodegradazione.



Figura 6.20 – Reattore di fotodegradazione. Si possono osservare i contatti elettrici deputati alla polarizzazione del catalizzatore (rossi) e del catodo in DSC (neri). I tubi in materiale plastico sono utilizzati per il ricircolo dell'acqua di rete nel cilindro esterno necessario al raffreddamento del reattore.





**Figura 6.21 – Apparato di fotodegradazione e strumentazione utilizzata per il suo funzionamento.**

## 6.4.2 Piano analitico

Si sono svolte due prove di degradazione della durata di 105 minuti, finalizzate alla valutazione della decolorazione del colorante azoico. I campioni sono stati prelevati durante il processo con la seguente scansione temporale: 0', 3', 5', 10', 15', 30', 45', 60', 75', 90', 105', 120'. Per ognuna delle serie si sono effettuate misure di assorbanza con uno spettrofotometro Unicam, mentre la prima serie è stata sottoposta anche ad analisi di TOC con un analizzatore Shimadzu.

Successivamente sono state condotte due ulteriori prove di lungo periodo, della durata di 180 minuti, con l'obiettivo di valutare la mineralizzazione del composto organico per tempi lunghi di processo. In questo caso la scansione di campionamento effettuata è la seguente: 0', 3', 5', 10', 15', 30', 45', 60', 75', 90', 105', 120', 135', 150', 165', 180'. Entrambe le serie sono state sottoposte a misure di assorbanza e ad analisi di TOC.

Le caratteristiche degli strumenti utilizzati sono riportati in tabella 6.5.

I campioni destinati ad analisi spettrofotometriche sono stati conservati in condizioni di buio così da impedire eventuali fenomeni di fotolisi successivi alla prova, mentre quelli destinati ad analisi di TOC sono stati conservati in condizioni di buio e alla temperatura di 4°C. In ogni caso le analisi sui campioni sono state effettuate il giorno stesso del prelievo.

Il volume di ogni prelievo era di approssimativamente 5 mL, così da comportare una riduzione di volume complessiva durante le prove a lungo termine di 80 mL circa, valore inferiore al 10% del volume complessivo.

**Tabella 6.5 – Caratteristiche degli strumenti utilizzati per l'analisi dei campioni.**

<b>Parametro</b>	<b>Strumento</b>	<b>Metodo</b>	<b>Errore</b>	<b>Limite rilevabilità</b>
Assorbanza	Spettrofotometro Unicam UV-VIS 2	-	1%	0,003 unità di assorbanza
TOC	TOC Analyzer 3030 A Shimadzu	Standard Methods 5310 B, 2005	20%	0,3 mg C/L

## Risultati

Il presente capitolo è dedicato all'elaborazione dei dati raccolti durante il lavoro sperimentale e alla descrizione dei risultati ottenuti.

Dapprima si riportano le evidenze legate al processo di ossidazione anodica e i risultati della caratterizzazione morfologica e chimica del materiale fotocatalitico prodotto, in grado di evidenziare le proprietà morfologiche e chimiche del biossido di titanio.

Successivamente, sono elaborati i dati ottenuti nel corso delle prove fotoelettrochimiche, compiute sul materiale così da indagarne il comportamento legato ai fenomeni di fotoattivazione in dipendenza da alcuni parametri operativi di studio.

Dai risultati ottenuti si sono individuate alcune linee guida per lo sviluppo di un reattore fotocatalitico, di cui si è quindi modellizzato il comportamento fotoelettrico. A partire dai medesimi risultati si sono indagate le cinetiche chimiche coinvolte nei processi studiati.

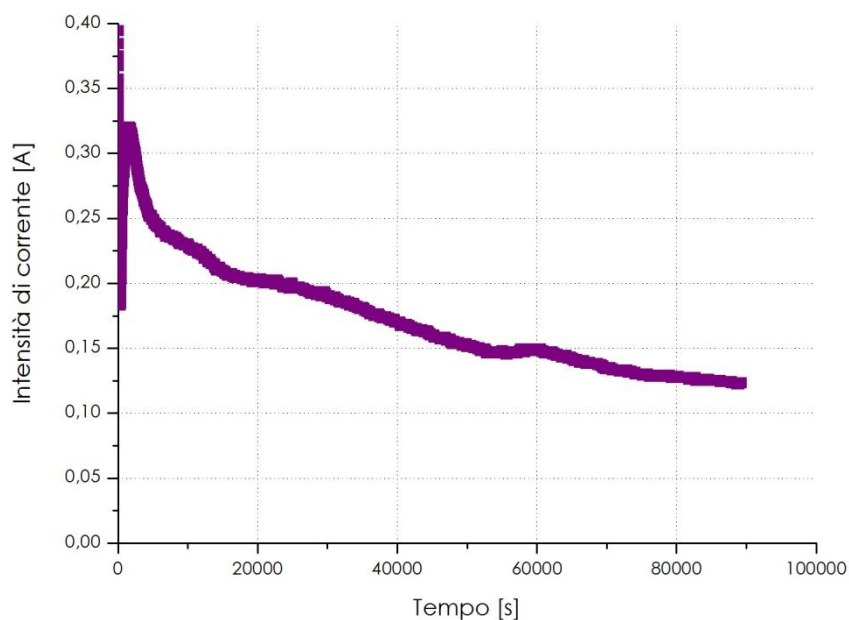
Infine, si presentano i risultati ottenuti durante la degradazione di un colorante azoico in un reattore assemblato secondo le indicazioni ricavate a seguito delle prove fotoelettrochimiche e per mezzo di questo si convalidano la modellizzazione fotoelettrica e le ipotesi riferite alle cinetiche di processo.

A margine di tale lavoro si sono compiute prove di degradazione con la configurazione reattoristica sviluppata da De Rossi (AA 2008/2009), volte alla valutazione dell'influenza di un sistema di ricircolo alla resa di processo. I risultati sono presentati in appendice D.

### 7.1 Processo di ossidazione anodica

Il materiale fotocatalitico utilizzato nel corso delle prove fotoelettrochimiche e di degradazione è stato prodotto per ossidazione anodica, secondo il procedimento riportato al paragrafo 6.1.1. A descrizione del processo si riporta in figura 7.1 la rappresentazione grafica dell'intensità di corrente registrata durante il processo compiuto in soluzione di glicerolo (modalità 1) in funzione del tempo di ossidazione. Dall'elaborazione si può osservare l'iniziale caduta dell'intensità di corrente in corrispondenza della formazione dell'ossido barriera, che viene quindi perforato, causando il raggiungimento del picco di intensità di corrente di 0,32 A.

Segue la fase di formazione delle strutture nanotubolari, da cui deriva una successiva riduzione dell'intensità di corrente, funzione dell'aumento di spessore dell'ossido. Non si dispone dei dati descrittivi l'andamento dell'intensità di corrente di cella per le ossidazioni compiute in soluzione di acido solforico dato che in questi casi le correnti eccedono le capacità dei multimetri utilizzati per la loro misurazione.



**Figura 7.1 – Intensità di corrente di ossidazione anodica in soluzione di glicerolo (modalità 1) in funzione del tempo di processo. Dati sperimentali elaborati con il software OriginPro 7.5.**

## 7.2 Caratterizzazione morfologica e chimica

I risultati della caratterizzazione morfologica e chimica forniscono informazioni riguardo alle qualità del biossido di titanio nanotubolare prodotto per ossidazione anodica.

In particolare le immagini SEM evidenziano la struttura morfologica della superficie dell'ossido, fornendo informazioni relative allo spessore, alla dimensione dei nanotubi e alla loro disposizione sulla superficie. Le analisi XRD vengono invece effettuate per valutare la presenza di biossido di titanio in forma cristallina anatasio.

In figura 7.2 sono riportate le immagini SEM relative al biossido di titanio cresciuto su supporti rettangolari con soluzione di ossidazione anodica di glicerolo ( $C_3H_8O_3$ ) e fluoruro di ammonio ( $NH_4F$ ) 0,5% (modalità 1, paragrafo 6.1.1) .

I diversi ingrandimenti effettuati al SEM permettono di osservare la struttura del film di ossido, costituito da una molteplicità di tubi di dimensioni nanometriche, i quali a un estremità risultano aperti verso l'esterno a costituire un'unica superficie porosa e all'altra invece appaiono in stretto contatto con il titanio sul quale sono cresciuti. Tali caratteristiche strutturali spiegano l'aumento di superficie specifica e la continuità elettrica manifestate dal materiale.



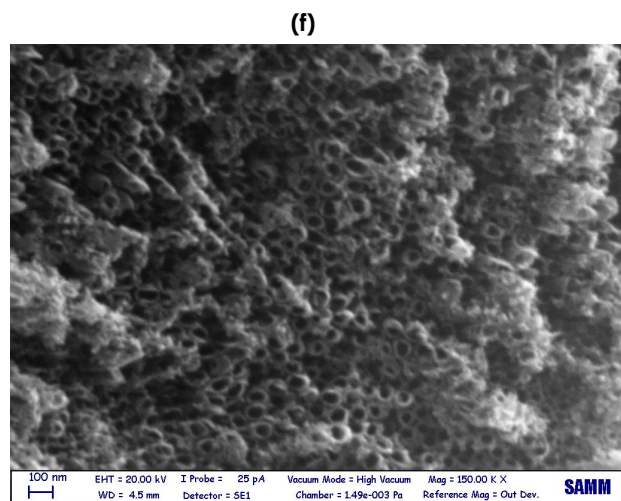
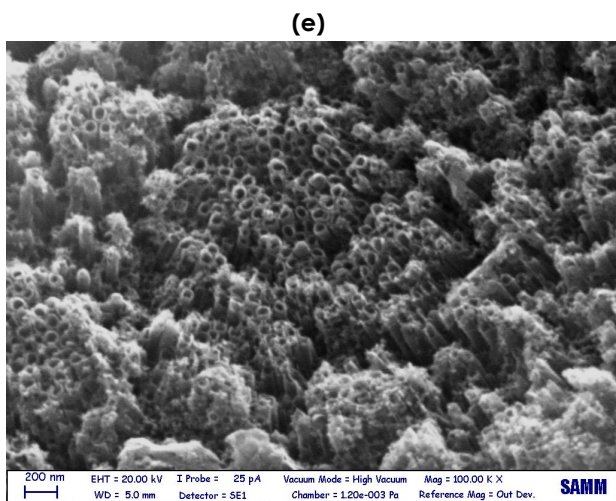
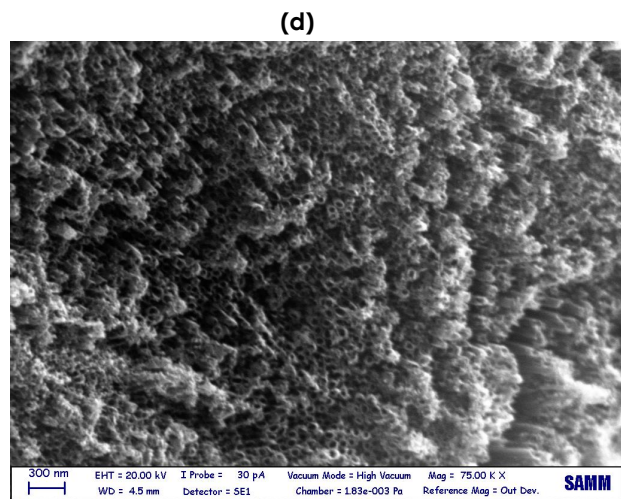
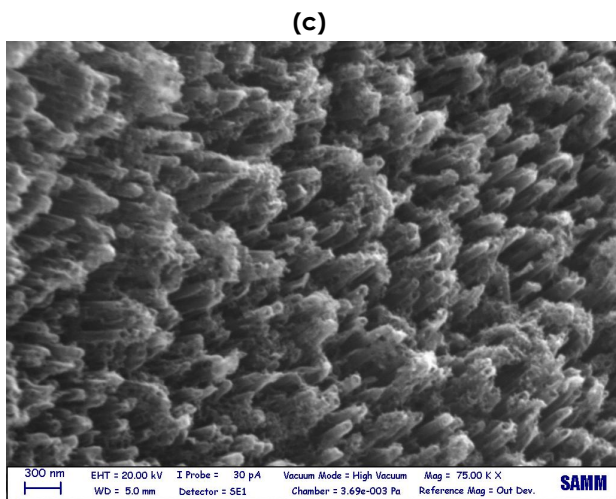
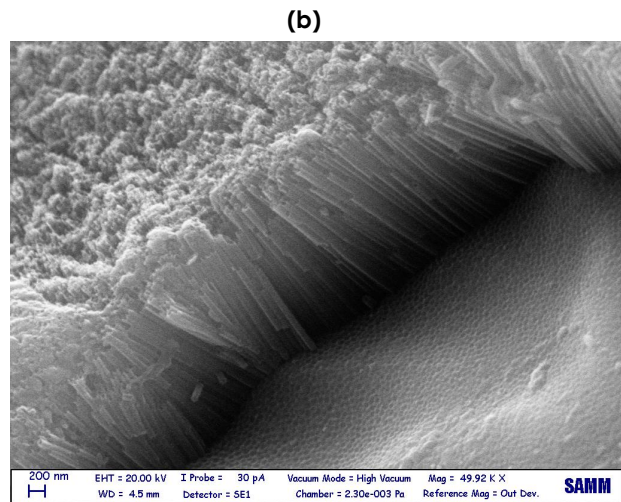
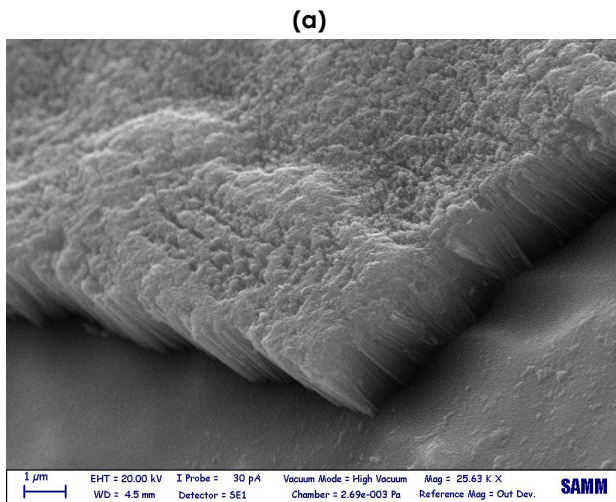


Figura 7.2 – Immagini SEM di un campione di biossido di titanio nanotubolare cresciuto per ossidazione anodica in soluzione di glicerolo (modalità 1). Diversi ingrandimenti: (a) 25kx, (b) 50kx, (c) e (d) 75kx, (e) 100kx, (f) 150kx.

Il biossido di titanio nanotubolare così prodotto presenta buone caratteristiche di ordine e compattezza, per quanto complessivamente l'aspetto dell'ossido risulti frastagliato.

Non sono presenti microcricche superficiali dell'ossido, che peraltro appare ben aderente al substrato metallico. Le strutture nanotubolari sono uniformi per tutta la loro lunghezza, cosicché le estremità superiori risultano aperte e ben formate.

Lo spessore rilevato dell'ossido, corrispondente alla lunghezza dei nanotubi, misura approssimativamente 1,5  $\mu\text{m}$ . Il diametro dei nanotubi è dell'ordine di 50÷70 nm.

La superficie si presenta complessivamente priva di depositi superficiali.

In figura 7.3 sono riportate alcune immagini SEM ottenute dall'analisi di campioni di biossido di titanio ottenuto a partire da soluzioni acquose di acido solforico (modalità 2 e 3, paragrafo 6.1.1). Le due specie di ossido si mostrano a tutti gli effetti appartenenti a una medesima tipologia, dal momento che le loro caratteristiche morfologiche appaiono pressoché identiche, così come i loro spettri XRD.

In questo caso si osserva una maggior compattezza e una maggior uniformità superficiale rispetto al biossido prodotto in soluzione di glicerolo. Lo spessore dell'ossido risulta di 500÷600 nm, il diametro medio dei nanotubi approssimativamente di 100÷150 nm.

Nelle immagini è possibile identificare dei depositi: si tratta di prodotti che tendono ad accumularsi sulla superficie a causa di una miscelazione della soluzione di ossidazione non sufficiente, la cui presenza può essere limitata riducendo la temperatura di processo, così da aumentarne la solubilità.

Non si tratta comunque di depositi significativi, sebbene a ognuno di questi possa essere imputata un'influenza negativa sul comportamento fotocatalitico della superficie, dal momento che la loro presenza causa la disattivazione dei siti attivi coperti.

Per quel che concerne gli spettri XRD, si riportano in figura 7.4 i risultati di un campione di rete prodotto in soluzione di glicerolo (modalità 1), analizzato sia prima che dopo il trattamento termico.

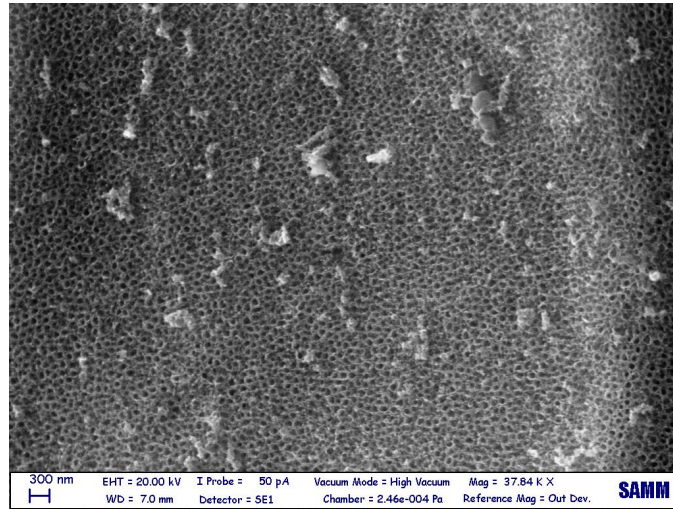
Nella spettro di diffrazione di raggi X in corrispondenza degli angoli caratteristici dell'anatasio, indicati graficamente per mezzo di frecce, si può osservare la modificazione indotta dal trattamento termico: precedentemente al trattamento non si evidenziano picchi significativi in prossimità degli angoli caratteristici dell'anatasio, come invece accade successivamente. I picchi caratteristici del titanio si conservano identici.

In figura 7.5 può essere osservato lo spettro caratteristico di campioni prodotti in soluzione di acido solforico (modalità 2 e 3), formalmente assimilabili tra loro. Anche in questo caso appaiono delle evidenze in corrispondenza degli angoli caratteristici dell'anatasio, seppur meno accentuate rispetto al caso precedente.

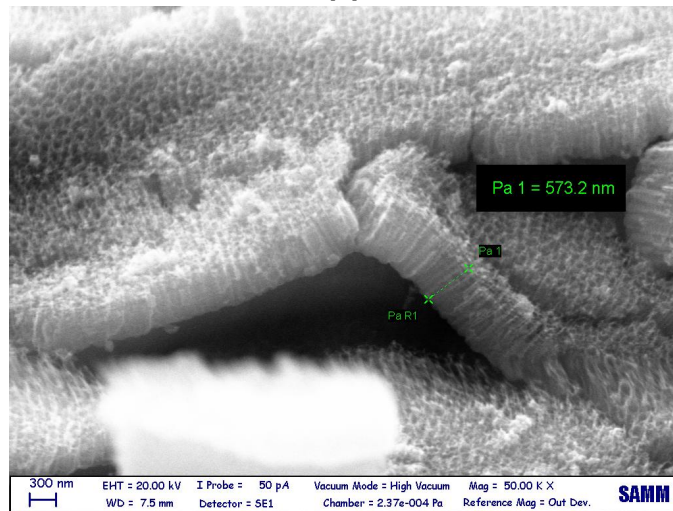
Si ricorda che la presenza di biossido di titanio con struttura anatasio risulta fondamentale per questo tipo di applicazione, dal momento che costituisce la forma cristallina maggiormente fotoreattiva e quindi indicata per i processi fotodegradativi.

A partire dai dati ricavati dalla spettroscopia di diffrazione di raggi X è possibile, secondo il metodo riportato da Jenkins e Snyder (1996), effettuare un'analisi quantitativa sulla percentuale di anatasio presente nell'ossido nanotubolare rispetto all'altra fase cristallina rutilo.

(a)



(b)



(c)

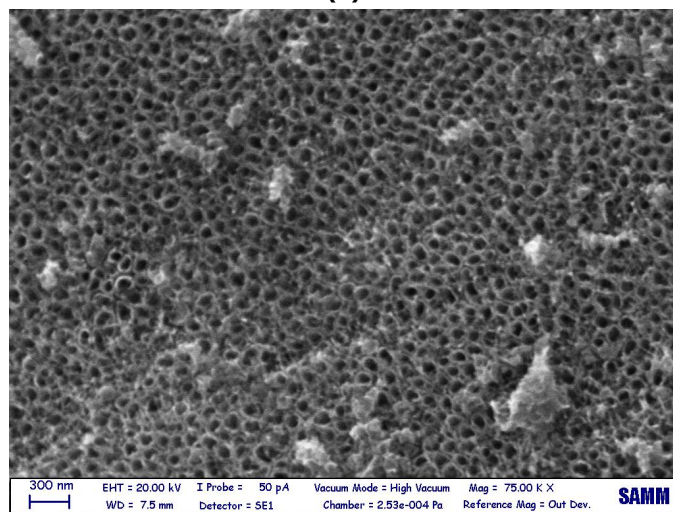
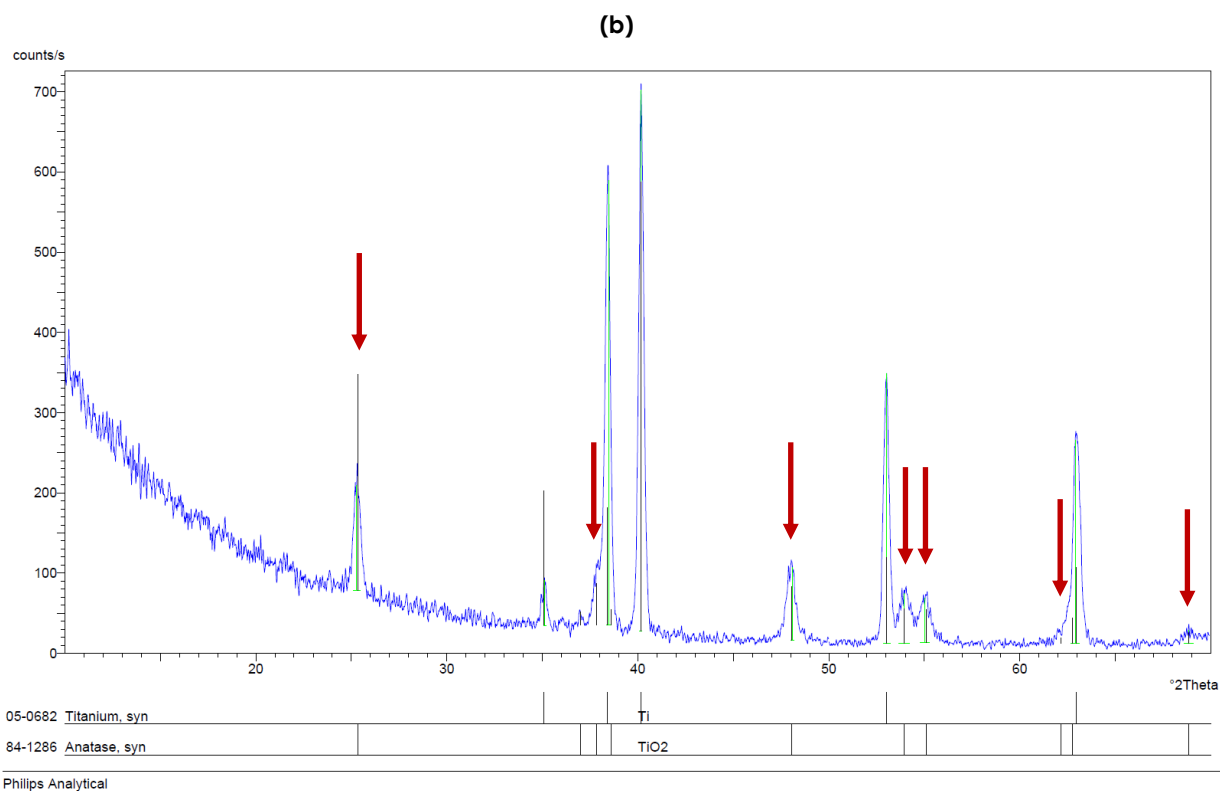
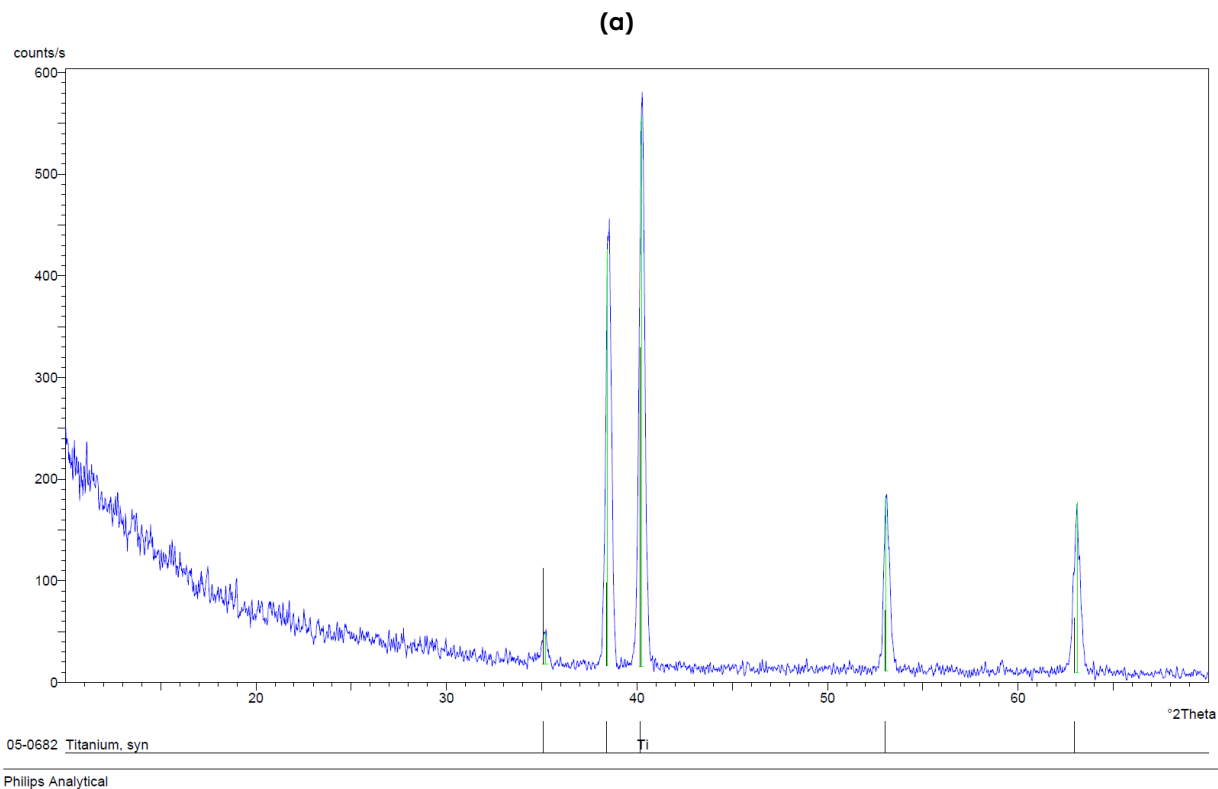
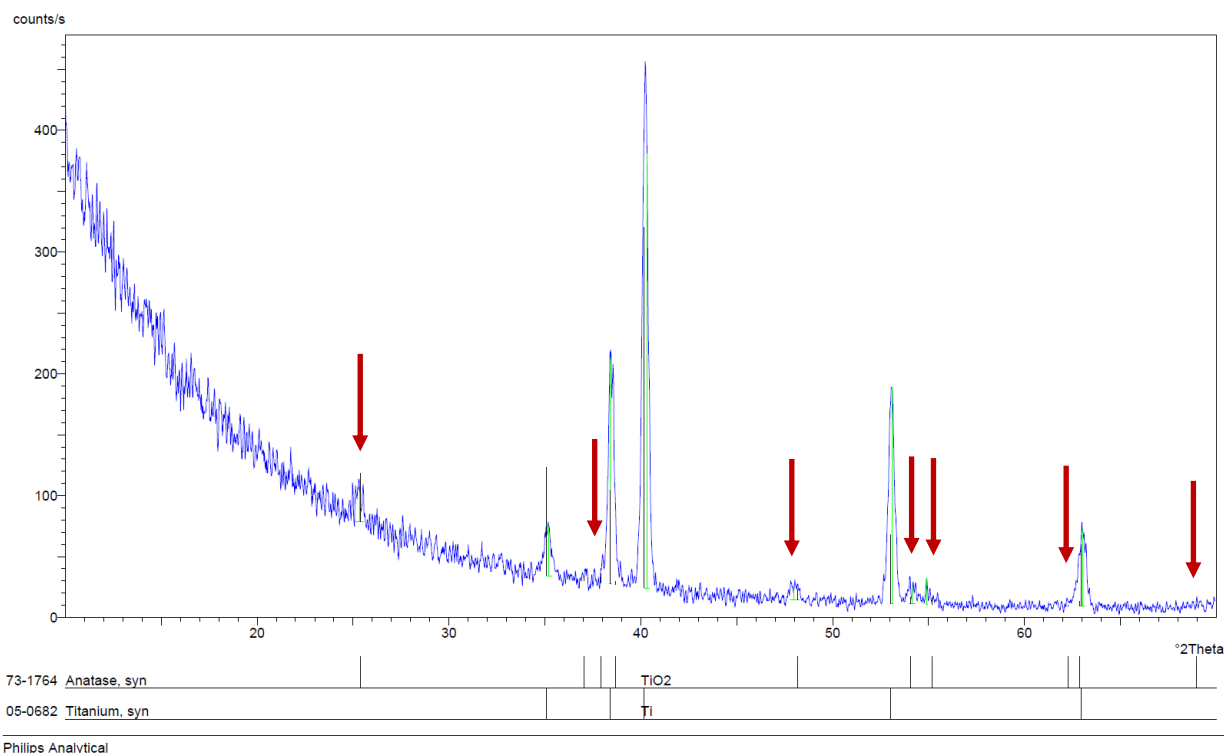


Figura 7.3 - Immagini SEM di un campione di biossido di titanio nanotubolare cresciuto per ossidazione anodica in soluzione di acido solforico (modalità 2 e 3). Diversi ingrandimenti: (a) 37,5 kx, (b) 50 kx, (c) 75 kx.



**Figura 7.4 – Spettro XRD di un campione di biossido di titanio nanotubolare cresciuto per ossidazione anodica in soluzione di glicerolo (modalità 1): (a) prima del trattamento termico, (b) dopo il trattamento termico. I picchi caratteristici del biossido di titanio sono evidenziati da frecce rosse.**





**Figura 7.5 - Spettro XRD di un campione di biossido di titanio nanotubolare cresciuto per ossidazione anodica in soluzione di acido solforico (modalità 2 e 3).**

La proporzione tra le due fasi è data da:

$$\frac{X_r}{X_a} = \frac{I_{(101)a}^0}{I_{(110)r}^0} \frac{I_r}{I_a} \quad (7.1)$$

in cui:

- $I_{(101)a}^0/I_{(110)r}^0$  [-] = costante d'intensità relativa di campioni puri di rutilo e anatasio,
- $X_r$  [-] = frazione percentuale in peso di rutilo presente nella miscela,
- $X_a$  [-] = frazione percentuale in peso di anatasio presente nella miscela,
- $I_a$  [conteggi/s] = intensità dei picchi di anatasio,
- $I_r$  [conteggi/s] = intensità dei picchi di rutilo.

L'anatasio e il rutilo costituiscono le uniche due fasi cristalline presenti, cosicché si può considerare  $X_r = 1 - X_a$  e perciò trasformare la relazione 7.1 in:

$$X_a = \frac{1}{1 + 1,33 \frac{I_r}{I_a}} \quad (7.2)$$

Sostituendo nella 7.2 i valori delle intensità dei picchi per le due fasi, è possibile risalire alla percentuale relativa di anatasio presente. I risultati della determinazione sono riportati in tabella 7.1. Si osserva un rapporto ridotto tra le presenze di anatasio e rutilo nei campioni prodotti in soluzione di acido solforico.

Per quanto l'anatasio rappresenti la fase cristallina maggiormente fotoreattiva, questa indicazione non può essere considerata descrittiva delle effettive proprietà fotoelettriche dei tipi di ossido prodotti. Le diverse specie si differenziano infatti per molte caratteristiche, specialmente spessore dell'ossido e diametro dei nanotubi, altrettanto significative nel determinarne il comportamento fotoelettrochimico.

**Tabella 7.1 – Analisi quantitativa delle fasi cristalline del biossido di titanio cresciuto nelle diverse soluzioni di ossidazione anodica condotta secondo il metodo riportato da Jenkins e Snyder (1996).**

Soluzione di ossidazione anodica	$I_a$ [conteggi/s]	$I_r$ [conteggi/s]	$X_a$	$X_r$
Glicerolo	105	27,5	≈ 75%	≈ 25%
Acido solforico	47	41,5	≈ 50%	≈ 50%

### 7.3 Prove fotoelettrochimiche

L'obiettivo di questa fase sperimentale è consistito nello studio delle proprietà fotoelettrochimiche del materiale catalitico con la finalità di migliorare la comprensione dei fenomeni a esso legati in funzione di una loro applicazione in processi fotodegradativi. E' stata quindi misurata la risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub>, sottoposte a illuminazione, sotto forma di intensità di corrente generata dalla superficie stessa.

Tale corrente può essere considerata indicatore della risposta fotoelettrica del biossido di titanio in quanto diretta manifestazione della promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione del semiconduttore, fenomeno riconosciuto come motore dei processi fotodegradativi (Fujishima et al., 2008).

L'imposizione di una polarizzazione anodica al materiale fotocatalitico risulta finalizzata a massimizzare l'effetto di migrazione degli elettroni dalla superficie del biossido di titanio, così da minimizzare l'effetto di ricombinazione delle coppie lacuna-elettrone, che rappresenta uno dei principali agenti limitanti le prestazioni del sistema. D'altra parte questo meccanismo fornisce pure la possibilità di misurare l'intensità di corrente che viene a percorrere il circuito di polarizzazione.

L'intensità di corrente misurata non è rappresentativa tuttavia esclusivamente della fotocorrente generata in funzione dei fenomeni di fotoattivazione del materiale sottoposto a illuminazione, bensì risulta comprensiva anche dell'intensità di corrente sviluppata per effetto dell'imposizione di una tensione tra gli elettrodi, legata ai fenomeni elettrolitici che si verificano all'interno della cella elettrochimica.

Risulta pertanto necessario sottrarre quest'intensità di corrente indotta dal computo totale, al fine di ottenere la corrente al netto di fenomeni parassiti, e quindi la sola intensità di fotocorrente. Per questa ragione le prove fotoelettrochimiche di tipo potenziostatico (configurazione A, paragrafo 6.3) sono state svolte secondo una procedura specifica, comprensiva di una prima fase di polarizzazione in condizioni di buio della cella, seguita da una fase di illuminazione.

La prima fase permette di misurare la sola corrente indotta per effetto della polarizzazione di cella, mentre la seconda fornisce valori della corrente totale sviluppata; la differenza dei due valori permette di isolare l'intensità di fotocorrente generata dal semiconduttore. Come già introdotto nel capitolo 6, la misurazione delle intensità di corrente corrispondenti alle due fasi appena descritte è stata svolta con particolari accorgimenti: l'intensità di fotocorrente è stata calcolata come differenza della media degli ultimi 60 s di prova in condizioni di illuminazione e della media dei 60 s in condizioni di buio. In figura 7.6 sono riportati alcuni dati sperimentali grezzi di corrente in funzione del tempo, così da permettere l'interpretazione dell'impostazione delle prove fotoelettrochimiche potenziostatiche. La formulazione utilizzata per elaborare i dati grezzi di corrente e ricavare le densità di fotocorrente descrittive del processo è quindi stata:

$$\text{Densità fotocorrente TiO}_2 = \frac{\text{media intensità corrente II} - \text{media intensità corrente I}}{\text{superficie fotattivata}} \quad (7.3)$$

La scelta dei due intervalli di tempo da cui ricavare le misure sperimentali è dovuta alla necessità di riferirsi a condizioni elettriche stabilizzate.

L'utilizzo di due soli valori puntuali, l'uno nella fase di buio e l'altro nella fase di illuminazione, si dimostra inefficace in questo senso dal momento che il segnale elettrico è caratterizzato da un elevato rumore, quantificabile addirittura in alcune decine di  $\mu\text{A}$  in alcuni casi, e pertanto in grado di alterare il risultato finale della prova.

Tale rumore è dovuto in parte ai fenomeni fotoelettrici stessi, alla cui base vi è il flusso di elettroni migrati da una banda all'altra del semiconduttore, e in parte all'errore strumentale, dato dalla combinazione degli errori dei singoli strumenti utilizzati e dei fenomeni di interferenza cui sono sottoposti i componenti elettrici, da considerarsi significativi in funzione delle intensità di corrente molto ridotte con le quali si lavora.

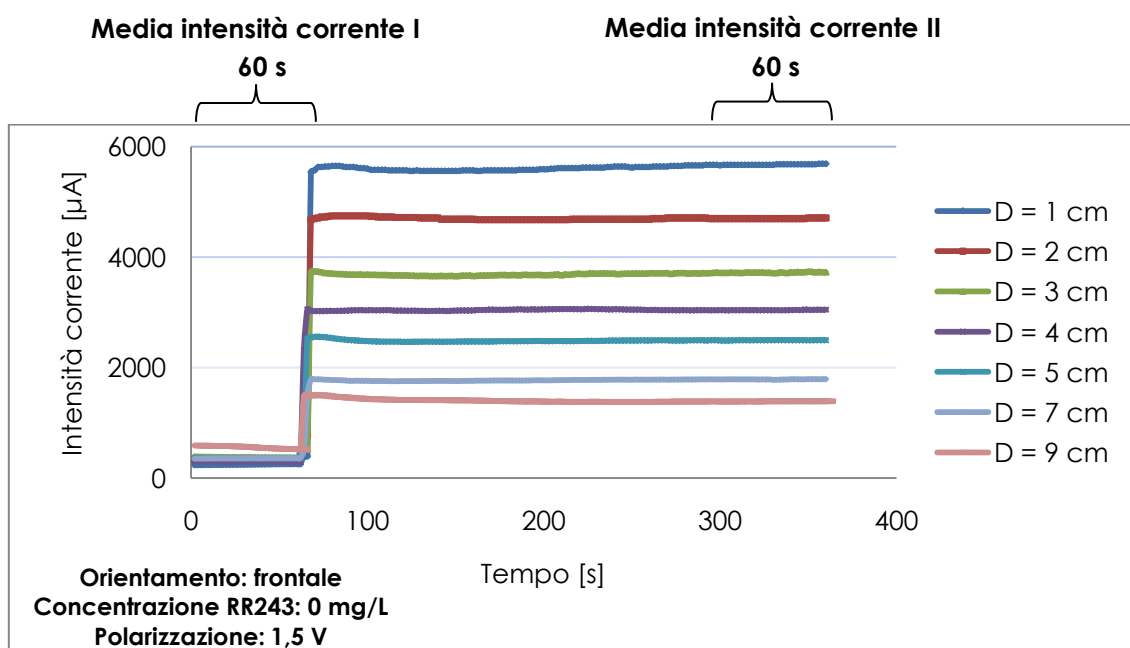
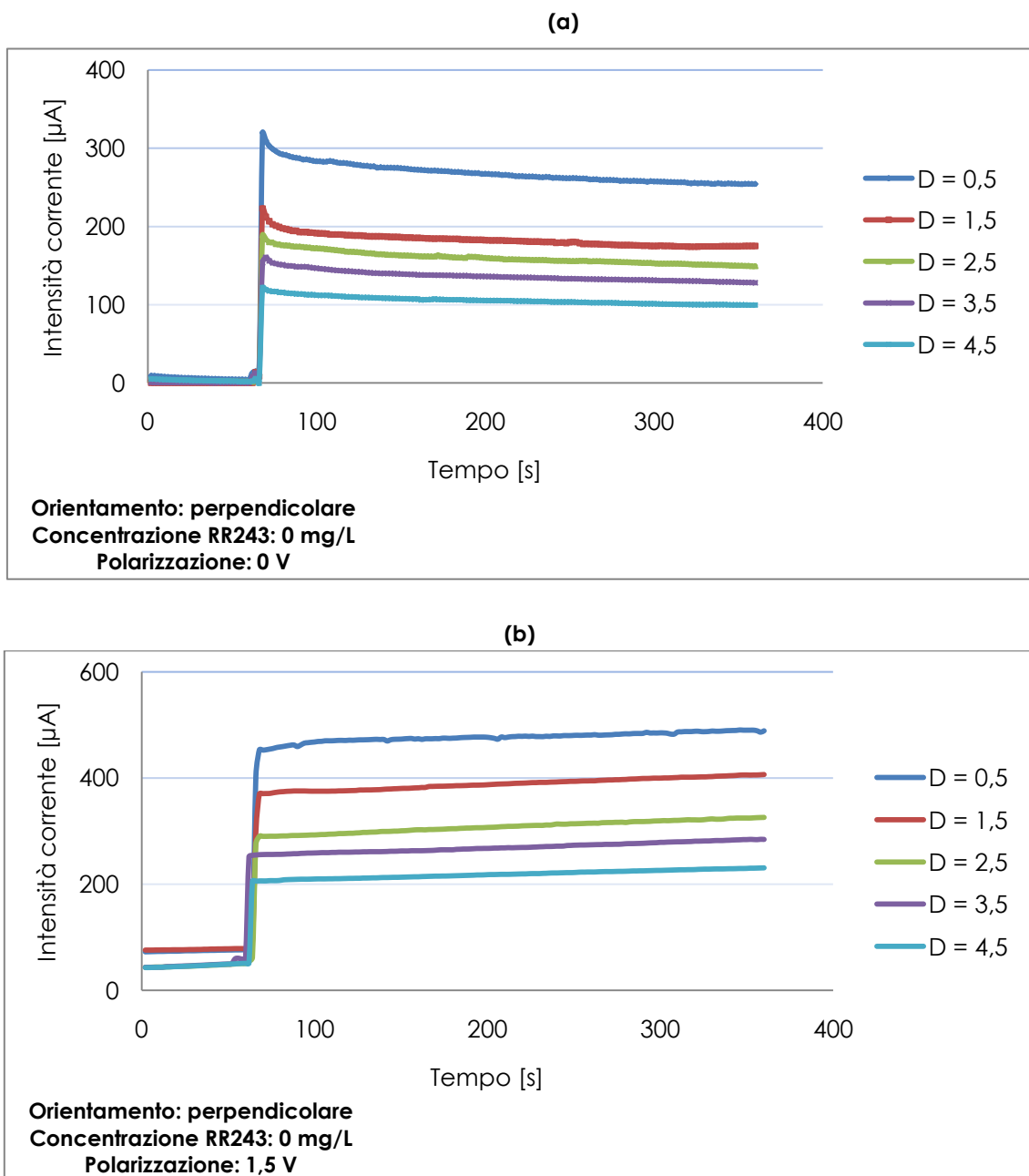


Figura 7.6 - Schema delle prove fotoelettrochimiche di tipo potenziostatico.

L'andamento con il quale la corrente si avvicina al valore asintotico durante le prove è caratteristico delle condizioni operative adottate, soprattutto in funzione della polarizzazione applicata, come visibile in figura 7.7, nella quale si possono osservare le due tipologie di andamenti che sono stati osservati durante la sperimentazione. In figura 7.7a si osserva una tendenza discendente, tipica di condizioni operative a polarizzazione nulla, nella quale il picco di corrente viene registrato in corrispondenza dei primi istanti di fotoattivazione del biossido di titanio. In figura 7.7b è riportato un andamento crescente, caratteristico di condizioni di polarizzazione sostenute, in cui il massimo di corrente è rappresentato dal valore asintotico a cui tende la grandezza elettrica.



**Figura 7.7 – Andamento caratteristico dell'intensità di corrente nel corso delle prove fotoelettrochimiche, in condizioni di: (a) polarizzazione nulla, (b) polarizzazione sostenuta.**



A fronte di questo comportamento si sono scelti due valori mediati per compiere le misure, che fossero frutto di una molteplicità di rilevazioni, e quindi depurassero il segnale dal rumore elettrico, mentre contemporaneamente fossero rappresentativi di condizioni stabilizzate dei parametri elettrici.

Quest'ultima esigenza è stata rispettata privilegiando gli ultimi 60 secondi della fase illuminata, in quanto in corrispondenza a essi si è osservato il raggiungimento di una sostanziale stazionarietà delle condizioni elettriche per qualsiasi condizione operativa impiegata.

Tra gli accorgimenti operativi è necessario sottolineare l'importanza di un tempo di attesa di alcuni minuti, tra una prova e la seguente, al fine di permettere al semiconduttore di scaricarsi delle cariche residue una volta interrotta l'illuminazione, soprattutto nel caso di prove in condizioni di polarizzazione sostenuta. Non si sono individuate regole generali, per quanto si sia osservato un aumento del tempo necessario allo scaricamento del materiale in funzione dell'aumento della polarizzazione anodica.

Nel contesto sperimentale appena introdotto si sono svolte le prove fotoelettrochimiche, destinate alla comprensione dei fenomeni fotoelettrici caratteristici del materiale in funzione della variazione di alcuni parametri di studio:

- soluzione di ossidazione anodica,
- orientamento della superficie catalitica rispetto alla sorgente luminosa,
- tensione di polarizzazione anodica (bias),
- distanza della superficie catalitica dalla sorgente luminosa,
- concentrazione del colorante.

Le prove sono state condotte in modo da permettere la descrizione di ogni condizione operativa, frutto della combinazione dei diversi parametri di studio.

I risultati vengono presentati nei seguenti paragrafi in forma disaggregata e semplificata così da favorire la comprensione delle inferenze sul comportamento del materiale.

### 7.3.1 Influenza della soluzione di ossidazione anodica

Il processo di ossidazione anodica, finalizzato alla produzione di biossido di titanio nanotubolare, può essere condotto con diverse soluzioni elettrolitiche, ciascuna determinante per le caratteristiche dell'ossido cresciuto.

Come già evidenziato nel paragrafo 7.2, per quanto le formazioni nanotubolari presentino una struttura identica tra una specie e l'altra, manifestano importanti peculiarità specifiche di ogni soluzione di ossidazione anodica.

Le caratteristiche di ciascun tipo di ossido risultano fondamentali nel determinare le proprietà d'interesse per i processi fotocatalitici, quali la risposta fotoreattiva del materiale, le capacità di adsorbimento, l'adesione al substrato metallico, la resistenza all'usura, solo per citarne alcune.

Durante questo studio si è deciso di privilegiare la risposta fotoelettrica del materiale quale discriminante delle specie di biossido prodotte. In figura 7.8 e 7.9 si possono osservare le risposte fotoelettriche del  $\text{TiO}_2$  ottenuto da diverse soluzioni elettrolitiche di ossidazione anodica.

Si può osservare una sostanziale somiglianza nei comportamenti della rete  $\text{Ti/TiO}_2$  alle diverse polarizzazioni, per quanto i valori assoluti di densità di fotocorrente misurati nei due casi differiscano tra loro.

In condizioni di polarizzazione e concentrazione di colorante nulle (figura 7.8a), la risposta fotoelettrica del campione prodotto in acido solforico risulta più che doppia per ogni condizione di distanza dalla sorgente luminosa. All'aumentare di quest'ultimo parametro, i valori assoluti delle densità di corrente diminuiscono, in maniera tale da mantenere sostanzialmente invariato il loro rapporto, come si può osservare in figura 7.8c. Il rapporto tra densità di fotocorrente generate da reti prodotte in soluzione di solforico e glicerolo oscilla attorno al valore medio di 2,63 e non si osserva un andamento tale da giustificare l'ipotesi di un cambiamento del comportamento reciproco in funzione della distanza dalla sorgente luminosa.

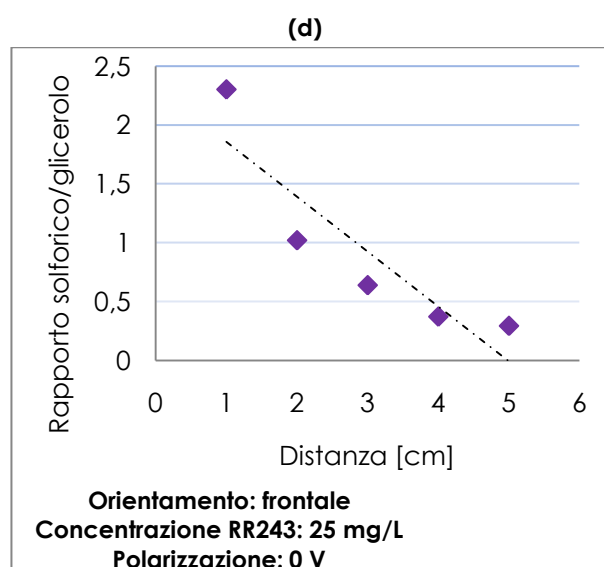
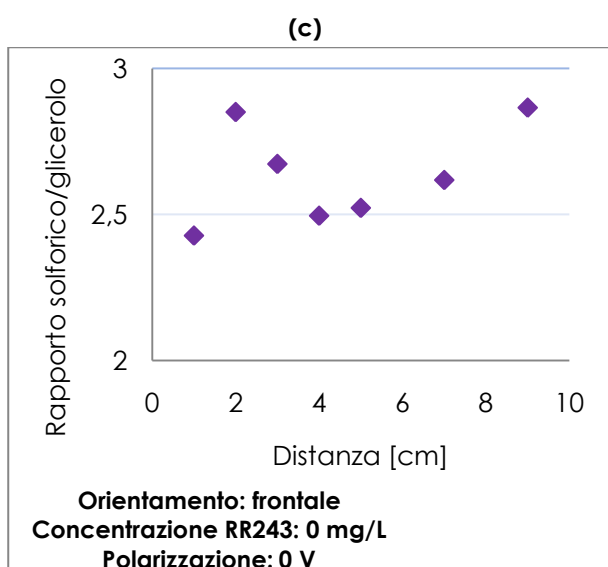
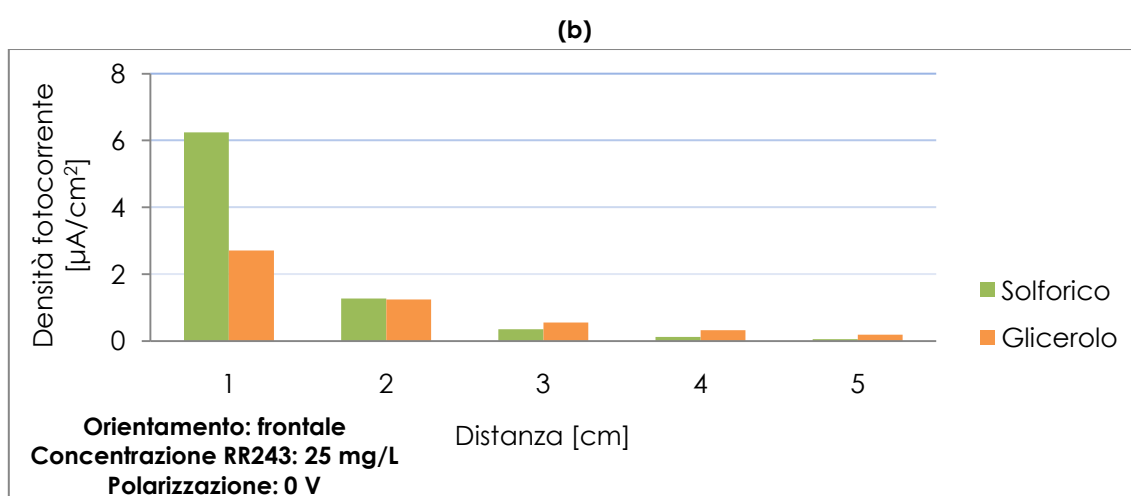
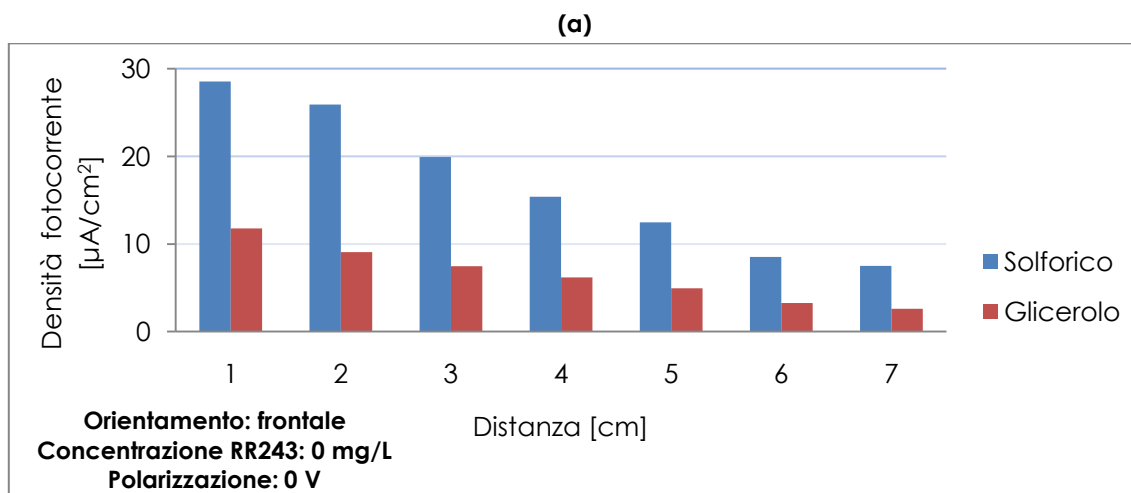
Osservazione che invece può essere fatta in condizioni di concentrazione di colorante RR243 elevata, per cui si rileva una progressiva diminuzione del rapporto tra le fotocorrenti generate dai due campioni all'aumentare della distanza dalla sorgente luminosa. Nel caso specifico di polarizzazione nulla (figura 7.8b), si assiste a una riduzione progressiva dei rapporti fino a valori inferiori all'unità in corrispondenza di distanze dalla sorgente luminosa superiori a circa 2-3 cm (figura 7.8d). Non si sono individuate giustificazioni a spiegazione di tale comportamento.

Analoghe considerazioni possono essere fatte per i campioni in condizioni di polarizzazione sostenuta sia per concentrazione nulla che elevata di colorante. Per concentrazione nulla di colorante i rapporti tra le fotocorrenti indicano una fotoattivazione mediamente 18 volte più sostenuta per le reti prodotte in acido solforico rispetto a quelle in glicerolo.

Si può concludere perciò che le reti prodotte in acido solforico risultano complessivamente più efficienti dal punto di vista della risposta fotoelettrica rispetto a quelle prodotte in glicerolo, in particolare in corrispondenza di polarizzazioni significative.

Si individua perciò nelle reti  $\text{Ti/TiO}_2$  prodotte in soluzione di acido solforico la miglior alternativa per l'utilizzo delle stesse in reattori di fotocatalisi eterogenea: le migliori proprietà fotoelettrochimiche permettono infatti di incentivare i fenomeni radicalici sui quali si basano i processi di degradazione di composti organici, come descritto nel capitolo 5.

Per queste ragioni si è scelto di procedere con la presentazione dei risultati prendendo in considerazione solamente campioni di rete  $\text{Ti/TiO}_2$  prodotti in soluzione di acido solforico.



**Figura 7.8 – Comparazione della risposta fotoelettrica di campioni prodotti per ossidazione anodica in soluzione di acido solforico e glicerolo, polarizzazione 0 V: densità di fotocorrente in funzione della distanza con concentrazione di colorante 0 mg/L (a) e 25 mg/L (b), rapporto tra densità di fotocorrente generate a parità di distanza con concentrazione di colorante 0 mg/L (c) e 25 mg/L (d).**

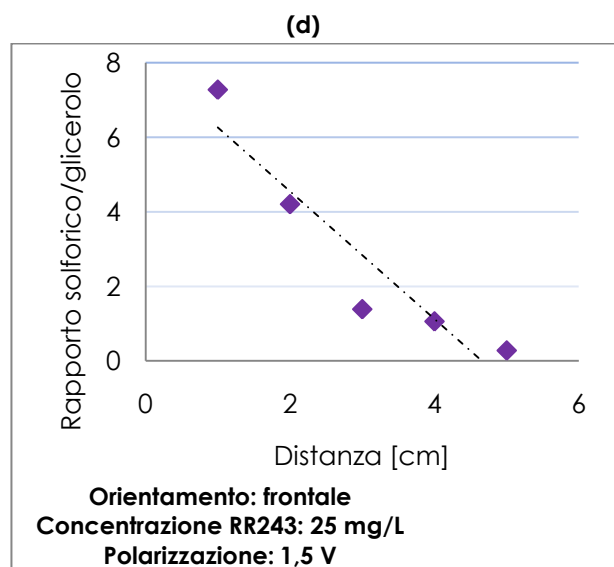
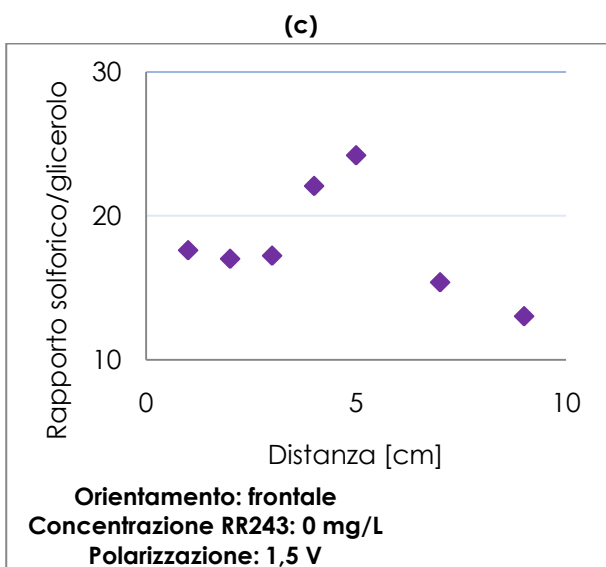
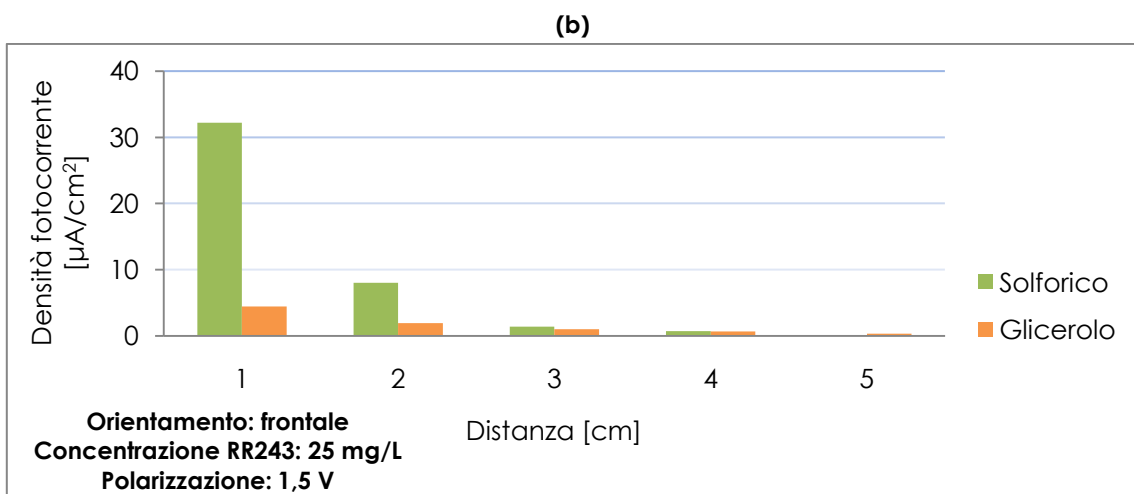
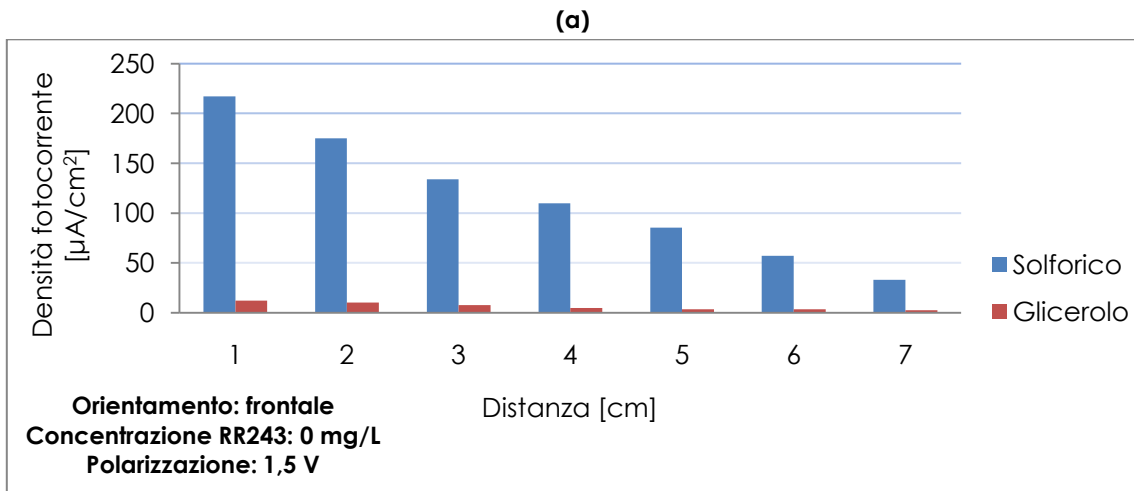


Figura 7.9 – Comparazione della risposta fotoelettrica di campioni prodotti per ossidazione anodica in soluzione di acido solforico e glicerolo, polarizzazione 1,5 V: densità di fotocorrente in funzione della distanza con concentrazione di colorante 0 mg/L (a) e 25 mg/L (b), rapporto tra densità di fotocorrente generate a parità di distanza con concentrazione di colorante 0 mg/L (c) e 25 mg/L (d).

### 7.3.2 Influenza dell'orientamento rispetto alla sorgente luminosa

Una diretta comparazione di differenti condizioni di orientamento, come descritto al paragrafo 6.3, risulta estremamente complessa, nel momento stesso in cui da questo parametro dipendono importanti variazioni delle condizioni di fotoattivazione del materiale fotocatalitico.

Da un lato, un orientamento di tipo frontale rappresenta una situazione di lavoro nella quale la radiazione incide sul campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub> a distanza costante, a meno delle ridotte differenze di cammino ottico tra la parte centrale della rete Ti/TiO<sub>2</sub> e le aree più esterne del campione. Dall'altro, un orientamento di tipo perpendicolare o trasversale rappresenta una situazione nella quale il campione viene fotoattivato simultaneamente a diverse distanze dalla sorgente luminosa. Ciò si verifica nella misura in cui la risposta fotoelettrica si comporta come un fenomeno superficiale puntuale, per il quale la fotoattivazione complessiva del campione è frutto della sommatoria dei contributi delle singole porzioni di biossido di titanio.

Per queste ragioni, una comparazione tra differenti orientamenti a parità di tutti gli altri parametri operativi non può essere a tutti gli effetti compiuta.

Si confrontano perciò le fotocorrenti generate in diverse condizioni di orientamento con la finalità di individuare quale configurazione risulti migliore dal punto di vista dell'utilizzo di un'identica superficie di materiale fotocatalitico per la promozione di processi fotodegradativi.

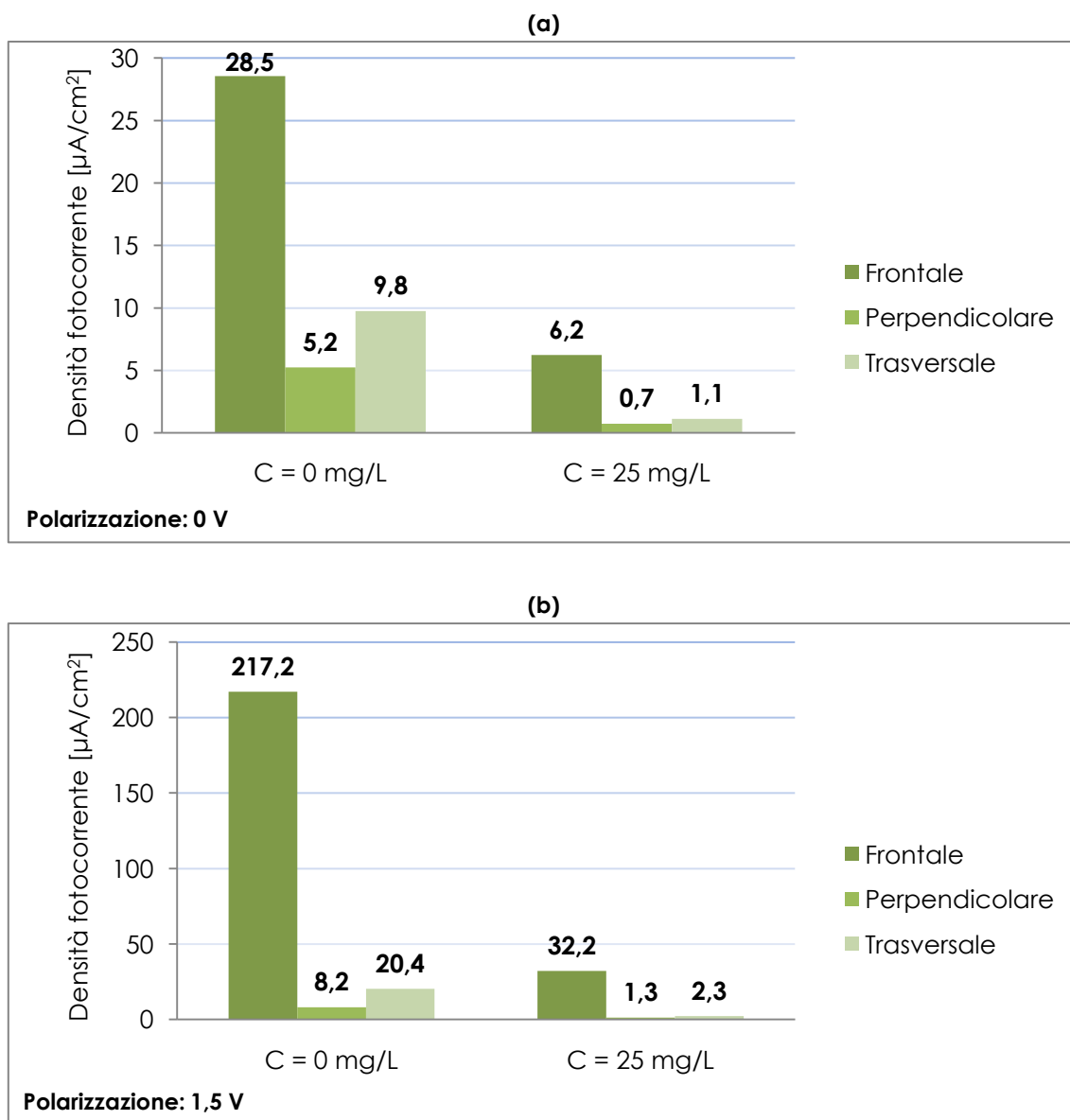
In figura 7.10 si riporta il confronto delle densità di fotocorrente generate in diverse condizioni di orientamento: per l'orientamento frontale si riportano i valori di densità di fotocorrente registrati a distanza 1 cm dal confine esterno della lampada, per gli orientamenti perpendicolare e trasversale la distanza di lavoro è di 0,5 cm, misurata tra il confine esterno della lampada e il punto del campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub> più vicino alla sorgente emissiva.

Nel caso di orientamenti non frontali la densità di fotocorrente è stata ottenuta dividendo il valore di intensità di fotocorrente per una superficie doppia rispetto a quella relativa alla condizione frontale, dal momento che in queste configurazioni la superficie di catalizzatore potenzialmente fotoattivabile da parte della radiazione misura 50 cm<sup>2</sup>, in quanto costituita da entrambe le facce del campione (5x5 cm), a differenza del caso frontale.

La comparazione delle densità di fotocorrente indica una qualità di fotoattivazione nettamente migliore per l'orientamento frontale rispetto a orientamenti non frontali.

In condizioni di polarizzazione e concentrazione di colorante nulle la risposta fotoelettrica di reti Ti/TiO<sub>2</sub> con orientamento frontale risulta approssimativamente 6 volte maggiore di una rete Ti/TiO<sub>2</sub> posizionata perpendicolarmente e 3 volte maggiore di una posizionata trasversalmente. Per concentrazioni di colorante sostenute, in condizioni di polarizzazione nulla, il divario tra le densità di fotocorrente si amplifica, con il rapporto tra frontale e perpendicolare che sale oltre 8 e quello tra frontale e trasversale quasi pari a 6.

D'altra parte, la polarizzazione appare influenzare positivamente ogni condizione di lavoro, seppur si evidenzia un effetto largamente più significativo per la configurazione frontale, rispetto agli altri possibili orientamenti.



**Figura 7.10 – Densità di fotocorrente generate da campioni di reti Ti/TiO<sub>2</sub> con orientamenti differenti per concentrazioni di 0 e 25 mg/L di colorante RR243 in soluzione: (a) tensione di polarizzazione anodica 0 V, (b) tensione di polarizzazione anodica 1,5 V.**

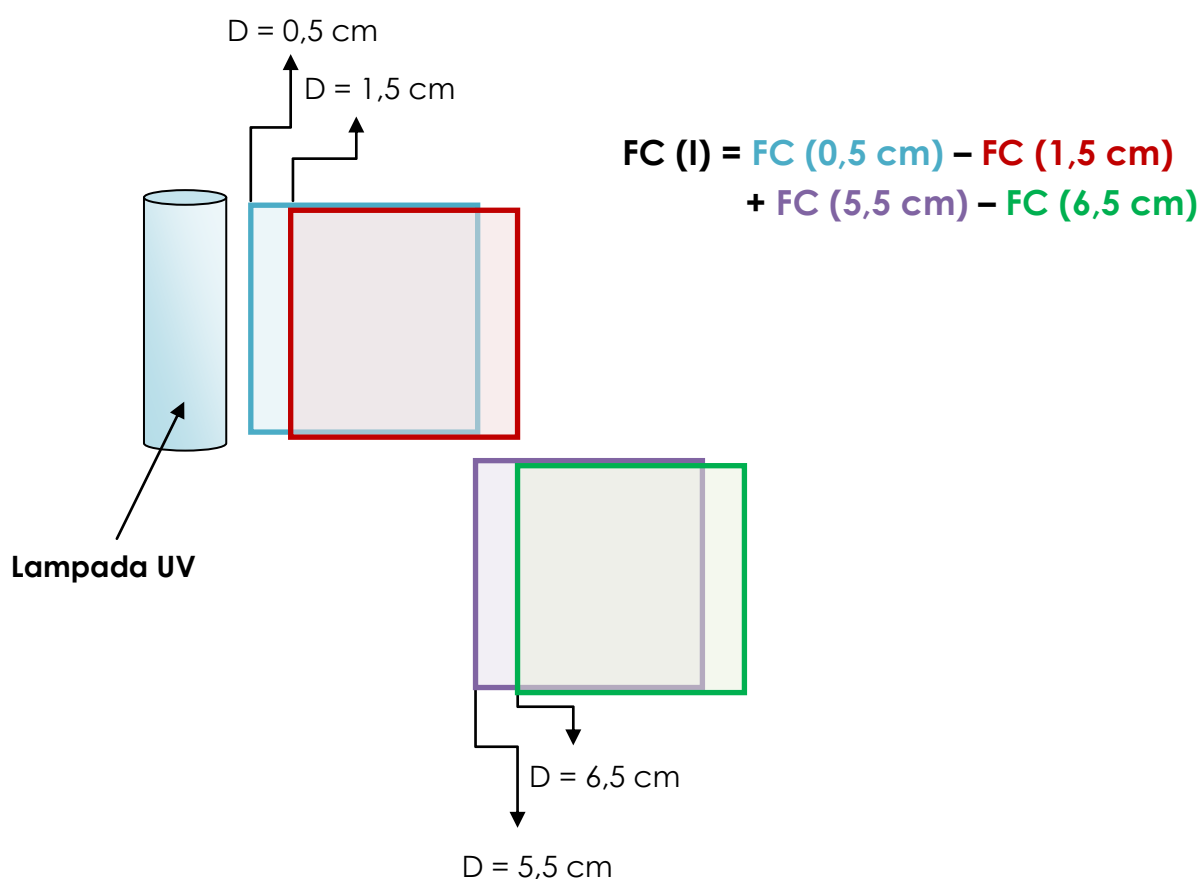
Si possono pertanto classificare univocamente i tre orientamenti secondo l'entità della fotoattivazione: ampiamente preferibile la soluzione frontale, quindi quella trasversale e infine la soluzione perpendicolare.

I comportamenti peggiori degli orientamenti trasversale e perpendicolare sono da imputarsi verosimilmente al più elevato cammino ottico che la radiazione deve compiere per raggiungere le diverse porzioni costituenti la superficie fotocatalitica e all'effetto ombra che la rete esercita su se stessa.

Inoltre, le direzioni con cui i raggi incidono sulla superficie di biossido di titanio in queste configurazioni appaiono complessivamente sfavorite rispetto alla condizione frontale: così come descrivono le leggi dell'ottica, il miglior irraggiamento di una superficie agisce perpendicolarmente alla stessa e permette pertanto la trasmissione di un flusso radiante più ingente, costituito da un maggior numero di fotoni.

A riprova dell'ipotesi legata al maggior cammino ottico che la radiazione deve compiere nelle configurazioni non frontali per raggiungere porzioni della superficie fotocatalitica, si è effettuata una valutazione del contributo specifico di ogni centimetro di rete Ti/TiO<sub>2</sub> al computo totale della fotocorrente generata.

Il metodo di calcolo è stato basato sulla differenza tra intensità di fotocorrente generate da campioni posizionati perpendicolarmente o trasversalmente a differenti distanze dalla sorgente luminosa. Per capire la procedura adottata si osservi lo schema in figura 7.11, nel quale è esemplificato il procedimento con il quale calcolare l'intensità di fotocorrente generata dal primo centimetro di rete Ti/TiO<sub>2</sub>, caratterizzato da una distanza dalla lampada compresa tra 0,5 e 1,5 cm, in condizioni di orientamento perpendicolare. In particolare il valore legato al primo centimetro è stato calcolato come differenza tra l'intensità di fotocorrente misurata con rete Ti/TiO<sub>2</sub> posizionata a 0,5 cm dalla sorgente luminosa nel punto più vicino alla stessa e quella misurata a 1,5 cm.



**Figura 7.11 – Schematizzazione del metodo a differenze finite utilizzato per calcolare il contributo di ciascun centimetro di rete Ti/TiO<sub>2</sub> all'intensità di fotocorrente complessivamente generata dalla superficie fotocatalitica del campione di biossido di titanio.**

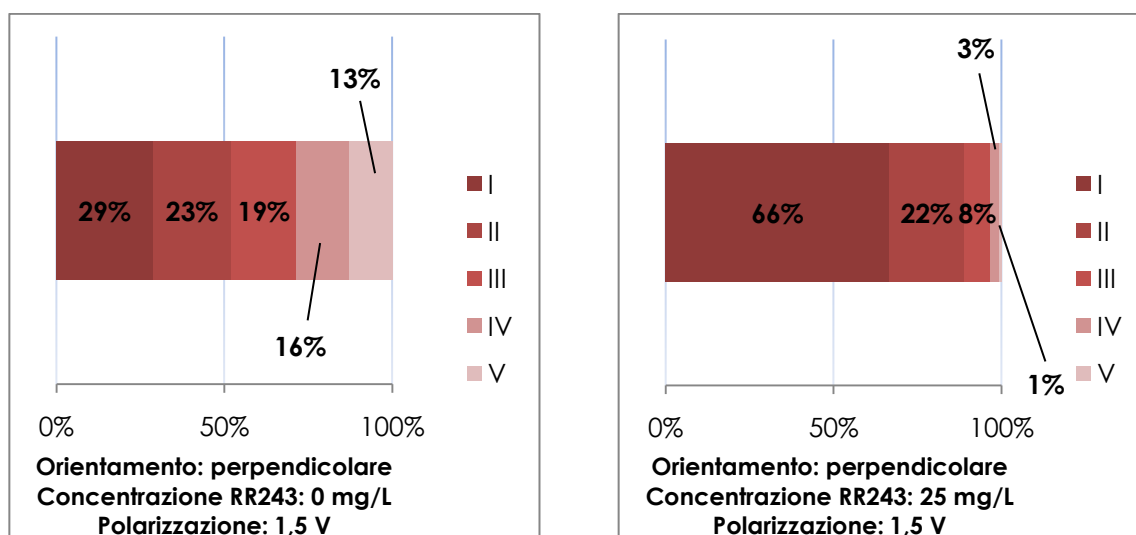
Questa metodologia di calcolo tuttavia genera un errore, legato alla sottrazione dell'intensità di fotocorrente generata dall'ultimo centimetro della rete Ti/TiO<sub>2</sub> posizionata a 1,5 cm dalla sorgente luminosa. Per ovviare a questo problema si è reiterato il procedimento sommando alla differenza già citata la differenza tra l'intensità di fotocorrente generata dalla rete posizionata a 5,5 cm dalla sorgente emissiva e la stessa generata dalla rete 6,5 cm dalla lampada. La reiterazione aumenta la precisione del risultato portando a ridurre l'errore generato dalla differenza finita compiuta al passaggio precedente. Dal punto di vista pratico non si è rivelato necessario procedere oltre la seconda reiterazione, sufficiente a garantire risultati adeguatamente precisi, tanto più che un'ulteriore reiterazione comporta un'influenza trascurabile sui risultati.

In figura 7.12 sono mostrati i risultati per campioni di reti sottoposti a polarizzazione 1,5 V in differenti concentrazioni di colorante: il contributo di ciascun centimetro al computo totale di fotocorrente diminuisce allontanandosi dalla lampada. La situazione risulta ulteriormente accentuata in condizioni di concentrazione di colorante elevate, per le quali il contributo delle porzioni più vicine alla sorgente luminosa risulta estremamente significativo rispetto a quelle posizionate a distanze maggiori. Si pensi ad esempio che in soluzioni di colorante RR243 con concentrazioni di 25 mg/L quasi il 90% della fotocorrente generata dall'intero campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub> è dovuta ai primi due centimetri.

La situazione appare significativamente simile per l'orientamento trasversale, i cui risultati sono mostrati in figura 7.13. Per entrambi gli orientamenti i risultati nel caso di polarizzazione nulla sono identici a quelli registrati con polarizzazione sostenuta.

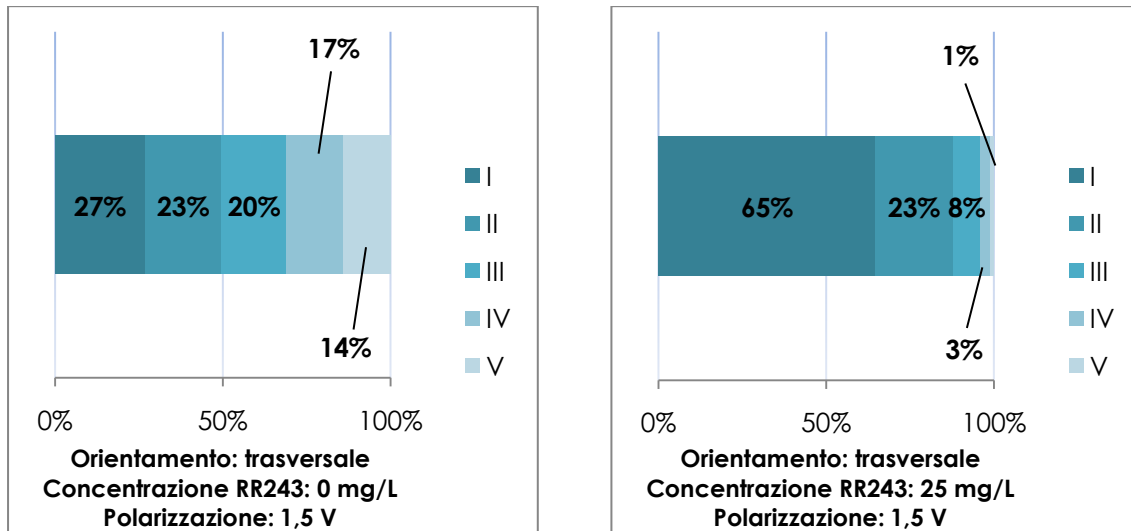
La differente risposta fotoelettrica tra reti perpendicolari e trasversali è legata alle migliori condizioni di irraggiamento di queste ultime, le quali sono illuminate da porzioni maggiori di lampada e vengono raggiunte dalla radiazione con direzioni d'incidenza migliori.

A fronte dei risultati conseguiti si sceglie di procedere nella trattazione prendendo in considerazione solamente condizioni di orientamento frontali.



**Figura 7.12 – Confronto quantitativo delle risposte fotoelettriche di ciascun centimetro di rete Ti/TiO<sub>2</sub> con orientamento perpendicolare per diverse concentrazioni di RR243. Percentuale di fotocorrente generata da ogni centimetro di rete Ti/TiO<sub>2</sub> sul totale. I numeri romani indicano i singoli centimetri di rete Ti/TiO<sub>2</sub> a partire dal più vicino alla lampada.**





**Figura 7.13 – Confronto quantitativo delle risposte fotoelettriche di ciascun centimetro di rete Ti/TiO<sub>2</sub> con orientamento trasversale per diverse concentrazioni di RR243. Percentuale di fotocorrente generata da ogni centimetro di rete Ti/TiO<sub>2</sub> sul totale. I numeri romani indicano i singoli centimetri di rete Ti/TiO<sub>2</sub> a partire dal più vicino alla lampada.**

### 7.3.3 Influenza della polarizzazione anodica (bias)

Un ulteriore parametro operativo studiato ha riguardato la polarizzazione anodica imposta alle reti Ti/TiO<sub>2</sub> e in particolare l'effetto della polarizzazione sulla risposta fotoelettrica del materiale fotocatalitico.

Si è operato secondo due diverse configurazioni strumentali per raggiungere risultati che potessero fornire indicazioni a riguardo: in primis, si sono utilizzati i dati ricavati da prove di tipo potenziostatico, che hanno permesso un'analisi delle densità di fotocorrente prodotte in funzione di alcune tensioni di polarizzazione applicate ai campioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub>; quindi si è ricorso a prove di tipo potenziodinamico, in grado di studiare con continuità l'effetto della polarizzazione sulla densità di fotocorrente prodotta.

In tabella 7.2 sono riportati i risultati sperimentali ottenuti a 3 diversi livelli di polarizzazione applicati, comprensivi del valore assoluto della densità di fotocorrente generata e del rapporto tra le fotocorrenti per polarizzazioni di 0,5 V e 1,5 V e quelle ottenute a polarizzazione nulla. Si confrontano 3 distanze della rete Ti/TiO<sub>2</sub> dalla sorgente luminosa a concentrazione di colorante RR243 di 0 mg/L.

Si può osservare che la polarizzazione del fotocatalizzatore induce sensibili incrementi delle fotocorrenti generate. In particolare si osserva un miglioramento della risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> di circa 3,5 volte in corrispondenza di una polarizzazione anodica di 0,5 V e di approssimativamente 7 volte con polarizzazione di 1,5 V. Il comportamento delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> appare inalterato al variare della distanza cui si trova il campione dalla sorgente luminosa.

**Tabella 7.2 – Densità di fotocorrente generate in funzione della tensione di polarizzazione anodica a diverse distanze dalla sorgente luminosa per concentrazioni di colorante RR243 di 0 mg/L.**

Polarizzazione [V]	D = 1 cm		D = 3 cm		D = 5 cm	
	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]
0	28,54	FC	19,92	FC	12,45	FC
0,5	108,24	3,79 FC	73,96	3,71 FC	42,90	3,44 FC
1,5	217,15	7,61 FC	133,89	6,72 FC	85,46	6,86 FC

In tabella 7.3 si presentano i risultati ottenuti nelle medesime prove al variare della concentrazione di colorante RR243 per distanza fissa di 1 cm della rete Ti/TiO<sub>2</sub> dalla sorgente luminosa.

L'efficacia della polarizzazione nell'incremento della risposta fotoelettrica del materiale catalitico agisce conformemente a quanto osservato per la concentrazione di 0 mg/L, tanto che i rapporti tra le densità di fotocorrente generate alle diverse tensioni di polarizzazione si mantengono invariati per diverse concentrazioni di colorante RR243.

E' possibile pertanto rilevare che la concentrazione di colorante RR243 non influenza significativamente i fenomeni di polarizzazione.

**Tabella 7.3 - Densità di fotocorrente generate in funzione della tensione di polarizzazione anodica per diverse concentrazioni di colorante RR243 a distanza fissa di 1 cm dalla sorgente luminosa.**

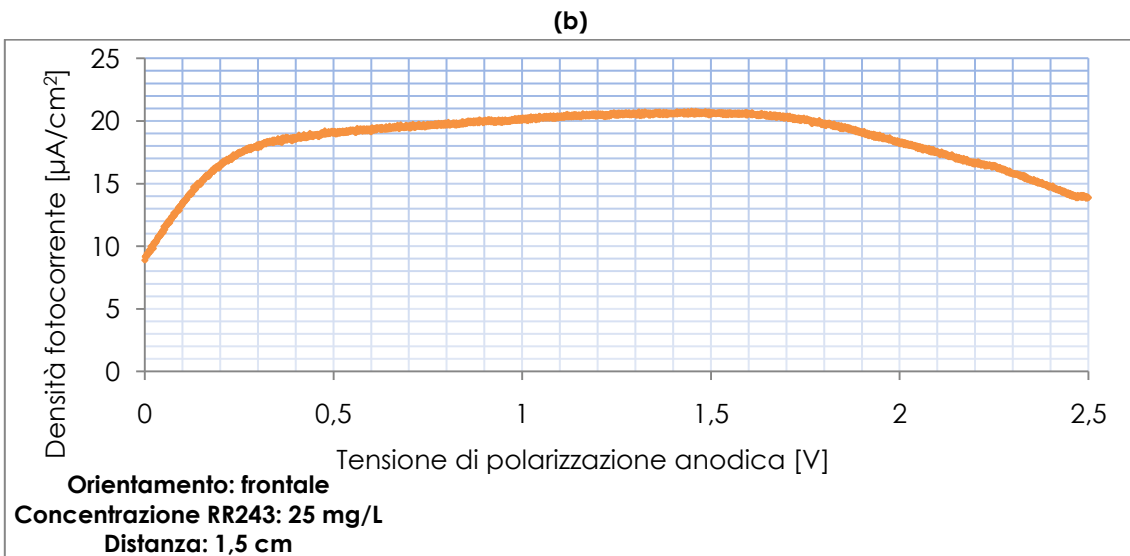
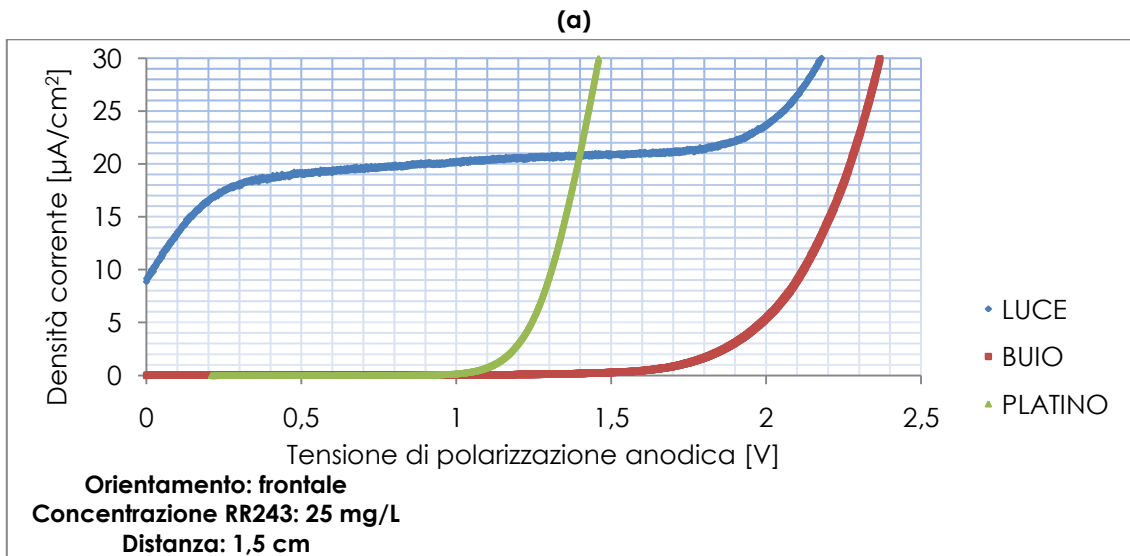
Polarizzazione [V]	C = 15 mg/L		C = 20 mg/L		C = 25 mg/L	
	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	[-]
0	17,87	FC	12,17	FC	6,25	FC
0,5	59,83	3,35 FC	46,36	3,81 FC	19,36	3,10 FC
1,5	121,53	6,80 FC	90,66	7,45 FC	45,19	7,24 FC

In figura 7.14 sono presentati i risultati delle prove potenziodinamiche condotte.

Le diverse curve riportate in figura 7.14a corrispondono alle diverse condizioni in cui si sono ripetute le prove:

- la curva rossa riproduce la densità di corrente misurata in condizioni di buio, corrispondente alla sola corrente indotta per mezzo della polarizzazione, senza che siano coinvolti fenomeni fotoelettrici,
- la curva blu si riferisce alla corrente prodotta in condizioni di illuminazione, comprensiva sia della fotocorrente generata dalle reti che della corrente indotta dalla polarizzazione applicata.

La differenza tra le due curve, riportata in figura 7.14b, misura invece solamente la fotocorrente dovuta ai fenomeni fotoelettrici legati al semiconduttore. Si osserva un tasso di aumento della fotoattivazione rispetto alla tensione applicata più marcato in corrispondenza delle prime fasi di processo, mentre successivamente si assiste a un progressivo rallentamento della crescita, che procede con pendenza costante a partire da circa 0,5 V.



**Figura 7.14 – Risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> sottoposte a prove potenziodinamiche in termini di densità di corrente (a) e di densità di fotocorrente (b).**

La corrente indotta dalla polarizzazione della cella, legata allo sviluppo di fenomeni elettrolitici, si mantiene a valori trascurabili nelle prime fasi di processo, per poi crescere a partire da valori di circa 1,3÷1,4 V (curva rossa, figura 7.14a). Gli incrementi molto elevati delle curve nelle condizioni di buio e di luce, che si osservano per alti valori di tensione di polarizzazione e che comportano una progressiva riduzione della differenza tra le due curve, sono dovute all'innescarsi di fenomeni di elettrolisi dell'acqua, contabilizzati tra le correnti presenti in cella. Questi fenomeni mostrano una soglia minima al di sotto della quale non si verificano, costituita generalmente dal potenziale di riduzione standard accresciuto delle sovratensioni dovute alle condizioni operative locali.

Il più piccolo valore di tensione di polarizzazione anodica al netto delle sovratensioni di cella, per il quale si possono osservare fenomeni di elettrolisi è individuato dalla curva verde del grafico 7.14a. In questo caso si è ripetuta la prova sostituendo all'anodo costituito dalle reti Ti/TiO<sub>2</sub> un filo di platino.

Per ottenere la misura della tensione di polarizzazione anodica che è necessario applicare per avere sviluppo di fenomeni di elettrolisi in cella è necessario incrementare il valore registrato delle sovratensioni dovute alle caratteristiche dell'anodo fotocatalitico.

Appare evidente che, nel momento in cui si osservano fenomeni elettrolitici, parte dell'energia impiegata per la polarizzazione viene sprecata per lo sviluppo di questi processi parassiti, che pertanto devono essere limitati il più possibile.

Il confronto delle due tipologie di prova, compiuto ricavando dai dati delle prove potenziodinamiche le densità di fotocorrente corrispondenti alle tensioni di polarizzazione discrete delle prove potenziostatiche, mostra discrepanze nelle risposte fotoelettriche. Tale comportamento è probabilmente da imputarsi al diverso tipo di sollecitazione al quale è sottoposto il catalizzatore nelle 2 condizioni di prova.

A fronte dei risultati presentati appare fondamentale effettuare un'ottimizzazione del processo di polarizzazione, dal momento che ci si trova di fronte a un trade-off che pone in competizione i costi di questa pratica ai risultati positivi che effettivamente comporta per la risposta fotoelettrica del materiale. Le componenti di cui tenere conto al momento della valutazione sono:

- i tassi di crescita della fotocorrente in relazione alla tensione applicata,
- lo sviluppo di fenomeni parassiti,
- gli sforzi elettrochimici a cui si può sottoporre il  $\text{TiO}_2$  senza danneggiamenti.

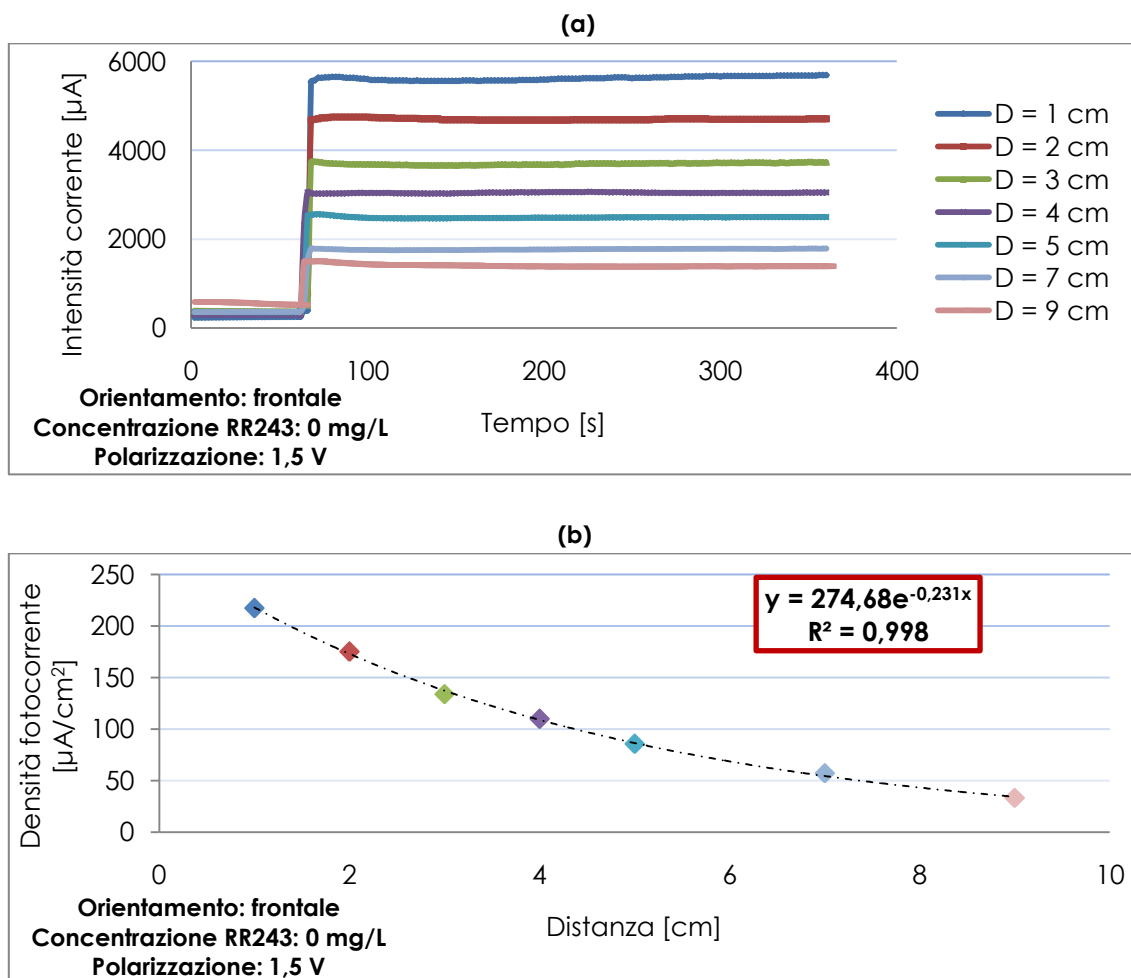
Nello specifico caso si individua nel potenziale di 1,5 V la scelta in grado di garantire le migliori prestazioni fotoelettriche del materiale catalitico senza che si verifichino fenomeni parassiti di elettrolisi o che il biossido stesso mostri evidenti segni di deterioramento. Per questa ragione nei paragrafi seguenti si fa riferimento prevalentemente a questo potenziale anodico di polarizzazione.

### 7.3.4 Influenza della distanza dalla sorgente luminosa

La distanza dalla sorgente luminosa si configura come un parametro di notevole importanza nel determinare la risposta fotoelettrica del biossido di titanio. I risultati sperimentali mostrano infatti che si assiste a una diminuzione significativa dell'intensità di fotocorrente prodotta dal campione irradiato all'aumentare della distanza dalla sorgente luminosa.

In figura 7.15a sono riportate le intensità di corrente ricavate in condizioni di concentrazione nulla di colorante, di orientamento frontale della rete e di polarizzazione 1,5 V. Appare chiaro quanto appena affermato e in particolare si osserva un andamento caratteristico nella diminuzione della fotocorrente generata, che può essere meglio interpretato in figura 7.15b, nella quale sono riportati i dati della medesima prova sotto forma di densità di fotocorrente in funzione della distanza dalla sorgente luminosa.

La diminuzione della fotocorrente all'aumentare della distanza dalla sorgente luminosa manifesta una tendenza esponenziale decrescente, come verificato dal valore molto elevato di  $R^2$ .



**Figura 7.15 – Prova fotoelettrica in condizioni di orientamento frontale, concentrazione nulla di colorante e polarizzazione sostenuta: (a) intensità di corrente nel tempo, (b) densità di fotocorrente in funzione della distanza dalla sorgente luminosa.**

In figura 7.16 si riportano alcuni grafici della densità di fotocorrente generata in funzione della distanza per condizioni operative differenti.

Si è evidenziato un legame tra alcune condizioni operative e valori più bassi del coefficiente  $R^2$ : valori di polarizzazione inferiori, orientamenti perpendicolari o trasversali e concentrazioni elevate di colorante fanno sì che i segnali elettrici misurati soffrano di maggiori disturbi, così da penalizzare i risultati delle prove.

I motivi di questo peggioramento sono da imputarsi a intensità di corrente inferiori nel caso di specifiche condizioni, che possono avvicinarsi per ordine di grandezza alla risoluzione degli strumenti utilizzati. Si assiste a questi fenomeni nel caso di concentrazioni elevate di colorante che possono causare una maggior disturbo ottico della radiazione o nel caso di polarizzazioni ridotte e di orientamenti non frontali, per i quali la risposta fotoreattiva delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> risulta sensibilmente inferiore. Lo stesso vale per le distanze più elevate dalla sorgente luminosa per prove a orientamento frontale.

Proprio per questa ragione si è scelto di effettuare prove a distanza massima di 4,5 cm nel caso di orientamento perpendicolare e trasversale (figura 7.16a), nonché si sono trascurati gli ultimi due valori in 7.16b, proprio perché le grandezze rilevate sono risultate troppo incerte.

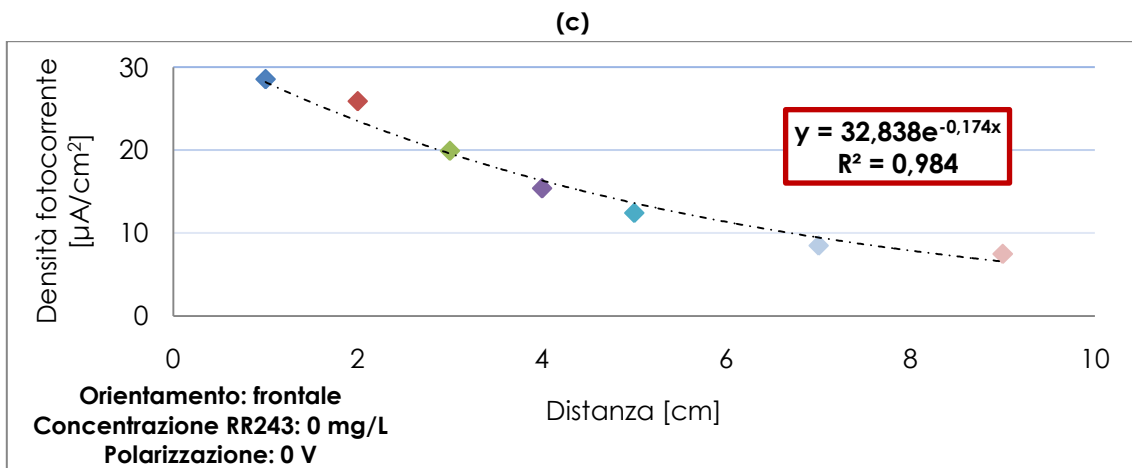
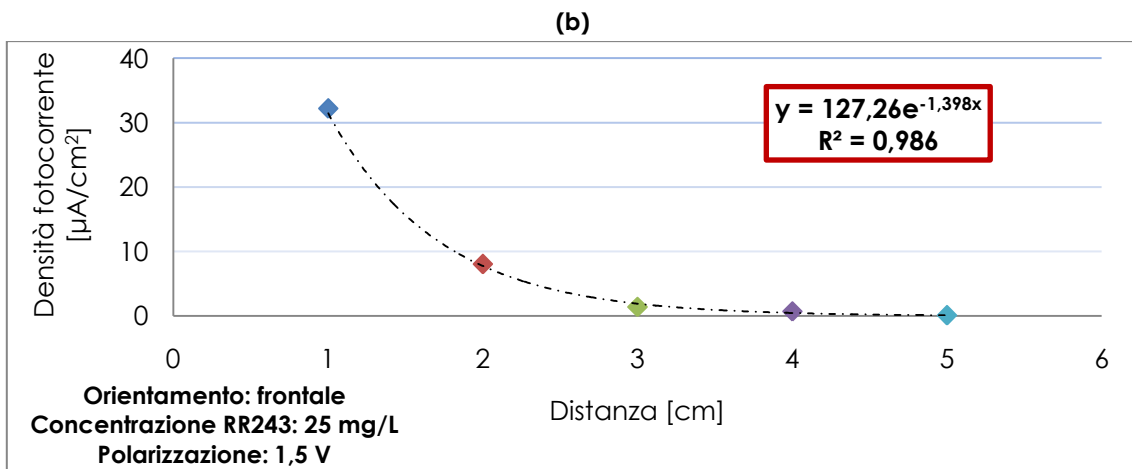
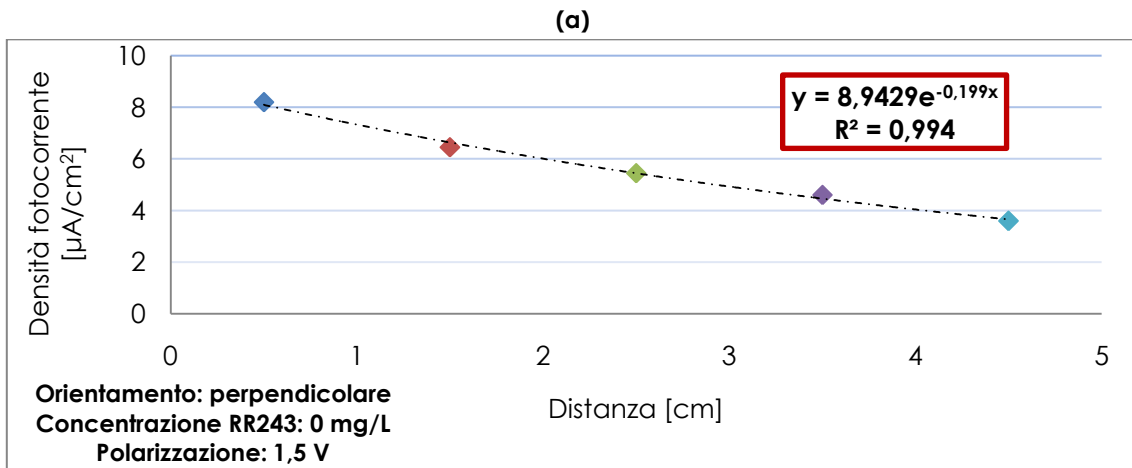


Figura 7.16 – Prove fotoelettrochimiche condotte in differenti condizioni operative: densità di fotocorrente in funzione della distanza dalla sorgente luminosa.

Dalle osservazioni sperimentali si può osservare che l'andamento con cui la fotocorrente decade all'aumentare della distanza dalla sorgente luminosa può essere modellizzato per mezzo di equazioni del tipo:

$$D_{fc}(x) = ae^{-bx} \quad (7.4)$$

in cui:

- $D_{fc}(x)$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] = densità di fotocorrente a distanza  $x$  dalla lampada,
- $a$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] = densità di fotocorrente a distanza nulla dalla lampada,
- $b$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = coefficiente di decadimento della fotocorrente nello spazio,
- $x$  [ $\text{cm}$ ] = distanza dalla lampada o cammino ottico percorso dalla radiazione.

Da un punto di vista fisico, l'equazione appena presentata definisce la fotocorrente generata dalla rete Ti/TiO<sub>2</sub> a una determinata distanza dalla sorgente luminosa come contributo residuale della fotocorrente che la stessa rete Ti/TiO<sub>2</sub> avrebbe generato a distanza nulla.

L'equazione di regressione individua questo massimo nel coefficiente  $a$  della regressione, caratterizzato dalle dimensioni di una densità di fotocorrente, il quale viene moltiplicato per un fattore compreso tra 0 e 1 a descrizione della diminuzione che la radiazione subisce. Questo fattore dipende dalla distanza percorsa dalla radiazione prima di raggiungere la rete e da  $b$ , coefficiente rappresentativo delle caratteristiche del mezzo liquido attraversato dalla radiazione, dal momento che è fattore moltiplicativo del cammino ottico. Tale parametro individua la pendenza con la quale la funzione esponenziale decresce nello spazio.

In conclusione, il coefficiente  $a$  risulta dipendere dalle caratteristiche della lampada e il coefficiente  $b$  appare influenzato dalle proprietà del mezzo liquido attraversato.

In tabella 7.4 si riportano i valori dei parametri  $a$  e  $b$  delle equazioni di regressione ricavate in diverse condizioni operative e i relativi coefficienti  $R^2$ .

Si trascurano i dati raccolti per concentrazioni di 5 mg/L e 10 mg/L: i risultati ottenuti in tali prove, realizzate in una medesima sessione di lavoro, manifestano comportamenti coerenti a quanto osservato per le altre concentrazioni, per quanto le densità di fotocorrente misurate non risultino confrontabili alle altre per ordine di grandezza, verosimilmente a causa di un errore compiuto in fase sperimentale.

**Tabella 7.4 – Parametri  $a$  e  $b$  e valori di  $R^2$  delle equazioni di regressione non lineare per densità di corrente misurate in differenti condizioni operative. Bias: tensione di polarizzazione, C: concentrazione di colorante.**

Bias [V]	C [mgL <sup>-1</sup> ]	Orientamento frontale			Orientamento perpendicolare			Orientamento trasversale		
		a [ $\mu\text{Acm}^{-2}$ ]	b [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R <sup>2</sup>	a [ $\mu\text{Acm}^{-2}$ ]	b [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R <sup>2</sup>	a [ $\mu\text{Acm}^{-2}$ ]	b [ $\text{cm}^{-1}$ ]	R <sup>2</sup>
0	0	32,84	0,174	0,984	5,37	0,214	0,959	10,25	0,141	0,989
	15	40,2	0,772	0,999	4,67	0,649	0,987	9,84	0,746	0,992
	20	39,08	0,958	0,995	4,17	0,857	0,994	8,24	0,981	0,984
	25	15,56	1,178	0,983	1,18	1,063	0,992	1,86	1,121	0,989
1,5	0	274,68	0,231	0,998	8,94	0,199	0,994	21,71	0,159	0,999
	15	224,88	0,755	0,985	6,14	0,701	0,986	19,83	0,762	0,994
	20	266,63	1,03	0,986	7,64	0,873	0,991	15,77	0,914	0,986
	25	127,26	1,398	0,986	2,01	1,084	0,992	3,31	1,029	0,991

NOTA: Durante l'elaborazione si sono trascurati alcuni dati sperimentali, caratterizzati da scarsa qualità:

- Punti a distanza 9 cm per le concentrazioni 15 e 20 mg/L in configurazione frontale,
- Punti a distanza 7 e 9 cm per le concentrazioni 25 mg/L in configurazione frontale,
- Punti a distanza 4,5 cm per le concentrazioni 25 mg/L nelle configurazioni non frontali.

D'altra parte il valore massimo di fotocorrente individuato dall'intercetta della regressione con il punto a distanza nulla non è riproducibile dal punto di vista sperimentale, poiché si tratta di un valore limite che potrebbe essere riprodotto solo posizionando la rete Ti/TiO<sub>2</sub> esattamente in corrispondenza del confine esterno della lampada.

Per questioni pratiche, i valori di distanza dalla lampada più bassi sono stati di 1 cm nel caso di rete Ti/TiO<sub>2</sub> posizionata frontalmente e di 0,5 cm nel caso di rete non frontale.

Una possibile spiegazione dell'andamento esponenziale osservato può essere data con le leggi dell'ottica che descrivono la trasmissione della radiazione all'interno del mezzo liquido, nello specifico per mezzo della legge di Lambert-Beer (Pasqualli et al, 1996):

$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\varepsilon_{\lambda}CL} = 10^{-A} \quad (7.5)$$

$$I_1 = I_0 10^{-\varepsilon_{\lambda}CL} \quad (7.6)$$

in cui:

T [-] = trasmittanza, rapporto tra l'energia radiante uscente e quella entrante nel cammino ottico,

I<sub>1</sub> [Wcm<sup>-2</sup>] = intensità radiante all'uscita del cammino ottico,

I<sub>0</sub> [Wcm<sup>-2</sup>] = intensità radiante in entrata al cammino ottico,

ε<sub>λ</sub> [Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>] = coefficiente di assorbimento molare,

L [cm] = lunghezza del cammino ottico,

C<sub>i</sub> [molL<sup>-1</sup>] = concentrazione della specie chimica,

A [-] = assorbanza.

Tale legge descrive il decadimento della radiazione durante il suo cammino ottico come funzione di tipo esponenziale, in dipendenza da un coefficiente di estinzione molare caratteristico del composto studiato, dalla sua concentrazione e dal cammino ottico percorso. Il prodotto dei tre componenti appena citati è definito assorbanza ed è espressione della tendenza del composto ad assorbire la radiazione che lo attraversa.

Si possono osservare diverse similitudini tra la legge appena citata e l'equazione che modella la diminuzione della fotocorrente prodotta in funzione della distanza dalla sorgente luminosa: in entrambi i casi la grandezza in uscita può essere descritta per mezzo di due fattori, l'uno costituito dalla grandezza iniziale a monte di un fenomeno di attenuazione e l'altro funzione del mezzo ottico che viene attraversato dalla radiazione, come approfondito nel paragrafo 7.3.5.

### 7.3.5 Influenza della concentrazione del colorante

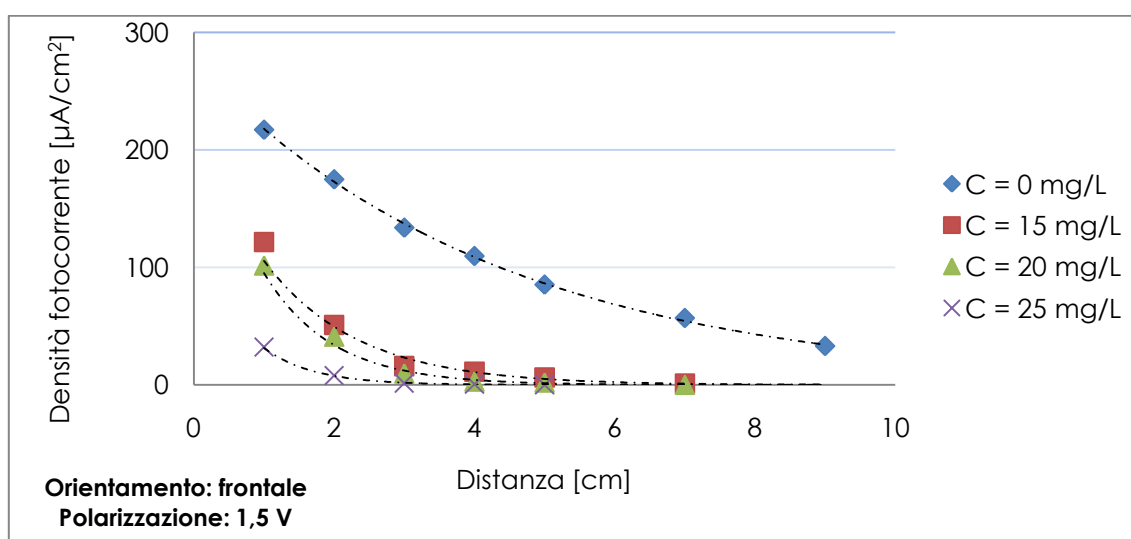
Dai dati di tabella 7.4 è possibile rilevare che tanto più è opaco il mezzo liquido attraversato dalla radiazione diretta alla superficie fotocatalitica e tanto più ripida appare la funzione esponenziale di diminuzione della fotocorrente generata rispetto alla distanza dalla sorgente luminosa.



Pertanto è possibile affermare che la concentrazione del colorante rappresenta un fattore di grande influenza sulla fotocorrente generata.

Per osservare visivamente tale comportamento risulta utile rappresentare in un unico grafico più curve di decadimento della fotocorrente, che presentino condizioni operative identiche a meno della concentrazione di colorante RR243, come da figura 7.17.

Tutti i risultati ottenuti nel corso della campagna sperimentale hanno mostrato comportamenti in dipendenza da distanza e concentrazione qualitativamente identici a quelli presentati, sia in condizioni di orientamento frontale che non frontale. Nel seguito ci si limiterà a considerare i dati in configurazione frontale.



**Figura 7.17 – Prove fotoelettrochimiche condotte in identiche condizioni di orientamento e polarizzazione (1,5 V) a differenti concentrazioni del colorante in soluzione.**

Il motivo della dipendenza evidenziata è stato parzialmente già esplicitato, nel momento in cui si è individuato un legame tra la funzione oggetto di studio e la legge di Lambert-Beer, nella quale la concentrazione delle specie chimiche compare come fattore determinante per la definizione del coefficiente di estinzione della radiazione nel cammino ottico.

Allo stesso modo, si può pensare che tanto maggiore sia la concentrazione del composto chimico all'interno della soluzione e tanto più rilevante si manifesti l'effetto schermante che questa oppone al passaggio della radiazione incidente, in modo da inficiare negativamente l'attivazione della superficie fotocatalitica.

A partire da questa elaborazione si è proseguito il parallelo con i comportamenti peculiari della radiazione all'interno dei mezzi liquidi e in particolare si sono ricavati per via spettrofotometrica i valori di assorbanza corrispondenti a concentrazioni note del colorante RR243 a lunghezza d'onda di 254 nm, identica a quella della luce monocromatica emessa dalla lampada utilizzata. I valori sono riportati in tabella 7.5.

La legge di Lambert-Beer evidenzia la diretta proporzionalità tra concentrazione della specie chimica e assorbanza, così come si può osservare anche dalla retta di taratura caratteristica del colorante per la lunghezza d'onda 254 nm, tracciata in figura 7.18.

Tabella 7.5 – Valori di assorbanza della radiazione a 254 nm per concentrazioni note di colorante RR243.

Concentrazione [mg/L]	Assorbanza [UA]
5	0,094
10	0,193
15	0,289
20	0,386
25	0,482

Si tratta di una retta verosimilmente passante per l'origine degli assi, a meno dell'errore sperimentale commesso, la cui pendenza caratterizza il legame esistente tra assorbanza e concentrazione secondo la formula 7.7:

$$A = \varepsilon_{\lambda}LC \quad (7.7)$$

La pendenza della retta corrisponde dunque al coefficiente di assorbimento del colorante stesso, dal momento che il cammino ottico nelle condizioni di prova è unitario. Si tratta di un valore caratteristico per ciascun composto e descrivente l'assorbanza specifica di una soluzione a concentrazione unitaria attraverso una cella di lunghezza unitaria, strettamente dipendente dalla lunghezza d'onda incidente  $\lambda$ . Il valore del coefficiente di assorbimento nel caso specifico è  $\varepsilon_{\lambda} = 0,0193 \text{ Lmg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , per il calcolo del coefficiente di assorbimento molare è necessario conoscere il peso molare del colorante stesso e moltiplicare per questo il risultato già ottenuto.

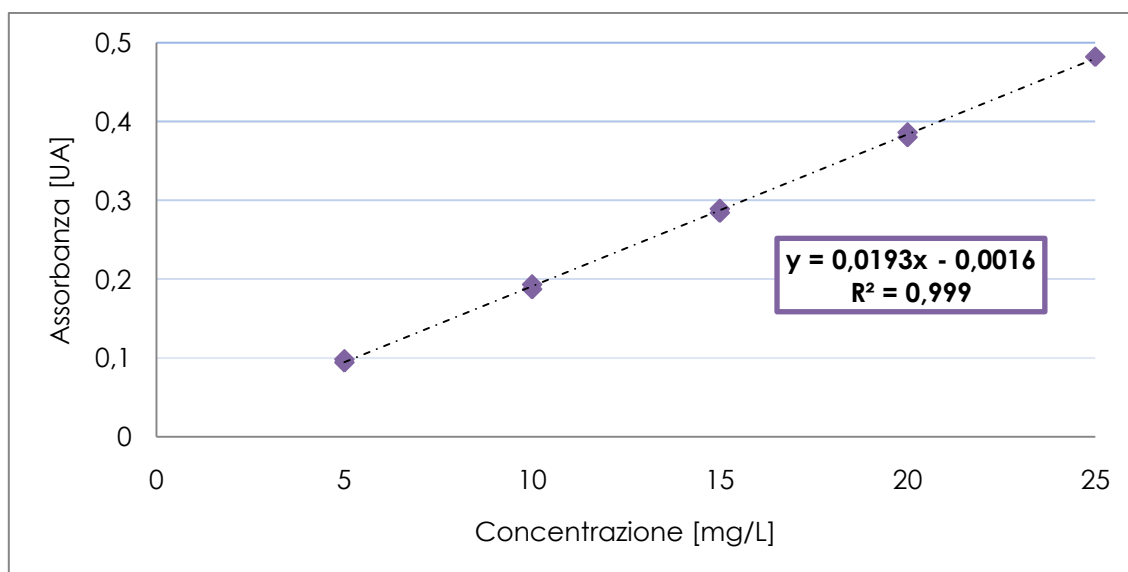
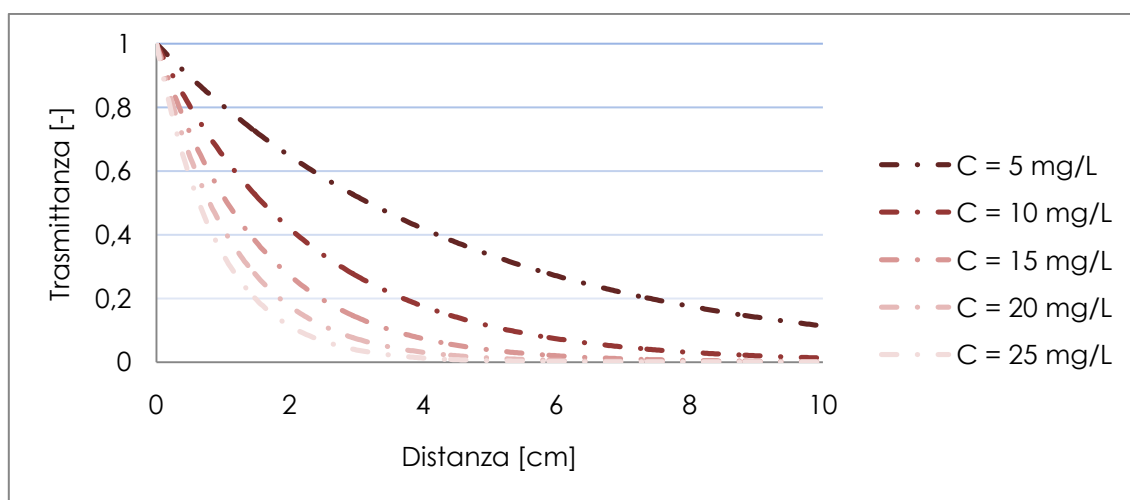


Figura 7.18 – Retta di taratura del colorante RR243 per lunghezza d'onda 254 nm.

L'individuazione del parametro ottico ( $\epsilon_\lambda$ ), caratteristico del colorante RR243, permette di calcolare i profili di estinzione della radiazione luminosa nello spazio al variare della concentrazione del colorante, così come riportato in figura 7.19. In ordinata a tale grafico si può osservare la trasmittanza, pertanto i risultati esprimono in proporzione a 1 di quanto è stata ridotta la radiazione rispetto a quella entrante nel sistema al confine con la sorgente luminosa.

Anche in questo caso appare evidente la somiglianza con il comportamento osservato per gli andamenti della fotocorrente, per quanto possa essere individuata l'importante differenza di un'unica intercetta con l'asse delle ordinate comune a tutti i valori di concentrazione nel caso dei profili derivati dalla legge di Lambert-Beer.



**Figura 7.19 – Profili caratteristici di estinzione della radiazione monocromatica a 254 nm in funzione del cammino ottico attraversato al variare della concentrazione del colorante RR243.**

Da un punto di vista fisico questo comportamento può essere spiegato osservando che in corrispondenza del punto di ascissa nulla la radiazione non ha ancora attraversato il mezzo liquido e pertanto non ha subito nessun fenomeno di attenuazione funzione della concentrazione di colorante presente in soluzione.

Allo stesso modo è possibile supporre che la generazione di fotocorrente si comporti nel medesimo modo e che quindi le curve corrispondenti a diverse concentrazioni manifestino invece un'identica intercetta sull'asse delle ordinate.

Sperimentalmente risulta impossibile verificare questa supposizione, che d'altra parte trova fondamento negli andamenti osservati a partire dalle regressioni effettuate. I valori proiettati d'intercetta risultano fondamentalmente simili a meno di quelli riferiti alle concentrazioni più elevate, i cui modelli risentono probabilmente dell'elevata pendenza riscontrabile nel primo tratto della curva.

Concettualmente l'ipotesi avanzata risulta verosimile dal momento che si può immaginare che il medesimo campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub>, qualora sia posizionato sul confine esterno della sorgente emissiva, venga attivato similmente in condizioni diverse di concentrazione di colorante, dal momento che questo non deve essere oltrepassato dalla radiazione per raggiungere il campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub>.

A partire dall'ipotesi avanzata, si è adottato come valore d'intercetta comune a tutti i valori di concentrazione il risultato della regressione non lineare per le condizioni in corrispondenza alle quali si osserva il miglior adattamento al modello esponenziale.

In tabella 7.6 è possibile osservare la variazione dei parametri delle equazioni di regressione e dei valori di  $R^2$  dopo l'introduzione del punto di coordinate (0; 40,2) per polarizzazione a 0 V e del punto (0; 274,7) per polarizzazione 1,5 V. Tali punti corrispondono ai valori ricavati dalla regressione non lineare delle curve che meglio si adattano al modello esponenziale, evidenziate in tabella 7.6. Si sottolinea la scelta di non imporre il passaggio dell'equazione di regressione dal punto stesso di intercetta, operazione che avrebbe comportato una distorsione evidente nei modelli di regressione.

D'altra parte, si osserva che l'introduzione del valore di intercetta influisce in maniera significativa sui valori dei coefficienti  $b$  delle equazioni di regressione, rappresentati graficamente in funzione della concentrazione del colorante in figura 7.20.

Nella figura possono essere osservati anche i coefficienti  $b$  ricavati per le concentrazioni 5 mg/L e 10 mg/L, dal momento che i loro valori non appaiono influenzati dall'errore di misura compiuto per tali concentrazioni, già descritto nel paragrafo precedente.

**Tabella 7.6 – Parametri  $a$  e  $b$  e valori di  $R^2$  delle equazioni di regressione non lineare per densità di corrente misurate in differenti condizioni operative per orientamento frontale.**

Bias [V]	C [mgL <sup>-1</sup> ]	Pre-elaborazione			Post-elaborazione		
		a [ $\mu$ Ac $m^{-2}$ ]	b [cm <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	a [ $\mu$ Ac $m^{-2}$ ]	b [cm <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
0	0	32,8	0,174	0,984	36,0	0,192	0,987
	15	<b>40,2</b>	<b>0,772</b>	<b>0,999</b>	40,2	0,772	0,999
	20	39,1	0,958	0,995	39,5	0,961	0,996
	25	15,6	1,178	0,983	25,6	1,314	0,983
1,5	0	<b>274,7</b>	<b>0,231</b>	<b>0,998</b>	274,7	0,231	0,999
	15	224,9	0,755	0,985	245,0	0,773	0,989
	20	266,6	1,03	0,986	270,0	1,032	0,991
	25	127,3	1,398	0,986	190,4	1,508	0,987

Vi è una forte correlazione tra la concentrazione del colorante e il valore dei coefficienti  $b$ , descrittivi della pendenza delle funzioni di diminuzione della fotocorrente generata in funzione della distanza dalla sorgente luminosa: all'aumentare della concentrazione del colorante RR243, il valore dei coefficienti  $b$  aumenta in maniera esponenziale.

Anche in questo caso si osserva una funzione descritta da due parametri, l'uno determinante per la pendenza dell'esponenziale e l'altro riferito al punto di intercetta con l'asse delle ordinate, corrispondente al valore del coefficiente  $b$  a concentrazione nulla.

La forma di tale funzione è riportata in equazione 7.8:

$$b = b_0 e^{\gamma C} \quad (7.8)$$

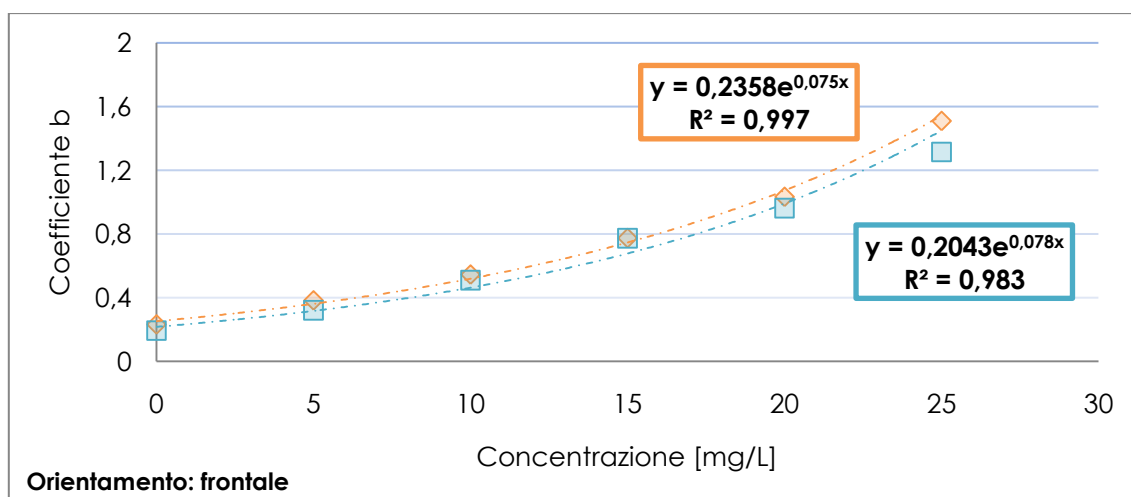
in cui:

$b_0$  [cm<sup>-1</sup>] = coefficiente di attenuazione della radiazione da parte del composto privo del colorante RR243,

$\gamma$  [L/mg] = coefficiente di attenuazione della radiazione da parte del colorante,  
C [mg/L] = concentrazione del colorante RR243.

Il valore  $b_0$  può essere considerato come soglia minima di riduzione della fotocorrente generata dal campione, indipendente dalla concentrazione di colorante e verosimilmente legata alle caratteristiche degli altri componenti della soluzione.

Per quanto riguarda la polarizzazione anodica, come è possibile osservare da figura 7.20, nei limiti dell'errore sperimentale, questa non sembra influenzare significativamente i parametri della funzione descritta.



**Figura 7.20 – Coefficienti b delle equazioni di regressione della fotocorrente sulla distanza in funzione della concentrazione del colorante RR243. Tensione di polarizzazione anodica: in azzurro 0 V, in arancione 1,5 V.**

Conseguentemente ai risultati appena mostrati, si può affermare che la concentrazione del colorante in soluzione risulta un parametro chiave nella determinazione dell'entità della fotoattivazione del materiale fotocatalitico sottoposto a irraggiamento.

A partire dalla regressione non lineare compiuta sui coefficienti b in funzione della concentrazione di colorante si sono ricalcolati gli stessi parametri, con l'obiettivo di ridurre gli errori sperimentali legati a ogni singolo valore e di modellizzare il comportamento della densità di fotocorrente in funzione della distanza dalla sorgente emissiva e della concentrazione del colorante presente in soluzione.

In tabella 7.7 si riportano i valori dei coefficienti b a seguito della correzione effettuata in funzione del modello di regressione non lineare ricavato.

In figura 7.21 vengono presentati i risultati della modellizzazione per tensione di polarizzazione anodica 1,5 V. I valori di fotocorrente sono qui presentati in termini di densità di fotocorrente residua, ovverosia come percentuale rimanente rispetto all'iniziale.

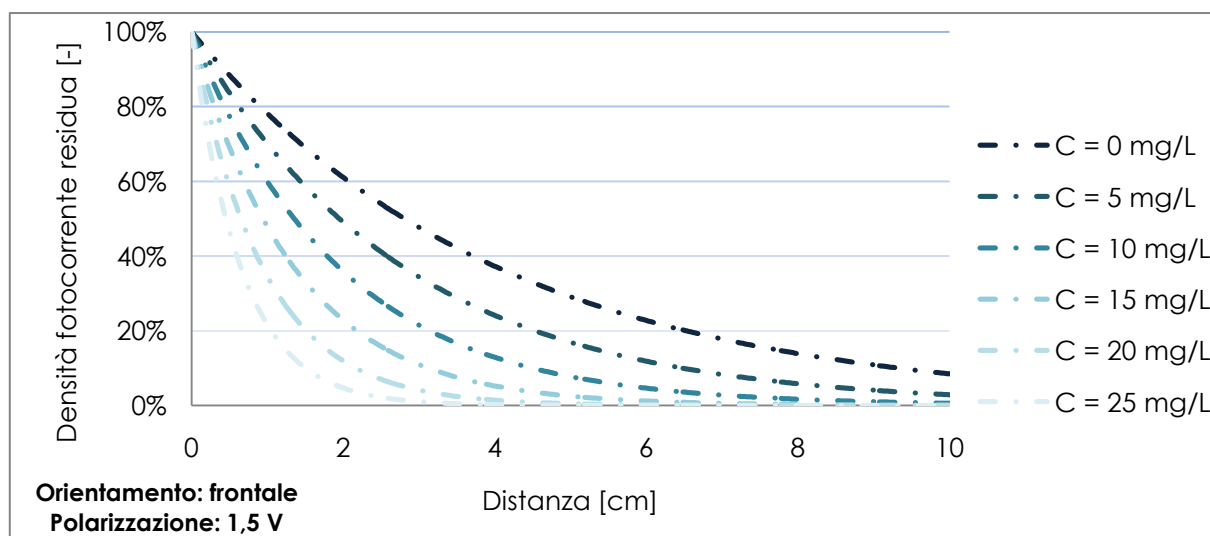
Il confronto macroscopico con il grafico di figura 7.19, riferito all'estinzione della radiazione in funzione della distanza dalla sorgente luminosa e della concentrazione del colorante presente in soluzione, mostra un comportamento verosimilmente somigliante a quello osservato per la trasmittanza della radiazione in funzione della distanza e della concentrazione.

Parimenti si introduce in figura 7.22 un istogramma descrittivo del comportamento della fotocorrente generata in funzione della distanza a punti discreti e della concentrazione.

**Tabella 7.7 – Valori dei coefficienti b ricalcolati per mezzo del modello di regressione non lineare.**

Concentrazione [mg/L]	Coefficiente b	
	Bias = 0 V	Bias = 1,5 V
0	0,204	0,247
5	0,302	0,356
10	0,446	0,512
15	0,658	0,738
20	0,972	1,063
25	1,436	1,531

A parità di distanza dalla lampada la concentrazione agisce significativamente sul comportamento del materiale, basti pensare che si assiste a un crollo dell'80% della densità di fotocorrente a distanza di un solo centimetro dal confine esterno della lampada a concentrazione di 25 mg/L, rispetto a quella potenzialmente generata a distanza nulla dalla sorgente luminosa. Situazione molto differente rispetto a quella che è possibile osservare alla medesima distanza in condizioni di concentrazione nulla, in cui i valori di fotocorrente si attestano ridotti del 20% rispetto a quella potenzialmente generabile dal campione di materiale fotocatalitico.



**Figura 7.21 – Densità di fotocorrente residua in percentuale in funzione della distanza dalla sorgente emissiva e della concentrazione del colorante. Tensione di polarizzazione anodica 1,5 V.**

Dai grafici è inoltre possibile osservare che il rapporto tra fotocorrenti generate in situazioni di concentrazioni diverse non si mantiene costante al variare della distanza dalla sorgente luminosa, bensì risulta aumentare con la distanza a favore di concentrazioni ridotte di colorante. Si considerino ad esempio i rapporti tra densità di fotocorrente residue per le concentrazioni di 0 e 25 mg/L di colorante a distinte distanze: a 1 cm il rapporto vale 4,6, a 3 cm 99 e a 5 cm 2110. Nel caso delle concentrazioni 0 e 15 mg/L questi tre stessi rapporti valgono 2,1 a 1 cm, 9,1 a 3 cm e 40 a 5 cm.

E' pertanto possibile affermare che in corrispondenza di distanze maggiori dalla sorgente luminosa si verificano condizioni progressivamente più sfavorevoli di lavoro per concentrazioni elevate del colorante.

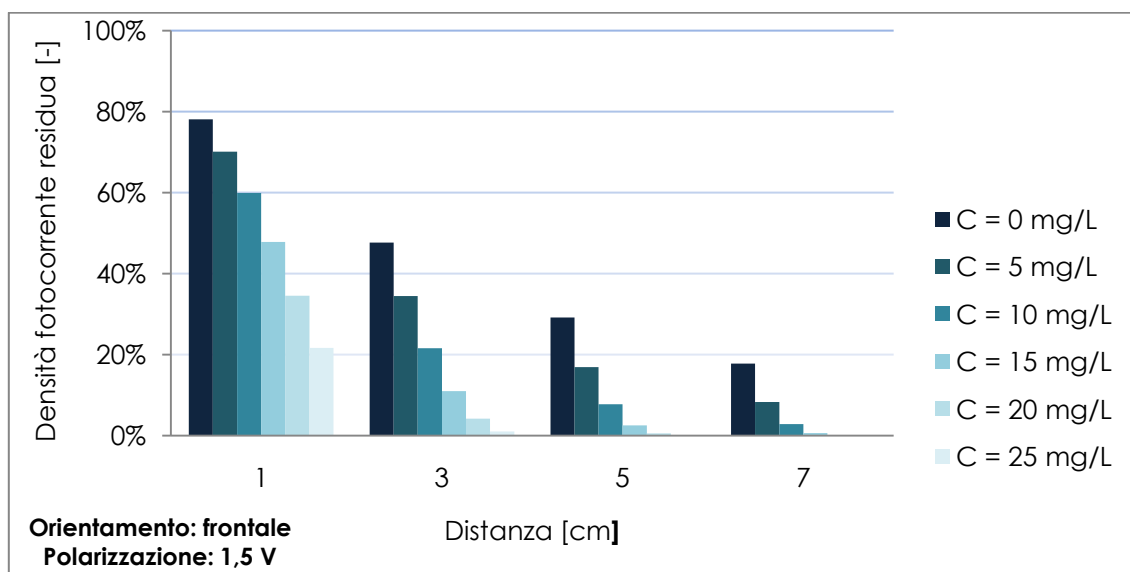


Figura 7.22 – Densità di fotocorrente residua in percentuale in funzione della distanza dalla sorgente emissiva e della concentrazione del colorante. Tensione di polarizzazione anodica 1,5 V.

### 7.3.6 Linee guida per lo sviluppo di un reattore elettrofotocatalitico

Il presente paragrafo presenta una sintesi dei risultati ottenuti nel corso delle prove fotoelettrochimiche, il cui obiettivo è stato quello di dare una descrizione efficace delle condizioni operative ottimali per l'utilizzo di fotocatalizzatori in biossido di titanio. Questa finalità è stata perseguita attraverso lo studio del comportamento fotoelettrico del materiale e delle dinamiche dei processi di fotoattivazione.

Si presentano a seguire le indicazioni cui si è giunti per mezzo del lavoro sperimentale, orientate in particolare alla progettazione di un reattore elettrofotocatalitico per la degradazione di composti organici:

- La distanza tra la superficie fotocatalitica e la sorgente luminosa deve essere il più possibile ridotta. Tale parametro influenza infatti l'entità della fotoattivazione del materiale a parità di ogni altra condizione operativa: all'aumentare della distanza dalla sorgente luminosa si osserva una riduzione esponenziale della fotocorrente generata dalla superficie fotocatalitica. La progettazione di un reattore elettrofotocatalitico ideale prevede la minimizzazione del cammino ottico che la radiazione deve compiere per raggiungere la superficie del semiconduttore, così da ridurre l'estinzione di energia radiante causata dal mezzo liquido opaco che questa deve attraversare.

- L'orientamento della superficie fotocatalitica deve essere tale da garantire una direzione di incidenza della radiazione il più possibile perpendicolare sulla stessa. In particolare si osserva la necessità di ridurre l'effetto ombra che la superficie fotocatalitica può esercitare su se stessa.
- La concentrazione delle specie in grado di assorbire la radiazione all'interno del reattore deve essere il più possibile limitata. La concentrazione di tali composti in soluzione influenza negativamente il comportamento di una superficie fotocatalitica.  
Con la finalità di progettare un reattore elettrofotocatalitico operante in continuo, si evidenzia la possibilità di privilegiare sistemi CSTR, nel quale la concentrazione delle specie chimiche venga mantenuta costante a livelli inferiori rispetto al flusso in ingresso per mezzo di un sistema di omogeneizzazione.
- La tensione di polarizzazione anodica imposta deve essere ottimizzata in funzione di alcuni obiettivi specifici: massimizzazione della risposta fotoelettrica del materiale, minimizzazione dei costi di esercizio, tutela delle caratteristiche del fotocatalizzatore.

A partire da queste indicazioni è possibile determinare una configurazione reattoristica sperimentale che tenda all'ottimizzazione dei parametri di lavoro. Nella fattispecie, nel caso di un reattore a lampada singola, si individua qualitativamente questa configurazione nell'utilizzo di una superficie fotocatalitica di forma cilindrica posizionata coassialmente rispetto all'unica lampada.

Tale soluzione è stata implementata durante l'ultima fase del lavoro sperimentale, finalizzata allo sviluppo di un reattore elettrofotocatalitico per la degradazione del colorante azoico RR243. In particolare si è realizzato un reattore a scala pilota operante in modalità batch, completamente miscelato per mezzo di gorgogliamento di bolle d'aria. La configurazione geometrica del catalizzatore implica la necessità di un intervento di modellizzazione che permetta di definire con precisione le caratteristiche della superficie cilindrica sulla quale è cresciuto il biossido di titanio: questo processo si mostra fondamentale per la massimizzazione della risposta fotoelettrica del materiale.

Si pone infatti un'evidente situazione di trade-off: da un lato si assiste all'aumento della densità di fotocorrente prodotta dal catalizzatore in corrispondenza di distanze ravvicinate con la sorgente luminosa, mentre dall'altro l'aumento del raggio del cilindro stesso permette di incrementare la superficie fotoattivabile.

Nel paragrafo seguente si è modellizzata la situazione appena descritta con l'obiettivo di individuare la soluzione d'ottimo derivante dallo studio delle due variabili appena introdotte e del loro rapporto reciproco.

La polarizzazione è stata scelta in modo tale da massimizzare la risposta fotoelettrica del materiale senza pregiudicare le sue caratteristiche con sforzi elettrochimici eccessivi e senza implicare lo sviluppo di fenomeni di elettrolisi dell'acqua sostenuti, ovverosia si è regolata la tensione di polarizzazione anodica a 1,5 V vs Ag/AgCl.



## 7.4 Modellizzazione reattoristica

A partire dalle linee guida stilate nel paragrafo 7.3.6, si è formalizzata la configurazione di un reattore a scala pilota, descritta nel paragrafo 6.4.1, che potesse ottimizzare l'utilizzo delle proprietà fotoelettriche del biossido di titanio cresciuto per ossidazione anodica.

In questa parte del lavoro si descrive la modellizzazione del comportamento fotoelettrico di tale reattore, per la quale ci si è serviti dei dati sperimentali ottenuti nel corso delle prove fotoelettrochimiche.

Si è modellizzata l'intera superficie fotocatalitica del reattore come insieme di un numero finito di superfici di piccole dimensioni; l'intensità di fotocorrente complessivamente generata è stata interpretata come sommatoria dei contributi dei singoli elementi fondamentali.

L'intervento di modellizzazione è pertanto consistito inizialmente nella discretizzazione della superficie dei campioni 5x5 cm utilizzati nelle prove fotoelettrochimiche, finalizzata a ricavare il contributo in fotocorrente dovuto a ogni frazione di rete Ti/TiO<sub>2</sub>. Si ipotizza infatti che le porzioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub> contribuiscano in maniera differente alla generazione dell'intensità di fotocorrente misurata, poiché sottoposte a condizioni operative differenti. Successivamente si è ricavata l'intensità di fotocorrente prodotta da una sezione di rete Ti/TiO<sub>2</sub> sufficientemente ridotta da poter essere considerata elemento fondamentale del reattore coassiale.

Infine si è ricostruita l'intera superficie con gli elementi individuati e se ne sono ottimizzate le caratteristiche geometriche affinché risultasse massimizzata l'attività fotoelettrica.

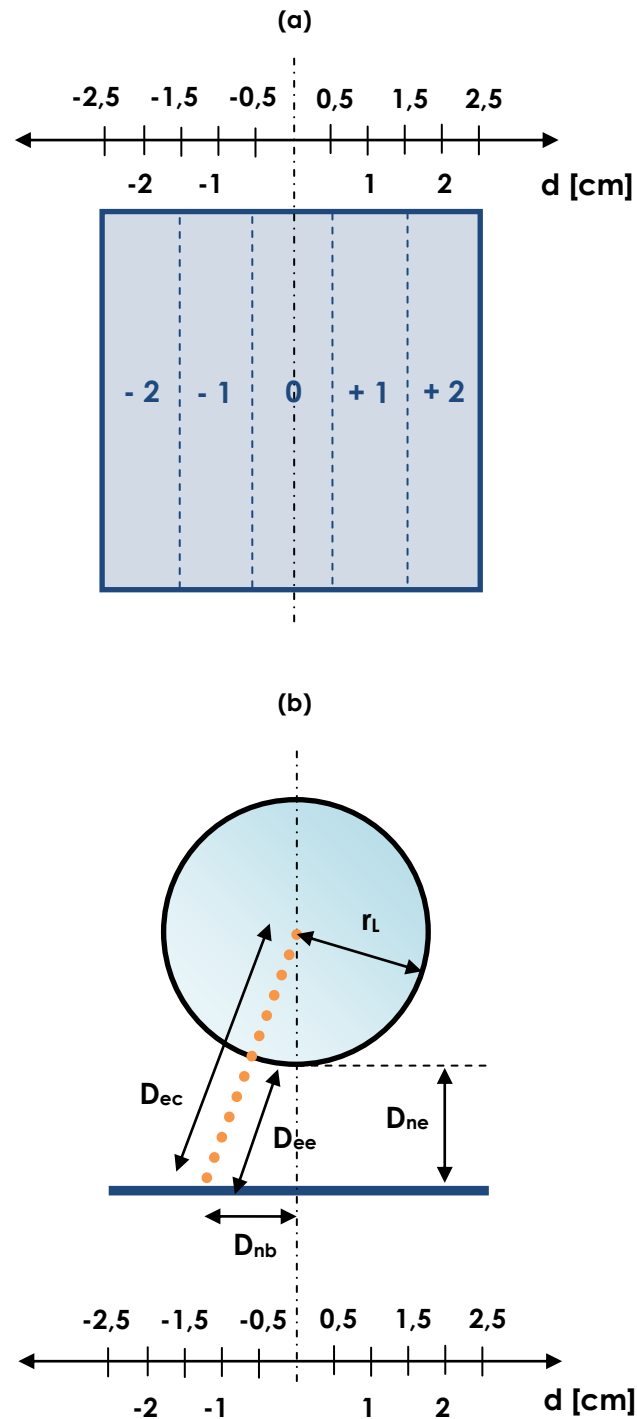
Durante l'intero processo i valori di fotocorrente sono espressi sotto forma di intensità dal momento che si rende necessario disporre della risposta fotoelettrica dell'intera superficie dei campioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub> 5x5 cm.

Per praticità si introduce il sistema di riferimento presentato in figura 7.23, che permette un'efficace descrizione delle componenti coinvolte.

Si mostra ora la procedura sviluppata per la modellizzazione, applicata alle specifiche condizioni di lavoro in cui si trova a operare il reattore in fase iniziale: concentrazione del colorante RR243 pari a 25 mg/L e tensione di polarizzazione anodica di 1,5 V.

### **1. Calcolo della distanza effettiva dal centro della lampada dei punti discreti del sistema di riferimento fissato.**

La distanza effettiva dal centro della lampada di ciascun punto della rete Ti/TiO<sub>2</sub> individuato nel sistema di riferimento introdotto è calcolata per mezzo del teorema di Pitagora. I cateti sono costituiti dalla distanza normale dal centro della lampada e dalla distanza normale dal baricentro della rete Ti/TiO<sub>2</sub>. La formulazione utilizzata per il calcolo è indicata in equazione 7.9, in tabella 7.8 sono riportati i valori delle distanze effettive dal centro della lampada.



$D_{nb}$  [cm] = distanza normale dal baricentro della rete Ti/TiO<sub>2</sub>,  
 $D_{ne}$  [cm] = distanza normale dal confine esterno della lampada,  
 $D_{ec}$  [cm] = distanza effettiva dal centro della lampada,  
 $D_{ee}$  [cm] = distanza effettiva dal confine esterno della lampada,  
 $r_L$  [cm] = raggio della lampada = 1,75 cm.

**Figura 7.23 – Sistema di riferimento adottato durante la discretizzazione del comportamento dei campioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub> 5x5 cm: (a) vista frontale della rete, si evidenzia la divisione della stessa in cinque sezioni, (b) vista dall'alto del sistema rete-lampada.**

$$D_{ec} = \sqrt{(D_{ne} + r_L)^2 + D_{nb}^2} \quad (7.9)$$

Ad esempio, la distanza effettiva dal centro della lampada a distanza normale dal baricentro della rete di 2 cm e a distanza normale dal confine esterno della lampada di 1 cm è calcolata come:

$$D_{ec} = \sqrt{(1 + 1,75)^2 + 2^2} = 3,40 \text{ cm}$$

**Tabella 7.8 – Valori calcolati della distanza effettiva (in cm) dal centro della lampada [D<sub>ec</sub>].**

		D <sub>nb</sub> [cm]										
		-2,5	-2	-1,5	-1	-0,5	0	0,5	1	1,5	2	2,5
D <sub>ne</sub> [cm]	0	3,05	2,66	2,30	2,02	1,82	1,75	1,82	2,02	2,30	2,66	3,05
	1	3,72	3,40	3,13	2,93	2,80	2,75	2,80	2,93	3,13	<b>3,40</b>	3,72
	2	4,51	4,25	4,04	3,88	3,78	3,75	3,78	3,88	4,04	4,25	4,51
	3	5,37	5,15	4,98	4,85	4,78	4,75	4,78	4,85	4,98	5,15	5,37
	4	6,27	6,09	5,94	5,84	5,77	5,75	5,77	5,84	5,94	6,09	6,27

## 2. Calcolo dell'intensità di fotocorrente residua nei punti discreti del sistema di riferimento fissato.

Nella modellizzazione dei fenomeni di irraggiamento si ipotizza che la radiazione insistente su ciascun punto della superficie del campione di 5x5 cm possa essere identificata con il segmento uscente perpendicolarmente dal confine esterno della lampada e incidente sul punto discreto della superficie. Si sceglie perciò di interpretare il flusso radiante agente in ciascun punto sotto forma di unità vettoriale al fine di applicare le equazioni formalizzate nel paragrafo 7.3.

Inoltre si assume che la radiazione illumini uniformemente l'intera superficie piana del campione 5x5 cm; con ciò si intende che si considera trascurabile l'influenza della direzione di incidenza della radiazione sul trasferimento di energia radiante. Tale assunzione è compiuta rilevando che gli angoli che questa forma con la superficie piana non si discostano in maniera significativa dalla perpendicolarità per le condizioni geometriche di studio, non risultando in nessuna condizione inferiori a 60°.

Infine si tralasciano i fenomeni di riflessione, rifrazione e interferenza che interessano i flussi radianti.

L'intensità di fotocorrente residua, ovverosia la parte di radiazione che non ha subito fenomeni di attenuazione dopo l'attraversamento di un determinato cammino ottico, espressa in termini di frazione dell'unità, è calcolata in ciascun punto utilizzando la formulazione indicata in equazione 7.10.

Tale espressione è derivata direttamente dall'equazione 7.4. I valori dei coefficienti b sono ricavati in tabella 7.7, mentre i valori calcolati sono riportati in tabella 7.9.

$$I_{fc} \text{ residua } (D_{ec}) = e^{-bD_{ec}} \quad (7.10)$$

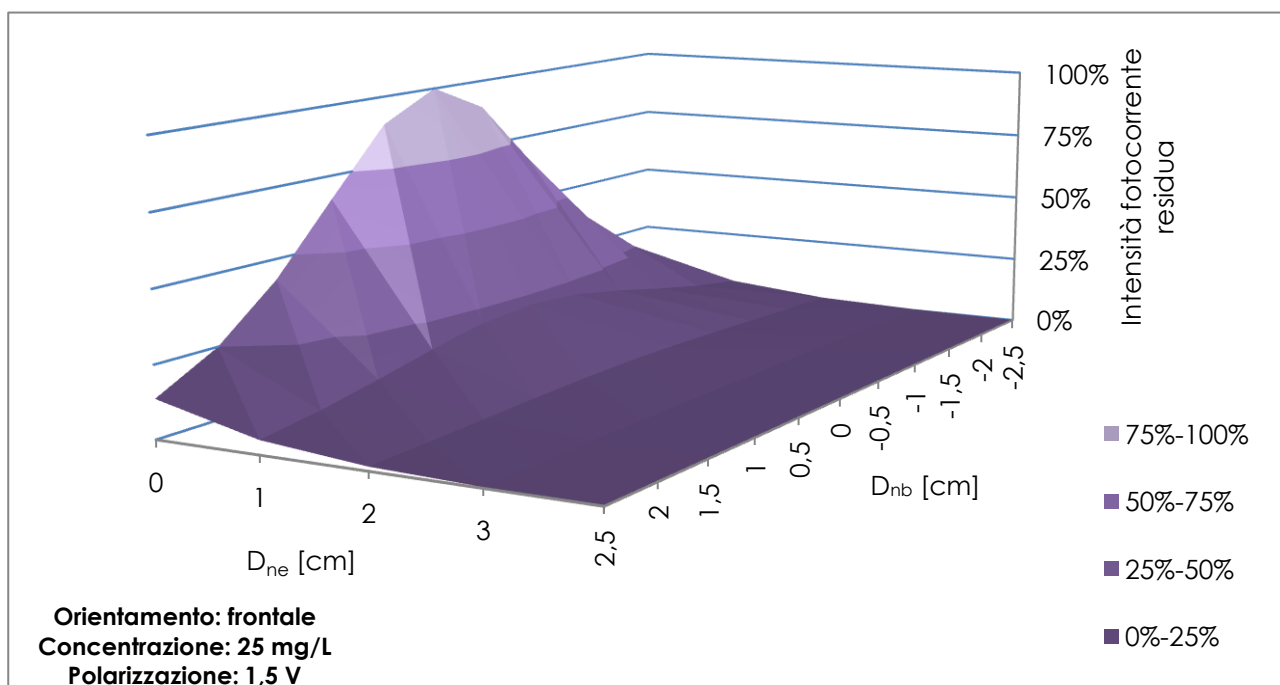
Ad esempio, l'intensità di fotocorrente residua a distanza normale dal baricentro della rete di 2 cm e a distanza normale dal confine esterno della lampada di 1 cm è calcolata come:

$$I_{fc} \text{ residua } (3,40 \text{ cm}) = e^{-1,531 \cdot 3,40} = 0,08 = 8\%$$

**Tabella 7.9 - Valori calcolati dell'intensità di fotocorrente residua [-]. Oltre alla distanza  $D_{ne} = 4$  cm tutti i valori di intensità di fotocorrente residua sono nulli.**

		$D_{nb}$ [cm]										
		-2,5	-2	-1,5	-1	-0,5	0	0,5	1	1,5	2	2,5
$D_{ne}$ [cm]	0	0,14	0,25	0,43	0,67	0,90	1,00	0,90	0,67	0,43	0,25	0,14
	1	0,05	0,08	0,12	0,17	0,20	0,22	0,20	0,17	0,12	<b>0,08</b>	0,05
	2	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01
	3	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

In figura 7.24 è visibile la rappresentazione tridimensionale continua dei valori calcolati dell'intensità di fotocorrente residua, mentre in figura 7.25 sono riportati i valori di fotocorrente corrispondenti a valori discreti di  $D_{ne}$ .



**Figura 7.24 – Intensità di fotocorrente residua in funzione della distanza normale dal baricentro della rete Ti/TiO<sub>2</sub> e della distanza normale dal confine della lampada.**

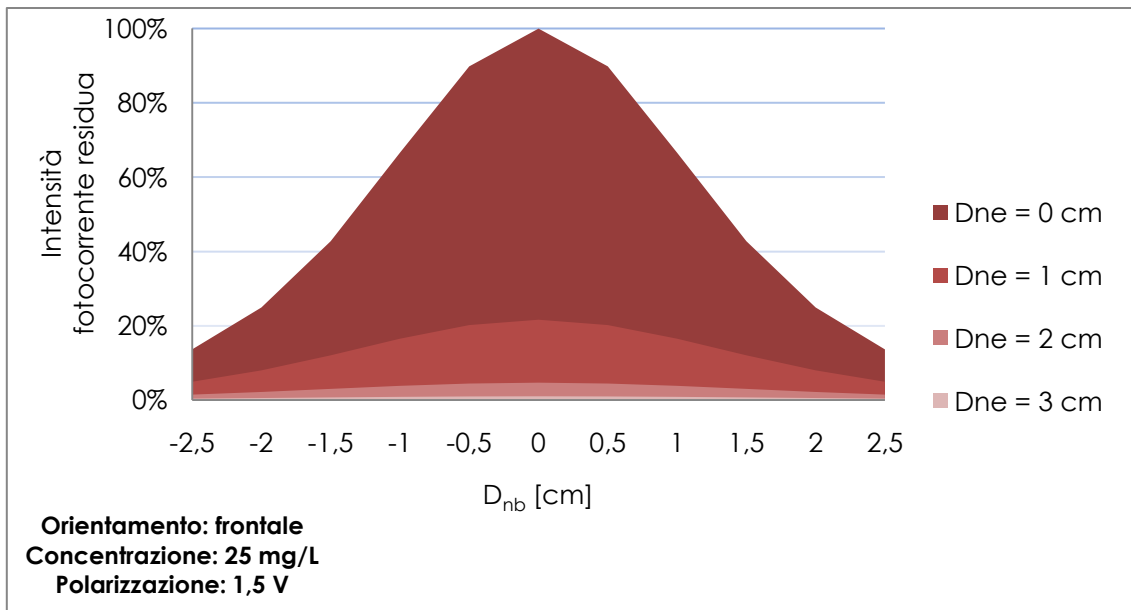


Figura 7.25 – Intensità di fotocorrente residua in funzione della distanza normale dal baricentro della rete per distanze normali dal confine della lampada. Da  $D_{ne} = 4$  tutti i valori risultano essere significativamente ridotti, tanto da non poter essere osservati nella rappresentazione grafica.

### 3. Calcolo delle equazioni polinomiali descrittive gli andamenti delle curve di intensità di fotocorrente residua.

A partire dai valori ricavati di intensità di fotocorrente residua, si sono stimati i parametri delle equazioni polinomiali in grado di descrivere sotto forma di funzione gli andamenti delle intensità di fotocorrente residue. Si è effettuato il calcolo solamente per la parte destra della rete Ti/TiO<sub>2</sub>, corrispondente ai valori positivi delle distanze normali dal baricentro, dal momento che le due metà si presentano tra loro simmetriche.

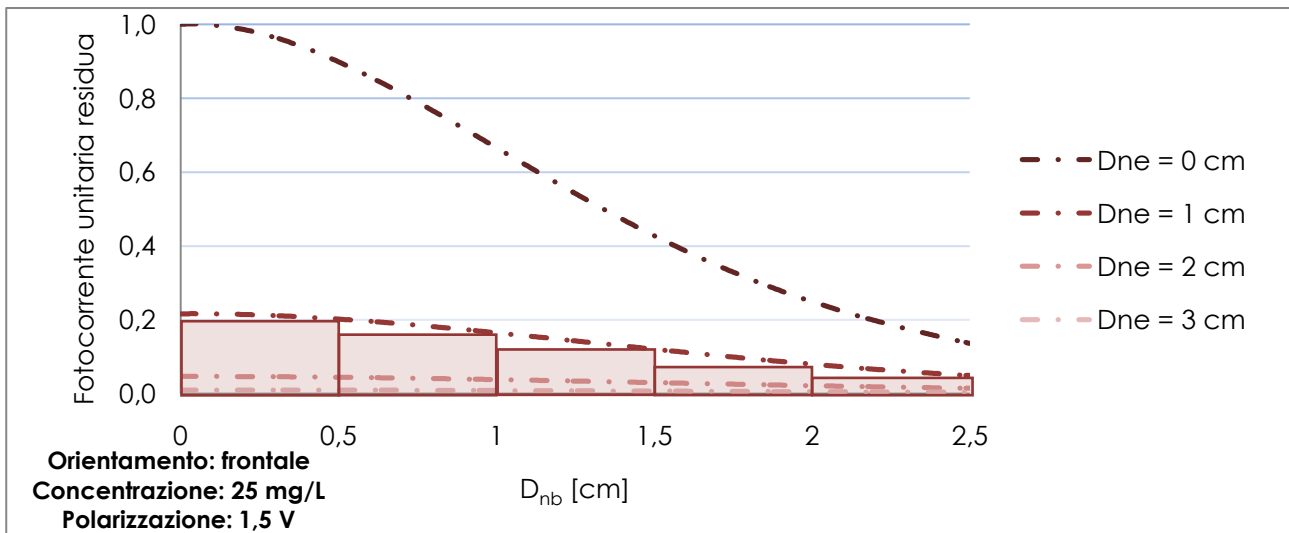
Per le regressioni si sono utilizzate equazioni polinomiali di IV grado, dotate di gradi di libertà tali da descrivere con perfetta coerenza gli andamenti ( $R^2 = 1$ ). Tali equazioni sono del tipo 7.11:

$$I_{fc\ residua}(D_{nb}) = aD_{nb}^4 + bD_{nb}^3 + cD_{nb}^2 + dD_{nb} + e \quad (7.11)$$

In figura 7.26 si presenta il risultato delle regressioni compiute, mentre i coefficienti delle equazioni polinomiali di IV grado ricavati sono riportati in tabella 7.10.

Tabella 7.10 – Coefficienti delle equazioni polinomiali di IV grado degli andamenti delle intensità di fotocorrente residue.

$D_{ne}$ [cm]	a	b	c	d	e
0	-0,04	0,29	-0,62	0,04	1,00
1	-0,0029	0,029	-0,0838	0,0064	0,2163
2	-0,0002	0,0032	-0,0124	0,0008	0,0468
3	-0,000003	0,0004	-0,002	0,0001	0,0101



**Figura 7.26 – Equazioni polinomiali di IV grado descriventi gli andamenti dell'intensità di fotocorrente residua in funzione della distanza normale dal baricentro della rete Ti/TiO<sub>2</sub> in corrispondenza di diverse distanze normali dal confine esterno della lampada.**

#### **4. Calcolo per integrazione dei contributi percentuali di fotocorrente.**

Il calcolo dei contributi percentuali di fotocorrente associate a ciascuna sezione di rete Ti/TiO<sub>2</sub> può essere condotto eseguendo l'integrale definito delle funzioni di regressione appena calcolate tra gli estremi d'interesse. Si fa riferimento alla suddivisione della rete Ti/TiO<sub>2</sub> in sezioni già introdotta in figura 7.23, perciò l'obiettivo risulta essere la valutazione del contributo percentuale di ciascuna sezione rispetto all'intensità di fotocorrente generata dall'intero campione di rete Ti/TiO<sub>2</sub> nelle specifiche condizioni operative.

Ad esempio, il contributo percentuale all'intensità di fotocorrente complessiva dovuto alla sezione + 1 della rete Ti/TiO<sub>2</sub> a distanza normale dal confine esterno della lampada di 1 cm può essere calcolato come:

$$\begin{aligned}
 \text{Contributo (+1)} &= \int_{D_{nb}=0,5\text{ cm}}^{D_{nb}=1,5\text{ cm}} (-0,0029x^4 + 0,029x^3 - 0,0838x^2 + 0,0064x + 0,2163) dx \\
 &= 23,3\%
 \end{aligned}$$

Il risultato presentato è stato sottoposto a normalizzazione, dal momento che il valore grezzo in uscita dall'integrazione restituisce l'intensità di fotocorrente complessivamente prodotta dai punti appartenenti al segmento compreso tra gli estremi di integrazione. Questo valore per esprimere il contributo dovuto alla superficie in questione deve essere normalizzato in relazione al totale, restituito dal medesimo integrale calcolato tra gli estremi del sistema di riferimento, oltretutto per  $D_{nb}$  compreso tra +2,5 cm e -2,5 cm. Parimenti, il medesimo integrale può essere calcolato con il metodo dei trapezi a partire dai dati riportati in tabella 7.9.

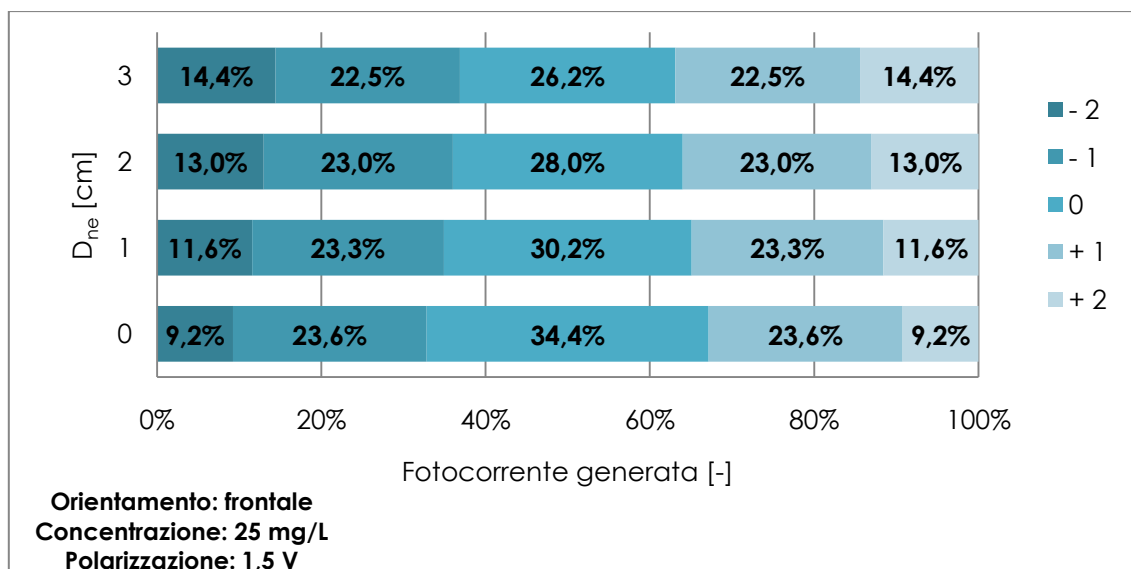
Si riportano graficamente in figura 7.26 le aree rettangolari sottese dalla funzione nel caso esemplificato, per il quale si procede nel seguente modo:

$$Area (D_{nb} = +0,5 \text{ cm} \div +1,5 \text{ cm}) = \frac{(0,2 + 0,17) \cdot 0,5}{2} + \frac{(0,17 + 0,12) \cdot 0,5}{2} = 0,165$$

Anche in questo caso è necessario normalizzare il risultato per ottenere il contributo percentuale dovuta alla sezione in questione, pertanto si divide l'area calcolata per l'area totale dei trapezi:

$$Contributo (+1) = \frac{Area (D_{nb} = +0,5 \text{ cm} \div +1,5 \text{ cm})}{Area (D_{nb} = -2,5 \text{ cm} \div +2,5 \text{ cm})} = \frac{0,165}{0,705} = 23,3\%$$

Per la simmetria già descritta degli andamenti rispetto al baricentro della rete Ti/TiO<sub>2</sub>, il valore appena calcolato è identico a quello della sezione -1. La determinazione del contributo corrispondente alla sezione centrale 0 è condotta moltiplicando per due l'integrale della curva polinomiale calcolato tra gli estremi D<sub>nb</sub> = 0 cm e D<sub>nb</sub> = 0,5 cm. In figura 7.27 si riporta la composizione percentuale dell'intensità di fotocorrente generata dalle differenti sezioni di ampiezza 1 cm costituenti la rete di ampiezza 5 cm, in funzione della distanza normale dal confine esterno della lampada.



**Figura 7.27 – Composizione percentuale della fotocorrente generata dalle differenti sezioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub> in funzione della distanza normale dal confine esterno della lampada.**

Si può notare che in corrispondenza di distanze normali dal confine esterno della lampada inferiori si osservano distribuzioni più disomogenee dei contributi di ciascuna sezione al computo totale dell'intensità di fotocorrente generata. Questo fenomeno è da imputarsi alle maggiori differenze relative tra le distanze effettive dal confine esterno della lampada che si osservano tra una sezione e l'altra nel caso di distanze normali dal confine esterno della lampada ridotte.

## 5. Calcolo delle intensità di fotocorrente generate dalle singole sezioni di rete Ti/TiO<sub>2</sub>.

Le intensità di fotocorrente sono calcolate moltiplicando ciascun contributo percentuale per l'intensità di fotocorrente totale generata dalla rete Ti/TiO<sub>2</sub> a una determinata distanza normale dal confine esterno della lampada in determinate condizioni di concentrazione del colorante RR243.

I valori di intensità di fotocorrente totale generata da campioni 5x5 cm nelle specifiche condizioni operative sono ricavati dalle prove fotoelettrochimiche con il medesimo procedimento descritto nel paragrafo 7.3.5, condotto in termini di intensità di fotocorrente anziché di densità di fotocorrente.

In tabella 7.11 si riportano le intensità di fotocorrente complessivamente generate dal campione 5x5 cm a differenti distanze normali dal confine esterno della lampada in condizioni di concentrazione di colorante RR243 di 25 mg/L e polarizzazione di 1,5 V.

Ad esempio, l'intensità di fotocorrente generata dalla sezione + 1 a distanza normale dal confine esterno della lampada di 1 cm vale:

$$I_{fc} (+1) = I_{fc} (D_{ne} = 1 \text{ cm}) \cdot \text{contributo} (+1) = 1485 \cdot 23,34\% = 346,71 \mu\text{A}$$

**Tabella 7.11 - Intensità di fotocorrente generate da ciascuna sezione del campione 5x5 cm a diverse distanze normali dal confine esterno della lampada.**

D <sub>ne</sub> [cm]	Campione 5x5 cm	Intensità fotocorrente [μA]				
		- 2	- 1	0	+ 1	+ 2
0	6867	633,7	1621,5	2356,7	1621,5	633,7
1	1485	171,9	346,7	448,3	<b>346,7</b>	171,9
2	321	41,7	74,0	90,0	74,0	41,7
3	70	10,0	15,6	18,3	15,6	10,0

## 6. Calcolo dell'intensità di fotocorrente prodotta da un elemento fondamentale.

L'utilizzo di elementi fondamentali di area ridotta come costituenti minimi della superficie cilindrica impone che questi siano sufficientemente piccoli che la loro giustapposizione possa essere assimilata a una superficie piana. Pertanto sono stati scelti elementi di 1x0,1 cm, come rappresentato schematicamente in figura 7.28.

Per il calcolo dell'intensità di corrente prodotta da ciascuno di essi si procede come nel caso precedente, integrando tuttavia tra estremi differenti. Dal momento che l'area scelta deve rappresentare una superficie sulla quale la radiazione incide perpendicolarmente questa viene individuata al centro del sistema di riferimento.

Nella situazione ipotizzata gli estremi di integrazione vengono a essere D<sub>nb</sub> = 0 cm e D<sub>nb</sub> = 0,05 cm e il baricentro della superficie dell'elemento fondamentale si trova in corrispondenza del baricentro della rete Ti/TiO<sub>2</sub>, come mostrato in figura 7.29.



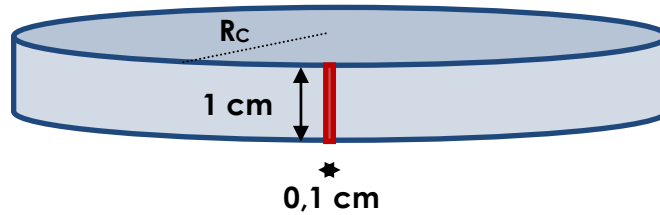


Figura 7.28 – Rappresentazione schematica di un elemento fondamentale costituente l'unità di base della superficie cilindrica di catalizzatore.  $R_c$  è il raggio del cilindro.

Il procedimento seguito è identico al caso precedente.

A seguire l'elemento fondamentale viene indicato con la sigla EF, mentre la superficie di misure 1x5 cm appena introdotta  $S_{1 \times 5}$ .

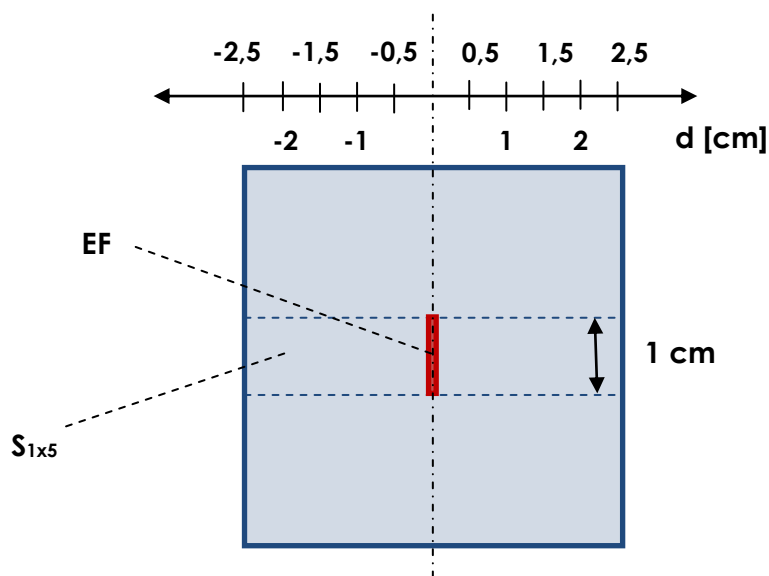


Figura 7.29 – Rappresentazione schematica della configurazione nella quale è calcolata l'intensità di fotocorrente relativa a un elemento fondamentale di superficie 1x0,1 cm. Vista frontale della rete Ti/TiO<sub>2</sub>.

Ad esempio, il contributo dell'intensità di fotocorrente generato da un elemento fondamentale di dimensioni 1x0,1 cm rispetto all'intensità di fotocorrente complessivamente generata dal campione di rete può essere calcolata come segue. La rete Ti/TiO<sub>2</sub> è collocata a distanza normale dal confine esterno della lampada di 1 cm.

*Contributo (EF)*

$$= 2 \int_{D_{nb}=0 \text{ cm}}^{D_{nb}=0,05 \text{ cm}} (-0,0029x^4 + 0,029x^3 - 0,0838x^2 + 0,0064x + 0,2163) dx = 3,08\%$$

Dal momento che si è scelto che la dimensione verticale dell'elemento fondamentale vale 1 cm, si divide l'intensità di fotocorrente complessiva in cinque parti, così da isolare il contributo dovuto alla sola proiezione  $S_{1 \times 5}$  della rete Ti/TiO<sub>2</sub>.

$$I_{fc}(S_{1x5}) = \frac{I_{fc}(S_{5x5})}{5} = \frac{1485}{5} = 297,09 \mu A$$

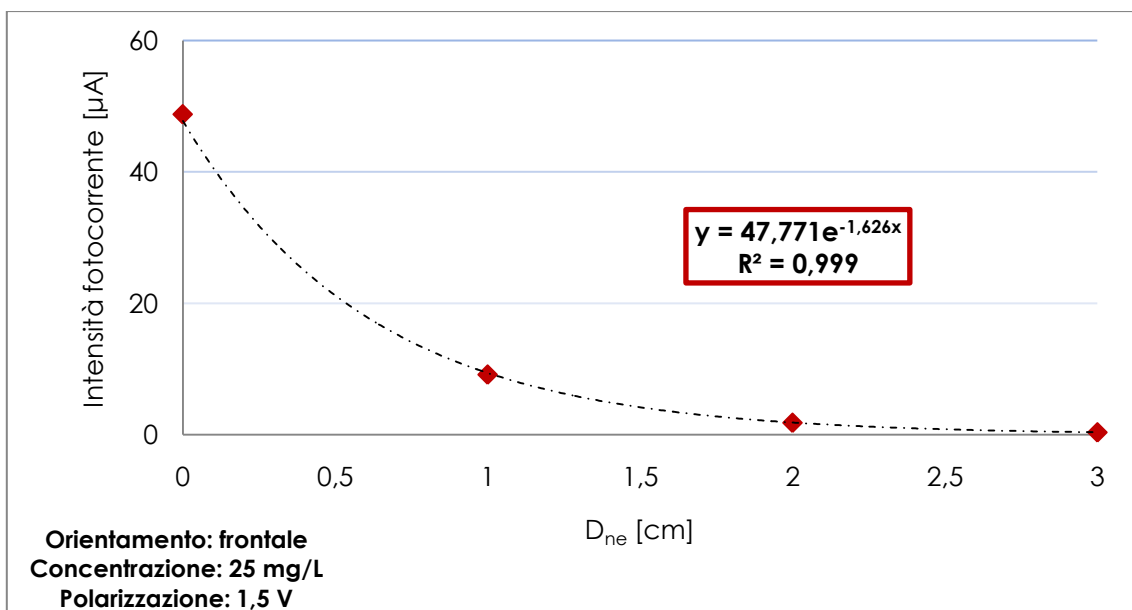
$$I_{fc}(PE) = I_{fc}(S_{1x5}) \cdot contributo(EF) = 297,09 \mu A \cdot 3,08\% = 9,16 \mu A$$

Anche in questo caso è necessario normalizzare i risultati ottenuti dall'integrazione come presentato in precedenza. In tabella 7.12 si riportano le intensità di fotocorrente prodotte dagli elementi fondamentali a diverse distanze normali dal confine esterno della lampada.

**Tabella 7.12 – Intensità di fotocorrente generate dagli elementi fondamentali a diverse distanze normali dal confine esterno della lampada.**

$D_{ne}$ [cm]	Intensità di fotocorrente [ $\mu A$ ]
0	48,77
1	9,16
2	1,83
3	0,37

I dati sono anche rappresentati in figura 7.30, dalla quale è possibile osservare che i risultati si allineano secondo una funzione esponenziale decrescente dalla quale appare possibile ricavare per interpolazione le intensità di fotocorrente prodotte dai singoli elementi fondamentali con continuità a diverse distanze normali dal confine esterno della lampada. Si osservi che il coefficiente della funzione esponenziale è differente rispetto a quello individuato per campioni di 5x5 cm, si tratta infatti di superfici di caratteristiche geometriche e fotoelettriche differenti, segno che anche questi parametri esercitano una propria influenza sugli andamenti individuati.



**Figura 7.30 – Intensità di fotocorrente prodotta dagli elementi fondamentali in funzione della distanza normale dal confine esterno della lampada.**

## 7. Calcolo del numero di elementi fondamentali costituenti la superficie cilindrica.

Il numero di elementi fondamentali costituenti la superficie cilindrica varia assieme al raggio e all'altezza del cilindro stesso. In particolare il numero cresce quanto più estesa è la superficie attiva.

Per calcolare il numero di questi elementi in funzione delle caratteristiche geometriche della superficie cilindrica si è operato in due fasi consecutive: prima si è individuato il numero di elementi fondamentali necessari a costituire un anello di altezza 1 cm e raggio  $R_C$ , come quello già schematizzato in figura 7.28, quindi si è valutato il numero di anelli corrispondenti in altezza all'intera superficie cilindrica.

Ad esempio, il numero di elementi fondamentali necessari a costituire una superficie cilindrica di raggio 2,75 cm, ovverosia corrispondente al raggio della lampada più una distanza normale dal confine esterno della lampada di 1 cm, e altezza 40 cm si valuta come:

$$\text{Numero PE (anello } R_C = 2,75 \text{ cm} - H = 1 \text{ cm)} = \frac{2\pi R_C}{0,1} = \frac{2\pi \cdot 2,75}{0,1} = 172,79$$

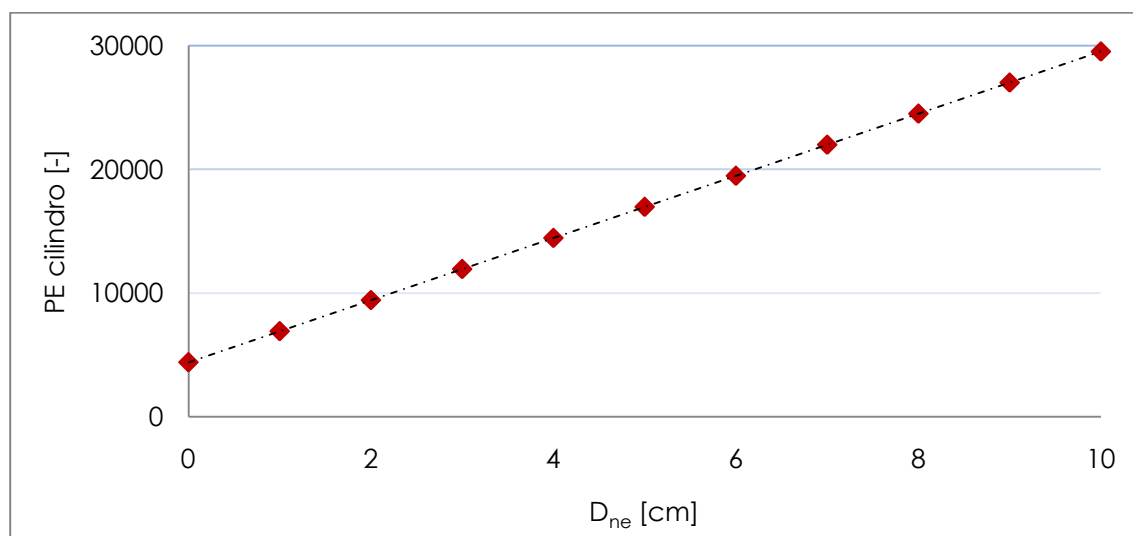
$$\begin{aligned} \text{Numero PE (cilindro } R_C = 2,75 \text{ cm} - H = 40 \text{ cm)} \\ &= \text{Numero PE (anello } R_C = 2,75 \text{ cm} - H = 1 \text{ cm)} \cdot \text{altezza} = 172,79 \cdot 40 \\ &= 6911,5 \approx 6912 \end{aligned}$$

In tabella 7.13 si riportano i valori calcolati del numero di elementi fondamentali occorrenti a costituire un cilindro di  $H = 40$  cm al variare del raggio  $R_C$  del cilindro e la corrispondente superficie laterale del solido geometrico. Il numero degli elementi viene approssimato al primo numero intero successivo al valore ricavato.

**Tabella 7.13 – Numero di elementi fondamentali costituenti la superficie geometrica dell'anello e del cilindro di raggio 2,75 cm introdotti al variare della distanza normale dal confine esterno della lampada. Superficie laterale del solido cilindrico di raggio 2,75 cm e altezza 40 cm.**

$D_{ne}$ [cm]	EF anello [-]	EF cilindro [-]	Superficie cilindro [cm <sup>2</sup> ]
0	110	4398	440
1	173	6912	691
2	236	9425	942
3	298	11938	1194
4	361	14451	1445
5	424	16965	1696
6	487	19478	1948
7	550	21991	2199
8	613	24504	2450
9	675	27018	2702

Si può osservare che il numero di elementi fondamentali cresce secondo l'andamento in figura 7.31. Tale andamento risulta identico a quello seguito dalla superficie laterale del solido cilindrico all'aumentare della distanza normale dal confine esterno della lampada.



**Figura 7.31 – Numero di elementi fondamentali costituenti la superficie laterale di un solido cilindrico al variare della distanza normale dal confine esterno della lampada.**

### 8. Calcolo dell'intensità di fotocorrente complessivamente sviluppata dal reattore.

Il calcolo dell'intensità di fotocorrente generata dalla superficie cilindrica irradiata è frutto della combinazione di due parametri: il numero di elementi fondamentali costituenti la superficie fotoattiva e l'intensità di fotocorrente sviluppata da ciascuna di queste.

Come già dimostrato, entrambi questi parametri presentano una dipendenza dalla distanza normale dal confine esterno della lampada, seppur questa variabile abbia un'influenza di segno opposto sulle due grandezze. L'intensità di fotocorrente complessiva può essere vista come prodotto delle due grandezze.

Ad esempio, l'intensità di fotocorrente complessivamente generata da una superficie cilindrica di distanza normale dal confine esterno pari a 1 cm e altezza 40 cm può essere valutata come:

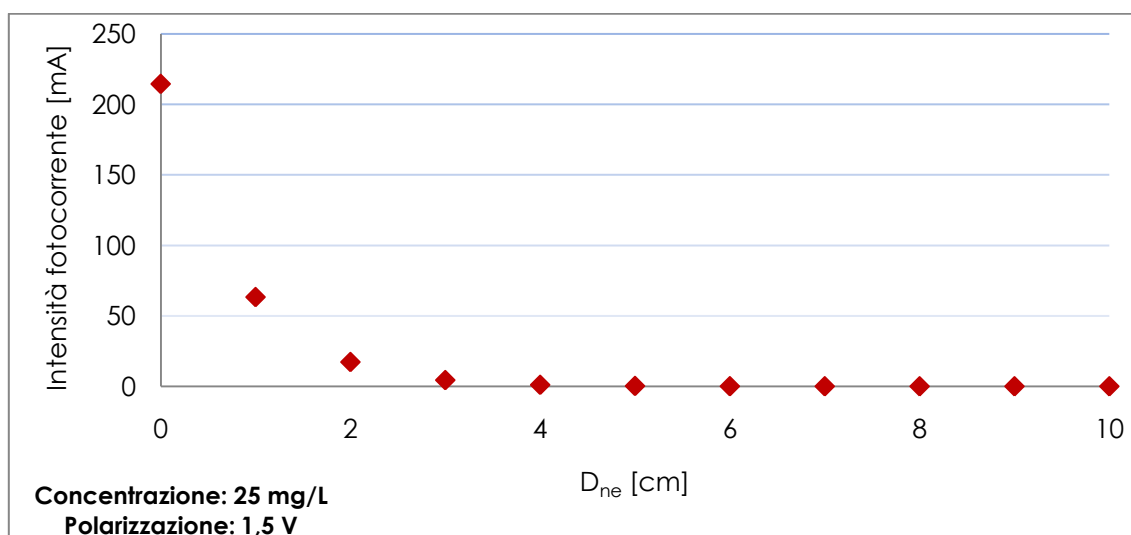
$$\begin{aligned}
 I_{fc} (\text{cilindro } R_C = 2,75 \text{ cm} - H = 40 \text{ cm}) \\
 = \text{Numero PE } (R_C = 2,75 \text{ cm} - H = 40 \text{ cm}) \cdot I_{fc} (EF) = 6912 \cdot 9,16 \mu A = 63.314 \mu A
 \end{aligned}$$

In questo modo è possibile calcolare la risposta fotoelettrica del reattore al variare del raggio del cilindro, così da poter individuare se la funzione descrivente l'intensità di fotocorrente complessivamente generata in funzione del raggio del cilindro presenta dei punti di massimo verso i quali indirizzare la progettazione del reattore coassiale. L'obiettivo finale resta l'ottimizzazione della resa fotoelettrica.

In tabella 7.14 si riportano le intensità di fotocorrente calcolate alle differenti distanze normali dal confine esterno della lampada, quindi rappresentate in figura 7.32.

**Tabella 7.14 – Intensità di corrente generata dalla superficie cilindrica di catalizzatore Ti/TiO<sub>2</sub> in funzione della distanza normale dal confine esterno della lampada.**

$D_{ne}$ [cm]	Intensità fotocorrente [mA]
0	214,51
1	63,32
2	17,23
3	4,41
4	1,03
5	0,24
6	0,05
7	0,01
8	0,003
9	0,001
10	0,0001



**Figura 7.32 – Intensità di corrente generata dalla superficie cilindrica di catalizzatore Ti/TiO<sub>2</sub> in funzione della distanza normale dal confine esterno della lampada.**

La modellizzazione permette di concludere che la soluzione ottimale dal punto di vista della risposta fotoelettrica della superficie fotocatalitica risulta rappresentata dalla configurazione che prevede la distanza normale dal confine esterno della lampada inferiore, ovverosia per la quale è minore il raggio del cilindro.

Si può interpretare questo risultato considerando l'influenza della diminuzione della fotocorrente generata in funzione dell'aumento della distanza dominante rispetto all'aumento contestuale della superficie di catalizzatore.

A fronte di ciò si è scelto di sviluppare un reattore in cui il diametro del cilindro di materiale fotoreattivo sia di 2,25 cm, ovvero la distanza normale dal confine esterno della lampada misuri 0,5 cm.

I motivi che hanno spinto a scegliere questo diametro sono di tipo pratico, laddove dimensioni inferiori presentano maggiori criticità in fase di realizzazione.

La modellizzazione reattoristica appena presentata mostra alcune caratteristiche che permettono di prevedere che la risposta fotoelettrica sperimentale del reattore possa discostarsi dalle indicazioni del modello.

Si tratta infatti di uno strumento utilizzato in fase di progettazione per ottimizzare la resa fotoelettrica del reattore sviluppato, che tuttavia a causa delle assunzioni cui è soggetto si discosta dalla realtà o quantomeno non ne rende una descrizione efficace.

Primariamente si può osservare che nel modello si ipotizza che l'intera superficie cilindrica manifesti un comportamento perfettamente omogeneo, per quanto si sappia invece che nel caso reale le estremità del fotocatalizzatore non possono essere assimilate al corpo centrale per via delle significative differenze nell'irraggiamento delle superfici.

Inoltre, il reattore sviluppato è caratterizzato da condizioni di agitazione con gorgogliamento di bolle d'aria invece assenti durante le prove fotoelettrochimiche, cosicché la più consistente migrazione ionica, indotta dall'aerazione, possa creare una discrepanza nei dati di intensità di corrente.

A ciò è necessario aggiungere una considerazione riguardo l'importante differenza di scala tra le dimensioni dei campioni utilizzati durante le prove fotoelettrochimiche e la superficie fotocatalitica del reattore: possono essere sufficienti gli errori di approssimazione in tale contesto a determinare significative variazioni degli esiti.

## 7.5 Studio delle cinetiche di processo

I risultati delle prove fotoelettrochimiche hanno indicato significative differenze nella risposta fotoelettrica di medesimi campioni di rete al variare della concentrazione di colorante in soluzione. Questo fenomeno è stato giustificato quale effetto della maggior opacità del mezzo liquido, in grado di assorbire parti significative della radiazione. Di conseguenza, di questo aspetto si deve tener conto nella descrizione del comportamento di un reattore le cui condizioni operative variano con continuità in fase di processo.

In termini generali si può ritenere che durante il procedere della fotodegradazione, al diminuire della concentrazione di specie chimiche in soluzione, aumenti la risposta fotoelettrica della superficie fotocatalitica in funzione di un miglior irraggiamento.

Diversi studi di letteratura hanno mostrato che i processi di fotocatalisi eterogenea su biossido di titanio possono essere descritti attraverso la cinetica di Langmuir-Hinshelwood (Al-Ekabi e Serpone, 1988), la cui equazione differenziale e la relativa integrazione sono:

$$r = \frac{dC_i}{dt} = -k_R \frac{K_A C_i}{1 + K_A C_i} \quad (7.12)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) + K_A (C_0 - C_t) = k_R K_A t \quad (7.13)$$

in cui:

$k_R$  [ $\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ] = costante di reattività,

$K_A$  [ $\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ] = costante di equilibrio dell'adsorbimento.

Formalmente la cinetica di Langmuir-Hinshelwood permette una corretta descrizione dei fenomeni di adsorbimento e della loro dipendenza dalla concentrazione delle specie chimiche, mentre non rende conto delle modificazioni del tasso di fotodegradazione che possono essere determinate dalle variazioni delle concentrazioni dei composti.

Dal punto di vista della formulazione analitica della cinetica, si può ritenere che l'effetto della concentrazione evidenziato insista sulla costante di fotoreattività caratteristica  $k_R$ , che determina appunto la velocità con la quale procedono le reazioni fotodegradative, a prescindere dai fenomeni di adsorbimento coinvolti.

Si è quindi cercato di definire un coefficiente che permettesse di descrivere compiutamente la modificazione delle caratteristiche di operatività del reattore in funzione della concentrazione delle specie. Nella fattispecie si è introdotto un fattore moltiplicativo adimensionale della costante di fotoreattività, funzione della concentrazione della specie, che definisce l'aumento del tasso di degradazione in funzione del procedere della fotodegradazione:

$$\frac{dC_i}{dt} = -f(C_i) k_R (C_0) \frac{K_A C_i}{1 + K_A C_i} \quad (7.14)$$

La valutazione numerica del coefficiente è stata compiuta a partire dai risultati delle prove fotoelettrochimiche, che quantificano l'influenza che la concentrazione ha sull'intensità di fotocorrente generata dopo aver percorso un determinato cammino ottico attraverso un mezzo liquido. In figura 7.33 si riporta il grafico di sintesi che è stato prodotto a descrizione della diminuzione dell'intensità di fotocorrente in funzione dello spazio e della concentrazione di colorante.

Supponendo che il reattore di fotodegradazione in fase iniziale presenti concentrazione di colorante pari a 25 mg/L, destinata a diminuire fino a raggiungere valori nulli al termine del processo, si può concludere che ciascun elemento fondamentale costituente la superficie catalitica modifichi la propria risposta fotoelettrica come evidenziato in figura.

A distanza normale dal confine esterno della lampada di 0,5 cm, la densità di fotocorrente residua si modifica da valori prossimi al 50% fino a valori del 90% nel corso del processo di fotodegradazione a causa della variazione di concentrazione.

Di conseguenza il fattore  $f(C_i)$  può essere definito secondo le formule:

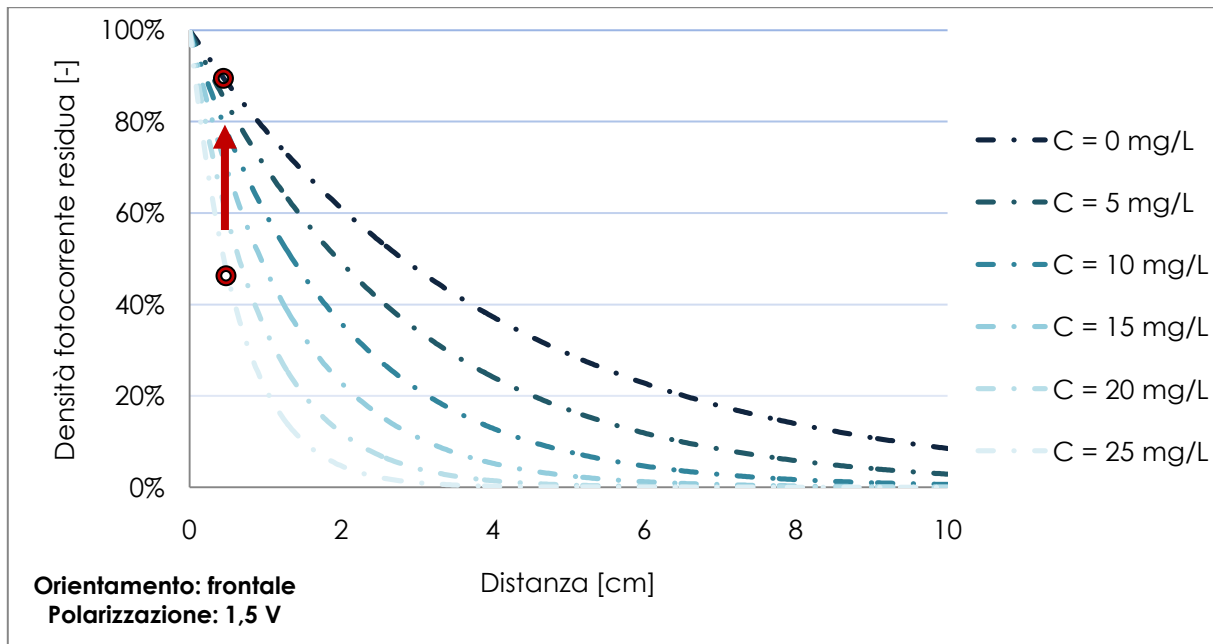
$$f(C_i) = \frac{D_{fc}(C_t)}{D_{fc}(C_0)} = \frac{D_{fc}(D_{ne} = 0) e^{-b_{C_t}x}}{D_{fc}(D_{ne} = 0) e^{-b_{C_0}x}} = \frac{e^{-b_{C_t}x}}{e^{-b_{C_0}x}} = \frac{e^{-b_0 e^{\gamma C_t} x}}{e^{-b_0 e^{\gamma C_0} x}} = e^{b_0 x (e^{\gamma C_0} - e^{\gamma C_t})} \quad (7.15)$$

in cui:

$b_0$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = soglia minima di riduzione della fotocorrente a concentrazione di colorante RR243 nulla,

$x$  [cm] = cammino ottico percorso dalla radiazione,

$\gamma$  [L/mg] = coefficiente di crescita del coefficiente di riduzione della fotocorrente in funzione della concentrazione del colorante RR243 in fase liquida.



**Figura 7.33 – Densità di fotocorrente residua in percentuale in funzione della distanza dalla sorgente emissiva e della concentrazione del colorante. In rosso si mettono in evidenza le modificazioni del comportamento tra le fasi iniziali e finali del processo.**

In questo modo tale fattore viene espresso come rapporto tra le densità di fotocorrente prodotte in momenti differenti del processo e la densità di fotocorrente inizialmente generata, in maniera che il denominatore si conservi identico durante tutto il processo. Si osservano perciò valori del rapporto inizialmente unitari, destinati a crescere al progredire del processo degradativo.

I termini del rapporto sono stati riscritti secondo le funzioni di regressione non lineare ricavate nelle prove fotoelettrochimiche. In particolare si è operata la sostituzione delle equazioni 7.4 e 7.8. I valori delle costanti  $b_0$  e  $\gamma$  sono stati estrapolati da figura 7.20.

In questo modo si svincola il fattore dalle densità di corrente specifiche e si permette una generalizzazione in grado di adattarsi a ogni processo fotocatalitico.

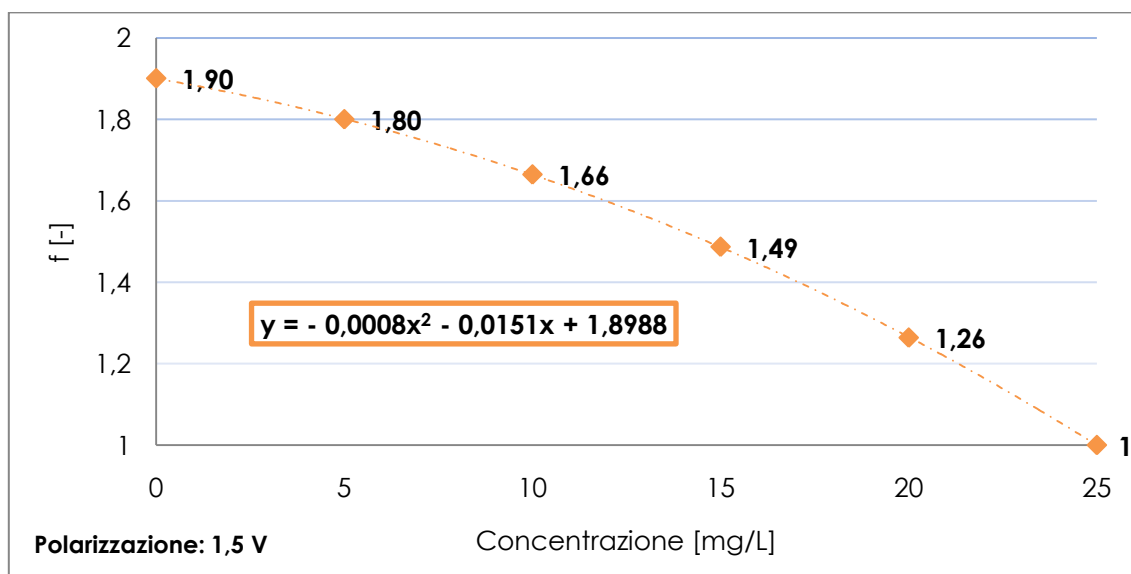
L'unica condizione che pone il processo appena descritto consiste nella distanza costante alla quale deve trovarsi l'intera superficie fotocatalitica rispetto alla sorgente luminosa, cosicché il cammino ottico possa essere considerato identico.

In figura 7.34 si riportano i valori dei fattori calcolati per le condizioni operative analizzate. E' possibile osservare che nel corso del processo la fotoreattività attesa del reattore quasi raddoppia rispetto alla condizione iniziale.



E' comunque possibile che il comportamento reale del reattore possa discostarsi da quello modellizzato, dato che il tasso di fotodegradazione effettivo di un composto chimico si configura come combinazione di diversi processi, ciascuno dei quali caratterizzato da cinetiche specifiche proprie.

Si può supporre che, qualora la costante di fotoreattività risulti favorita da specifiche condizioni di processo, siano altri processi a dimostrarsi limitanti per i tassi complessivi di fotodegradazione, quale ad esempio la disponibilità di accettori di elettroni.



**Figura 7.34 – Valore dei fattori calcolati in funzione della concentrazione di colorante RR243. Equazione di secondo grado della funzione che lega i valori dei fattori e le concentrazioni di colorante.**

Dalla regressione operata si osserva che i valori variano secondo un andamento ordinato, descrivibile per mezzo di un'equazione polinomiale di secondo grado. La formulazione generale di tale espressione è indicata in equazione 7.16, mentre i parametri caratteristici del colorante RR243 sono riportati in tabella 7.15:

$$f(C_i) = uC^2 + vC + z \quad (7.16)$$

**Tabella 7.15 – Parametri dell'equazione di secondo grado descrivente il valore dei fattori di modificazione in funzione della concentrazione di colorante RR243.**

U	V	Z
[L <sup>2</sup> mg <sup>-2</sup> ]	[Lmg <sup>-1</sup> ]	[-]
-0,0008	-0,0151	1,8988

Si è perciò in grado di esprimere il fattore di modificazione della cinetica con continuità in funzione della concentrazione di colorante RR243. Sostituendo tale equazione nella 7.14, si ottiene in equazione 7.17 la nuova espressione della cinetica:

$$\frac{dC_i}{dt} = -(uC_i^2 + vC_i + z) \cdot k_R(C_0) \frac{K_A C_i}{1 + K_A C_i} \quad (7.17)$$

Si tratta di un'equazione dipendente da cinque diversi parametri, due dei quali risultano ignoti. Si rimanda al paragrafo 7.6.4 l'integrazione dell'equazione differenziale individuata, a partire dai parametri cinetici ricavati durante le prove di degradazione.

## 7.6 Prove di degradazione

Si presentano in quest'ultima parte i risultati delle prove di degradazione compiute con il reattore sviluppato secondo le linee guida del paragrafo 7.3.6. La capacità degradativa del reattore nei confronti del colorante trattato è stata valutata in termini di:

- decolorazione del colorante azoico,
- mineralizzazione del colorante azoico e dei sottoprodotti di degradazione.

Si riportano inoltre i risultati ottenuti dalla caratterizzazione elettrochimica del reattore compiuta in tempo reale durante le prove di fotodegradazione con l'intento di valutare l'evoluzione della risposta fotoelettrica del catalizzatore durante il processo.

Il paragrafo 7.6.4 risulta dedicato alla determinazione delle cinetiche coinvolte nei processi fotocatalitici e alla valutazione delle costanti cinetiche, con l'obiettivo di verificare la trattazione teorica sul comportamento cinetico del reattore affrontata al paragrafo 7.5.

### 7.6.1 Decolorazione del colorante azoico

La decolorazione del colorante azoico è stata valutata per mezzo di analisi spettrofotometriche condotte sui campioni prelevati secondo le tempistiche illustrate nel paragrafo 6.4.2.

In figura 7.35 si osservano gli andamenti del rapporto tra la concentrazione al tempo  $t$  di processo e la concentrazione iniziale di colorante misurati durante le prove svolte. Si è risaliti a questi valori per mezzo di misure di assorbanza di ogni singolo campione in corrispondenza delle lunghezze d'onda caratteristiche del colorante, trasformate in valori di concentrazione mediante le rette di taratura del colorante (figura 6.9).

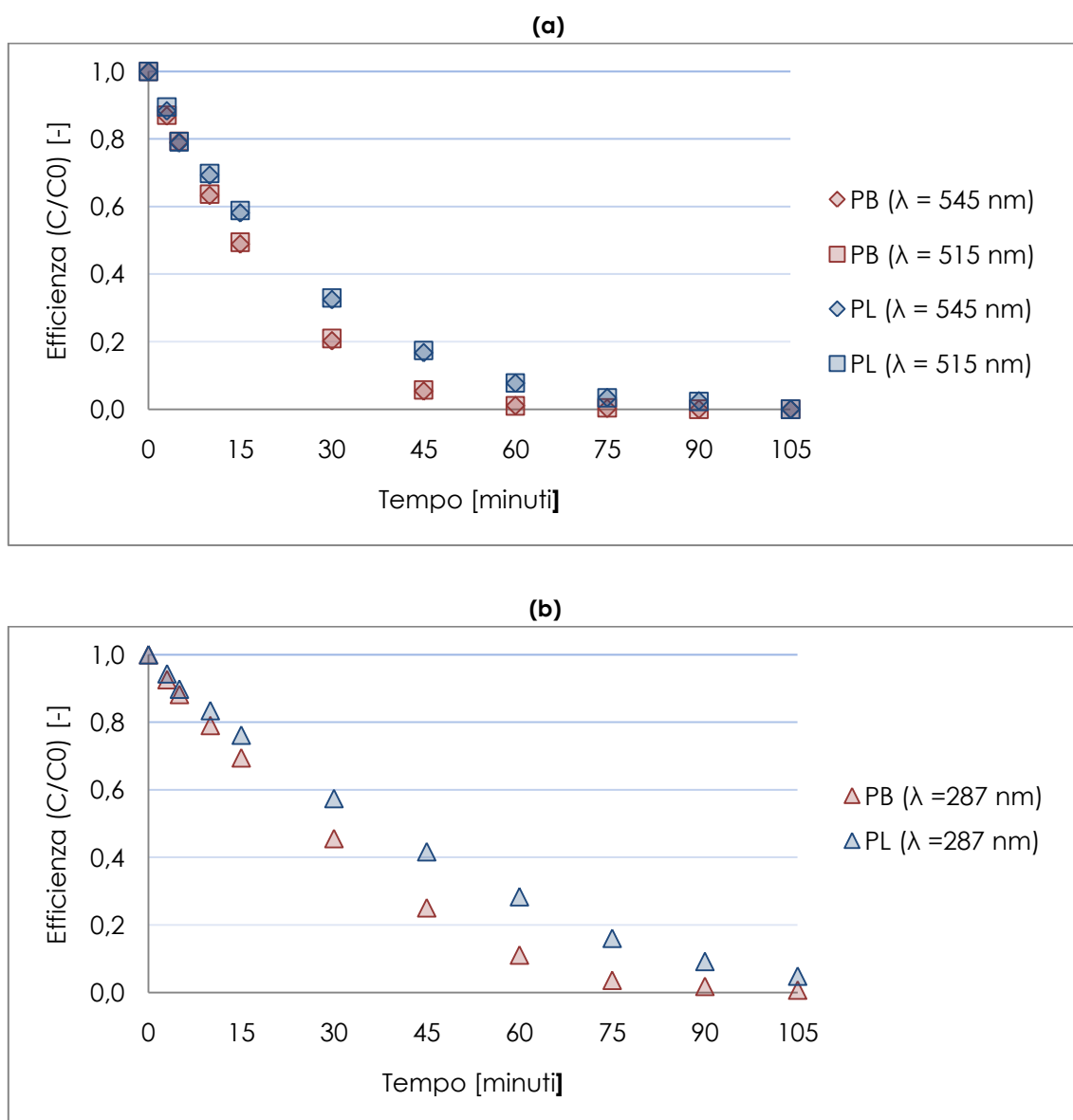
Sono riportati i risultati delle prove di decolorazione di breve durata da 105 minuti (PB) e di lunga durata da 180 minuti (PL): ogni serie riportata rappresenta la media dei risultati conseguiti nelle due prove svolte per ciascuna tipologia.

In entrambi i casi si può osservare una rapida diminuzione della concentrazione del colorante in soluzione, contestualmente all'effettiva decolorazione della soluzione di lavoro, anche se le prove di lunga durata hanno fatto registrare cinetiche rallentate, con un ritardo nel raggiungimento dei medesimi rendimenti di rimozione di circa 10÷15 minuti.

Tale comportamento, a parità di ogni altra condizione operativa, può essere dovuto a un deterioramento delle condizioni della rete, sia questo costituito da uno sporco della superficie fotocatalitica piuttosto che da un suo danneggiamento irreversibile.

Durante ogni processo fotodegradativo la decolorazione alle lunghezze d'onda nel campo del visibile appare procedere in maniera sostanzialmente identica per i due valori caratteristici (figura 7.35a), mentre si osserva una cinetica più lenta in corrispondenza della lunghezza d'onda nello spettro ultravioletto (figura 7.35b).

Il reattore sviluppato ha permesso di raggiungere nelle prove di breve durata rendimenti di decolorazione per le lunghezze d'onda nel campo del visibile superiori al 90% dopo 45 minuti di prova e del 99% dopo 60 minuti di prova. Il rendimento di rimozione riferito alla lunghezza d'onda  $\lambda = 287 \text{ nm}$  è del 90% poco dopo i 60 minuti di prova e del 99% dopo 105 minuti. In figura 7.36 sono mostrati campioni prelevati.



**Figura 7.35 – Efficienza di decolorazione nel tempo di processo per le lunghezze d'onda caratteristiche del colorante RR243. PB: prova di breve durata (105 minuti), PL: prova di lunga durata (180 minuti).**

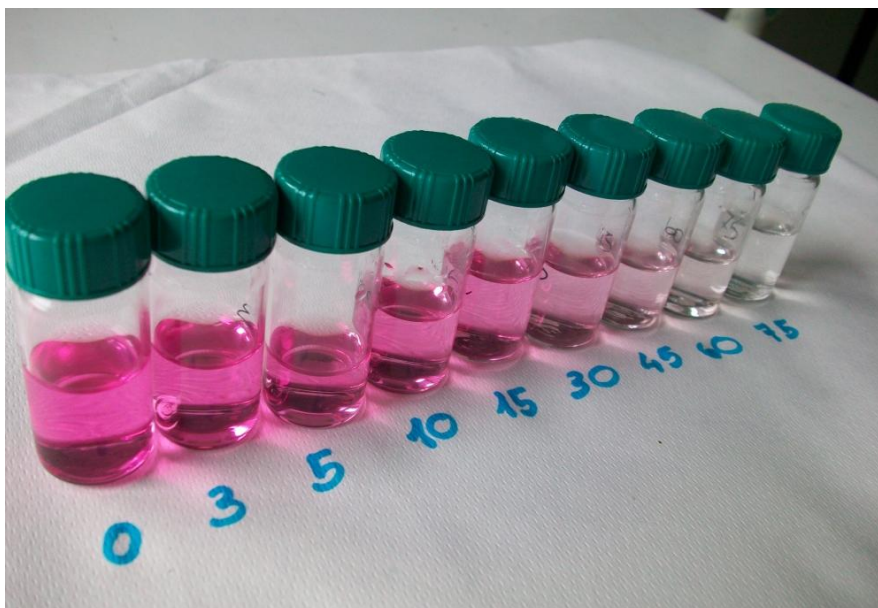


Figura 7.36 – Campioni prelevati durante le prove di fotodegradazione.

### 7.6.2 Mineralizzazione del colorante azoico e dei sottoprodotti di degradazione

La quantificazione della mineralizzazione dei composti organici durante il processo fotodegradativo è stata condotta per mezzo di analisi di TOC ai diversi tempi di campionamento. In figura 7.37 si riportano i risultati delle analisi di TOC: PB si riferisce alla fotodegradazione di breve durata (105 minuti), PL I alla prima fotodegradazione di lunga durata (180 minuti), PL II alla seconda fotodegradazione di lunga durata (180 minuti).

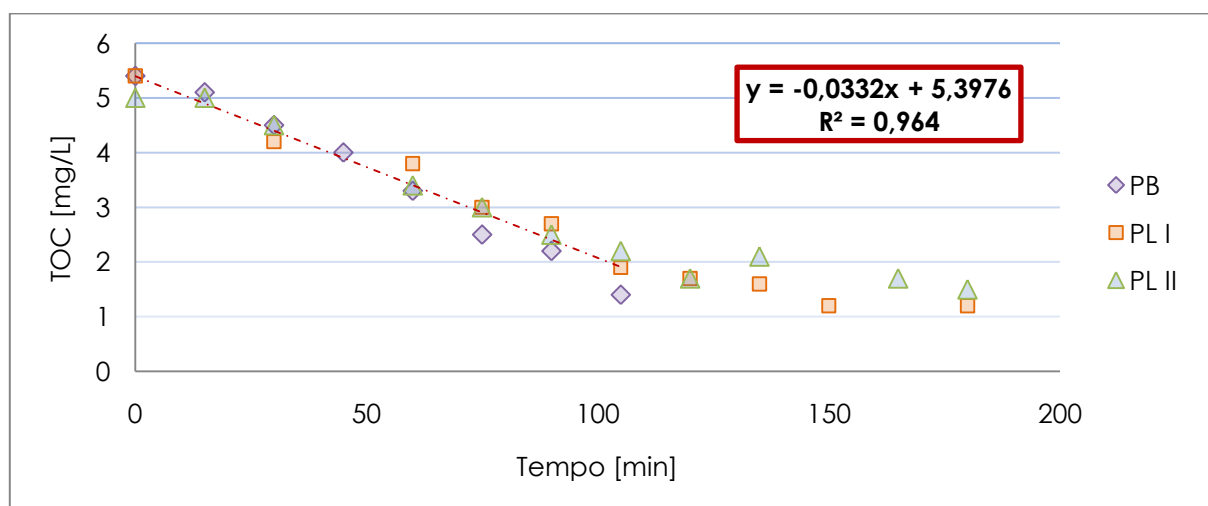


Figura 7.37 – Concentrazioni di TOC in funzione del tempo di fotodegradazione.

PB: prova di breve durata (105 minuti), PL I: prima prova di lunga durata (180 minuti), PL II: seconda prova di lunga durata (180 minuti).

Nell'elaborazione presentata in figura 7.37 si sono trascurati alcuni dati, in funzione della scarsa rilevanza da essi presentata, nella fattispecie si sono rimossi:

- serie PL I →  $t = 15 \text{ min}$ ,  $t = 45 \text{ min}$ ,  $t = 165 \text{ min}$ ,
- serie PL II →  $t = 45 \text{ min}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ .

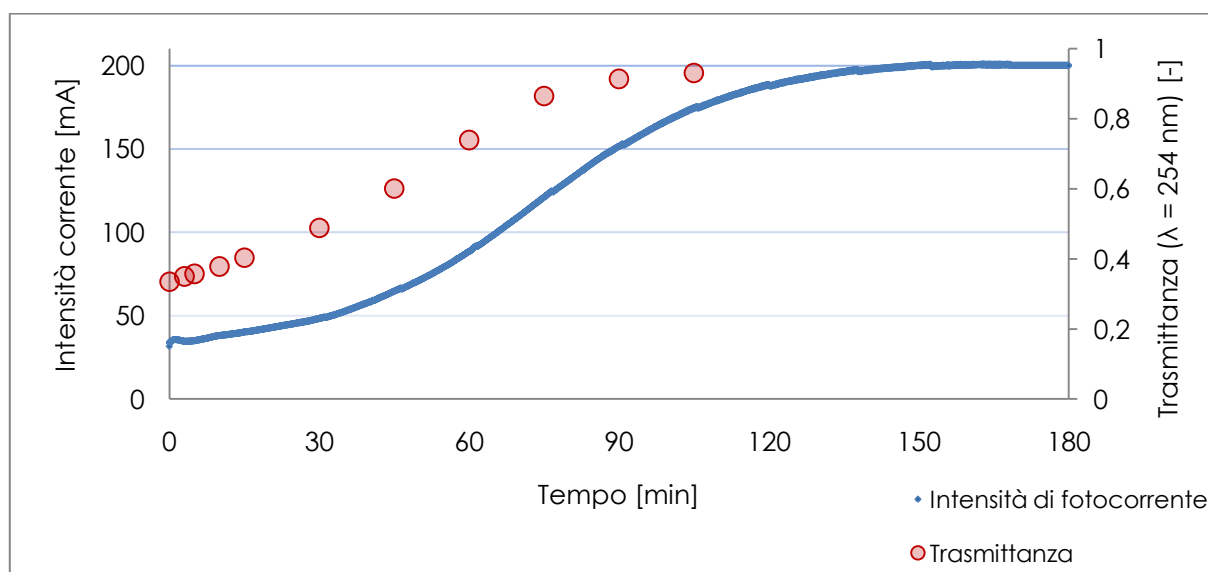
La differenza di concentrazione di carbonio organico a tempi successivi corrisponde necessariamente alla trasformazione di strutture carboniose complesse in  $\text{CO}_2$ .

Complessivamente si osserva una diminuzione lineare della concentrazione di TOC durante i primi 100 minuti di prova fino a rese di mineralizzazione approssimativamente del 70%, mentre per tempi maggiori si rileva un rallentamento dei tassi di mineralizzazione fino all'apparente stabilizzazione del rendimento in corrispondenza di valori prossimi all'80% della completa mineralizzazione.

Nel caso delle analisi di TOC non si sono riscontrati fenomeni di rallentamento delle cinetiche tra le prove di breve e di lunga durata.

### 7.6.3 Comportamento elettrochimico del reattore

La risposta fotoelettrica del reattore di degradazione è stata misurata per mezzo di un amperometro sotto forma di intensità di corrente. Così come supposto nel paragrafo 6.5, il comportamento fotoelettrico del reattore si modifica nel corso del processo, secondo l'andamento che può essere osservato in figura 7.38. In figura, i cui dati sono stati registrati nel corso della prima prova di lunga durata, si evidenzia come nel corso della prova l'intensità di corrente aumenti da valori prossimi a 30 mA fino a massimi di 200 mA.



**Figura 7.38 – Intensità di corrente generata dal reattore in funzione del tempo di processo ed evoluzione della trasmittanza a lunghezza d'onda  $\lambda = 254 \text{ nm}$  nel corso della prova.**

L'intensità di corrente aumenta dapprima lentamente per poi mostrare tassi di crescita più sostenuti in corrispondenza della parte centrale della prova. Al termine del processo l'intensità di corrente si assesta in corrispondenza di un valore asintotico.

L'intensità di corrente registrata tiene conto anche della corrente indotta dalla polarizzazione del circuito, sebbene questa possa essere considerata costante nel tempo, e perciò l'aumento dell'intensità di corrente che si osserva dall'inizio alla fine del processo dipende interamente da un accrescimento della fotocorrente generata. Si sono effettuate delle prove in condizioni di buio per contabilizzare questo contributo, che è stato valutato mediamente in 5 mA. Complessivamente si osserva un aumento di intensità di fotocorrente di 170 mA, pari a un incremento netto di 6,6 volte.

A parità di ogni altra condizione operativa, la modificazione del comportamento osservata può essere imputata alla variazione di concentrazione del colorante che si verifica nel corso della prova. A riprova di questa considerazione si osservi l'andamento della trasmittanza della soluzione a  $\lambda = 254$  nm durante il processo, calcolata con l'equazione 7.5.

Si può notare una significativa somiglianza tra le due curve mostrate, per quanto l'andamento dell'intensità di fotocorrente appaia in ritardo rispetto a quello della trasmittanza. Si può concludere che molto probabilmente i fenomeni risultano correlati tra loro e che si assiste a un transitorio di stabilizzazione delle condizioni di fotoattivazione determinante il ritardo osservato. La variazione della pendenza della curva può essere interpretata come aumento della capacità degradativa del reattore, che porta a un'accelerazione progressiva dei processi.

La registrazione dell'intensità di fotocorrente nel corso della prova indica che il valore effettivo della risposta fotoelettrica generata dal reattore si discosta dal valore predetto attraverso la modellizzazione del paragrafo 7.4.

Da figura 7.32 è infatti possibile ricavare un valore stimato dell'intensità di fotocorrente generata dal reattore in condizioni di 25 mg/L di approssimativamente 140 mA, superiore a quello misurato in condizioni sperimentali ( $t=0$  in figura 7.38).

La ragione di tale disaccordo è da ricercarsi negli elementi di difformità tra il modello prodotto e il reattore sperimentale. Nella fattispecie si evidenzia la possibilità di procedere ad un intervento di modellizzazione nel quale i fenomeni di irraggiamento siano descritti con maggiore rilevanza fisica.

#### 7.6.4 Determinazione delle cinetiche di processo

Come mostrato dalle evidenze sperimentali, la decolorazione e la mineralizzazione, ovvero i due processi assunti a indicatori della degradazione del colorante azoico RR243, mostrano cinetiche diverse tra loro.

Si è già rilevato come diversi studi in letteratura indichino nel modello di Langmuir-Hinshelwood la descrizione efficace della cinetica coinvolta nei fenomeni degradativi che si basano su fotocatalisi eterogenea con biossido di titanio.

Nella fattispecie si ricorda l'aspetto peculiare che tende a manifestare questo modello, caratterizzato da andamenti tipici di cinetiche di ordine zero in prossimità di elevate concentrazioni dei composti e di ordine uno per concentrazioni ridotte.

Nel caso della decolorazione si può ipotizzare che la cinetica osservata segua proprio il modello di Langmuir-Hinshelwood, cosicché risulti possibile ricavare i parametri cinetici del caso ricorrendo alla seguente formulazione:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_R K_A} \frac{1}{C} + \frac{1}{k_R} \quad (7.18)$$

Questa esplicitazione dell'equazione differenziale della cinetica prevede che siano rappresentati graficamente sugli assi i valori  $1/C$  e  $1/r$ , per poi ricavare per mezzo di un modello di regressione lineare i parametri a partire dai coefficienti descrittivi la pendenza e l'intercetta della retta di regressione, secondo le formule:

$$\frac{1}{r} = m \frac{1}{C} + q \quad (7.19)$$

$$k_R = \frac{1}{q} \quad (7.20)$$

$$K_A = \frac{1}{k_R m} = \frac{q}{m} \quad (7.21)$$

In figura 7.39 si riporta l'elaborazione dei dati riferita alle prove di decolorazione: tutti i valori di concentrazione ricavati nel corso delle prove di breve durata sono stati utilizzati per la determinazione della cinetica di processo e dei parametri caratteristici.

A partire dai dati di figura 7.39 si può asserire che la cinetica di decolorazione sia del tipo Langmuir-Hinshelwood, così come testimoniato dagli ottimi valori di  $R^2$ .

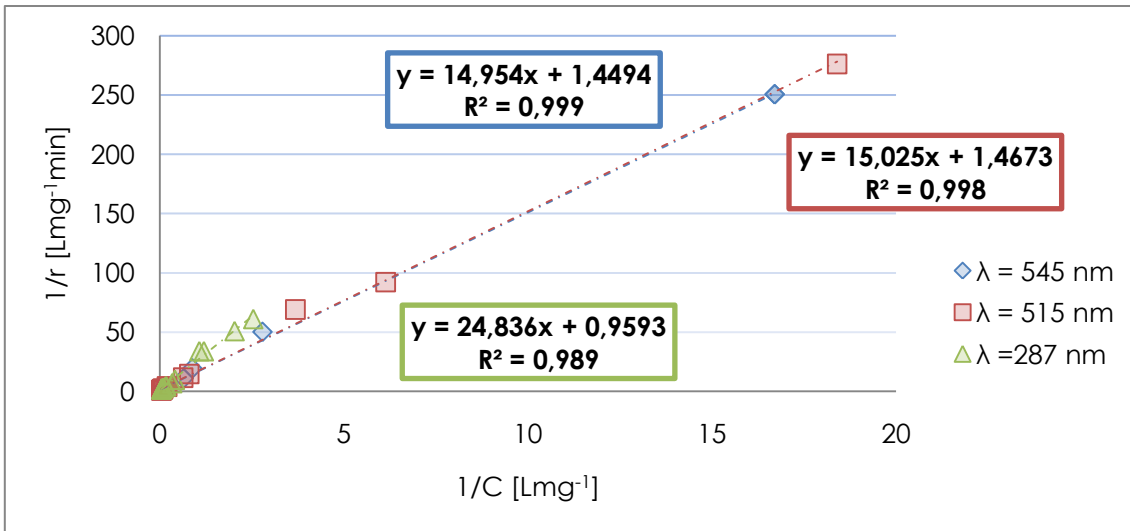
Inoltre le rette di regressione riferite a ciascuna serie di dati nel campo del visibile mostrano equazioni molto simili, a dimostrazione di un comportamento uniforme per le lunghezze d'onda di 545 nm e 515 nm, come si già evidenziato dagli andamenti di concentrazione in funzione del tempo riportati in figura 7.35a.

Pertanto si sceglie di valutare un'unica coppia di parametri cinetici a descrizione delle due lunghezze d'onda nel campo del visibile, facendo uso di tutti i dati a disposizione.

I parametri cinetici legati a ciascuna lunghezza d'onda caratteristica e calcolati secondo la procedura indicata vengono riportati in tabella 7.16.

**Tabella 7.16 – Parametri cinetici per le diverse lunghezze d'onda caratteristiche del colorante.**

	Lunghezza d'onda	
	$\lambda = 545 \text{ nm} - 515 \text{ nm}$	$\lambda = 287 \text{ nm}$
$k_R [\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}]$	0,69	1,04
$K_A [\text{Lmg}^{-1}]$	0,10	0,04
n. dati	28	14

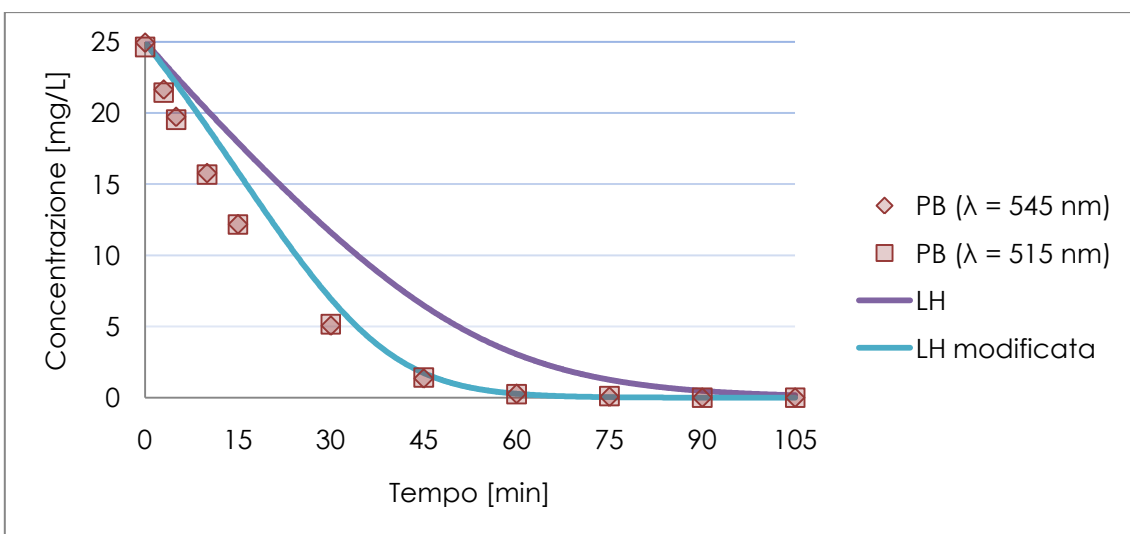


**Figura 7.39 – Grafico (1/r,1/C). Modelli di regressione lineare e valori R<sup>2</sup> alle differenti lunghezze d'onda caratteristiche per le prove di decolorazione.**

A verifica del comportamento cinetico dei processi di decolorazione si è proceduto alla risoluzione numerica per mezzo del metodo di Runge Kutta dell'equazione 7.12, caratteristica della cinetica di Langmuir-Hinshelwood, sostituendo al suo interno i valori stimati dei parametri cinetici.

In figura 7.40 è possibile osservare l'andamento della cinetica di Langmuir-Hinshelwood e le medie dei dati sperimentali raccolti nel corso delle due prove di breve durata per ognuna delle lunghezze d'onda caratteristiche del colorante nel campo del visibile.

Nella medesima figura si riporta anche la risoluzione numerica per mezzo del metodo di Runge Kutta della cinetica di Langmuir-Hinshelwood modificata, la cui forma analitica è stata espressa in equazione 7.17, nella quale si sono sostituiti i parametri di tabella 7.15 e tabella 7.16.



**Figura 7.40 – Comparazione tra i risultati sperimentali conseguiti nelle prove di breve durata per la decolorazione e l'andamento stimato delle cinetiche di Langmuir-Hinshelwood (LH) e Langmuir-Hinshelwood modificata (LH modificata).**



La cinetica modificata, pur non descrivendo efficacemente l'andamento sperimentale, si presta a una migliore modellizzazione di processo, segno che le ipotesi riguardo al comportamento cinetico del reattore del paragrafo 7.5 possono essere considerate attendibili.

In equazione 7.22 si riporta l'integrazione della cinetica Langmuir-Hinshelwood modificata, operata per via analitica dopo aver sostituito i parametri cinetici stimati:

$$\ln \frac{|C_0 - 40,19|^{0,0012586} |C_0 + 59,06|^{0,0008376}}{|C_0|^{0,000421} |C_t + 59,06|^{0,0008376}} = -0,069t \quad (7.22)$$

$$\frac{|C_t - 40,19|^{0,0012586}}{|C_t|^{0,000421} |C_t + 59,06|^{0,0008376}}$$

Tale andamento mostra uguale velocità nel tratto iniziale nei confronti della cinetica di Langmuir-Hinshelwood, per poi manifestare una velocità crescente che porta i due andamenti a distanziarsi progressivamente.

La cinetica introdotta evidenzia la possibilità di compiere ulteriori approfondimenti con la finalità di migliorare la descrizione del comportamento reattoristico, in particolare in riferimento alle prime fasi della prova.

La curva tende infatti a sovrastimare i dati sperimentali, come può essere immediatamente osservato ricavando la derivata della concentrazione di colorante RR243 al tempo 0, più piccola in modulo rispetto alla pendenza dei dati sperimentali.

L'ultima elaborazione di questo paragrafo riguarda la determinazione della cinetica seguita dal processo di mineralizzazione del composto.

A partire dai dati sperimentali ottenuti si è valutato se l'andamento osservato potesse essere descritto con una cinetica nota. Primariamente si è ripetuto il procedimento già seguito per risalire a una cinetica di Langmuir-Hinshelwood.

Si riporta in figura 7.41 il risultato grafico dell'elaborazione. Appare evidente pertanto che non possa trattarsi di una cinetica di questo tipo, per quanto il colorante in fase di degradazione la segua e lo stesso facciano i relativi sottoprodotti, secondo le indicazioni che si possono ricavare in letteratura. Verosimilmente la ragione risiede nel fatto che si tratta di un indice determinato dalla combinazione di più fenomeni che coinvolgono molteplici sottoprodotti.

D'altra parte l'osservazione di figura 7.37 permette di ipotizzare che si tratti di andamento spezzato, all'interno del quale si riconosce una cinetica di ordine zero durante le prime fasi di processo, in corrispondenza della mineralizzazione delle molecole più facilmente attaccabili. Tale cinetica risulta descritta dalle formulazioni:

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \quad (7.23)$$

$$C = C_0 - k_0 t \quad (7.24)$$

in cui:

$k_0$  [mgL<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>] = costante di velocità della cinetica di ordine 0.

Questa affermazione è funzione dell'osservazione di un andamento lineare delle misure di carbonio organico nel tempo per la prima parte del processo.

La costante  $k_0$  tipica di questo modello cinetico può essere estrapolata dal modello di regressione lineare riportato in figura 7.37: la pendenza della retta di regressione, che assume valore  $0,0332 \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ , definisce la velocità con la quale diminuisce linearmente la concentrazione di carbonio organico totale in soluzione.

La regressione ha considerato tutti i dati delle tre prove fino a tempi di 105 minuti.

D'altronde nelle fasi avanzate della fotodegradazione si osserva un rallentamento e una stabilizzazione della mineralizzazione che potrebbero essere dovuti alla presenza di sottoprodotti refrattari, la cui degradazione risponda a cinetiche molto più lente.

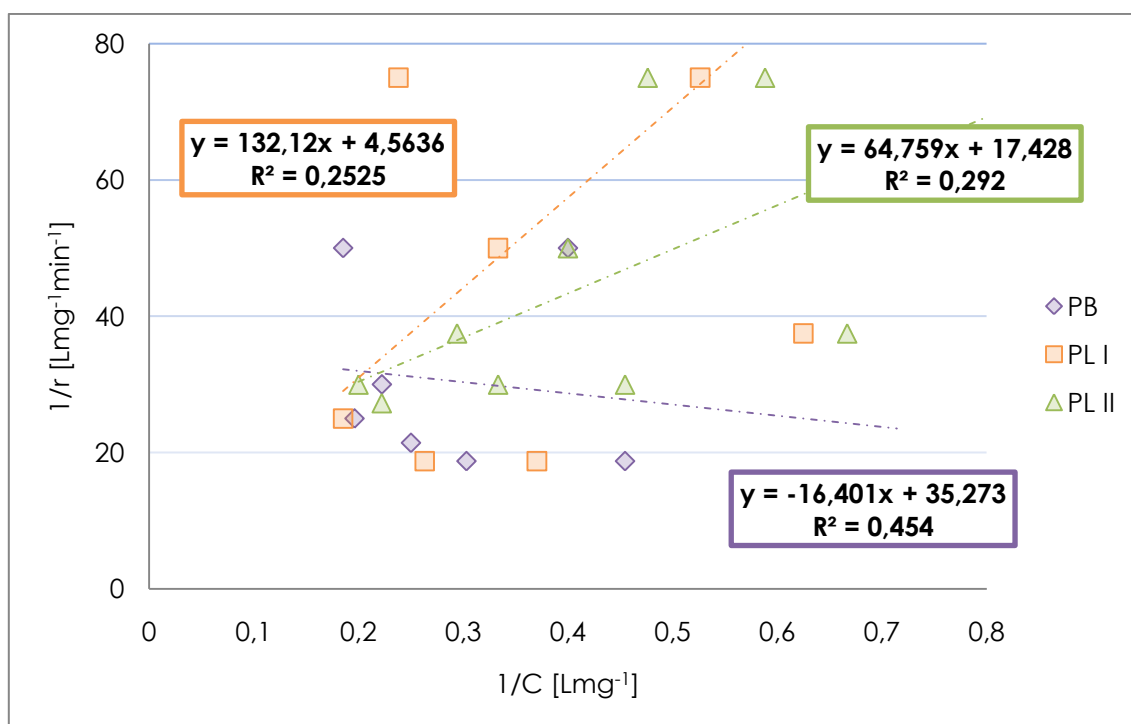


Figura 7.41 - Grafico ( $1/r, 1/C$ ). Modelli di regressione lineare e valori  $R^2$  per le prove di mineralizzazione.

### 7.6.5 Considerazioni conclusive

Le prove di degradazione hanno messo in mostra le buone capacità degradative del reattore sviluppato nei confronti del colorante azoico RR243. L'apparato permette la completa decolorazione di una soluzione acquosa a concentrazione  $25 \text{ mg/L}$  in tempi inferiori a un'ora e la contestuale mineralizzazione del composto con rendimento  $80\%$  in 100 minuti.

Il materiale fotocatalitico manifesta un comportamento variabile nel tempo, in funzione delle migliori caratteristiche d'irraggiamento che si verificano durante la prova, dovute a una minore opacità del mezzo liquido attraversato dalla radiazione. Tale fenomeno è comprovato dalla risposta fotoelettrica progressivamente crescente.

Questo comportamento si riflette nella cinetica, che appare accelerata al procedere della prova, come si è supposto per un reattore le cui condizioni operative risultino via via più favorevoli.

Si rileva la necessità di ulteriori approfondimenti riguardo l'evoluzione dell'andamento di mineralizzazione per tempi lunghi di prova, con l'obiettivo di studiare la mineralizzazione della porzione più refrattaria dei sottoprodotti di reazione.

Inoltre appare necessario procedere con ulteriori indagini in merito al comportamento cinetico del reattore, al fine di individuare una descrizione analitica dell'andamento della concentrazione di colorante nel tempo. In primo luogo potrebbe risultare utile ricalcolare i fattori di modificazione della costante di reattività nel contesto del reattore utilizzato per le prove di degradazione, dal momento che le notevoli differenze tra un apparato e l'altro potrebbero essere all'origine dell'errore nella descrizione dei dati sperimentali da parte del modello Langmuir-Hinshelwood modificato.

## 7.7 Bibliografia

Al-Ekabi H., Serpone N. (1988). Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over  $\text{TiO}_2$  Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731.

De Rossi S. (AA 2008/2009). Degradazione Elettrofotocatalitica Eterogenea con  $\text{TiO}_2$  Nanotubolare di un Colorante Organico. Tesi di Laurea Specialistica, Dipartimenti CMIC-DIAR, Politecnico di Milano.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. (2008).  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Report*, 63, 515-582.

Jenkins R., Snyder R. L. (1996). Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. J. Wiley & Sons Inc., 362-365.

Pasqualli M., Santarelli R., Porter I. R., Yue P. L. (1996). Radiative Transfer in Photocatalytic Systems. *AIChE J.*, 42, 532-537.

# Conclusioni

Il lavoro di ricerca sperimentale ha permesso di elaborare importanti inferenze riguardo i processi di elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanotubolare finalizzati alla degradazione di composti organici. Per mezzo delle prove fotoelettriche, condotte sul materiale catalitico prodotto, si è evidenziata la dipendenza della risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> da alcuni parametri operativi, come riassunto nel seguito.

- Diverse soluzioni di ossidazione anodica permettono di crescere forme differenti di biossido di titanio:
  - soluzione glicerolo (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) + ammonio fluoruro (NH<sub>4</sub>F) 0,5%, ossido di spessore 1,5 μm, diametro nanotubi 50÷70 nm, distribuzione frastagliata dei nanotubi sulla superficie, percentuale della fase cristallina anatasio 75%,
  - soluzione acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 M + acido fluoridrico (HF) 0,15%, ossido di spessore 500÷600 nm, diametro nanotubi 100÷150 nm, distribuzione omogenea senza frastagliature dei nanotubi sulla superficie, presenza di alcuni depositi superficiali, percentuale della fase cristallina anatasio 50%.

Si osserva una risposta fotoelettrica nettamente più elevata nel caso di soluzione di ossidazione anodica di acido solforico, che pertanto appare più indicata alla produzione di materiale destinato a processi elettrofotocatalitici.

- La migliore condizione di orientamento corrisponde a configurazioni nelle quali la radiazione incide con direzione perpendicolare sulla superficie stessa e in cui le superfici stesse non generano effetti d'ombra.
- La risposta fotoelettrica del materiale cresce con la polarizzazione anodica (bias) applicata al materiale, per quanto si siano rilevati per elevati valori di polarizzazione fenomeni parassiti di elettrolisi dell'acqua e possibili danneggiamenti della struttura nanotubolare del biossido di titanio.
- La risposta fotoelettrica delle reti Ti/TiO<sub>2</sub> decresce esponenzialmente all'aumentare della distanza a cui è posizionata dalla sorgente radiativa.
- L'opacità di un mezzo liquido, legata alla concentrazione dei composti in soluzione, inficia negativamente la risposta fotoelettrica, dal momento che attua un effetto schermante per la radiazione incidente sulla superficie catalitica.

A partire dalle indicazioni ottenute dalle prove fotoelettriche si è ricavata la configurazione reattoristica ottimale a lampada singola, nella quale il fotocatalizzatore è disposto su una superficie cilindrica coassialmente alla lampada stessa.

La modellizzazione di questa configurazione reattoristica ha dimostrato che la risposta fotoelettrica dell'apparato risulta massimizzata in condizioni di distanza il più possibile ridotta tra la sorgente luminosa e il fotocatalizzatore, per quanto in questo caso sia coinvolta una minor superficie complessiva di materiale catalitico.

Il reattore elettrofotocatalitico così realizzato ha dimostrato buone capacità degradative nei confronti di concentrazioni di 25 mg/L del colorante azoico RR243, tali da permettere il raggiungimento di efficienze di decolorazione del 90% in 45 minuti e di mineralizzazione dell'80% in 100 minuti.

Si è osservato un aumento di trasmittanza del mezzo liquido nei confronti della radiazione durante il corso delle prove, dovuto alla progressiva decolorazione del colorante azoico, tale da modificare le condizioni di prova. A conferma di ciò si sono registrati aumenti di oltre 6 volte della risposta fotoelettrica del reattore tra l'inizio e la fine della prova.

Tale comportamento si ripercuote sulle cinetiche di decolorazione, che non possono essere descritte per mezzo della cinetica di Langmuir-Hinshelwood. Quest'ultima deve essere modificata a descrizione delle variazioni che la costante di reattività subisce nel corso della prova, per la progressiva migliore fotoattivazione del catalizzatore.

I processi di mineralizzazione sono apparsi invece caratterizzati da una cinetica di ordine zero per la prima parte della prova, mentre l'andamento degli stessi ha manifestato una sostanziale stabilizzazione in corrispondenza delle fasi avanzate di prova.

In conclusione, si osserva che il processo di elettrofotocatalisi eterogenea su biossido di titanio nanostrutturato presenta importanti potenzialità per lo sviluppo di trattamenti degradativi di composti organici, specialmente per l'attitudine mostrata a ottenere rendimenti significativi di degradazione pur senza l'aggiunta di reagenti chimici e senza la produzione di rifiuti di processo.

Ulteriori sviluppi del lavoro potrebbero riguardare lo studio della catena di processi chimico-fisici coinvolti, al fine di darne una descrizione olistica: dai fenomeni di trasferimento fotonico, ai processi di fotoattivazione, alle reazioni radicaliche.

A partire da tale lavoro di modellizzazione dovrebbe derivare una migliore descrizione delle cinetiche di processo coinvolte nella degradazione di mezzi liquidi opachi.

In questo contesto risulterebbe possibile indagare altri parametri operativi, trascurati nel corso di questo lavoro, quali ad esempio i fenomeni ottici coinvolti nella trasmissione radiativa, l'effetto della direzione di incidenza della radiazione o il ruolo degli accettori di elettroni nella formazione di specie radicaliche.

Le effettive potenzialità del processo descritto andrebbero saggiate in comparazione ad altri trattamenti consolidati per la rimozione di composti organici da reflui, quali ad esempio altri processi di ossidazione avanzata o di ossidazione chimica, nonché andrebbe comprovata la capacità degradativa nei confronti di altri composti organici.

Infine si sottolinea l'esigenza di approntare il necessario passaggio di scala, momento indispensabile all'affermazione di questi processi come concrete alternative.

## A. Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione, comunemente indicato con l'acronimo SEM (Scanning Electron Microscope), è un tipo di microscopio elettronico.

È caratterizzato da una risoluzione maggiore di un microscopio ottico e permette di ottenere immagini molto definite e con profondità di campo maggiori a parità di ingrandimento.

Un SEM è essenzialmente composto da una sorgente di elettroni a elevata energia, nel caso specifico un monocristallo di esaboruro di lantanio ( $\text{LaB}_6$ ), da un dispositivo che accelera il fascio di elettroni mediante opportune tensioni, da un sistema di lenti che lo focalizza sul bersaglio e da rivelatori elettronici dei segnali emessi.

Quando gli elettroni ad alta energia (elettroni primari) investono il campione si producono diversi tipi di segnali. L'immagine viene formata raccogliendo sia gli elettroni retrodiffusi che quelli riemessi dal campione (elettroni secondari).

Utilizzando due rilevatori di elettroni simmetrici (fotorivelatori a scintillazione) è possibile avere informazioni sulla composizione del campione, usando il segnale somma dei due, e sulla morfologia superficiale, usando il segnale differenza.

La camera di analisi può essere messa in condizioni di vuoto spinto per ridurre le interazioni tra elettroni e molecole di gas fino a valori di pressione di 0,009-0,13 atm.

Una caratteristica distintiva del microscopio a scansione utilizzato per le analisi è la possibilità di osservare i campioni anche in aria o in presenza di umidità relativa, senza la necessità di operare in regime di alto vuoto. Tale tecnica è particolarmente indicata per l'osservazione di campioni che presentano specie condensate sulla superficie o all'interno, evitandone l'evaporazione.

## B. Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X è uno dei metodi di analisi più diffusi per esplorare la natura della materia. Viene utilizzata per determinare le fasi cristalline contenute in minerali e materiali in un largo campo di discipline e di applicazioni.

In particolare è spesso usata come supporto alle analisi chimiche per identificare i costituenti di miscele contenenti componenti caratterizzate da diverse fasi cristalline. Alcuni esempi riguardano le industrie di trattamento dei minerali o la produzione di cementi e di leghe.

La tecnica XRD viene anche utilizzata per misurare i parametri reticolari di strutture prodotte artificialmente, come nel caso di materiali cresciuti per epitassia nel campo della microelettronica.

Alla base del funzionamento dello strumento c'è il fenomeno della diffrazione. Il materiale da analizzare è investito da un fascio di radiazione X monocromatica opportunamente generata. L'interazione fotone-elettrone può avvenire senza trasferimento energetico (urto elastico) oppure con parziale o totale cessione dell'energia del fotone all'elettrone.

L'urto elastico provoca una deviazione della direzione di propagazione del raggio incidente che origina una radiazione diffusa della stessa lunghezza d'onda della radiazione incidente (onde coerenti). Al contrario, la parziale cessione dell'energia del fotone all'elettrone provoca una radiazione diffusa di lunghezza d'onda maggiore (onde incoerenti). D'altra parte l'elettrone stesso, nel tornare a un livello energetico inferiore, lasciato vacante per assorbimento dell'energia del fotone, emette una radiazione X di fluorescenza che ha energia pari al salto quantico.

La radiazione X di fluorescenza e la diffusione incoerente determinano l'intensità del cosiddetto fondo strumentale, che disturba la lettura, mentre le onde diffuse coerenti, che interferiscono in modo costruttivo, producono fenomeni di diffrazione.

Ciò accade quando tali onde, diffuse da piani reticolari hkl di equidistanza dhkl, hanno una differenza di cammino pari a un multiplo intero della lunghezza d'onda, ovvero quando vale l'equazione di Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{(B.1)}$$

in cui:

- d = distanza tra i piani del reticolo cristallino,
- $\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione incidente,
- n = multiplo intero della lunghezza d'onda,
- $\theta$  = angolo di incidenza della radiazione.

Il processo è riportato schematicamente in figura B.1.

I raggi X diffratti sono collimati in modo opportuno su un rivelatore. Riportando su di un grafico i valori di intensità del segnale in funzione dell'angolo  $2\theta$ , definito angolo di Bragg, si ottiene lo spettro del campione analizzato.

Un solido cristallino presenta una sequenza di picchi di diffrazione caratteristici per angolo e intensità. Quando è presente una miscela di fasi diverse il diffrattogramma risultante è dato dalla somma dei singoli spettri.

L'identificazione quali-quantitativa delle strutture viene ottenuta per confronto con un database degli spettri caratteristici di varie sostanze.

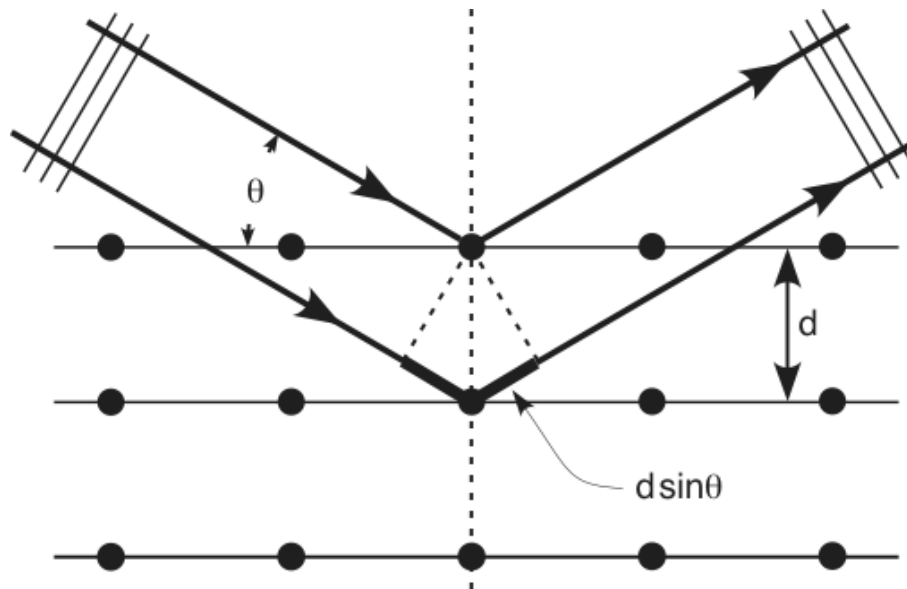


Figura B.1 - Visualizzazione delle variabili geometriche dell'equazione di Bragg.



## C. Spettrofotometria

In fisica il termine spettrofotometria designa lo studio degli spettri elettromagnetici.

Nel presente studio questa tecnica è utilizzata per valutare l'assorbimento luminoso di una soluzione acquosa ed è condotta per mezzo di uno spettrofotometro.

Il principio di funzionamento di questo strumento è basato sull'assorbimento selettivo, da parte delle molecole, di radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda compresa tra i valori di 190 e 1.200 nm: a ogni molecola corrisponde un determinato spettro di assorbimento, con assorbanza variabile in funzione della concentrazione, secondo la legge di Lambert-Beer.

Uno spettrofotometro è costituito da: una sorgente, un monocromatore e un rivelatore.

La radiazione elettromagnetica viene generata da due lampade, una a scarica in gas deuterio per il campo UV/VIS e una a incandescenza per l'IR.

Il monocromatore è un dispositivo che scompone un singolo fascio di luce policromatica in più fasci di luce monocromatica, caratterizzati da onde di una sola frequenza, permettendo così di analizzare l'intensità in funzione della lunghezza d'onda. E' costituito da un elemento disperdente e da un filtro ottico.

Il rivelatore ha lo scopo di misurare l'intensità della radiazione uscente dal campione analizzato. Esistono più tipologie di rivelatori, come le celle fotovoltaiche, i fotodiodi, i fototubi e i fotomoltiplicatori.

Il campione da analizzare è contenuto in una cuvetta prismatica di vetro o di quarzo, con un cammino ottico determinato. In figura C.1 è riportata una schematizzazione del processo di misura, dove  $I_0$  è l'intensità luminosa in ingresso,  $I_1$  è l'intensità residua,  $l$  è il cammino ottico.

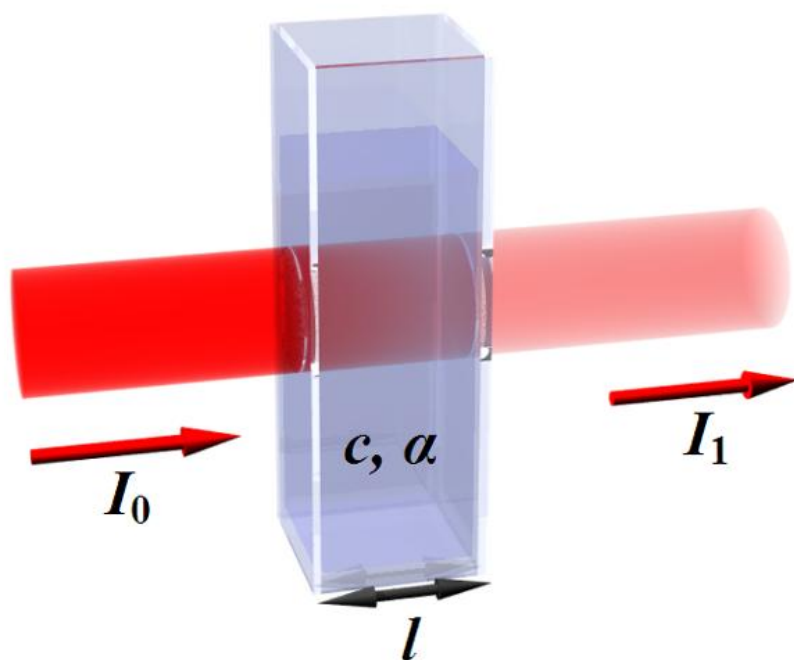


Figura C.3 - Schematizzazione delle misura di assorbanza.

## D. Prove di degradazione con reattore radiale

Le prove di degradazione con reattore radiale sono state condotte al fine di valutare l'influenza di un sistema di ricircolo sui rendimenti di decolorazione di un colorante azoico ottenuti con la configurazione reattoristica sviluppata da De Rossi (AA 2008/2009).

### Materiali e metodi

La configurazione reattoristica ha previsto l'uso di un reattore cilindrico in vetro ( $\varnothing = 21$  cm,  $H = 52$  cm,  $V = 12$  L) rivestito esternamente con alluminio per riflettere la luce. Innestata centralmente, nel reattore è stata posta una guaina in quarzo, all'interno della quale è stata posizionata una lampada UV Helios Italquartz a bassa pressione di potenza 15 W, alimentata da un generatore dedicato, con spettro di emissione monocromatico a lunghezza d'onda 254 nm, visibile in figura 6.10.

Una rete di titanio attivato di dimensioni 70x40 cm (2.800 cm<sup>2</sup>) è stata disposta sulla parete interna del reattore e collegata al polo negativo di un generatore Heinzinger LNG 32-6.

La tensione di polarizzazione anodica è stata regolata con l'ausilio di un elettrodo di riferimento a 1,5 V vs Ag/AgCl (+ 0,197 V vs NHE).

La miscelazione è stata garantita dall'insufflamento di aria attraverso tre setti porosi posti alla base del reattore, con una portata ad'aria di 75 L/h.

Lo schema del reattore descritto è riportato in figura D.1.

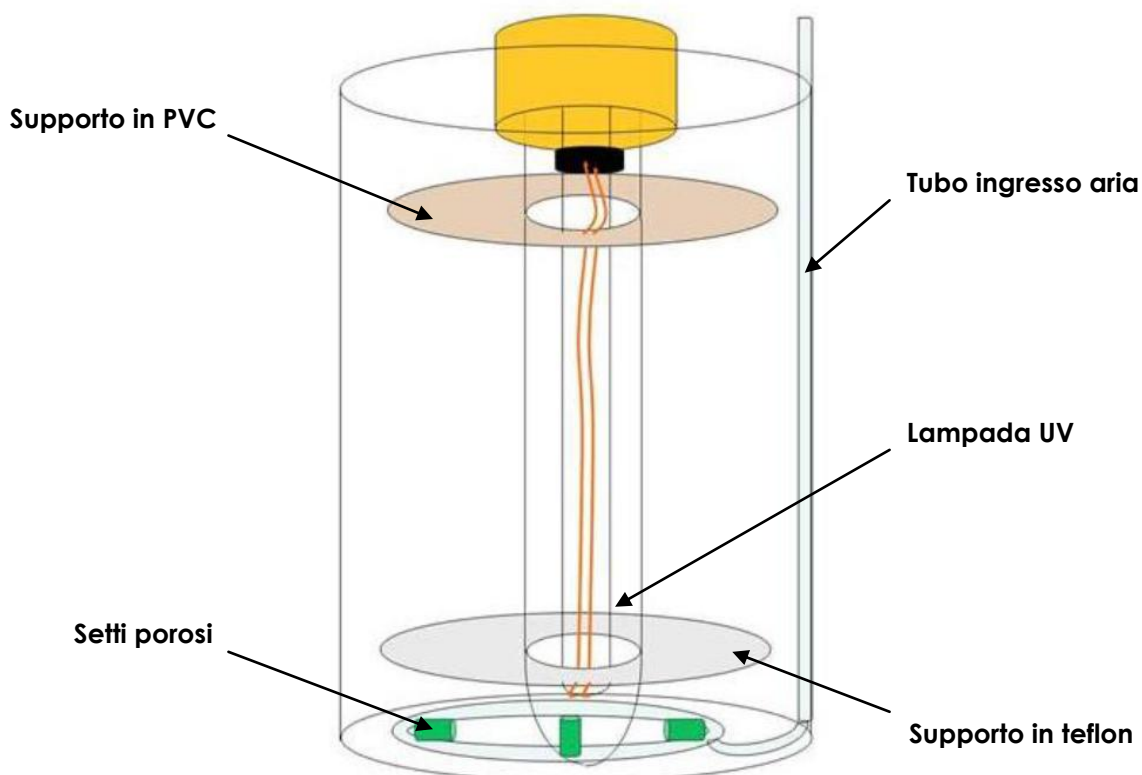
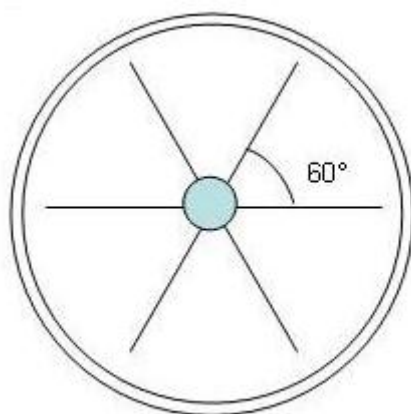


Figura D.1 – Schema del reattore radiale, vista laterale.

Il materiale fotocatalitico è stato costituito da 6 reti Ti/TiO<sub>2</sub> rettangolari di dimensioni 40x5 cm, prodotte in soluzione di acido solforico (modalità 2, paragrafo 6.1.1), fissate al corpo della lampada per mezzo di due supporti a corona circolare: uno in PVC, posizionato nella parte superiore del reattore ed emerso rispetto alla soluzione di lavoro, e uno in telfon, in immersione nella parte inferiore del reattore. Nei supporti sono state ricavate scanalature per l'innesto delle reti, mantenendo una simmetria nella disposizione, come indicato in figura D.2.



**Figura D.2 – Rappresentazione schematica della disposizione delle reti nel reattore, vista dall'alto.**

I contatti elettrici con le reti Ti/TiO<sub>2</sub> sono stati effettuati nella porzione emersa rispetto alla soluzione di lavoro, per collegarle al polo positivo del generatore.

Si è utilizzata una soluzione di lavoro composta dal colorante azoico RR243, descritto nel paragrafo 6.2, presente inizialmente nel reattore in concentrazione di 25 mg/L in soluzione acquosa di acqua deionizzata e cloruro di potassio (KCl) 4,2 mM.

La matrice acquosa utilizzata ha conducibilità elettrica specifica paragonabile a quella dell'acqua di rete (625  $\mu$ S/cm), garantita per mezzo dell'aggiunta di cloruro di potassio (KCl) 4,2 mM, e alcalinità pari a 10 mg CaCO<sub>3</sub>/L (0,2 meq/L), valore di fondo dell'acqua deionizzata. Le condizioni operative descritte sono sintetizzate in tabella D.1.

**Tabella D.1 – Condizioni di lavoro per le prove di degradazione nel reattore radiale.**

Colorante	RR243
Concentrazione [mg/L]	25
Matrice	Acqua deionizzata + KCl 4,2 mM
Polarizzazione [V]	1,5
Superficie anodica [cm <sup>2</sup> ]	1200
Superficie catodica [cm <sup>2</sup> ]	2800

Il ricircolo del reattore è stato compiuto per mezzo di una pompa peristaltica con un tubo di aspirazione posizionato sul fondo del reattore e uno di mandata operante invece appena sotto il pelo della soluzione di lavoro. Si sono condotte prove per tempi di ricircolazione completa della soluzione di lavoro di 34', 76' e 170', corrispondenti rispettivamente alle portate di ricircolo di 0,353 L/min, 0,158 L/min e 0,071 L/min.

Si sono svolte due prove di decolorazione della durata di 360 minuti per ogni condizione di ricircolo e due prove sono state svolte per ricircolo assente.

I campioni sono stati prelevati durante il processo con la seguente scansione temporale: 0', 3', 5', 15', 30', 60', 120', 180', 240', 300', 360'.

Per ogni campione sono state effettuate misure di assorbanza con uno spettrofotometro Unicam, le cui caratteristiche sono riportate in tabella 6.5.

I campioni destinati ad analisi spettrofotometriche sono stati conservati in condizioni di buio così da impedire eventuali fenomeni di fotolisi successivi alla prova; in ogni caso le analisi sui campioni sono state effettuate il giorno stesso del prelievo.

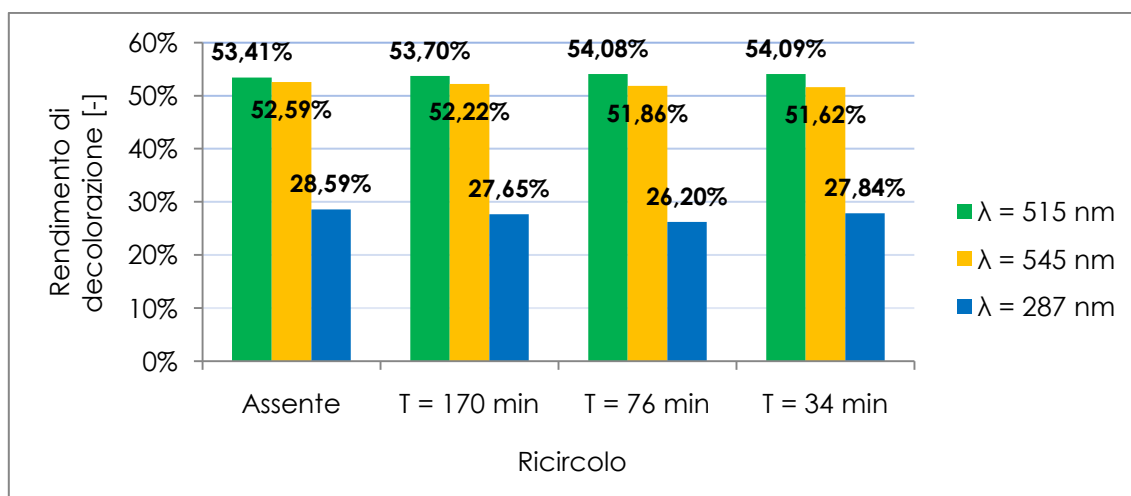
Il volume di ogni prelievo era di approssimativamente 5 mL, così da comportare una riduzione di volume complessiva durante le prove a lungo termine di 60 mL circa, valore ampiamente inferiore al 10% del volume complessivo.

## Risultati

I risultati delle analisi spettrofotometriche hanno permesso di calcolare i rendimenti di decolorazione per ciascuna condizione di lavoro, come descritto al paragrafo 6.2, e quindi di confrontare gli esiti dell'applicazione delle diverse portate di ricircolo.

In figura D.3 sono riportati i rendimenti di decolorazione del colorante RR243 in funzione dei tempi di ricircolo del reattore riferiti alle lunghezze d'onda caratteristiche: ogni risultato è ottenuto come media dei valori misurati in ciascuna coppia di prove.

Si può osservare una sostanziale equivalenza delle rese di processo al variare delle condizioni di ricircolo applicate; le differenze nei risultati possono essere a ragione considerate entro i limiti di variabilità della prova. Si può pertanto supporre che tale parametro non influenzi i processi di degradazione oppure che le portate di ricircolo sperimentate siano troppo ridotte da comportare effetti virtuosi sulle rese di processo. In questo senso si sottolinea la possibilità di valutare l'influenza di portate più sostenute.



**Figura D.3 – Rendimenti di decolorazione del colorante RR243 in funzione delle condizioni di ricircolo per le diverse lunghezze d'onda caratteristiche.**