

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI

Ciclo 34

Settore Concorsuale: 09/D3 - IMPIANTI E PROCESSI INDUSTRIALI CHIMICI

Settore Scientifico Disciplinare: ING-IND/25 - IMPIANTI CHIMICI

PROCESSI FOTOCATALITICI: VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI DEI
VARI REATTORI E MATERIALI

Presentata da: Maria Papallo

Coordinatore Dottorato

Alessandro Tugnoli

Supervisore

Ernesto Salzano

Co-supervisor

Leonardo Palmisano

Giovanni Camera Roda

Esame finale anno 2022

In memoria dei miei cari genitori,
roccia e luce, che mi hanno insegnato a lottare
e a non arrendermi di fronte agli imprevisti della vita.

*Per non lasciarsi andare dinanzi all'insormontabile maestosità che accompagna
tutto ciò che è nuovo.*

Indice

Introduzione. La fotocatalisi: processo sostenibile per la purificazione dell'aria e dell'acqua	5
Capitolo1 - L'inquinamento ambientale	10
1.1 Inquinamento ambientale - Outdoor pollution	17
1.1.1 Generalità	17
1.1.2 Le sorgenti di inquinanti outdoor	21
1.2 Inquinamento domestico - Indoor pollution	24
1.2.1 Generalità	24
1.2.2 Le origini dell'inquinamento indoor	28
1.2.3 Le sorgenti di inquinanti indoor	30
1.3 Classificazione degli inquinanti	35
Capitolo 2 - La fotocatalisi	44
2.1 Introduzione	44
2.2 Meccanismo della fotocatalisi	47
2.3 Fotocatalizzatori (biossido di titanio)	54
2.3.1 La storia del biossido di titanio.....	54
2.3.2 Le caratteristiche del biossido di titanio	55
2.3.3 Caratteristiche ottimali di un fotocatalizzatore	59
2.4 Applicazioni della fotocatalisi	61
2.4.1 Breve descrizione delle varie applicazioni	62
2.4.2 Processi integrati. Intensificazione di processo mediante integrazione della fotocatalisi con altri processi: reattori fotocatalitici a membrana; ozonizzazione fotocatalitica	71
2.5 Parametri che influenzano la reazione di fotocatalisi TiO ₂ /UV	99
2.6 Alcuni aspetti peculiari dei sistemi fotocatalitici	105
2.6.1 Perché i sistemi fotocatalitici sono più complessi degli altri sistemi reagenti?	105

2.6.2	Trasporto di energia radiante in un sistema fotocatalitico ed equazione di bilancio di energia raggianti (Radiative Transfer Equation, RTE)	111
2.6.3	L'importanza dello spessore ottico	117
2.6.4	Reattori fotodifferenziali	121
Capitolo 3	- Elementi di ingegneria dei reattori fotocatalitici	123
3.1	L'equazione cinetica dei reattori fotocatalitici: modello cinetico di Minero vs. modello cinetico di Langmuir-Hinshelwood	123
3.2	Fotocatalizzatore in sospensione e fotocatalizzatore immobilizzato su un supporto	130
3.3	Modellazione dei reattori fotocatalitici: resa della radiazione η_{rad} , resa quantica $\eta_{q,y}$, resa η_{resa} , fattore di efficienza $\eta_{volumica}$	140
3.4	Analisi prestazionale del reattore fotocatalitico piano illuminato dai LED-UVA e del reattore fotocatalitico anulare illuminato con lampada fluorescente	148
Capitolo 4	- Le sorgenti luminose	159
4.1	Introduzione: Lo spettro elettromagnetico	160
4.2	Grandezze fotometriche	167
4.2.1	Flusso luminoso	169
4.2.2	Intensità luminosa	171
4.2.3	Emettenza luminosa	174
4.2.4	Luminanza (brillanza)	174
4.2.5	Illuminamento	175
4.3	Grandezze radiometriche	176
4.3.1	Energia radiante	176
4.3.2	Potenza radiante o flusso radiante	176
4.3.3	Irradiazione o intensità	177
4.3.4	Intensità energetica o radianza	177
4.3.5	Trasmittanza e assorbanza	178
4.4	Parametri caratteristici di una lampada	179
4.4.1	Temperatura di colore	179
4.4.2	Resa cromatica	182
4.4.3	Durata di vita	182
4.4.4	Efficienza luminosa	183
4.5	Sorgenti nel visibile e nell'ultravioletto	184

4.6	Sorgenti LED	193
4.6.1	Materiali e colori	193
4.6.2	Impieghi e caratteristiche illuminotecniche	198
Capitolo 5	-Tecniche di preparazione e deposizione del fotocatalizzatore	199
5.1	Metodo sol gel: preparazione della soluzione contenente il precursore del biossido di titanio	200
5.2	Tecniche di deposizione di film sottili	204
5.2.1	Metodo sol gel – dip coating	206
5.2.2	Deposizione da fase vapore	208
Capitolo 6	- Dati sperimentali, risultati e discussioni	214
6.1	Descrizione degli impianti e relative strumentazioni	214
6.1.1	Sistema analizzato	214
6.1.2	I costituenti dell'impianto sperimentale per le prove di fotodegradazione dell'acido formico a temperatura ambiente	220
6.1.3	I costituenti dell'impianto sperimentale per le prove di fotodegradazione dell'acido formico a controllo di temperatura	227
6.1.4	Strumenti di misura	234
6.2	Procedura sperimentale	238
6.2.1	Preparazione della soluzione sol e deposizione con tecnica dip coating	238
6.2.2	Preparazione della soluzione reagente (acido formico)	244
6.2.3	Conduzione delle prove di fotodegradazione dell'acido formico a temperatura ambiente	244
6.2.4	Conduzione delle prove di fotodegradazione dell'acido formico a controllo di temperatura	245
6.2.5	Misure di intensità della radiazione trasmessa	249
6.3	Analisi cinetica di degradazione fotocatalitica dell'acido formico in soluzione acquosa: modello quadratico di Minero vs modello di Langmuir Hinshelwood	265
6.3.1	Fitting dei dati sperimentali con il metodo integrale	266
6.3.1.1	Metodo integrale per cinetica del "tipo" quadratico di Minero	269

6.3.1.2	Metodo integrale per cinetica del “tipo” Langmuir Hinshelwood	309
6.3.2	Risultati del fitting dei dati sperimentali	348
6.3.2.1	Risultati sperimentali con il modello quadratico di Minero	349
6.3.2.2	Risultati sperimentali con il modello di Langmuir Hinshelwood	351
Capitolo 7 - Conclusioni		352
Bibliografia		355
Ringraziamenti		363

Introduzione

Al giorno d'oggi le emissioni di sostanze inquinanti sono diventate una minaccia globale, responsabile di un aumento significativo della morbilità e mortalità degli esseri umani [1]. Il crescente livello di inquinamento nel mondo rappresenta un problema su cui è stata posta particolare attenzione negli ultimi decenni indirizzando così la ricerca verso l'impiego di tecnologie sostenibili ed efficienti per la purificazione dell'aria e dell'acqua. Le fonti di inquinamento sono molteplici e comprendono numerose attività industriali, i trasporti, l'agricoltura. Anche in ambito domestico si osservano rilasci di composti potenzialmente pericolosi a seguito dell'uso, ad esempio, di prodotti detergenti, di vernici e solventi. Tra gli inquinanti più diffusi vi sono quelli che rientrano nella classe dei composti organici volatili (VOCs), che comprende moltissime sostanze di varia natura, spesso prodotte e utilizzate sia a livello industriale, sia nella vita comune. Riguardo all'inquinamento dell'aria, le cause sono varie. Lo smog che minaccia l'atmosfera è prodotto soprattutto dalle ciminiere delle fabbriche, dai camini dei riscaldamenti e dai tubi di scappamento delle auto o degli altri mezzi di trasporto che liberano nell'aria tantissime sostanze tossiche responsabili di alcune delle più importanti malattie respiratorie.

L'uomo è il primo responsabile dell'inquinamento. Anche la maggior parte dei disastri naturali è una conseguenza delle attività umane che contribuiscono a compromettere gli equilibri ambientali. Sia gli esseri umani che gli animali avvertono purtroppo gli effetti dei danni arrecati all'ecosistema. Nel corso della storia, l'uomo ha sempre utilizzato le risorse a propria disposizione in modo indiscriminato, senza curarsi delle ricadute ambientali causate dalla sua presenza e dalla sua azione all'interno dei cicli naturali [2]. La distruzione e l'inquinamento dell'ambiente sono così andati di pari passo con l'evoluzione della civiltà. Già un grande autore classico come Plinio il

Vecchio, metteva in guardia nella *Naturalis Historia* dai pericoli provocati dall'eccessivo sfruttamento delle miniere: "... per ottenere metalli" scriveva "s'infliggono grandi ferite alla terra e si deviano i fiumi ...".

Un tempo la popolazione umana era comunque di gran lunga inferiore a quella odierna e l'impatto ambientale risultava praticamente ininfluenza, almeno in ambito globale. Oggi invece, l'enorme incremento demografico e l'addensamento abitativo in alcune regioni hanno come conseguenza un'azione inquinante sia a livello locale che mondiale assai più elevata e quasi sempre nociva sia per l'uomo che per l'ambiente [3]. L'inquinamento atmosferico maggiore è quello che l'uomo produce per soddisfare le proprie necessità civili ed industriali. I vari processi di combustione utilizzati per cuocere i cibi, per riscaldarsi, per alimentare i veicoli a motore e i macchinari, costituiscono le sorgenti degli inquinanti più diffusi. L'inquinamento dell'aria di origine antropica si sprigiona da grandi "sorgenti fisse" (industrie, impianti per la produzione di energia elettrica ed inceneritori), da piccole "sorgenti fisse" (impianti per il riscaldamento domestico) e da "sorgenti mobili" (il traffico veicolare) [4]. Tuttavia, l'impatto degli inquinanti sull'uomo dipende dalla zona di produzione degli inquinanti e dalla loro dispersione. Le grandi sorgenti fisse, spesso localizzate lontano dai più grandi centri abitati, disperdono nell'aria a grandi altezze, mentre il riscaldamento domestico ed il traffico producono inquinanti che si liberano a livello del suolo in aree densamente abitate. Come conseguenza, le sorgenti mobili e quelle fisse di piccole dimensioni contribuiscono in modo maggiore all'inquinamento dell'aria nelle aree urbane e, di conseguenza, attentano alla salute pubblica molto più di quanto non si potrebbe supporre facendo un semplice confronto quantitativo fra i vari tipi di emissioni.

Negli ultimi anni la lotta all'inquinamento si è polarizzata su due direttrici principali, da una parte attraverso politiche di risparmio energetico e di riduzione delle fonti di

inquinamento e delle loro emissioni, dall'altra l'utilizzo di tecnologie per l'abbattimento delle emissioni inquinanti. Allo stato attuale, i sistemi più utilizzati per tale scopo prevedono la combustione, l'assorbimento, l'adsorbimento, o la condensazione. In questo modo però, fatta eccezione per l'ossidazione termica, ci si limita a sequestrare i composti nocivi senza eliminarli completamente generando un effluente liquido o gassoso da trattare ulteriormente. Una tecnologia emergente, che si sta dimostrando molto efficace, è quella dell'ossidazione fotocatalitica [5]. Essa permette di degradare i VOCs principalmente in CO₂ e H₂O e di condurre l'ossidazione a temperatura ambiente, permette inoltre anche di detossificare e/o purificare acque contaminate. Lo studio e lo sviluppo dei "fotocatalizzatori" ha reso possibile la fotocatalisi. Si tratta di materiali semiconduttori che svolgono la loro attività catalitica assorbendo una radiazione con precisi intervalli di lunghezza d'onda. Il biossido di titanio, in particolare nella sua forma cristallina di anatasio, sembra essere il fotocatalizzatore ideale se irradiato da radiazioni in campo UV.

Nell'ultimo decennio la "sindrome da edificio malato" è diventata popolare in conseguenza del peggioramento della qualità dell'aria all'interno degli edifici stessi [1]. È possibile funzionalizzare fotocataliticamente materiali di uso comune nelle abitazioni (vernici, intonaci, cementi, tende e tessuti in generale, ecc.) per un utilizzo "passivo" degli stessi nella degradazione dei composti organici presenti nell'aria indoor. Tuttavia, la luce ultravioletta (UVA) necessaria all'attivazione dei fotocatalizzatori è effettivamente una componente della radiazione che è emessa da lampade fluorescenti e della radiazione solare che entra negli edifici, ma generalmente non della radiazione da lampade LED ed a incandescenza. Quindi solo le superfici raggiunte da queste radiazioni sono utilizzate fotocataliticamente. Per ovviare a questo inconveniente si utilizzano apparecchi dedicati alla depurazione che dispongono di lampade UVA per un utilizzo "attivo" dei fotocatalizzatori al loro interno e si sta cercando di sviluppare fotocatalizzatori [1], in grado di utilizzare anche

la radiazione nel visibile. Al momento questi nuovi fotocatalizzatori presentano efficienze di utilizzazione della radiazione (cioè rese quantiche) piuttosto basse e sono più costosi a causa dei processi richiesti per l'attivazione nel visibile, ma alcuni pensano che nel futuro la ricerca possa migliorarli fino a renderli competitivi.

Oltre ad ossidare molecole organiche fortemente inquinanti e persistenti, la fotocatalisi ha effetti di tipo biocida, antimicrobico e disinfettivo. In particolare, il TiO_2 da solo o meglio drogato con Ag agisce come ottimo agente disinfettante nei confronti di vari microorganismi (ad es. *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Aspergillus niger*) ed è anche molto efficiente nella inattivazione del processo di crescita dei microbi. È stato provato che la fotocatalisi può indurre una degradazione nel caso di composti semplici (proteine e DNA), un effetto inibitore nel caso di virus e dei batteri, un effetto anticancerogeno nel caso di cellule più complesse. Ultimamente lo studio delle capacità della fotocatalisi nella distruzione di virus ed in particolare del virus Covid 19 ha consentito di individuare alcune soluzioni tecnologiche attuabili. Diversi studi infatti hanno dimostrato che si può combattere il coronavirus con la tecnologia e con il sole [6]. Si può sfruttare la fotocatalisi per fini igienizzanti, funzionalizzando superfici e prodotti vari per ottenere risultati efficaci per migliorare le condizioni ambientali in cui ci troviamo.

Molti centri di ricerca stanno studiando le modalità di contagio del virus fra umani, che riguardano anche le possibilità che il virus si trasmetta con contatto virale diretto/indiretto con secrezioni respiratorie o attraverso il contatto di superfici di materiali contaminati con gocce cariche di virus. Come tutti i virus finora studiati, è stato già dimostrato che il Covid 19 sopravvive su diverse superfici ambientali per diverse ore e forse per diversi giorni, per cui può essere trasferito dalle mani alle superfici e viceversa. Pertanto, un grande passo per la prevenzione dell'infezione può venire dalla pulizia e disinfezione delle superfici eventualmente contaminate.

I virus sono estremamente piccoli, di dimensioni submicroniche, visibili solo al microscopio elettronico, nel caso particolare del coronavirus Covid 19, le dimensioni sono state individuate attorno ai 0,06-0,15 μm simili a quelle della SARS COV-2. Le particelle virali possono restare nell'ambiente come aerosol in presenza di particelle solide (PM), ma per lo più si depositano sotto forma di goccioline. Per la precisione si ha a che fare con un sistema di particelle contenenti virus sospese in aria e particelle che si depositano sulle superfici sia all'esterno che all'interno degli edifici. La reazione di fotocatalisi risulta tanto più efficace quanto maggiore è il tempo di contatto tra superficie attiva e sostanza da aggredire, e quindi sarà più efficace quando si ha la sostanza depositata piuttosto che quando la sostanza circola nell'atmosfera circostante sotto forma di gas, particelle sospese o aerosol (reazione solido-gas).

Gli studi relativi alla trasformazione di virus tramite fotocatalisi sono stati eseguiti in ambiente acquoso o comunque liquido oppure con metodo di contatto diretto organismo/superficie e si può parlare di due livelli di attacco fotocatalitico:

1 Fotoinattivazione o Fotodisattivazione con effetto risultante disinfettante.

2 Decomposizione/Uccisione delle cellule virali con effetto risultante sterilizzante.

Il meccanismo di inattivazione del virus mediante fotocatalisi è ancora da chiarire in modo definitivo, pur essendo già stata dimostrata l'efficacia del sistema con prove di laboratorio. Il meccanismo di inattivazione dei virus è mediato dai radicali ossidrilici. O_2 e $\text{OH}\cdot$ o anche (ed in aggiunta) da specie reattive dell'ossigeno (ROS) come $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{OH-H}_2\text{O}_2$, $\cdot\text{HO}_2$ libere nella fase massa e non da quelle legate alla superficie del catalizzatore. Il meccanismo di successiva decomposizione comporta il degrado della parete cellulare e della membrana citoplasmatica, sempre a causa della produzione di specie reattive dell'ossigeno (ROS). Questo inizialmente porta alla fuoriuscita del contenuto cellulare, quindi alla lisi cellulare e fino ad una completa mineralizzazione dell'organismo.

Capitolo 1 - L'inquinamento ambientale

Una delle più grandi calamità della nostra epoca è l'inquinamento atmosferico e delle acque, non solo per il suo impatto sul cambiamento climatico ma anche per il suo influsso sulla salute pubblica a causa di un aumento della morbilità e mortalità.

Secondo l'articolo 5 del Codice dell'Ambiente, *l'inquinamento è l'introduzione diretta o indiretta, a seguito di attività umane di sostanze, vibrazioni, calore o rumore o più in generale di agenti fisici o chimici, nell'aria, nell'acqua o nel suolo, che causano un effetto misurabile sull'essere umano, sugli animali, sulla vegetazione e sui diversi materiali*. Queste sostanze di solito non sono rilevate nella normale composizione dell'aria, oppure presentano un livello di concentrazione molto basso. Esse possono nuocere alla salute umana o alla qualità dell'ambiente, causare il deterioramento dei beni materiali, oppure danni o perturbazioni a valori ricreativi dell'ambiente o ad altri suoi legittimi usi. Si tratta di una definizione molto ampia e vaga, ma per alcuni aspetti anche molto interessante: vengono presi espressamente in considerazione, e pertanto tutelati, i valori ricreativi dell'ambiente da intendersi secondo un'accezione lata, che ricomprenda altresì i valori storico-culturali e identitari del singolo e della comunità, oltre all'esigenza umana di contatto con la natura ai fini di distensione e arricchimento interiore. Tali osservazioni si inseriscono in un orizzonte ancora antropocentrico di tutela dell'ambiente dal fenomeno dell'inquinamento [7].

Sono diversi gli inquinanti che possono essere responsabili di malattie negli esseri umani. Tra questi il particolato, consistente in particelle di piccole dimensioni, che, penetrando nel sistema respiratorio per inalazione, provocano malattie cardiovascolari, problemi respiratori, disfunzioni del sistema nervoso centrale e riproduttivo e tumori.

Nonostante l'ozono nella stratosfera svolga un ruolo protettivo contro l'irradiazione ultravioletta, esso è comunque nocivo quando a livello del suolo risulta in alta concentrazione, colpendo il sistema respiratorio e il sistema cardiovascolare. Ossidi di azoto, anidride solforosa, composti organici volatili (VOC), diossine, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB) sono altri inquinanti atmosferici dannosi per l'uomo. Il monossido di carbonio può provocare avvelenamento diretto se inalato ad alti livelli. Metalli pesanti come il piombo, quando assorbiti nel corpo umano, possono portare ad avvelenamento o intossicazione cronica a seconda dell'esposizione. Le malattie originate dalle suddette sostanze includono principalmente problemi respiratori come la malattia polmonare ostruttiva cronica (BCPO), asma, bronchiolite e cancro ai polmoni, eventi cardiovascolari, disfunzioni del sistema nervoso centrale e malattie cutanee [8].

L'inquinamento atmosferico colpisce anche l'ambiente [9], riducendo la biodiversità in alcuni ecosistemi e incidendo sulla crescita della vegetazione e delle colture. Ha inoltre effetti negativi su edifici e monumenti edificato, danneggiando ad esempio il nostro patrimonio culturale. Gli effetti più evidenti che si manifestano a livello ambientale sono [8]:

- *la pioggia acida*. È una precipitazione umida (pioggia, nebbia, neve) o secca (particolato e gas) contenente quantità non irrilevanti di acido nitrico e acido solforico. La pioggia acida è in grado di acidificare l'acqua e gli ambienti del suolo, danneggiare alberi e piantagioni, e danneggiare edifici e sculture, costruzioni e statue all'aperto. Le fonti possono essere emissioni di gas provenienti da impianti industriali, automobili e camion;
- *l'ozono*. È presente sia a livello del suolo che a livello superiore (stratosfera) dell'atmosfera terrestre. L'ozono stratosferico ci protegge dai dannosi raggi ultravioletti (UV) del sole. Al contrario l'ozono troposferico è dannoso per la salute umana ed è un inquinante. Il danneggiamento dello strato di ozono

stratosferico da parte di prodotti chimici, pesticidi ed aerosol, determina una riduzione della protezione dalla radiazione UV indispensabile sia per le colture che per le persone. Nelle colture, bloccandosi il trasferimento di CO₂, si riduce il processo fotosintetico, nelle persone si determina un aumento dei casi di cancro della pelle;

- *il cambiamento climatico globale*. Le attività antropiche stanno seriamente compromettendo l'equilibrio termico terrestre per gli effetti indotti dalla produzione e immissione nell'atmosfera di grandi quantità di gas serra. Le conseguenze sono un aumento delle temperature medie e dei fenomeni atmosferici estremi che hanno ripercussioni sulla salute umana, sulla produzione agricola e sull'ambiente.
- *l'eutrofizzazione*. È un fenomeno, purtroppo, sempre più frequente nell'ambito sia dei piccoli che dei grandi bacini lacustri e marini. Essa è dovuta al rilascio di composti nutrienti per alghe e piante, che in concomitanza anche dell'aumento delle temperature causa una produzione eccessiva di vegetazione. Oltre al disturbo e agli inconvenienti diretti dati dalla presenza eccessiva di alghe e mucillagini, la fine anche anticipata del ciclo vitale di questi organismi può dare luogo alla loro degradazione che porta ad un consumo esagerato di ossigeno con la formazione di zone anossiche che causa la morte o la scomparsa di diverse specie acquatiche, in certi casi offrendo poi maggiori possibilità di colonizzazione da parte di specie aliene indesiderate.

Le sostanze inquinanti possono essere naturali o prodotte dall'uomo e possono presentarsi disciolte in acqua oppure nell'aria; esse si presentano sotto forma di particelle solide, goccioline di liquido o gas. I contaminanti atmosferici sono anche classificati in inquinanti primari e secondari [8]. Quelli primari sono gli inquinanti che vengono immessi direttamente nell'ambiente in seguito al processo che li ha prodotti, sono poi soggetti a processi di diffusione, trasporto e deposizione.

Questi derivano dalle attività dell'uomo, soprattutto da quelle che necessitano dell'utilizzo di combustibili o di carburanti: si pensi alla produzione di energia elettrica a partire dall'utilizzo di gas naturale o carbone o olio combustibile in grandi centrali, all'utilizzo di benzina e gasolio per muoversi in automobile o in aereo, o ancora all'utilizzo di gas naturale o kerosene per scaldarsi. Tutti questi processi di combustione comportano l'emissione diretta di sostanze inquinanti quali ossidi di azoto, ossidi di zolfo, monossido di carbonio, ecc. che vengono denominate, appunto, inquinanti primari.

Gli inquinanti secondari, che spesso risultano più tossici e di più vasto raggio d'azione dei composti originari, sono invece quelle sostanze che si formano dagli inquinanti primari a seguito di trasformazioni chimico-fisiche che, spesso, coinvolgono l'ossigeno atmosferico e la luce. Fra i processi di formazione degli inquinanti secondari, particolare importanza è assunta dalla serie di reazioni che avvengono fra gli ossidi di azoto e gli idrocarburi in presenza di luce solare. Questa catena di reazioni porta all'ossidazione del monossido di azoto (NO) in biossido di azoto (NO₂), alla produzione di ozono O₃ ed all'ossidazione degli idrocarburi, con conseguente formazione di aldeidi, perossidi, di acidi nitriloperacetici (PAN), acido nitrico, nitrati e nitroderivati in fase particellare. L'insieme dei prodotti di queste reazioni viene definito smog fotochimico, che rappresenta una delle forme di inquinamento più dannose per l'ecosistema. Per attivare un processo di inquinamento fotochimico, è necessaria la presenza di luce solare, oltre che di ossidi di azoto e composti organici volatili (VOC); inoltre, il processo viene favorito dalla elevata temperatura.

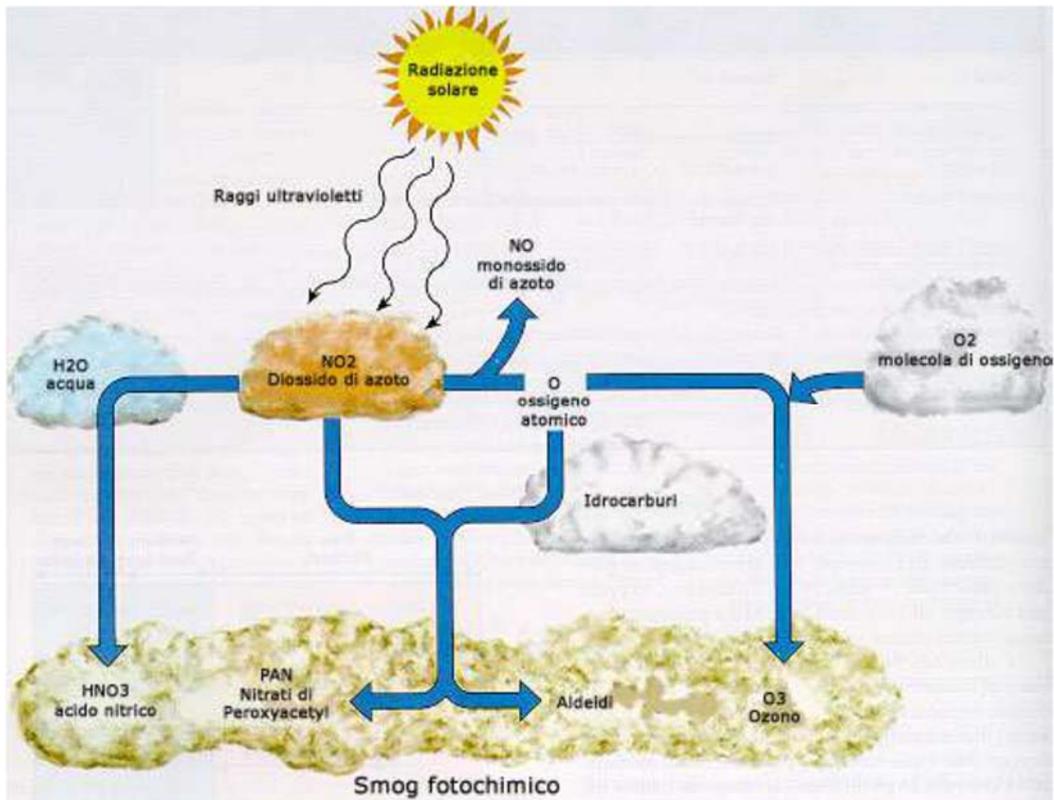


Figura 1 - Schema della catena di reazioni che portano alla formazione dello smog fotochimico

Nell'elenco degli agenti inquinanti ne figurano altri che sono di origine in parte primaria e in parte secondaria, come le polveri PM10.

Il PM10 viene infatti in parte emesso direttamente nell'aria, ad esempio bruciando legna o carbone o olio combustibile, e in parte si forma in atmosfera attraverso complessi meccanismi chimico-fisici a partire da altre sostanze: ossidi di azoto, ossidi di zolfo, composti organici volatili, ammoniaca. Si parla in questi casi di componente primaria e componente secondaria del PM10. La componente secondaria è rilevante nelle aree urbane, arrivando fino al 50-60% del PM10 totale, ed è addirittura preponderante nelle aree rurali, giungendo ad essere fino all'80-90% del PM10 totale. Situazioni di inquinamento grave si determinano anche per quantità di inquinanti in assoluto molto basse ed in effetti la presenza degli inquinanti si misura in "parti per milione" o addirittura "parti per miliardo" in volume, o in "microgrammi per metro cubo" per quanto riguarda la loro concentrazione in massa. Accanto agli inquinanti bisogna considerare i gas responsabili dell'effetto serra, detti anche "gas-serra", il cui

principale rappresentante è il biossido di carbonio (anidride carbonica). Questi non sono considerati inquinanti in senso stretto, ma sono comunque da tenere sotto controllo in quanto si ritiene che siano tra i responsabili dei cambiamenti climatici.

Industrializzazione ed urbanizzazione stanno contribuendo in modo preponderante alla produzione di inquinamento atmosferico che si stima causi circa 9 milioni di morti l'anno [8]. Le attività antropiche, compreso l'uso su larga scala del trasporto aereo e su gomma, rappresenta l'80% dell'inquinamento di oggi [2]. Ma ci sono anche altri processi che stanno influenzando il nostro ambiente in misura minore, come ad esempio diverse fonti naturali come le eruzioni vulcaniche o gli incendi boschivi.

Oltre all'inquinamento all'esterno particolare importanza riveste anche quello all'interno degli edifici (indoor) con livelli di inquinamento dell'aria, che sono spesso dalle 2 alle 5 volte più elevati rispetto ai livelli esterno. Le principali fonti di inquinamento interno possono essere: le pitture murarie, le vernici per legno, gli spray profumatori della casa, disinfettanti, detergenti, collanti, fumi di automobili intrappolati all'interno degli ambienti domestici ecc. Considerando la prolungata permanenza all'interno con ridotti ricambi di aria, soprattutto nei periodi freddi, l'esposizione agli agenti inquinanti risulta molto importante con l'insorgere di patologie a carattere cronico.

Gli studi sulla qualità dell'aria sono correlati all'analisi dei problemi inerenti l'inquinamento atmosferico, argomento che, fino dagli inizi degli anni '70, polarizza l'interesse nel settore sia da parte della comunità scientifica che dell'opinione pubblica, e verso il quale sono conseguentemente indirizzate la maggior parte delle ricerche e degli interventi normativi. Fare fronte al problema dell'inquinamento è difficile perché è strettamente legato ad una serie di fattori: l'intensità e la densità delle emissioni su microscala, su scala locale e regionale; lo stato fisico e la reattività delle sostanze disperse in atmosfera; le condizioni meteorologiche e l'orografia del

territorio che influenzano il movimento delle masse d'aria; i meccanismi di diluizione o di accumulo degli inquinanti; la velocità di formazione e trasformazione delle sostanze; il trasporto a lunga distanza e la deposizione. Alcuni fenomeni si sviluppano su scale spaziali continentali, come nel caso del trasporto transfrontaliero delle sostanze acidificanti. Hanno, invece, una rilevanza globale le emissioni di sostanze che contribuiscono ai cambiamenti climatici e alle variazioni dello strato di ozono stratosferico. Le reti di monitoraggio, gestite in Italia dal sistema nazionale per la protezione dell'ambiente sono il principale strumento per la valutazione della qualità dell'aria, intesa come l'insieme delle attività che hanno come obiettivo quello di verificare se sul territorio di uno Stato siano rispettati i valori limite e siano raggiunti gli obiettivi stabiliti al fine di prevenire, eliminare o ridurre gli effetti avversi dell'inquinamento atmosferico per la salute umana e per l'ecosistema. L'unico modo per affrontare il problema dell'inquinamento consiste non solo nell'attuare un approccio multidisciplinare da parte degli esperti del settore ma anche nel sensibilizzare portando ancor di più il tema all'attenzione dell'opinione pubblica. Le organizzazioni nazionali e internazionali devono affrontare l'avanzare di questa minaccia e proporre soluzioni sostenibili. Per abbassare la soglia di inquinamento ambientale è necessario quindi uno sforzo politico di regolamentazione dei processi di produzione, di riciclo e di smaltimento dei rifiuti speciali e un netto spostamento della nostra economia verso una economia circolare, basata su manutenzione e riciclo piuttosto che sulla produzione di nuovi beni di consumo, utilizzo di energie rinnovabili come aria, acqua, e sole, e puntare sull'autosufficienza degli edifici e delle comunità locali. Sebbene possa sembrare difficile ridurre le emissioni di gas della nostra società, un ruolo fondamentale può e deve essere svolto proprio dalle nuove tecnologie e dai nuovi processi come l'ossidazione fotocatalitica.

1.1 Inquinamento ambientale – outdoor pollution

1.1.1 Generalità

La fonte principale dell'inquinamento atmosferico è la combustione di combustibili fossili, utilizzati per la generazione di energia e trasporto. Ora i protagonisti più importanti di questo processo risultano essere i paesi in via di sviluppo. Qui, il fenomeno dell'industrializzazione, la modernizzazione e il crescente aumento della popolazione stanno interessando in misura crescente le società con un'attenzione alle conseguenze negative che non cresce di pari passo. La concentrazione di inquinanti sta aumentando di giorno in giorno con l'aggiunta di gas nocivi da fonti industriali e di trasporto. Ad oggi ammontano a circa 3000 i contaminanti dell'aria catalogati, i quali sono per lo più frutto delle attività umane. La necessità di limitare al minimo la presenza di sostanze inquinanti nell'aria comporta l'utilizzo di sistemi di abbattimento strettamente relazionati alla particolarità dell'inquinante e vanno dall'adsorbimento e condensazione (valore economico) all'incenerimento e successivo recupero dell'energia termica (potere calorico), camere a deposizione, filtri e separatori elettrostatici (presenza di particolato) [10].

La concentrazione degli inquinanti dell'aria è determinata da diversi fattori:

- Quantità dei contaminanti presenti nelle emissioni;
- Numero e concentramento delle sorgenti inquinanti;
- Distanza dai punti di emissione;
- Trasformazioni chimico-fisiche alle quali sono sottoposte le sostanze emesse;
- Eventuale velocità di ricaduta al suolo;
- Situazione morfologica delle aree interessate all'inquinamento;
- Condizioni metereologiche locali e su grande scala.

Le condizioni metereologiche giocano un ruolo importante nella comprensione della nascita, della gravità e dello sviluppo nel tempo di un fenomeno di inquinamento atmosferico. Su scala locale il fattore che più influenza il trasporto e la diffusione atmosferica degli inquinanti è l'intensità del vento; inoltre, un ruolo di mitigazione notevole è svolto dalle precipitazioni atmosferiche che contribuiscono a dilavare l'aria dai contaminanti presenti, ma trasferiscono l'inquinamento alle acque dolci. Di solito le zone più soggette ai fenomeni di inquinamento sono le zone urbane ed industriali, soprattutto se si trovano in aree dove sono presenti dei naturali impedimenti alla circolazione dell'aria: ad esempio le valli chiuse da montagne, che presentano sempre problemi di ristagno per la ridotta ventilazione atmosferica; oppure allo stesso modo le aree localizzate in avvallamenti o depressioni del terreno. Altri fattori che rivestono una notevole importanza negli episodi di inquinamento acuto sono l'intensità della luce solare e l'alta temperatura, che in determinate condizioni possono portare al manifestarsi dello smog fotochimico. In genere le concentrazioni dei contaminanti dell'aria sono minori quando il vento è almeno moderato e l'atmosfera è instabile nei bassi strati. Al contrario, le concentrazioni degli inquinanti sono elevate in presenza di nebbia persistente oppure in assenza di vento o quando si è in presenza di inversioni termiche [10]. Le inversioni termiche sono fenomeni atmosferici che ostacolano il normale rimescolamento delle masse d'aria. In genere, la temperatura dell'aria decresce man mano che aumenta l'altezza (circa 7°C per km) e questo fa sì che le masse d'aria più calde, essendo meno dense, salgano e prendano il posto dell'aria più fredda che scende. Dato che quest'aria calda che si genera in basso è anche quella più inquinata perché si trova nella zona delle maggiori emissioni inquinanti, ne risulta un rimescolamento dei vari strati della troposfera che porta ad una diminuzione della concentrazione dei contaminanti atmosferici. In alcuni casi, però, si possono formare degli strati d'aria più calda a qualche decina o centinaia di metri di altezza (inversione termica) per cui lo strato sottostante non sale e ristagna

al suolo; il tutto comporta inevitabili processi di accumulo delle sostanze inquinanti. Le inversioni termiche si formano solitamente nelle notti limpide subito dopo il tramonto, a causa del rapido raffreddamento del terreno (che a sua volta provoca un rapido raffreddamento dell'aria con cui è a contatto). Questo fenomeno è detto inversione termica di tipo radiativo e in genere termina col riscaldamento mattutino della superficie terrestre; se questo non avviene gli inquinanti si possono accumulare per più giorni consecutivi, con tutti i problemi che ciò comporta.

L'inquinamento atmosferico e il cambiamento climatico sono strettamente correlati [8]. Inquinanti come l'anidride carbonica, il metano, l'ozono troposferico, particolato e aerosol influenzano la quantità della luce solare in arrivo. Di conseguenza la temperatura della terra sta aumentando, provocando lo scioglimento di iceberg e ghiacciai. In questo senso i cambiamenti climatici incideranno anche sulla trasmissione di infezioni: malattie parassitarie o virali trasmesse dalle zanzare sono estremamente sensibili al clima, poiché il riscaldamento accorcia in primo luogo il periodo di incubazione del patogeno e in secondo luogo sposta l'area geografica del vettore responsabile. Pioggia acida, riscaldamento globale, effetto serra e i cambiamenti climatici hanno un ruolo importante in termini di impatto ecologico sull'inquinamento atmosferico. Come abbiamo precedentemente detto, l'ozono è una sostanza normalmente presente in atmosfera. I clorofluorocarburi (CFC) prodotti da contenitori sotto pressione, sistemi refrigeranti e frigoriferi domestici catalizzano la distruzione di parte dell'ozono atmosferico, producendo delle zone impoverite o del tutto prive di questa molecola: i buchi dell'ozono. In questo modo la radiazione ultravioletta può raggiungere il suolo con effetti nocivi sulle piante e sulla fauna oltre che sulla salute dell'uomo. A livelli normali, i gas serra permettono di mantenere l'atmosfera entro temperature vivibili, ma se i gas serra aumentano, la temperatura terrestre si innalza, andando a modificare la successione naturale dei periodi caldi e freddi e quindi alterando il clima del nostro Pianeta. Le piogge acide sono una

conseguenza delle sostanze acide che le lavorazioni umane immettono in atmosfera. Gli ossidi di zolfo (SO_x), e gli ossidi di azoto (NO_x) sono composti che ricadono al suolo con la pioggia, la nebbia e la neve tanto da dare origine a questo fenomeno.

Sources of Air pollution	References
Traffic	Janssen and coworkers recently demonstrated that health impact assessments of traffic-related pollutants based upon PM 2.5 seriously underestimated the health risks compared to an assessment based upon elemental carbon (Janssen NA <i>et al.</i> , 2011). There is also growing evidence of health effects related to ultrafine particles (Rückerl R <i>et al.</i> , 2011).
Bioaerosols: molds, bacteria, pollen and others	Bioaerosols are airborne particles (seeds, spores, dander etc.) produced by living organisms. Such bioaerosols include pollen, seeds, bacteria, gram negative bacterial endotoxins, molds (fungi), algae, protozoans, flour, latex and animal dander/waste products. Some bioaerosols are hazardous since they are infectious and/or produce allergens and toxins. Mold spores can travel thousands of miles across the Pacific and Atlantic Oceans and land on other continents (Shinn <i>et al.</i> , 2003).
Chemicals	Major sources include petroleum refining, petrochemicals, vehicle exhaust, natural gas fields and distribution lines, storage of fuels and wastes, household products, pesticides, combustion, many industries and volatile emissions from coniferous forests (Breas O, 2003). The chemicals are very harmful and hazardous to human health.

Tabella 1- Sorgenti di inquinanti dell'aria

Al pari delle “sostanze”, anche le “energie” possono risultare inquinanti e/o pericolose per l'uomo. L'ambiente che ci circonda è infatti saturo di radiazioni. Alcune di esse tra cui luce (energia luminosa) sono da noi immediatamente percepibili mentre altri tipi di radiazione, come le onde radio, la radiazione cosmica e quelle emesse da isotopi radioattivi necessitano di particolari strumenti per poterle rilevare. Tutti gli esseri viventi, nel corso della loro esistenza, sono esposti a una irradiazione naturale, esterna (radioattività naturale del suolo, dell'aria e delle abitazioni; raggi cosmici) e interna (quantità minime di sostanze radioattive naturali presenti nell'organismo). In condizioni normali, esse non presentano troppi pericoli. Invece l'esposizione eccessiva a qualsiasi tipo di radiazione può provocare danni gravi all'uomo e all'ambiente. Particolarmente nocivo e letale è l'inquinamento da radiazioni ionizzanti (raggi alfa, raggi x, gamma, etc..). Questo tipo di inquinamento è certamente tra i più pericolosi e “subdoli” cui l'uomo possa trovarsi a essere sottoposto in quanto naturalmente privo di organi sensoriali che possano in qualche modo rilevarne la presenza in tempo reale. Per tale motivo i lavoratori dell'industria nucleare sono normalmente forniti di una particolare strumentazione (contatori

geiger) capace di avvertire immediatamente la presenza di sostanze radioattive (radionuclidi). L'alta probabilità, ormai accertata, del verificarsi del danno biologico in relazione alla prolungata esposizione a radiazioni ionizzanti ha spinto la comunità scientifica internazionale a intensificare le ricerche atte a chiarire i vari aspetti dei danni provocati da radiazioni e a mettere a punto e affinare le cosiddette "tecniche di radioprotezione".

1.1.2 Le sorgenti di inquinanti outdoor

L'inquinamento atmosferico maggiore è quello che l'uomo produce per soddisfare le proprie necessità civili ed industriali. Le fonti di emissione di origine antropica sono principalmente riconducibili a 5 settori di attività principali:

- Trasporti
- Centrali termoelettriche
- Industria
- Domestico e terziario
- Agricoltura e pesca

I vari processi di combustione utilizzati per cuocere i cibi, per riscaldarsi, per alimentare i veicoli a motore e i macchinari, producono gli inquinanti più diffusi: monossido di carbonio, gli ossidi di azoto, l'ozono, l'ammoniaca, il particolato, il radon, il benzene, l'amianto, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ed il cloruro di vinile.

Tuttavia, anche se è l'inquinamento originato dall'uomo quello che risulta più imputato nel peggioramento della qualità dell'aria, non bisogna dimenticare l'importanza dell'inquinamento di origine naturale. Ci sono molte fonti di inquinanti

naturali che spesso assumono più rilevanza delle loro controparti di origine antropogenica.

Gli inquinanti naturali dell'aria sono sempre stati parte della storia dell'uomo. La polvere e i gas emessi dai vulcani, dagli incendi delle foreste e dalla decomposizione dei composti organici entrano in atmosfera ad intervalli più o meno regolari e in qualche caso a livelli che possono causare degli effetti drammatici a carico del clima.

In ogni caso bisogna sottolineare che gli inquinanti naturali non rappresentano necessariamente un serio problema come possono esserlo gli inquinanti generati dalle attività umane perché risultano spesso notevolmente meno pericolosi dei composti prodotti dall'uomo e non si concentrano di solito sulle grandi città. Le sorgenti naturali di biossido di zolfo comprendono i vulcani, le decomposizioni organiche e gli incendi delle foreste.

L'ammontare preciso delle emissioni naturali risulta difficile da quantificare.

Nel 1983 si stimava che le emissioni di biossido di zolfo si aggirassero sugli 80-290 milioni di tonnellate (le sorgenti antropogeniche nel mondo emettevano circa 69 milioni di tonnellate all'anno).

Le sorgenti naturali di ossidi di azoto includono i vulcani, gli oceani, le decomposizioni organiche e l'azione dei fulmini. Le stime ipotizzano un valore variabile fra i 20 e i 90 milioni di tonnellate all'anno per le sorgenti naturali, mentre per quelle antropogeniche un valore attorno ai 24 milioni di tonnellate.

L'ozono è un inquinante secondario che si forma in prossimità del livello del suolo come risultato di una serie di reazioni chimiche catalizzate dalla luce. In ogni caso, circa il 10-15% dell'ozono troposferico proviene dagli alti strati dell'atmosfera (stratosfera) dove si forma per azione dei raggi UV a partire dall'ossigeno molecolare.

L'importanza delle sorgenti naturali di particolato è invece minore di quelle antropogeniche dato che originano particelle di dimensioni tali da non poter arrecare danni rilevanti all'apparato respiratorio. Tali fonti includono i vulcani e le tempeste di sabbia. Queste sorgenti solitamente non provocano degli episodi di inquinamento particolarmente acuto in quanto l'inquinamento in genere avviene su scala temporale relativamente ridotta. Esistono comunque le eccezioni: l'esplosione del vulcano Saint Helens nel maggio del 1980, per esempio, ha causato un peggioramento della qualità dell'aria negli Stati Uniti ed in tutto il Pacifico nord-orientale per mesi dopo la sua eruzione, con ripercussioni anche sul clima a livello mondiale.

Le polveri provenienti dal Sahara possono viaggiare nell'aria per migliaia di Km per poi giungere non solo in paesi relativamente vicini come l'Italia e la Grecia, ma anche in zone più remote come il Regno Unito.

Molti composti organici volatili (VOC) vengono prodotti in natura dalle piante. L'isoprene è un comune VOC prodotto dalla vegetazione; alcuni ricercatori ritengono che la sua importanza nello scatenare l'asma ed altre reazioni allergiche sia molto più significativa di altri composti di origine antropogenica. Le piante inoltre producono i pollini (considerati componenti del particolato atmosferico) e tutti sono a conoscenza degli effetti allergici che possono causare queste sostanze nei soggetti predisposti. La maggior parte dei composti gassosi dell'aria costituisce parte dei cicli naturali, per questo gli ecosistemi sono in grado di mantenere l'equilibrio tra le varie parti del sistema. L'introduzione di grandi quantità di composti addizionali può, tuttavia, compromettere anche definitivamente i naturali cicli biochimici preesistenti. Dato che molto poco può essere fatto dall'uomo nei riguardi dell'inquinamento naturale, la maggior preoccupazione deve essere quella di ridurre le emissioni inquinanti prodotte dalle attività umane attraverso azioni normative e volontarie [12].

1.2 Inquinamento domestico – indoor pollution

1.2.1 Generalità

È ormai provato come l'esposizione alle sostanze inquinanti tossiche e radioattive aerodisperse negli ambienti confinati, industriali e non, risulti generalmente superiore rispetto a quella relativa agli inquinanti presenti nell'atmosfera. È stato dimostrato che l'inquinamento presente in tali ambienti, dovuto alle sostanze emesse da sorgenti sia interne che esterne all'ambiente stesso, sia tutt'altro che trascurabile ed i rischi presenti per gli occupanti siano, in effetti, dello stesso ordine di grandezza di quelli riscontrati negli stabilimenti industriali. Molte attività che normalmente facciamo nascondono un risvolto imprevisto, anche quelle che pensiamo possano avere un effetto positivo, per esempio l'abuso di detersivi invece di aumentare il livello di pulizia nelle nostre case, non fa altro che aumentarne la concentrazione di sostanze chimiche [13].

Ci sono, poi, alcune attività potenzialmente inquinanti come:

- l'uso dell'aspirapolvere che provoca un aumento importante delle polveri sottili. La maggior parte degli apparecchi trattengono le polveri grossolane mentre lasciano passare quelle sottili ben più pericolose perché sono trattenute con più difficoltà dalle barriere del nostro sistema respiratorio e riescono a penetrare più in profondità. La soluzione è utilizzare una aspirapolvere certificata per trattenere le polveri più fini oppure arieggiare l'ambiente dopo aver passato l'aspirapolvere>
- caminetti e stufe, ma anche i comuni fornelli a gas ed ogni processo di combustione produce polveri sottili e sostanze chimiche inquinanti (COV, CO, CO₂, NO, NO₂...). L'unico modo per ridurre la pericolosità è mantenere sempre

efficiente il tiraggio delle canne fumarie e utilizzare delle cappe per la cucina collegate all'esterno per espellere tutti gli inquinanti;

- il fumo è una fonte di inquinamento molto forte, non solo per chi fuma ma anche per chi subisce il fumo passivo secondario (quello emesso nell'aria dal fumatore) o terziario (quello che si deposita sui vestiti o su altri oggetti del fumatore e che vengono poi dispersi nell'ambiente);
- il riscaldamento invernale ed il raffrescamento estivo delle nostre case sono una necessità. Tuttavia, si formano dei moti convettivi che sollevano la polvere e la mandano in circolo nell'aria che respiriamo. Inoltre, negli impianti di condizionamento si possono annidare molti microrganismi che possono proliferare diventando pericolosi per la salute non solo dei soggetti allergici. Bisogna tenere sempre puliti i filtri dei condizionatori e i radiatori dei termosifoni. Anche i livelli di umidità vanno controllati e mantenuti tra il 40% e il 60%; livelli più alti causano il proliferare di muffe mentre livelli più bassi possono provocare irritazione delle mucose respiratorie. Quindi occorre cercare di mantenere questi livelli magari aiutandoci con deumidificatori o umidificatori a seconda del tasso di umidità interno presente;
- i nostri amici animali, sono i benvenuti nelle nostre case, ma sono una fonte di allergeni che nei soggetti allergici può essere un problema. Dobbiamo difenderci con un purificatore che possa filtrare i peli e gli allergeni.

Se analizzassimo l'aria all'interno dell'abitacolo dell'automobile in cui trascorriamo almeno 1-2 ore al giorno, otterremmo dei dati ancora più allarmanti a causa delle ridotte dimensioni dell'abitacolo e della sua relativa facilità di saturazione trovandosi in ambiente quotidianamente inquinato come il traffico urbano.

Per ambienti indoor si intendono gli ambienti confinati di vita e di lavoro non industriali, ed in particolare quelli adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto. Secondo questo criterio, l'ambiente indoor comprende [14]:

- Le abitazioni
- Gli uffici pubblici e privati
- Le strutture comunitarie (ospedali, scuole, caserme, alberghi, banche, etc...)
- Locali destinati ad attività ricreative e/o sociali (cinema, bar, ristoranti, strutture sportive, etc.)
- Mezzi di trasporto pubblici e/o privati (auto, treno, nave, etc.)

Si tratta quindi di ambienti nei quali la popolazione trascorre gran parte del tempo subendo, di conseguenza, un prolungato contatto con le potenziali sorgenti di inquinamento. Studi condotti in paesi altamente industrializzati quali gli Stati Uniti, hanno rivelato che la popolazione trascorre una parte molto rilevante del proprio tempo (fino al 90%) negli ambienti confinati come le abitazioni, edifici pubblici e privati e mezzi di trasporto. Questa alta percentuale, insieme all'evidenza che in tali paesi la popolazione già da tempo vive in ambienti per la maggior parte climatizzati e quindi termicamente isolati, ha condotto a studi avanzati, da circa vent'anni, sulla questione del problema dell'inquinamento indoor. In Italia, secondo una ricerca condotta nel 1998 su un campione di popolazione di Milano, nei giorni feriali la popolazione impiegata in ufficio trascorre in media il 59% del tempo a casa, il 35% in ufficio ed il 6% nei tragitti casa-ufficio. Per alcuni gruppi di persone come bambini, anziani e malati, la percentuale di tempo trascorsa in casa è ancora più alta. Un altro studio del 1998, svolto nel Delta del Po ha dimostrato che le persone trascorrono l'84% del loro tempo giornaliero all'interno di ambienti confinati (di cui il 64% in casa), il 3,6% in transito e solo il 12% all'aperto [15]. Gli studi effettuati in questi ultimi decenni hanno documentato profondi cambiamenti climatici sia qualitativi che

quantitativi dell'aria indoor, con un progressivo aumento in assoluto delle sostanze inquinanti e dei relativi livelli nell'aria. In seguito alla crisi delle risorse energetiche mondiali, si sono imposti nuovi criteri tecnico-progettuali per gli edifici ad uso civile. La necessità di contenere i consumi per il riscaldamento e per il condizionamento ha imposto un migliore isolamento termico degli edifici, con conseguente spinta a sigillare gli ambienti interni ed a sostituire le modalità naturali di aerazione ed illuminazione con mezzi artificiali. Alle trasformazioni strutturali degli edifici si sono accompagnate modifiche rilevanti degli arredi (nuovi materiali per mobili, rivestimenti, ecc..) e degli strumenti di lavoro e di ricreazione perché non si deve dimenticare che in questi stessi edifici possono essere presenti numerosi composti chimici che rappresentano un rischio per la salute dei soggetti esposti. È auspicabile, quindi, che nel considerare le misure per l'intervento sugli edifici, finalizzate al contenimento energetico, si intervenga per garantire la salubrità degli ambienti confinati, mettendo a punto gli idonei strumenti normativi.

Queste considerazioni sulla condizione indoor, ha spinto la comunità scientifica internazionale ad occuparsi della contaminazione dell'aria negli ambienti di vita, poiché l'inquinamento indoor può causare effetti indesiderati che vanno dal disagio sensoriale a gravi conseguenze sullo stato di salute. Si menzionano, a tal proposito, le patologie correlate all'inquinamento indoor: Sick Building Syndrome (SBS), ovvero sindrome dell'edificio malato, e Building Related Illness (BRI) [2]. La prima si manifesta con sintomi aspecifici ma ripetitivi e non correlati ad un agente in particolare.

Tali sintomi si manifestano in una elevata percentuale di soggetti, con particolare frequenza in quelli che lavorano in ufficio, scompaiono o si attenuano dopo l'uscita dai locali e non sono accompagnati da reperti obiettivi rilevanti. Proprio l'assenza di reperti obiettivi focalizza il problema sulla adeguatezza della qualità dell'aria, intesa come soddisfacimento delle proprie aspettative e raggiungimento di uno stato di benessere. Infatti, è difficile poter affermare che vi sia una vera e propria "malattia"

causata dalla permanenza in edifici malati, mentre è certo che vi si può avvertire malessere e senso di irritazione. Il giudizio espresso dagli occupanti è quindi l'unico modo per avere informazioni relative al comfort e ai sintomi aspecifici della Sick Building Syndrome. Il termine BRI viene invece attribuito ad alcune patologie per le quali vi è una diretta correlazione con la permanenza all'interno di un edificio e per le quali si conosce lo specifico agente eziologico che ne è la causa. Tra le più comuni troviamo la legionellosi, la febbre da umidificatore, l'alveolite allergica, l'asma e l'avvelenamento da monossido di carbonio, ma in generale interessano solo un numero limitato di persone.

1.2.2 Le origini dell'inquinamento indoor

Il principale fattore che ha portato ad accrescere l'esposizione all'inquinamento indoor negli ultimi cinquant'anni è senz'altro la migrazione della popolazione verso le città (e la conseguente tipologia di urbanizzazione e di edilizia residenziale che si è perseguita) e la progressiva "terziarizzazione" delle attività. Numerose indagini sull'utilizzo del tempo da parte di diversi gruppi di popolazioni nei paesi maggiormente sviluppati hanno rivelato che le persone trascorrono pochissimo tempo all'aperto; la maggiore parte del tempo viene trascorsa a casa, in ufficio, a scuola, sui mezzi di trasporto. Pertanto, la fonte di esposizione principale ad alcuni inquinanti atmosferici è rappresentata dalla contaminazione dell'aria indoor. Il problema è ancora più importante per alcune fasce di popolazione particolarmente sensibili (gli anziani, i bambini e le persone con patologia respiratorie).

L'inquinamento indoor è sempre esistito, sebbene sotto forme meno gravi di quelle odierne, ed è stato ignorato per parecchio tempo dagli specialisti. Una reale presa di coscienza del problema ha richiesto anni poiché gli effetti sull'organismo umano sono prevalentemente cronici e dunque, si manifestano nel lungo periodo. Ciò nonostante,

permane ancora la *falsa credenza che l'aria indoor è più pulita di quella outdoor*, ne consegue che siamo costantemente esposti ad agenti inquinanti ma soprattutto non sappiamo di esserlo. I motivi per cui l'aria all'interno delle nostre case è spesso più inquinata di quella esterna sono vari: scarsa ed errata ventilazione, presenza di fonti inquinanti, attività umane.

La ventilazione e il ricambio dell'aria interna sono fondamentali, in primo luogo, perché i normali processi respirativi dell'uomo causano il consumo di ossigeno e la conseguente produzione di anidride carbonica. Tali processi avvengono sia negli animali sia nelle piante durante la notte (visto che in assenza di luce la fotosintesi non può avvenire per cui le piante producono anidride carbonica per i loro processi energetici), per cui se in casa abbiamo animali e piante dobbiamo tenerne conto ed aumentare il ricambio di aria. L'anidride carbonica fino a concentrazioni inferiori al 5% non è tossica ma in concentrazioni superiori è letale perché impedisce all'ossigeno di legarsi all'emoglobina, ed è usata per monitorare la qualità dell'aria indoor partendo dal presupposto che insieme all'anidride carbonica si accumulano molti altri inquinanti chimici ben più pericolosi e difficili da monitorare.

La ventilazione, inoltre, abbassa la quantità di vapore acqueo, altro prodotto del nostro metabolismo e delle nostre normali attività quotidiane, che se da un lato non è pericoloso dall'altro, però, può causare la crescita di muffe e batteri che diminuiscono notevolmente la qualità dell'aria che respiriamo soprattutto per i soggetti allergici.

Per poter sfruttare il ricambio d'aria con l'esterno come strumento di riduzione dell'inquinamento indoor dobbiamo però prima accertarci che l'inquinamento outdoor sia più basso di quello indoor. Per fare questo dobbiamo analizzare il luogo dove viviamo e capirne le caratteristiche ambientali: ad esempio se viviamo circondati da un ambiente salubre non c'è bisogno di adottare particolari precauzioni, invece se abitiamo in città o in luoghi inquinati e le campagne non sono escluse se nelle

vicinanze ci sono coltivazioni intensive dove si fa uso di prodotti fitosanitari es. insetticidi, pesticidi, concimi e diserbanti, dobbiamo capire quando l'inquinamento esterno è più basso e quindi aprire le finestre.

Generalmente le ore centrali del giorno sono quelle in cui c'è una concentrazione più bassa di polveri sottili e di altri inquinanti. Altre osservazioni che possiamo fare riguarda il vento, se soffia dalla direzione della sorgente inquinante non apriamo le finestre (come nel caso della tramontana che a Taranto porta le polveri dell'acciaieria ex ILVA verso il quartiere Tamburi), così come dopo la pioggia l'aria è più pulita perché l'acqua ha lavato via le polveri sottili.

Altro fattore che ostacola la dispersione delle polveri sottili nell'aria è l'alta pressione (soprattutto nei giorni invernali con nebbie e foschie al mattino) o conformazioni del territorio che favoriscono il ristagno di aria (es. Pianura Padana).

Quello che possiamo fare per limitare i livelli di inquinamento causato dalle sostanze chimiche è bandire prodotti e materiali che li contengono, sostituire i prodotti incriminati con altri a minore impatto ambientale, ne gioverà l'ambiente e soprattutto noi stessi perché oltre ad essere "quello che mangiamo" siamo anche "quello che respiriamo".

1.2.3 - Le sorgenti di inquinanti indoor

Gli inquinanti indoor sono numerosi e possono essere originati da diverse sorgenti. La loro concentrazione può variare nel tempo e dipende dalla natura della sorgente, dalla ventilazione, dalle abitudini e dalle attività svolte dagli occupanti negli ambienti interessati. La composizione dell'aria indoor è spesso caratterizzata da una miscela di composti molto variabile rispetto a quanto riscontrabile nell'aria atmosferica esterna.

A volte si registrano valori di concentrazione di inquinante all'interno, superiori a quelli presenti nello stesso momento all'esterno dell'ambiente o, più comunemente, si riscontra la presenza di sostanze inquinanti non rilevabili all'esterno. Va inoltre considerato che, anche se a basse concentrazioni, la presenza di contaminanti negli ambienti confinati può avere un importante impatto sulla salute e sul benessere degli occupanti a causa di esposizioni di lunga durata. Il rischio, infatti, più che alla concentrazione di inquinanti, in generale molto bassa, è legato all'esposizione, ovvero alla concentrazione integrata nel tempo [16]. Ricordando che il tempo di permanenza medio in un ambiente confinato raggiunge l'80-90% del tempo giornaliero disponibile, ben si comprende come questo costituisca un aspetto chiave nella valutazione degli effetti dell'inquinamento indoor.

I valori di concentrazione limite possono essere espressi in termini di MAC (*Maximum Allowable Concentration*) e di AIC (*Acceptable Indoor Concentration*). Per chiarire il significato di tali termini, tutti inerenti i valori di concentrazione massima ammissibile, occorre precisare che essi sono basati su criteri di tipo occupazionale. In ambienti di lavoro, cinema, teatri, ed in generale in tutti quegli ambienti nei quali la permanenza è ridotta nel tempo (in genere meno di 8 ore) e gli occupanti si trovano in buone condizioni fisiche, è giustificata la definizione di valori di concentrazione tollerabile relativamente elevati. In tal caso è appropriato parlare in termini di *concentrazione massima ammissibile* (MAC). In ambienti residenziali invece, che sono generalmente occupati stabilmente soprattutto da bambini ed anziani, ossia da persone più vulnerabili, è necessario che i valori massimi ammissibili per le concentrazioni delle varie sostanze inquinanti siano più bassi. Per tale tipo di ambienti è opportuno quindi ragionare in termini di *concentrazione interna accettabile* (AIC), che sta ad indicare la concentrazione di soglia al di sotto della quale non si constatano effetti negativi sull'uomo, o, se se ne osservano, questi sono trascurabili.

Tra le fonti di inquinanti più comuni troviamo il fumo di tabacco, i processi di combustione, i prodotti per la pulizia e la manutenzione della casa, gli antiparassitari, l'uso di colle, adesivi, solventi etc., l'utilizzo di strumenti di lavoro quali stampanti, plotter e fotocopiatrici e prodotti per l'hobbistica (es. colle e vernici). La formaldeide è contenuta nella colla utilizzata per costruire il truciolato dei mobili oppure per incollare la moquette o la carta da parati; i COV (composti organici volatili) sono contenuti in molte vernici, il radon e l'amianto per esempio sono presenti in alcuni materiali da costruzione, stampanti e fotocopiatrici emettono polvere di toner e COV, il benzene è contenuto in molte colle e solventi, molti detersivi che utilizziamo sono irritanti ed aggressivi per le mucose delle vie respiratorie e per la pelle [14].

L'introduzione di nuove tecniche e nuovi materiali da costruzione, così come l'utilizzo di materiali sintetici per i rivestimenti e per l'isolamento acustico e termico, ha giocato un ruolo determinante nell'insorgenza dei problemi connessi alla permanenza prolungata in ambienti confinati. Si sa inoltre che anche alcuni materiali tradizionali da costruzione e per l'arredamento possono emettere sostanze inquinanti, talune anche radioattive (radon e suoi derivati): nel complesso, circa il 90% dei materiali utilizzati nell'edilizia e nell'arredamento presentano effetti inquinanti più o meno marcati. Il radon penetra negli edifici dal sottosuolo attraverso crepe nelle strutture vicine alle fondamenta, dalle fessure intorno a porte e finestre, dai fori per il passaggio di condutture e cavi elettrici oppure disciolto nell'acqua potabile. Le emissioni, quindi, dei materiali utilizzati per la costruzione (es. isolamenti contenenti amianto) e l'arredamento (es. mobili fabbricati con legno truciolato, con compensato o con pannelli di fibre di legno di media densità, oppure trattati con antiparassitari, ma anche moquette e rivestimenti) possono contribuire alla miscela di inquinanti presenti.

Infine, il malfunzionamento del sistema di ventilazione o una errata collocazione delle prese d'aria in prossimità di aree ad elevato inquinamento (es. vie ad alto traffico,

parcheggio sotterraneo, autofficina, ecc.) possono determinare un'importante penetrazione di inquinanti dall'esterno. I sistemi di condizionamento dell'aria possono, inoltre, diventare terreno di coltura per muffe e altri contaminanti biologici e diffondere tali agenti in tutto l'edificio.

Le attività degli occupanti e le condizioni igieniche rivestono infine un ruolo importante: la polvere, in particolare (sia quella dispersa nell'aria che quella depositata sulle superfici tessili), costituisce un fattore inquinante molto comune. Nel complesso, quindi, è possibile classificare come sorgenti inquinanti i *materiali edili* utilizzati nell'edificio, gli *arredi*, gli eventuali *impianti di ventilazione* (ed anche il tipo di impianto), i *macchinari* e gli *elettrodomestici*, gli *occupanti* e le *relative attività che si svolgono*, compresa la gestione del sistema edificio-impianto.

L'elevato numero di sorgenti di emissione presenti in spazi ristretti e la conseguente presenza di elevate quantità di sostanze inquinanti, rendono l'inquinamento "indoor" una forma di inquinamento molto complessa e difficilmente controllabile [17].

Inquinante	Valori guida <i>indoor</i>	Valori guida <i>outdoor</i>	
		Normativa italiana	OMS
CO	- 100 mg/m ³ per 15 min; - 35 mg/m ³ per un'ora; - 10 mg/m ³ per 8 ore; - 7 mg/m ³ per 24 ore (a)	10 mg/m ³ come media massima giornaliera su 8 ore (b)	- 100 mg/m ³ (90 ppm) per 15 min; - 60 mg/m ³ (50 ppm) per 30 min; - 30 mg/m ³ (25 ppm) per un'ora; - 10 mg/m ³ (10 ppm) per 8 ore (c)
NO₂	- 200 µg/m ³ come media oraria; - 40 µg/m ³ come media annuale (a)	- 200 µg/m ³ come media oraria da non superare più di 18 volte l'anno; - 40 µg/m ³ come media annuale. In vigore dal 01/01/2010 (b)	- 200 µg/m ³ come media oraria; - 40 µg/m ³ come media annuale (d)
Formaldeide	0.1 ppm (0.123µg/m ³)*, limite massimo di esposizione negli ambienti di vita e di soggiorno - 0.1 mg/m ³ in 30 minuti (a)		0.1 mg/m ³ in 30 minuti (c)
Benzene	Non può essere raccomandato nessun livello sicuro di esposizione al benzene - L'unità di rischio di leucemia per la concentrazione in aria di 1 µg/m ³ è 6*10 ⁻⁶ - Le concentrazioni di benzene nell'aria associate al rischio per la vita di 1/10.000, 1/100.000 e 1/1.000.000 sono rispettivamente 17, 1.7 e 0.17 µg/m ³ (a)	5 µg/m ³ come media annuale. Da raggiungere entro il 01/01/2010. (b)	Le concentrazioni di benzene nell'ari associate al rischio per la vita di 1/10.000, 1/100.000 e 1/1.000.000 sono rispettivamente 17, 1.7 e 0.17 µg/m ³ . (c)
PM_{2,5}	25 µg/m ³	25 µg/m ³ come media annuale entro il 01/01/2015 (b)	10 µg/m ³ come media annuale e 25 µg/m ³ come media giornaliera (d)
PM₁₀		Dal 01/01/2005: - 50 µg/m ³ come media delle 24 ore da non superare più di 35 volte l'anno; - 40 µg/m ³ come media annuale (b)	20 µg/m ³ come media annuale e 50 µg/m ³ come media giornaliera (c)

Tabella 2 - Intervalli di concentrazione per alcuni inquinanti indoor e confronto tra i valori di riferimento nazionali e internazionali

NOTE:

* La conversione dall'unità di misura della concentrazione in ppm a µg/m³ è stata effettuata assumendo di essere in condizioni ambiente (T = 25°C, P = 1 atm).

LEGENDA:

(a) "WHO guidelines for *indoor* air quality: selected pollutants", WHO, 2010

(b) D. Lgs. n.155 del 13/08/2010, "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa." Pubblicato nella Gazz. Uff. 15 settembre 2010, n. 216, S.O.

(c) "Air quality guidelines for Europe", WHO, 2000

(d) "Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide", WHO, 2006

1.3 Classificazione degli inquinanti

La classificazione degli inquinanti atmosferici si basa principalmente sulle fonti che producono inquinamento. Pertanto, vale la pena menzionare le quattro fonti principali seguendo il seguente sistema di classificazione: sorgenti maggiori, sorgenti locali, sorgenti mobili e sorgenti naturali [8].

Le sorgenti maggiori: emissioni di inquinanti da centrali elettriche, raffinerie, industrie petrolchimiche, chimiche, industrie di fertilizzanti, metallurgiche, inceneritori municipali;

Le sorgenti indoor: attività di pulizia domestica, lavanderie a secco, negozi di stampa;

Le sorgenti mobili: automobili, treni, aerei e altri tipi di veicolo;

Le sorgenti naturali: includono i disastri fisici della natura come incendi di foreste, eruzioni vulcaniche, tempeste di polvere, combustioni agricole.

Nella tabella 3 viene riportata una schematizzazione sintetica delle più comuni sostanze presenti negli ambienti confinati, ciascuna correlata alla fonte di emissione:

INQUINANTI DI ORIGINE ESTERNA	
Presenti nell'atmosfera, provenienti dalle acque o dal sottosuolo	Ossidi di Carbonio (CO _x) Ossidi di Zolfo (SO _x) Ossidi di Azoto (NO _x) Sostanze Organiche volatili (VOC) Particolato Solido Totale (PST) Radon e particelle radioattive Gas emesso da rifiuti
INQUINANTI PRODOTTI DAGLI OCCUPANTI	
Prodotti dai processi metabolici, dal fumo di tabacco, dalla cottura dei cibi, dall'uso di detersivi e prodotti igienici, provenienti dagli animali domestici	Gas metabolici (CO ₂ , umidità, aldeidi, esteri, alcoli) Fumo di tabacco (CO, CO ₂ , NO _x , etc.) Sostanze organiche volatili (VOC) Microorganismi
INQUINANTI PRODOTTI DAGLI EDIFICI	
Emessi dai materiali da costruzione, da arredi, dalle finiture interne, come rivestimenti, pitture murali, tappezzerie	VOC Formaldeide Amianto Radon Microorganismi
INQUINANTI PRODOTTI DA IMPIANTI	
Generati dagli impianti di condizionamento dell'aria, dagli elettrodomestici, dagli apparecchi a combustione	Prodotti di combustione (CO, CO ₂ , etc.) VOC Microorganismi Vapor d'acqua

Tabella 3- Classificazione dei principali inquinanti indoor in base alla sorgente

Inquinanti di origine esterna

Le principali sorgenti inquinanti esterne sono rappresentate dagli insediamenti industriali e dal traffico veicolare. Le sostanze emesse possono essere presenti negli ambienti interni, ove penetrano per infiltrazione oppure attraverso i sistemi meccanici di ventilazione, con concentrazioni generalmente pari o inferiori a quelle esterne. In gran parte tali emissioni sono costituite da prodotti di combustione provenienti dai gas di scarico delle automobili. Di origine esterna sono anche i cosiddetti *microinquinanti*, costituiti da sostanze che, seppur presenti con concentrazioni molto basse, presentano tuttavia importanza dal punto di vista sanitario (ad esempio i metalli pesanti). Fra gli inquinanti esterni di origine naturale possiamo citare anche il radon, un gas radioattivo la cui principale fonte esterna è il gas che si origina dal terreno e dalle acque di falda. A seconda delle condizioni geologiche del luogo, l'elemento è presente in concentrazioni variabili.

Inquinanti prodotti dagli occupanti

Il più comune fra gli inquinanti derivanti dagli occupanti è la CO₂, essendo il maggior costituente dei prodotti del metabolismo umano. Fra gli inquinanti associabili alle attività umane uno fra i più nocivi è il fumo di tabacco che contiene, fra l'altro, monossido di carbonio, ossidi di azoto, particolato solido respirabile e contaminanti organici di varia composizione chimica (principalmente aerosol organici): in presenza di fumatori la portata d'aria di ricambio deve infatti aumentare di circa tre o quattro volte. Anche i prodotti per l'igiene personale e della casa, gli insetticidi, ecc. contribuiscono all'emissione di composti organici ed inorganici potenzialmente pericolosi: in particolare i pesticidi ed i detersivi liquidi emettono formaldeide, cloruro di metilene ed una vasta gamma di composti organici complessi.

Inquinanti prodotti dall'edificio

I materiali utilizzati per le strutture edilizie, per i rivestimenti e per gli arredi emettono sostanze inquinanti in misura non trascurabile. Alcuni materiali, tuttavia, emettono in maniera particolarmente intensa solo durante i primi anni di vita dell'edificio, estinguendo l'emissione dopo un certo periodo di tempo, mentre altri (soprattutto i materiali di rivestimento) possono accumulare sostanze inquinanti durante la fase di costruzione e riemetterle lentamente in un secondo momento. In particolare, dai materiali da costruzione, dall'arredamento, dalle vernici e dai solventi derivano non solo formaldeide, ma anche inquinanti meno noti, quali il cloruro di metilene, oltre ad una vasta gamma di composti organici più complessi. Anche i collanti e le resine utilizzati nei laminati plastici e nei truciolati possono emettere, soprattutto nella fase iniziale di vita dell'edificio, notevoli quantitativi di formaldeide; tale composto viene originato inoltre, insieme ad altri inquinanti gassosi, dagli isolanti a base di schiuma di urea-formaldeide. Alcuni materiali edilizi (cemento, mattoni, calcestruzzo, ecc.) emettono radon. I polimeri sintetici utilizzati per i rivestimenti e gli arredi, degradandosi, emettono piccole quantità dei loro costituenti originali o di composti da essi derivati. I tappeti e le moquette, generalmente costituiti da fibre artificiali, possono essere fonte di contaminanti organici e, talora, anche microbiologici. I materiali impiegati per l'isolamento termo-acustico, come l'amianto e la lana di vetro, o per l'impermeabilizzazione, come il fibro-cemento (che contiene fibre di amianto), possono disperdere nell'ambiente fibre microscopiche, pericolose per l'apparato respiratorio. L'amianto ed il fibrocemento sono tuttavia presenti solo in edifici di costruzione non recente. Tali informazioni vengono riassunte in tabella 4:

	FONTE	EMISSIONE
Acqua	Condutture	Nitrati, Cloro, VOCs, batteri, radon, piombo ed altri metalli pesanti provenienti dalle tubature
Apparecchi a combustione	Apparecchi a cherosene ed a gas in bombole, fornelli e	CO, CO ₂ , NO _x , SO _x , H ₂ S, O ₃ , VOCs, polveri respirabili, aldeidi, idrocarburi

	caldaie a gas, apparecchi di riscaldamento dell'acqua, caldaie a nafta, a carbone e stufe	aromatici policiclici, perdite di vapori, condensa, fumo
Aria	Aria esterna	Particelle, CO, CO ₂ , NO _x , SO _x , VOCs
Collanti	Colle e mastici usati per piastrelle ed assemblaggi di mobili, guarnizioni a tenuta stagna, tappezzerie	VOCs (in particolare formaldeide), vapori tossici liberati durante l'applicazione e l'asciugatura
Elettricità	Impianti elettrici ed elettrodomestici (televisioni, computer, apparecchi da cucina, fotocopiatrici, attrezzature elettriche, ecc.), forni a microonde, frigoriferi	Ozono, radiazioni elettromagnetiche elettromagnetiche a bassa frequenza, clorofluorocarbeni (CFC)
Prodotti per la pulizia domestica e Personale	Detergenti, lucidanti, candeggianti, disinfettanti, deodoranti, e prodotti per l'igiene personale	Formaldeide, fenoli, cloruro di vinile, aldeidi, VOCs, chetoni, ammoniaca, candeggina, acidi minerali
Arredamenti e Rivestimenti in Legno	Legno, truciolato, cartone, fibra e compensato usati per i mobili, scaffalature, pavimentazioni e rifiniture murarie, trattamenti del legno	Vapori resinosi, VOCs, formaldeide, lindano, pentaclorofenolo, ossido di stagno ed altri conservanti del legno
Materiali da Costruzione	Terra, pietra, granito, pomice, cemento, mattoni refrattari, blocchi di aggregati, piastrelle di argilla, tufo, stucco, elementi di finitura in gres,	Radon, formaldeide, fibre minerali e sintetiche, amianto

	materiali isolanti ed antincendio per tubature, caldaie e serbatoi, tegole e piastrelle	
Materie Plastiche	Imbottiture di sedie, materassi e cuscini, vinile nelle piastrelle, nelle apparecchiature elettriche, pannelli di legno e carta da parati, materiale acrilico usato per lastre di finto vetro e rivestimento in stoffa	Poliuretano, formaldeide, cloruro di vinile, vapori tossici, specialmente prodotti dal calore

Tabella 4-. Fonti indoor con relative emissioni

Inquinanti prodotti dagli impianti

Una delle più importanti cause dell'inquinamento indoor è rappresentata dagli impianti di condizionamento che presentano carenze gravi a livello di progettazione, realizzazione o manutenzione: in particolare, essi si trovano a fungere da incubatori di germi e ricettacolo di colonie di muffe, lieviti, batteri, le cui spore sono all'origine di molte allergie e broncopolmoniti. Tale fenomeno genera inoltre una diffusione microbica all'interno dello stabile, ossia un rapido ed endemico aumento di infezioni fra gli utenti dello stesso immobile, climatizzato in tutte le sue parti dal medesimo impianto. Particolarmente additati come luogo di generazione e veicolo di inquinanti e/o microrganismi sono i seguenti elementi dell'impianto [18]

- *sistemi di umidificazione e torri evaporative*: le vasche di raccolta dell'acqua di umidificazione, in mancanza di opportuni trattamenti dell'acqua stessa, possono divenire terreno di coltura di microorganismi (il problema non esiste invece se si adotta l'umidificazione a vapore). Per quanto riguarda le torri evaporative, in esse particolari temperature dell'acqua possono favorire la crescita della *Legionella Pneumophila*;

- *centrali di trattamento dell'aria*: è importante porre attenzione alla tenuta all'aria delle pannellature, alla presenza di interstizi o porosità (che possono divenire sede di depositi di sporcizia) e di zone di ristagno dell'acqua. Particolare attenzione va rivolta inoltre ai ventilatori ed alla sezione filtrante, che devono essere facilmente ispezionabili;
- *canalizzazioni*: anche qui è necessario verificare la tenuta all'aria, oltre che l'isolamento termico (evitando, allo scopo, l'uso di materiali porosi che possono trattenere sporcizia e/o disperdere pericolose fibre) e la protezione da agenti esterni nocivi. Anche tali elementi devono essere facilmente ispezionabili per la manutenzione;
- *terminali*: i ventilatori, i convettori e le unità ad induzione richiedono una manutenzione frequente per eliminare depositi di sporcizia ed eventuali agenti patogeni. Inoltre, l'utilizzo di apparecchi di combustione (talora con difetti nel funzionamento), elettrodomestici da cucina a gas, scaldacqua senza ventilazione in ambienti non sufficientemente ventilati genera prodotti di combustione.

Tali apparecchi, che possono presentare le tipologie più svariate, ed utilizzare diversi tipi di combustibili, sia gassosi (quali il gas di rete o in bombola) che liquidi (gasolio o kerosene) o solidi (legna o carbone), scaricano i prodotti di combustione generalmente in esterno, ma talvolta direttamente negli ambienti. Pertanto, in tutti quei casi in cui il processo di combustione non risulta facilmente controllabile si realizza, in ambienti con insufficienti apporti di aria esterna (e quindi bassa concentrazione di ossigeno) una combustione incompleta, con generazione di forti quantità di monossido di carbonio, l'inquinante indoor più pericoloso riguardo alle intossicazioni acute. Altri inquinanti prodotti dalla combustione sono costituiti dalla gamma degli ossidi di azoto, dall'ozono e da alcuni derivati degli idrocarburi, la gran parte dei quali provoca irritazioni ed alcuni addirittura il cancro. Anche gli impianti per

il riscaldamento emettono quantità variabili di particelle che possono penetrare nelle vie respiratorie, insieme agli ossidi di carbonio e di azoto ed a composti organici in tracce. Infine, anche le emissioni dei prodotti utilizzati nelle macchine da ufficio (fotocopiatrici, stampanti laser, ecc.) contribuiscono all'inquinamento indoor in misura non trascurabile.

Sono molti i sistemi di classificazione che sono stati proposti. Per esempio, un altro tipo di classificazione riguarda il raggruppamento in base al destinatario dell'inquinamento, così come segue:

L'inquinamento dell'aria. È determinato dalla presenza di inquinanti nell'aria in grande quantità per lunghi periodi. Gli inquinanti dell'aria sono essenzialmente particelle disperse, idrocarburi, CO, CO₂, NO, NO₂, SO₃, ecc.

L'inquinamento dell'acqua. È determinato dalla presenza di sostanze organiche, inorganiche e biologiche a livelli piuttosto alti al punto di inquinare la qualità dell'acqua.

L'inquinamento del suolo. Avviene attraverso il rilascio di agenti chimici o il deposito di rifiuti come metalli pesanti, idrocarburi e pesticidi.

L'inquinamento radioattivo e nucleare. Rilascia inquinanti durante le esplosioni ed incidenti nucleari o anche attraverso l'impiego di armi nucleari, attraverso lo smaltimento di liquami radioattivi. Questi materiali sono molto nocivi per la salute dell'uomo, infatti è noto che sostanze come il radio e l'uranio si concentrano nelle ossa causando tumori.

L'inquinamento acustico. È prodotto dalle macchine, veicoli, traffico, installazioni musicali dannose per il nostro udito. L'organizzazione mondiale della sanità ha introdotto il termine DALYs. Il termine DALYs per una malattia o condizione di salute è definito come la somma degli anni di vita persi (YLL) per mortalità prematura e per disabilità (YLD) nel caso di persone che convivono con la condizione di salute o le sue conseguenze.

In Europa, l'inquinamento atmosferico è la principale causa di disabilità e di anni di vita persi seguito dall'inquinamento acustico. Ultimamente si sta studiando addirittura il possibile collegamento tra inquinamento atmosferico e rumore (inquinamento acustico). Conducendo studi approfonditi si è scoperto che i DALYs legati al rumore risultano più importanti di quelli legati all'inquinamento dell'aria, per cui il rumore ambientale dovrebbe essere considerato un rischio per la salute pubblica di tipo indipendente.

L'inquinamento ambientale. Si verifica quando succedono cambiamenti nei costituenti chimici, fisici, biologici dell'ambiente (masse d'aria, temperatura, clima, ..) Gli inquinanti primari sono prodotti direttamente dalle fonti mentre gli inquinanti secondari vengono emessi come sottoprodotti di quelli primari. Gli inquinanti possono essere biodegradabili o non biodegradabili e di origine naturale o antropica, come affermato in precedenza. Inoltre, la loro origine può essere una fonte unica o sorgenti disperse. I contaminanti hanno differenti proprietà fisiche e chimiche spiegando così la discrepanza nella loro capacità di produrre effetti tossici.

A titolo di esempio affermiamo che i composti aerosol hanno una tossicità maggiore dei composti gassosi a causa delle loro piccole dimensioni (solide o liquide) nell'atmosfera; hanno una maggiore capacità di penetrazione. I composti gassosi vengono eliminati più facilmente dal nostro sistema respiratorio. Queste particelle sono in grado di danneggiare i polmoni e possono persino entrare nel flusso sanguigno portando alla morte prematura di milioni di persone all'anno.

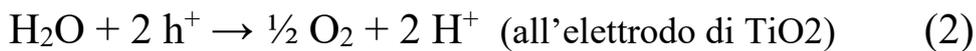
Capitolo 2 - La fotocatalisi

2.1 Introduzione

La fotocatalisi eterogenea, tra i vari processi di ossidazione avanzata, è quello che ha trovato più largo impiego in diverse applicazioni: nell'abbattimento di inquinanti, batteri e virus da correnti liquide e gassose, nella depurazione di acqua e di aria, nella sintesi di composti chimici di interesse, e per convertire l'energia solare in energia chimica. Si tratta di un processo largamente studiato da molti ricercatori e per certi versi il suo funzionamento ricalca quello di alcuni processi naturali. Essa, infatti, imita la fotosintesi clorofilliana nella trasformazione di sostanze. È un fenomeno naturale in cui un materiale, il fotocatalizzatore (come il TiO_2), accelera la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce, naturale o artificiale. Ogni reazione necessita di una certa energia di attivazione per potersi attivare, ed un modo per accelerare la reazione è quello di abbassare l'energia di attivazione sfruttando appunto il catalizzatore. Il catalizzatore favorisce la reazione senza modificarsi, infatti esso avvia la reazione chimica, risultando alla fine inalterato, rimanendo quindi riutilizzabile [19].

Il processo di fotocatalisi è stato scoperto nel 1972 da Fujishima e Honda [20] [21], i quali si erano prefissati di scindere la molecola dell'acqua tramite l'azione della luce solare. A tale scopo hanno costruito un circuito elettrochimico costituito da due elettrodi immersi nell'acqua: un cristallo singolo di TiO_2 ed un contro-elettrodo di Pt. Dopo aver illuminato la superficie dell'elettrodo di TiO_2 con una radiazione di lunghezza d'onda inferiore a 415 nm, hanno notato il fluire di corrente dal contro-elettrodo di platino all'elettrodo di TiO_2 attraverso un circuito esterno. Dalla direzione

del flusso di corrente, hanno dedotto che la reazione di ossidazione avviene all'elettrodo di TiO_2 , quella di riduzione al contro-elettrodo di platino. Quindi, secondo l'esperimento condotto da Fujishima e Honda, l'acqua può essere divisa in ossigeno e idrogeno utilizzando luce UV- visibile e senza applicare un voltaggio esterno:



La reazione generale è :



Si era così rilevato per la prima volta un fenomeno fotocatalitico in cui l'assorbimento di fotoni aveva attivato un processo di ossido-riduzione sulle specie coinvolte. In generale nei fotocatalizzatori (materiali semiconduttori), qualora illuminati da luce avente appropriata lunghezza d'onda, si ha la separazione di lacune ed elettroni che vengono promossi nella banda di conduzione per poi dare luogo ad agenti fortemente ossidanti in grado di decomporre le sostanze organiche e inorganiche presenti. L'enorme vantaggio che i processi di ossidazione avanzata offrono è la distruzione dell'inquinante, al contrario di quanto avviene in altre tecniche più convenzionali, quali adsorbimento o condensazione, in cui la sostanza contaminante viene solamente trasferita da una fase all'altra (in questo modo il problema, ovvero la presenza dell'inquinante, non viene eliminato alla radice, ma viene piuttosto spostato su un altro effluente).

La fotocatalisi non ha di solito bisogno di additivi, è in grado di abbattere composti organici recalcitranti presenti anche in basse concentrazioni (è efficiente fino a circa 1 ppm), è capace di portare alla completa mineralizzazione gli inquinanti, opera in

condizioni blande di temperatura e pressione. Ha luogo in presenza della sostanza da degradare (substrato), di fotoni di opportuna lunghezza d'onda e del fotocatalizzatore [22].

Il biossido di titanio è il fotocatalizzatore più comunemente utilizzato per via del suo forte potere ossidante, la sua economicità, la sua relativa non tossicità e la sua forte fotostabilità. Malgrado i numerosi vantaggi legati a questo tipo di processo, la resa quantica che si può realizzare attualmente è relativamente bassa e quindi la fotocatalisi è competitiva se la sorgente luminosa è poco costosa, se l'impianto è economico e se si raggiunge un'elevata selettività. Inoltre, la mancanza di criteri generali e standardizzati rende complessa la progettazione e l'ottimizzazione dei reattori fotocatalitici ed una difficile estensione di questo processo su impianti di larga scala. L'interazione tra fotoni, catalizzatore e reagenti comporta complessi meccanismi chimico-fisici che sono difficili da osservare e da descrivere in semplici termini [23].

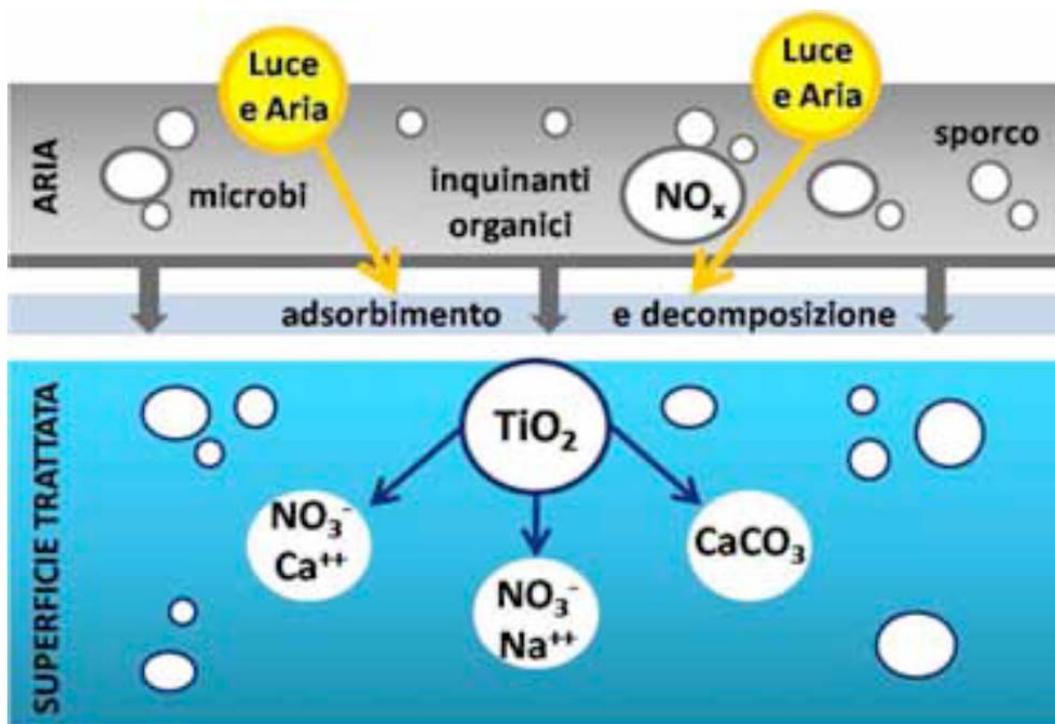


Fig 2 - Rimozione fotocatalitica di ossidi di azoto, microbi e sporco per mezzo di una superficie trattata con TiO₂

2.2 Meccanismo della fotocatalisi

Una reazione fotocatalitica ha luogo quando il fotocatalizzatore entra in contatto con la soluzione di reazione (liquida o gassosa) e viene in concomitanza irradiato dalla luce proveniente da sorgente luminosa (luce naturale o prodotta da opportune lampade). Come per la catalisi eterogenea, anche nella fotocatalisi si ha bisogno di una serie di passaggi elementari affinché la reazione avvenga, che sono:

- 1) Trasporto di materia dei reagenti dal seno della fase fluida alla superficie del fotocatalizzatore;
- 2) Adsorbimento dei reagenti;
- 3) Reazione fotocatalitica sulla superficie del catalizzatore;
- 4) Desorbimento dei prodotti;
- 5) Trasporto di materia dei prodotti dalla superficie del fotocatalizzatore al seno della fase fluida.

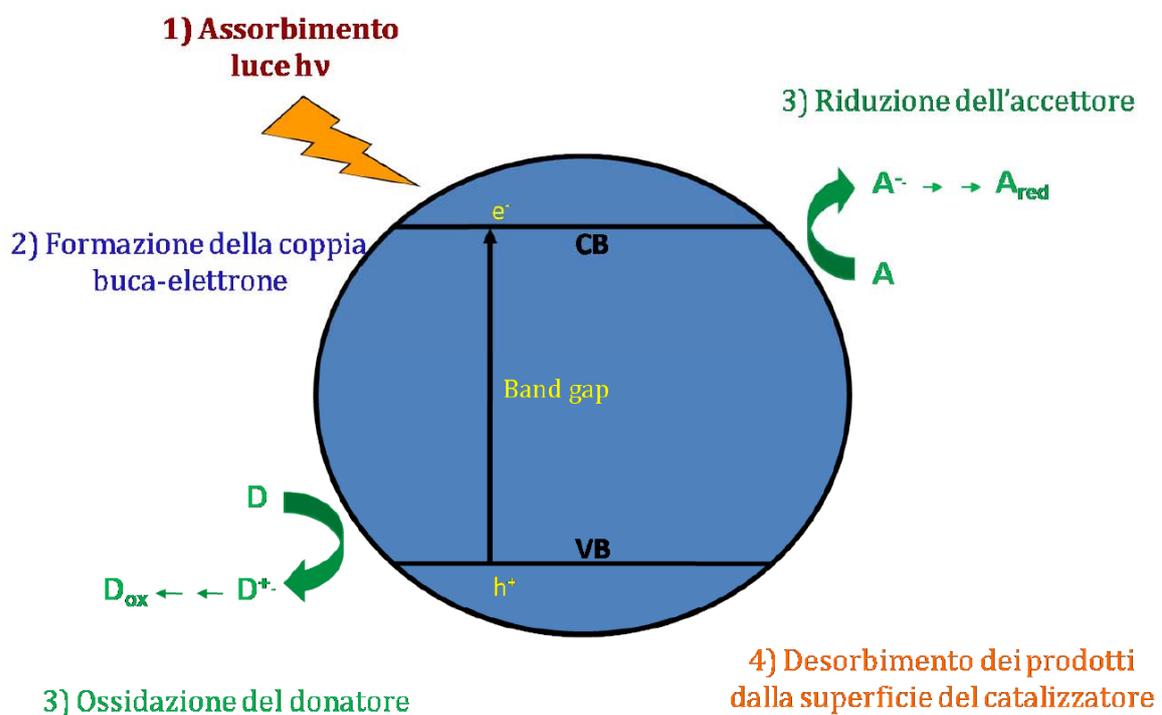


Fig 3 - Rappresentazione schematica dei passaggi chiave di una reazione fotocatalitica in una particella di semiconduttore

Tuttavia, il processo fotocatalitico non è attivato termicamente come avviene normalmente per le normali catalisi eterogenee, in quanto la fotocatalisi è attivata per fotoeccitazione. Pertanto, è indispensabile, oltre alla presenza dei reagenti e del catalizzatore, la presenza e l'assorbimento di fotoni che abbiano un'adeguata energia. In generale, i portatori di carica mobili possono comunque essere generati da tre meccanismi diversi: eccitazione termica, fotoeccitazione e drogaggio.

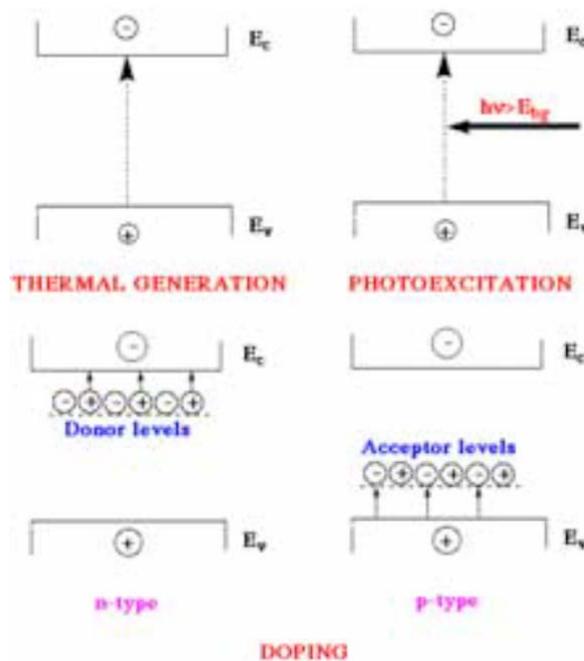
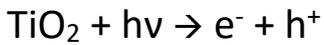


Fig 4 - I tre meccanismi di generazione dei portatori di carica

Il fotocatalizzatore è un materiale semiconduttore quale TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS che può intervenire nei processi di ossidoriduzione grazie alla sua particolare struttura elettronica. I semiconduttori sono infatti caratterizzati dall'aver un salto energetico (energy gap, EG) relativamente ridotto tra la banda di valenza (VB) e la banda di conduzione (CB). La promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione può avvenire quindi grazie all'assorbimento di un fotone, che fornisca un'energia atta a coprire il band gap ($EG \leq h\nu$), cioè se l'energia del fotone assorbito è maggiore o uguale a quella corrispondente al salto di banda del semiconduttore o

Energy Gap (EG). Simbolicamente si può rappresentare la reazione fotosensibile del TiO_2 come:



dove e^- e h^+ rappresentano la coppia elettrone - lacuna generata. Per esempio, nel caso in cui il semiconduttore sia il biossido di titanio (anatasio), è necessario che i fotoni incidenti abbiano un'energia superiore al band gap dell'anatasio, che è pari a 3,2 eV. Ricordando che, per la luce, l'energia è legata alla frequenza ν del fotone, che è data dal rapporto tra la velocità della luce c (circa $3 \cdot 10^8$ m/s) e la lunghezza d'onda λ , per mezzo della costante di Plank:

$$E_{ev} = h\nu = hc/\lambda$$

si ricava che $\lambda = hc/E_{ev}$

Sapendo quindi che per il TiO_2 , E_{ev} è EG pari a 3,2 eV, ossia $3,2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ J, si ottiene che $\lambda = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot (3,00 \cdot 10^8 / 5,12 \cdot 10^{-19}) = 3,8789 \cdot 10^{-7}$ m

Con questo valore si può affermare che, per l'attivazione di TiO_2 , è richiesta una radiazione con lunghezza d'onda inferiore a 388 nm, quindi quanto meno una radiazione ultravioletta UV-A.

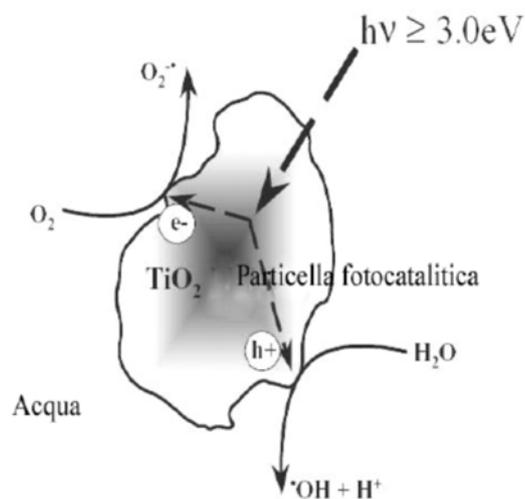
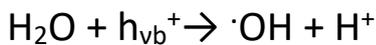


Fig 5 - Meccanismo fotocatalitico. Il radicale ossidrilico è un agente fortemente ossidante

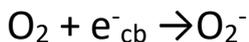
Una volta generati, in assenza di fenomeni di ricombinazione, la lacuna e l'elettrone possono migrare alla superficie del fotocatalizzatore in vari modi e quindi reagire con le specie adsorbite in superficie.

Nel TiO_2 gli elettroni e le vacanze, se non si ricombinano velocemente, si portano sulla superficie delle particelle catalitiche e reagiscono dando luogo a reazioni fotocatalitiche. L'acqua assorbita sulle superfici del biossido di titanio viene ossidata dalle vacanze e si originano i radicali ossidrilici ($\cdot\text{OH}$)



Successivamente questo radicale reagisce con la materia organica. La completa mineralizzazione di materiale organico porta alla decomposizione in anidride carbonica e acqua ed eventuali altri composti semplici per gli atomi diversi da carbonio, idrogeno e ossigeno.

L'ossigeno agisce da accettore di elettroni portando alla formazione dello ione superossido. Inoltre, svolge il ruolo di electron scavenger limitando così la velocità dell'indesiderata ricombinazione elettrone-lacuna



Lo ione superossido è fortemente reattivo ed è in grado di ossidare le molecole organiche. Occorre comunque tenere presente il fenomeno della ricombinazione tra le lacune e gli elettroni fotogenerati, con il conseguente rilascio di calore: in questo caso, il fotone assorbito perde la possibilità di attivare alcuna reazione. La ricombinazione lacuna-elettrone può avvenire all'interno del volume del semiconduttore oppure sulla superficie dello stesso.

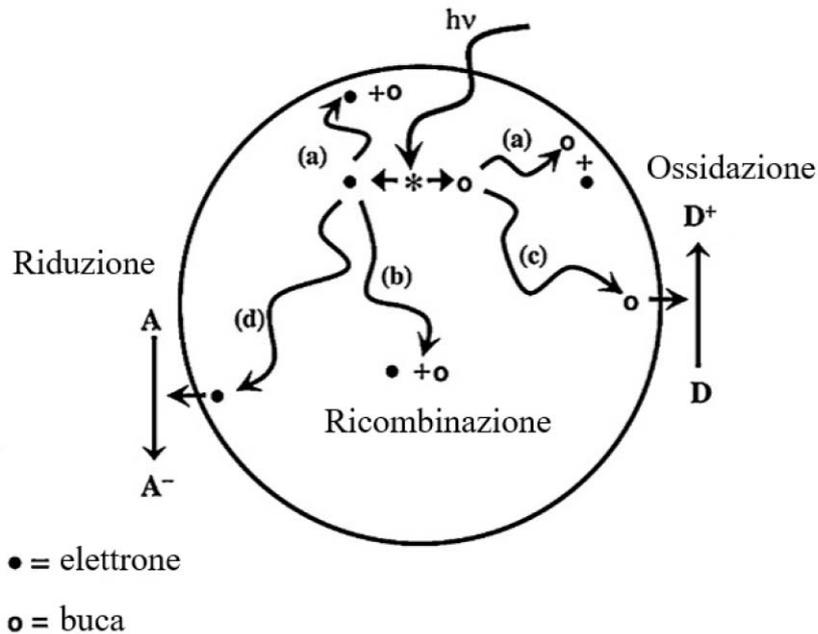


Fig 6 - Meccanismo di ricombinazione di buca ed elettrone, con modifiche

Tuttavia, è bene evidenziare che non tutti i portatori di carica che si generano sono utili per la reazione fotocatalitica. Come mostrato in Figura 6, la ricombinazione può avvenire sia all'interno della particella catalitica (percorso b) che alla superficie della particella stessa (percorso a) ed è accompagnata dal rilascio di energia [25,26]. Va anche ricordato che, per classificare un processo come fotocatalitico, l'assorbimento dei fotoni deve avvenire da parte del semiconduttore. In questo modo alcuni elettroni sono promossi alla banda di conduzione e si generano buche nella banda di valenza. Se invece i fotoni vengono assorbiti direttamente dalle molecole dei reagenti avviene il rilascio di calore od in alcuni casi reazioni di fotolisi.

Al fine di ritardare la ricombinazione, e quindi aumentare le probabilità che si avvii la produzione di radicali e di conseguenza reazioni di ossido-riduzione, si può cercare di intrappolare la coppia elettrone-lacuna fotogenerata, aumentandone così il tempo di vita.

In generale in un catalizzatore saranno presenti difetti ed irregolarità sia superficiali sia di bulk che possiederanno livelli energetici leggermente inferiori per banda di conduzione o leggermente superiori per la banda di valenza. È evidente che tali siti possono promuovere facilmente le reazioni. I livelli energetici delle trappole nel bulk e in superficie si posizionano all'interno del band gap del semiconduttore (Fig. 7).

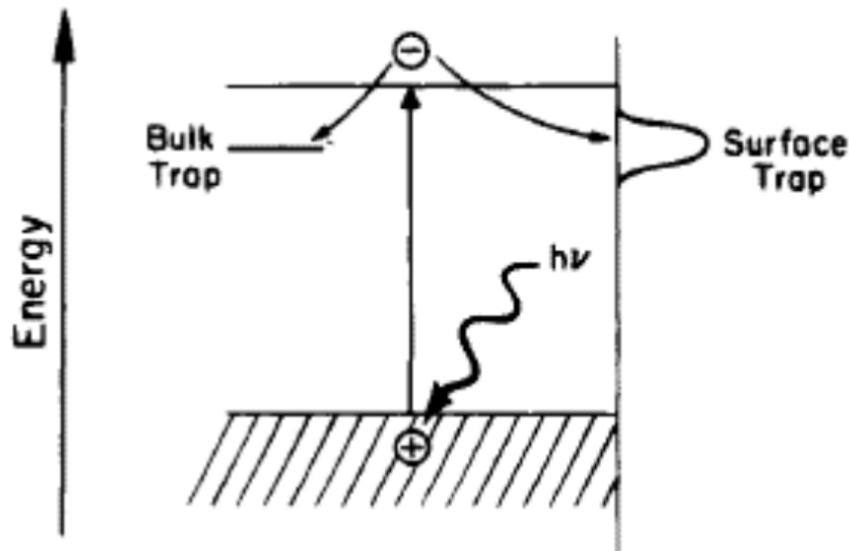


Fig 7 - Surface and bulk electron carrier trapping [27]

I portatori di carica che vengono intrappolati in questo stato energetico sono localizzati in un particolare sito (il difetto o l'irregolarità) sulla superficie o nel bulk del TiO_2 . La probabilità e la velocità del processo di trasferimento di carica per gli elettroni e le lacune fotoindotte verso le specie adsorbite in superficie è governata dalle rispettive posizioni della banda di valenza e di conduzione del semiconduttore e dai livelli di potenziale di riduzione delle specie in contatto. Dal punto di vista termodinamico, il potenziale delle specie che funzionano da accettori, deve essere al di sotto di quello della banda di conduzione del biossido di titanio, mentre per quelle specie che funzionano da donatori, il loro potenziale deve essere al di sopra della banda di valenza del semiconduttore (figura 8).

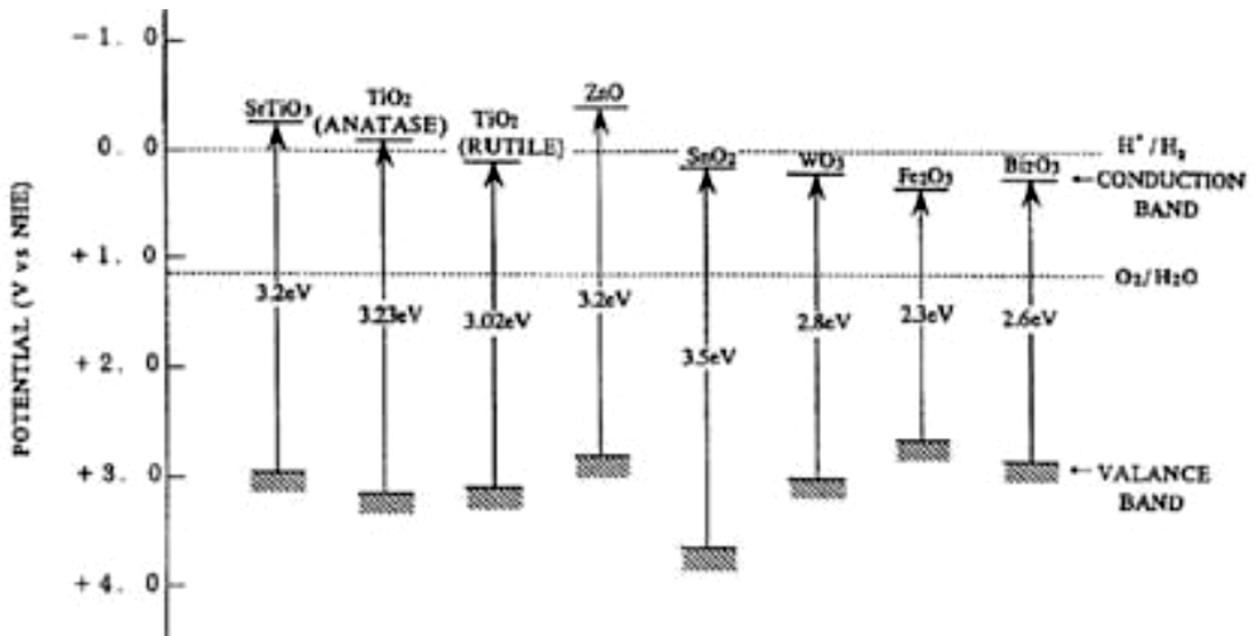
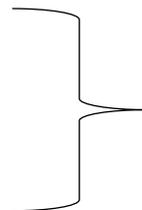
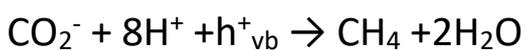
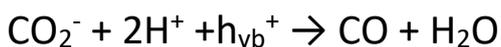
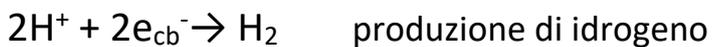
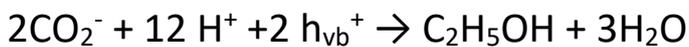


Fig. 8 - Posizione delle bande di valenza e di conduzione di diversi ossidi semiconduttori [25]

I radicali vengono usati per degradare (ossidare) una grande varietà di inquinanti che si trovano sia in acqua sia in aria. Ma non è questo l'ultimo compito che svolgono in quanto alla fine inducono reazioni chimiche così come quelle indicate di seguito:



Riduzione di CO_2 in CO , CH_4



2.3 Fotocatalizzatori (biossido di titanio)

2.3.1 La storia del biossido di titanio

Il titanio venne scoperto nel 1791 in una valle della Cornovaglia (Menachan Valley) dal reverendo inglese William Gregor. Il parroco, un mineralogista dilettante istruito al sacerdozio a Bristol e Cambridge, analizzando la sabbia del fiume Herford nei pressi della sua parrocchia, estrasse per mezzo di un magnete una polvere nera (che oggi sappiamo essere l'ilmenite, FeTiO_3), la quale venne trattata con acido cloridrico, eliminando il ferro ed ottenendo un residuo marrone rossastro. Questo fu poi disciolto in acido solforico concentrato, permettendo la produzione dell'ossido impuro di un nuovo elemento. Con un'ulteriore procedura, spesso utilizzata per ridurre un minerale a metallo (il minerale polverizzato viene fuso con carbone di legna in polvere), Gregor ottenne un nuovo elemento metallico di scarsa purezza. Il religioso propose di chiamare la polvere magnetica "Menaccanite" (dal nome della sua città, Menachan) oppure "Georgium" in onore del re d'Inghilterra. Nel 1795 il chimico tedesco Heinrich Klaproth, analizzando dei minerali provenienti dall'Ungheria, individuò lo stesso ossido studiato da Gregor, ora conosciuto come rutilo (TiO_2); egli dimostrò che la "Menaccanite" ed il rutilo sono minerali composti da uno stesso elemento metallico, battezzato "*titanio*" ispirandosi ai Titani che secondo la mitologia greca erano i giganti, figli primogeniti della terra e del cielo, costretti a vivere nascosti sottoterra tra le fiamme [27] [28].

2.3.2 Caratteristiche del biossido di titanio

Il titanio è il nono elemento più abbondante sulla Terra e costituisce lo 0,63% della crosta terrestre. Il titanio si trova generalmente legato ad altri elementi ed è un componente importante di rocce ignee e sedimentarie. Allo stato metallico è stato invece trovato solo in alcuni meteoriti.

Il biossido di titanio è un semiconduttore dotato di una elevata reattività per cui può essere chimicamente attivato dalla luce solare ultravioletta in banda UV-A1 naturalmente presente nella radiazione solare. Questa proprietà è dovuta al fatto che tale ossido è un semiconduttore, ovvero un materiale con proprietà di conduzione elettriche intermedie tra quelle tipiche di un metallo (conduttore) ed un isolante (non conduttore).

Il fotocatalizzatore ideale deve avere le seguenti caratteristiche:

- Elevato tasso di reattività quando irradiato da energia di gap (o superiori);
- Foto-stabilità;
- Inattività rispetto a sostanze chimiche e biologiche;
- Bassi costi e facile reperibilità.

Molti semiconduttori come TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , sia allo stato puro che drogati, sono stati esaminati e sperimentati come fotocatalizzatori per la decomposizione degli inquinanti nell'aria e nell'acqua, ma il TiO_2 è stato così largamente sviluppato perché economico e perché presenta una fotostabilità davvero molto elevata. È per questa ragione che i fotocatalizzatori diversi dal biossido di titanio difficilmente troveranno un'applicazione su larga scala come "materiale mangia smog", sebbene la loro applicazione in settori di nicchia come l'elettronica non possa essere esclusa. Le ricerche in merito ai materiali fotocatalitici hanno

dimostrato infatti che allo stato attuale il biossido di titanio rimane il materiale di riferimento nel campo della fotocatalisi.

Il TiO_2 si presenta in natura sotto 3 forme cristalline: rutilo, anatasio e brookite. Le sequenze di trasformazioni che portano alle tre diverse forme cristalline, dipendono dalle dimensioni iniziali delle particelle, fattore che determina la stabilità termodinamica della forma cristallina e dalla temperatura raggiunta durante la loro formazione [29] [30]. Le tre strutture differiscono l'una dall'altra a causa della distorsione del reticolo e delle posizioni che assumono nello spazio gli ottaedri, costituiti da un catione centrale Ti^{4+} circondato da sei anioni O^{2-} . L'anatasio presenta connessioni vertice - vertice tra ottadri, il rutilo spigolo - spigolo, mentre la brookite presenta connessioni miste, ovvero vertice - vertice e spigolo - spigolo.

DIMENSIONI CELLA ELEMENTARE				
POLIMORFO	a (Å)	b (Å)	c (Å)	STRUTTURA
RUTILO	4.587	4.587	2.953	Tetragonale; $a = b \neq c$
ANATASIO	3.782	3.782	9.502	Tetragonale; $a = b \neq c$
BROOKITE	5.436	9.166	5.135	Ortorombica; $a \neq b \neq c$

Tabella 5 - Dimensioni e strutture della cella elementare di rutilo, anatasio e brookite

Tra le strutture, pare particolarmente attivo l'anatasio, forma minerale del biossido di titanio che si trova nella forma di piccoli cristalli di colorazione scura, isolati e sviluppati in modo netto e che cristallizzano con sistema tetragonale. L'anatasio è anche sensibile alla parte più estrema dello spettro visibile corrispondente al blu-violetto (lunghezza d'onda inferiore a 410 nm). Anche la forma cristallina del rutilo risulta essere abbastanza attiva oltre ad essere la forma polimorfa del biossido di titanio più diffusa e più facile da reperire all'interno di rocce. Il rutilo è largamente impiegato in applicazioni che richiedono pigmenti forti, come pitture, grazie al suo elevato indice di rifrazione; mentre l'anatasio è utilizzato per applicazioni fotocatalitiche. Al contrario, pochi studi sono stati effettuati sulla forma della brookite

a causa della sua difficoltà di produzione. Il rutilo è il più stabile per particelle di dimensioni maggiori di 35 nm, l'anatasio per le particelle di dimensioni sotto 11 nm, mentre la brookite è la fase più stabile per nanoparticelle di dimensioni 11-35 nm.

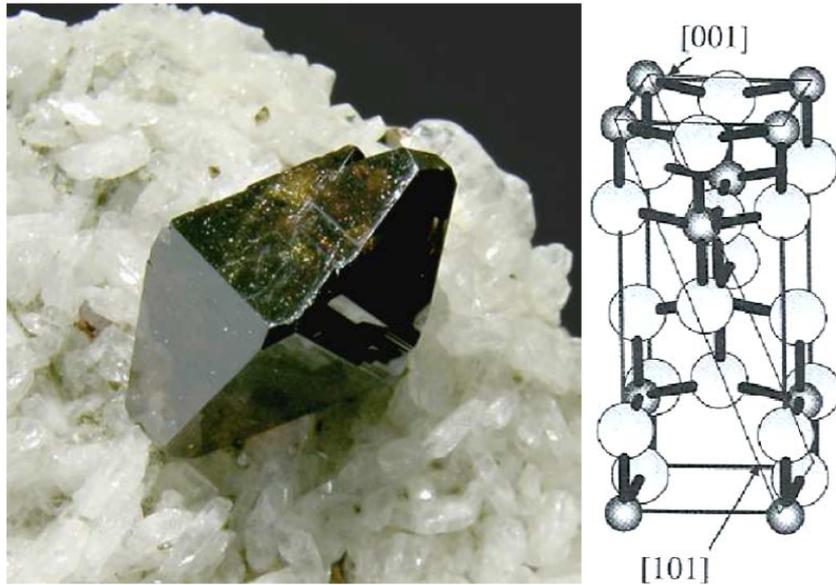


Figura 9 - Anatasio-Fig a sinistra [31]; Fig a destra [32]

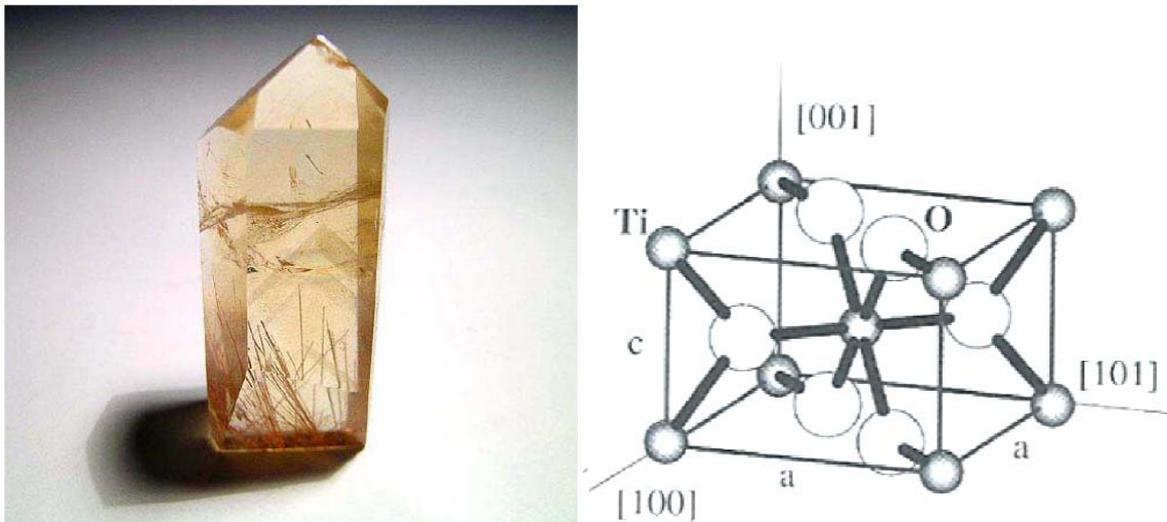


Figura 10 - Rutilo- Fig a sinistra [33]; Fig a destra [32]

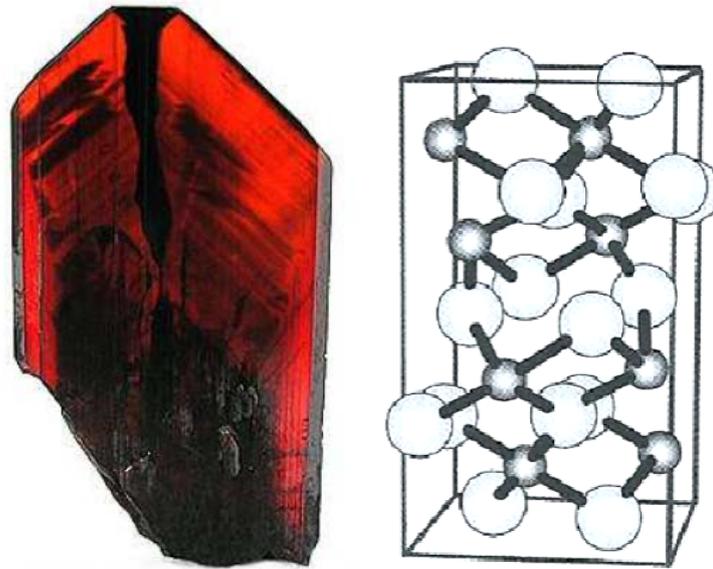


Figura 11 - Brookite- Fig a sinistra [34]; Fig a destra [32]

Quando il biossido di titanio è irradiato da una quantità di energia sufficiente ($h\nu \geq 3,2$ eV o $\lambda \leq 385$ nm), dà origine alla formazione di una coppia lacuna-elettrone che genera la reazione di fotocatalisi, permettendo la decomposizione di gran parte degli agenti inquinanti. L'efficacia del fotocatalizzatore è ovviamente massimizzata quando le particelle sono di piccole dimensioni e altamente disperse, in modo da generare la massima superficie di contatto con l'ambiente circostante.

In seguito all'esposizione alla luce ultravioletta il biossido di titanio è inoltre in grado di assumere un'elevata affinità superficiale con l'acqua. Questa proprietà, se ottimizzata, può arrivare a conferire al materiale caratteristiche superidrofile. La superidrofilia fa sì che l'angolo di contatto che forma una goccia d'acqua depositata sul materiale tenda a zero, impedendo di fatto la formazione di gocce isolate con la conseguente distribuzione dell'acqua come film uniforme sulla superficie del materiale. Quando l'esposizione alla luce del sole termina, il composto dopo un periodo di alcune ore ritorna ad avere le sue caratteristiche iniziali di idrofilia o idrofobia: l'alternanza luce-ombra si comporta così da "scopa", e permette alla

superficie del manufatto di liberarsi più efficacemente dello sporco depositato. Questa reazione è del tutto reversibile.

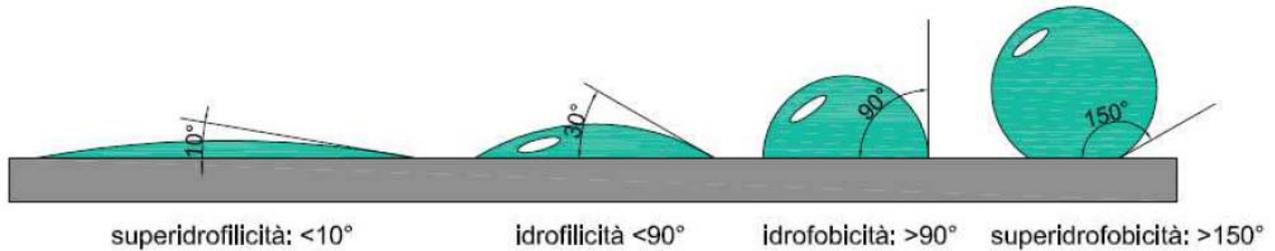


Fig 12 - Definizione di idrofilia, idrofobia, superidrofilia e superidrofobia

2.3.3 Caratteristiche ottimali di un fotocatalizzatore

L'efficacia dell'attività fotocatalitica del TiO_2 dipende da molteplici e differenti fattori, quali la tipologia e la quantità relativa di fase cristallina presente [35], la dimensione delle particelle e quindi la loro superficie specifica, la tipologia dei materiali da degradare [36], il grado di cristallinità, le impurezze, la densità dei gruppi ossidrilici di superficie ed il metodo di preparazione [37]. In ogni caso, è preferibile disporre di fotocatalizzatori di dimensione nanometrica perché solo nel campo dimensionale <10 nm entra in gioco la variabile dimensione nelle proprietà dei solidi cristallini. In particolare, per ciò che concerne i semiconduttori, il controllo dimensionale permette variazioni programmate delle caratteristiche del materiale senza alterarne la composizione chimica. Variando, infatti, la dimensione dei cristalli, è possibile variare il potenziale redox della coppia fotogenerata (e^-h^+). In effetti, nei nanocristalli, a causa dell'allargamento dell'intervallo di energia proibita, i potenziali redox aumentano, anche se la presenza di difetti nel reticolo cristallino può dare origine a fenomeni di ricombinazione di carica che limitano l'attività fotocatalitica. Dal momento che l'attività fotocatalitica si esplica sulla superficie del fotocatalizzatore, l'elevato

rapporto superficie/volume che caratterizza un nanomateriale, aumentando la disponibilità di siti superficiali [38], contribuisce ad incrementare la velocità delle reazioni di fotodecomposizione.

Altro fattore che può modificare l'attività del fotocatalizzatore è la superficie specifica, a sua volta funzione della morfologia delle particelle: ad una maggiore superficie specifica corrisponde di solito una più efficace attività fotocatalitica. A riguardo, la superficie specifica aumenta sia al diminuire delle dimensioni delle particelle, sia sviluppando particelle di idonee geometrie, quali nanotubi, nano-rods o morfologie più complesse quali nano-flowers. La tendenza è, quindi, quella di preparare fotocatalizzatori nanocristallini con geometrie particolari ad elevato sviluppo superficiale, quali nano-rod o nano-sheet.

2.4 Applicazioni della fotocatalisi

Nel corso degli ultimi vent'anni, numerose ricerche si sono interessate delle possibili applicazioni della tecnologia fotocatalitica, includendo in essa lo sviluppo di film di TiO_2 [39,40,41,42], la realizzazione di fotoreattori per la purificazione delle acque e dell'aria [39] e di superfici auto sterilizzanti [43, 44, 45]. Una delle prime applicazioni del TiO_2 come fotocatalizzatore, è stata la depurazione di acque. Fra i vantaggi di questo campo d'azione c'è l'unico utilizzo del fotocatalizzatore (sospeso o immobilizzato) e di una sorgente di luce UVA. Inoltre, nel processo di decontaminazione, non si formano prodotti intermedi tossici [46]. In generale, però, si ritiene che la decontaminazione delle acque da parte del TiO_2 sia conveniente e pratica solo per concentrazioni di inquinanti medio-basse, indicativamente da poche migliaia di ppm [47] fino a 1 ppm.

Fra le altre applicazioni si possono comunque annoverare la purificazione dei reflui gassosi ed acquosi, il trattamento di aria in ambienti indoor, applicazioni aerospaziali, produzione di "smart materials" ed elementi architettonici con proprietà autopulenti ed autosterilizzanti. Il grande vantaggio dei metodi fotocatalitici nell'abbattimento degli inquinanti, rispetto a molte altre tecniche di depurazione, è legato, alla totale e completa mineralizzazione dell'inquinante in condizioni di reazione blande. Gli altri metodi convenzionali di purificazione delle acque e dei sistemi gassosi da composti inquinanti non biodegradabili prevedono l'utilizzo di sostanze chimiche talvolta poco ecocompatibili, pericolose, oppure coinvolgono processi di trasferimento di fase dell'inquinante, come per esempio nell'adsorbimento su carboni attivi.

2.4.1 Breve descrizione delle varie applicazioni

Diverse sono le applicazioni pratiche dei materiali fotocatalitici. Dalle prime applicazioni di massetti autobloccanti fotocatalitici per pavimentazione, oggi la fotocatalisi trova le seguenti applicazioni:

- vetri fotocatalitici, rivestiti con film trasparenti al biossido di titanio che rendono il vetro brillante senza aloni;
- lampade che eliminano gli odori nell'aria e abbattano la produzione di inquinamento indoor, decomponendo anche lo sporco che si accumula sulle luci stesse;
- film in poliestere antispurco e antinebbia;
- vernici protettive per le carrozzerie delle auto;
- idropitture;
- tessuti autopulenti;
- piastrelle e ceramiche fotocatalitiche
- intonaci.

In bio edilizia il TiO_2 è combinato con il cemento e, oltre ad eliminare una piccola parte dello smog presente in atmosfera, riesce a garantire facciate pulite eliminando i componenti organici inquinanti.

In effetti, negli ultimi anni è divenuta sempre più pressante l'esigenza di utilizzare materiali che abbiano la capacità di preservare nel tempo l'aspetto originario, consentendo risparmi in termini di pulizia e manutenzione e che possano anche contribuire al miglioramento della qualità dell'aria. L'aspetto estetico di una costruzione, di un manufatto, è in gran parte determinata dal suo grado di conservazione nel tempo. Un edificio esposto alla quotidiana aggressione delle sostanze inquinanti presenti nell'aria, soprattutto in ambito urbano provoca una

pressoché immediata alterazione del colore delle superfici e a lungo andare anche il loro fisico deterioramento. La fotocatalisi risolve questo problema.

Differenti sono le strategie per ottenere queste proprietà. Tra queste quella che ha visto maggiori applicazioni è la tecnologia che fa uso del Biossido di titanio, utilizzato prevalentemente nella forma nanometrica per rivestimenti, pitture, rimescolato in pasta di malte o masselli autobloccanti, o piastrelle antisettiche e vetri autopulenti. Il TiO_2 può essere applicato alla superficie dei materiali con trattamenti a spruzzo o per immersione a partire da soluzioni nanometriche di questo ossido ottenuto mediante tecnologia sol-gel. Un'altra possibilità ampiamente sfruttata è aggiungere alla matrice dei materiali il TiO_2 in polvere o ancora è possibile ottenere film di questo ossido. Qualunque sia la tecnologia prescelta l'obiettivo è ottenere del biossido di titanio nella forma cristallina anatasio che, opportunamente fotoattivato, promuova le reazioni di degrado di inquinanti e sporco e favorisca il dilavamento grazie all'idrofilia fotoindotta dalla sua attivazione.

Interessanti studi sono stati fatti su polveri di biossido di titanio in vernici fotocatalitiche impiegate in ambiente urbano, su pavimentazioni stradali ed edifici come nel caso dei TX Active® Photocatalytic Cement della azienda Italcementi.

I manufatti di cemento contenenti biossido di titanio in formula specifica, trattati con inquinanti organici colorati e successivamente sottoposti a irraggiamento adeguato, hanno dimostrato, anche dopo cicli ripetuti, che le superfici recuperavano in breve tempo il loro aspetto originario, confermando che le superfici fotocatalitiche mantengono le caratteristiche colorimetriche nel tempo, anche in presenza di forti inquinanti. La figura di seguito mostra il processo di autopulizia del cemento fotocatalitico confrontato con un cemento tradizionale. Entrambi sottoposti a una simulazione di sporramento, dopo 60 ore di irraggiamento il cemento fotocatalitico è in grado di tornare al grado di brillantezza iniziale.

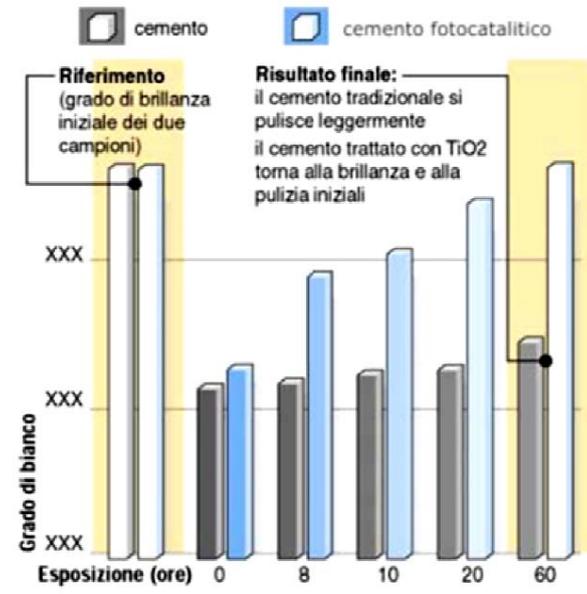


Figura 13 - Grado di brillantezza in funzione del tempo del cemento fotocatalitico confrontato con un cemento tradizionale

Molte sono le applicazioni in edilizia e architettura che dimostrano come l'uso del cemento fotocatalitico sia efficace e durevole.

La Chiesa di Dio Padre Misericordioso meglio nota come Chiesa del Giubileo è un luogo di culto cattolico sito a Roma nel quartiere Alessandrino. Nel marzo 1998 venne posata la prima pietra, ma la complessità dell'opera la portò all'inaugurazione solo nell'ottobre del 2003. La Chiesa è stata costruita con uno speciale cemento, realizzato e brevettato da Italcementi, con la straordinaria capacità di autopulirsi grazie a un effetto di fotocatalisi, il cosiddetto cemento mangiasmog.



Figura 14 – Chiesa di Dio Padre Misericordioso costruita con cemento fotocatalitico

Una famosa applicazione di rivestimenti fotocatalitici è avvenuta in occasione dei Mondiali di calcio del 2014 e le successive Olimpiadi del 2016 in Brasile. Il Brasile, infatti, ha rivoluzionato il paese, sfruttando questa importante occasione per puntare sulle energie rinnovabili e sulla difesa dell'ambiente. Lo stadio è stato rimodellato in un'ottica green mediante una serie di accorgimenti, primo tra tutti l'utilizzo di una speciale membrana fotocatalitica posta sul tetto per trattenere l'inquinamento da smog, le emissioni di CO₂, abbattendo del 50% il peso in atmosfera dell'anidride carbonica prodotta dallo stadio. Il progetto è costato ben 400 milioni di dollari, tuttavia si stima che gran parte dell'investimento verrà recuperato dall'energia risparmiata e prodotta dai pannelli solari in un lasso di tempo di 10-12 anni.



Figura 15 - Stadio in Brasile rimodellato per i mondiali di calcio del 2014 in un'ottica green

L'antisporcamento è in gran parte garantito da una fondamentale proprietà del TiO_2 , la superidrofilità, proprietà scoperta casualmente durante un esperimento portato avanti dal laboratorio di Toto, Inc., nel 1995. Altra importante applicazione del biossido di titanio è, infatti, quella che sfrutta le sue proprietà di idrofilia per la realizzazione di superfici autopulenti come esterni di edifici, vetrate, parabrezza, ecc.

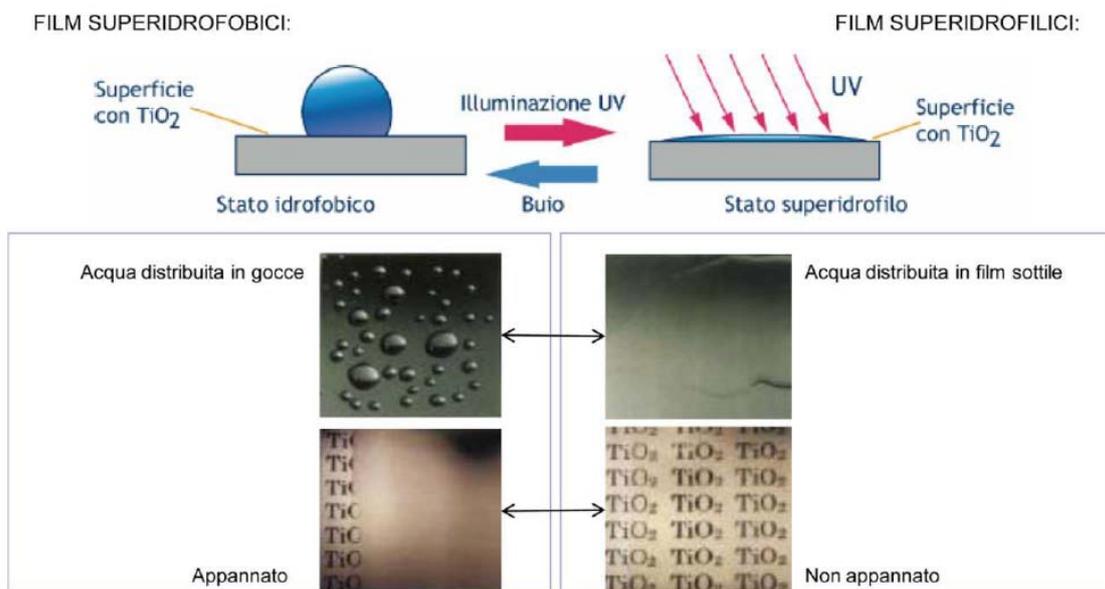


Figura 16 - Superidrofilia indotta dal TiO_2 irradiato da raggi UV

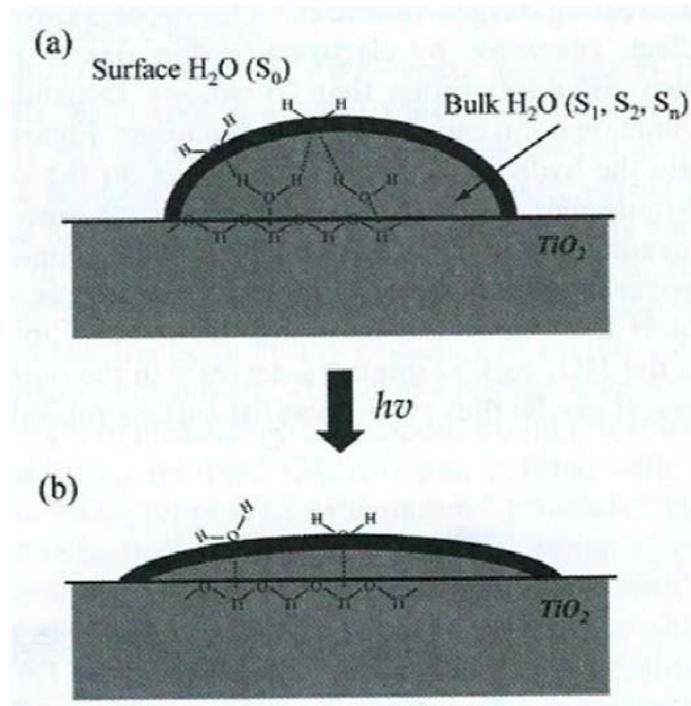


Figura 17 - Effetto della superidrofilia, schema della formazione di goccioline di acqua sulla superficie in TiO_2 : (a) prima e (b) dopo l'irradiazione con luce UV.

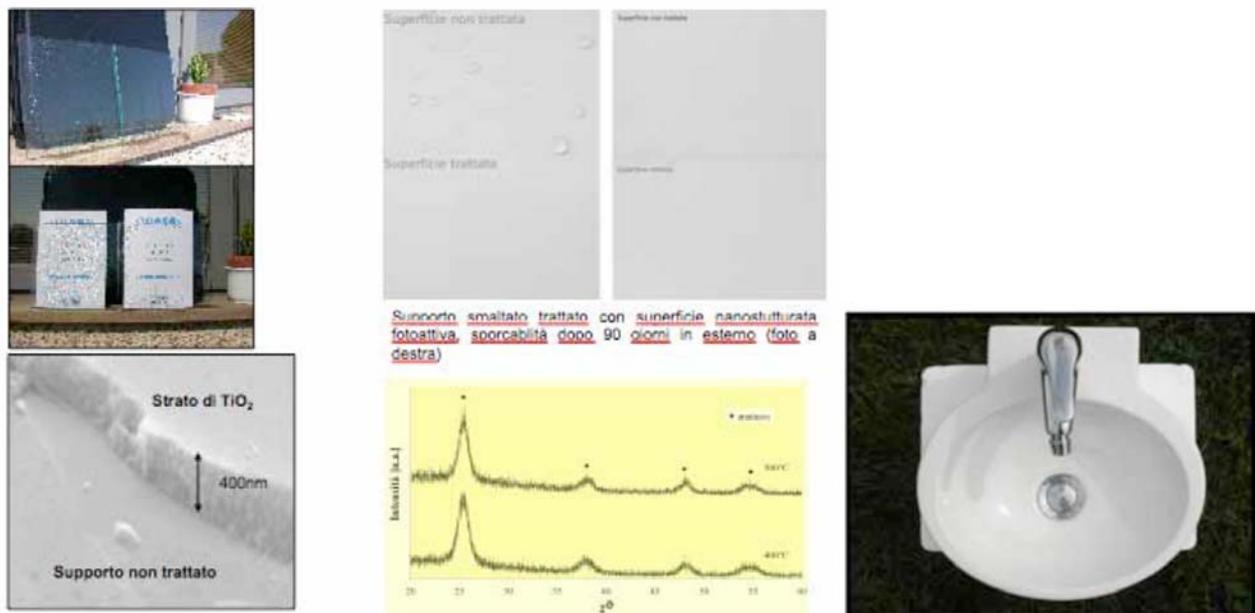


Figura 18 - Nelle figure sopra si possono vedere alcune applicazioni della superidrofilicità del biossido di titanio nanostrutturato: vetri autopulenti, pannelli in metallo smaltato per esterni, sanitari.

Quando le goccioline di acqua si depositano su una superficie trattata con TiO_2 , esse generano un angolo di contatto di numerose decine di gradi. Sotto irradiazione UV

l'acqua inizia ad esibire un decremento dell'angolo di contatto, fino al raggiungimento dell'angolo zero dopo un po' di tempo, ovvero la superficie è diventata superidrofila. L'idrofilia del TiO_2 impedisce l'adesione di composti gassosi, rendendo tale superficie molto facile da pulire, impedisce l'effetto appannamento dei vetri, evita la formazione di condensa e di cristalli di ghiaccio che decrementano la trasparenza delle superfici vetrate. Le superfici possono avere un più sviluppato carattere fotocatalitico rispetto a quello superidrofilo e viceversa: ciò dipende dalla composizione del materiale e dal processo di produzione. Un esempio è la presenza di SiO_2 che migliora largamente le proprietà idrofile del TiO_2 e incrementa la durata di tale proprietà anche dopo molti giorni di assenza di raggi UV.

Nella immagine di seguito si nota come una semplice mela sia in grado di dimostrare l'efficienza antibatterica dei prodotti fotocatalitici.



Figura 19 - “Anti ripening effect”, il biossido di titanio nanometrico è stato applicato su una superficie plastica (immagine a sinistra) e direttamente su della frutta come spray di una sospensione nanometrica. L'attività ossidante dei radicali liberi sviluppati dopo esposizione alla luce contribuisce a limitare la proliferazione batterica e riduce la produzione di ossido di etilene che porta ad un'accelerazione della maturazione e degradazione della mela.

Il biossido di titanio ha trovato largo impiego anche nella realizzazione di pannelli solari fotovoltaici; nei processi di deodorizzazione: piastrelle rivestite con biossido di titanio sono in grado di decomporre gas tossici organici fonte di cattivi odori; nei processi di sterilizzazione: in campo medico il TiO_2 risulta particolarmente efficiente nella inibizione dei batteri e virus che possono essere decomposti proprio grazie all'elevato potere ossidante del fotocatalizzatore. In tale settore, è promettente il suo uso nelle terapie antitumorali attraverso iniezioni di soluzioni colloidali di TiO_2 nella massa tumorale seguite da irraggiamento UV, con l'obiettivo di rallentare o addirittura arrestare la metastasi.



Figura 20 - Esempio di sanificazione promossa dall'impiego di TiO_2 disperso in soluzione acquosa in reattore fotocatalitico anulare con all'interno in posizione coassiale la lampada BLB. Mediante opportuno collegamento all'acquario (presente presso il laboratorio di fotocatalisi del DICAM, Università di Bologna), il biossido di titanio è stato insufflato nell'acquario.

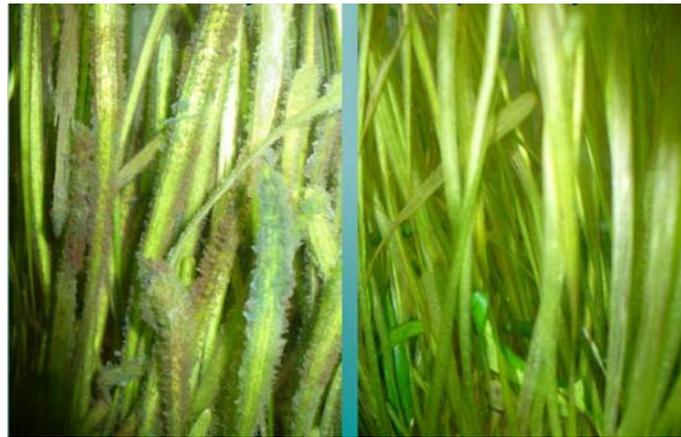


Figura 21 - Dettagli dell'acquario senza fotocatalisi (a sinistra), con la fotocatalisi (a destra)

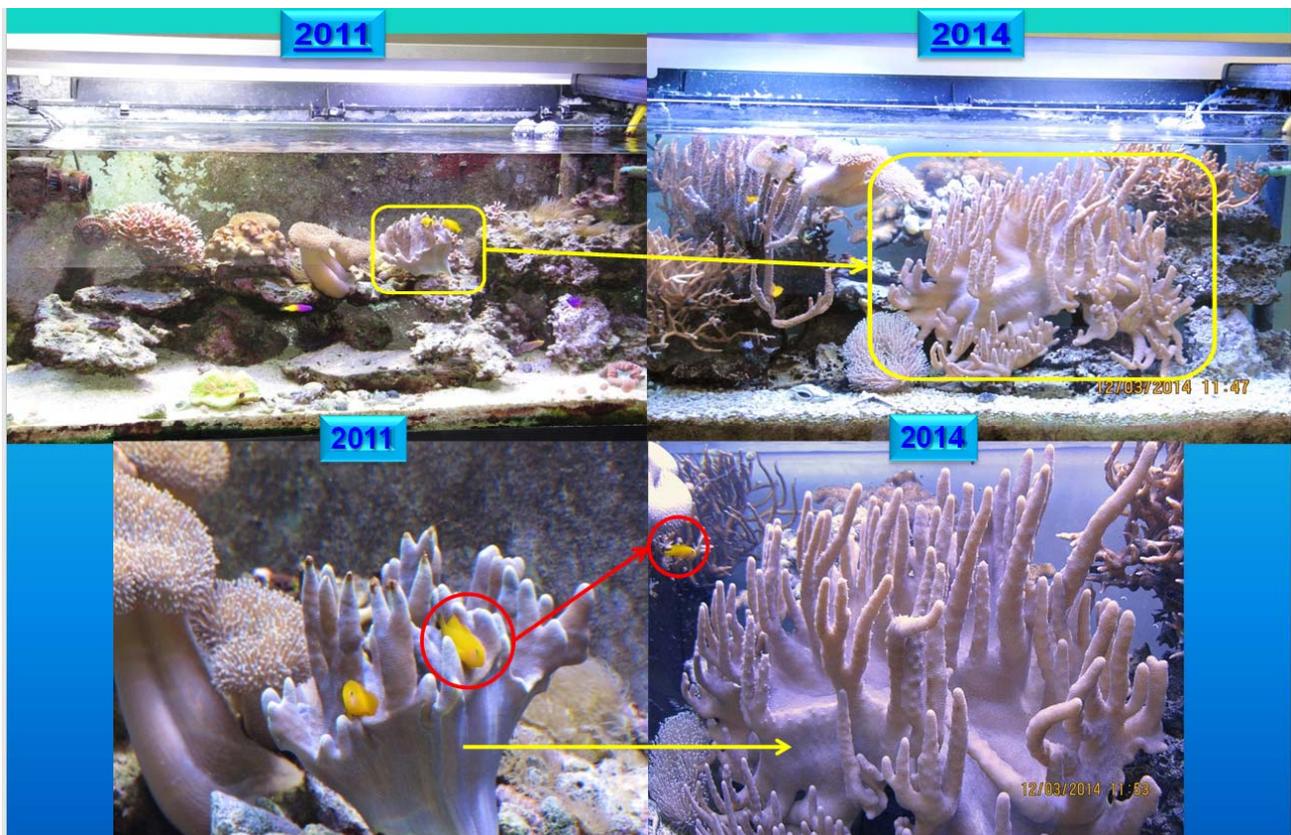


Figura 22 - Effetti positivi che si sono verificati nel tempo a seguito dell'uso della fotocatalisi

2.4.2 Processi integrati. Intensificazione di processo mediante integrazione della fotocatalisi con altri processi; reattori fotocatalitici a membrana; ozonizzazione fotocatalitica.

- *“Process Intensification” e tecnologie a membrana. Sinergie per uno sviluppo industriale sostenibile*

Nel quadro di un’economia sostenibile, l’ingegneria chimica e di processo è chiamata a rispondere ai cambiamenti dovuti sia alla crescente richiesta del mercato per prodotti di elevata qualità e con formulazione più specifica, sia al rispetto dei vincoli di natura sociale, ambientale e di sostenibilità (risparmio di materie prime ed energia) recentemente posti in essere. In questo contesto la “Process Intensification” rappresenta una strada percorribile per l’industria chimica.

	Petrolchimico	Farmaceutico	Agro-alimentare	
			Food Ingredients	Consumer Food
Alto Impatto	<ul style="list-style-type: none"> - Risparmio energetico - Competitività economica - Sicurezza- 	<ul style="list-style-type: none"> - Selettività - Competitività economica - Sostenibilità 	<ul style="list-style-type: none"> - Competitività economica 	<ul style="list-style-type: none"> - Competitività economica - Qualità del prodotto - Funzionalità del prodotto
Medio Impatto	<ul style="list-style-type: none"> - Impatto sociale - Affidabilità 	<ul style="list-style-type: none"> - Sicurezza - Affidabilità 	<ul style="list-style-type: none"> - Selettività - Affidabilità 	<ul style="list-style-type: none"> - Risparmio energetico - Flessibilità
Basso Impatto		<ul style="list-style-type: none"> - Risparmio energetico 	<ul style="list-style-type: none"> - Selettività sui reflui 	

Tabella 6 - Possibili contributi della Process Intensification ai bisogni della industria di processo

L'intensificazione di processo si può perseguire integrando processi di reazione come la fotocatalisi con processi di separazione a membrana come per esempio la pervaporazione, quindi accoppiando diverse operazioni unitarie con l’ottenimento di un aumento sostanziale delle rese, dell’efficienza e della sostenibilità. Si tratta di una strategia che mira ad apportare concreti benefici nelle fasi di produzione attraverso

la riduzione dell'ingombro delle apparecchiature, l'incremento dell'efficienza, il risparmio energetico, la riduzione dei costi, l'attenuazione dell'impatto ambientale, il miglioramento della sicurezza, dei dispositivi di automazione e controllo.

I processi fotocatalitici sono stati e sono ampiamente studiati per diversi potenziali utilizzi perché presentano diverse caratteristiche, che portano a trasformazioni chimiche più sostenibili o ad un completo abbattimento degli inquinanti recalcitranti. Tuttavia, fino ad ora il numero di applicazioni industriali reali rimane piuttosto basso. Le ragioni principali di questa carenza sono le velocità di reazione relativamente basse e le rese insoddisfacenti, che sono state ottenute finora con la fotocatalisi. Uno dei modi più promettenti per ottenere un sostanziale miglioramento delle prestazioni del sistema e rendere il processo accattivante e conveniente, consiste proprio nell'accoppiamento della fotocatalisi con altri processi in un "reattore multifunzionale". "Reattore multifunzionale", "processo ibrido", "processo integrato", sono termini che indicano un processo in cui le diverse funzioni interagiscono. Si prevede che l'interazione presenti vantaggi e/o attivi meccanismi sinergici, che alla fine hanno un effetto significativo sulla performance. "L'intensificazione di processo" che consiste in un miglioramento sostanziale del processo, può essere il risultato finale. I principi basilari della strategia "Process Intensification" sono riassumibili nei paradigmi di "*smaller is safer*" (un decremento della grandezza delle apparecchiature in uso nell'industria chimica permetterebbe di ridurre in maniera sensibile le conseguenze talvolta disastrose di possibili incidenti) e "*producing much more and better with much less*" (obiettivo da raggiungere con uno sforzo proteso verso la massimizzazione dell'efficienza di processo) [48]. "Produrre molto di più e meglio consumando molto meno" è la "missione", dunque, dell'intensificazione di processo e rappresenta un obiettivo chiave non solo per la convenienza economica del processo produttivo e per la sicurezza ma, in una versione più generale, anche per la sostenibilità. L'accoppiamento di diverse funzioni sta

diventando il fulcro della progettazione e dell'analisi di questi sistemi, che, partendo da un diverso punto di vista, necessitano di approcci e apparecchiature nuovi rispetto a quelli dell'ingegneria chimica tradizionale, che è incentrata sul funzionamento di operazione unitaria. Comunque, in una certa misura, anche l'"integrazione di processi" può essere vista come una operazione unitaria, che obbedisce a determinate regole e leggi generali indipendentemente dagli specifici processi coinvolti. In molti casi, la funzione, che è combinata con una operazione di reazione, è un processo di separazione possibilmente un processo di separazione a membrana. Infatti, i processi di separazione a membrana sono molto adatti per essere accoppiati con un'operazione di unità fotocatalitica in un "reattore fotocatalitico a membrana" (PMR).

1. Concentrate reactants in the reacting solution
2. Remove products that can hinder the desired reaction
3. Remove one or some products of a reversible reaction
4. Recover valuable intermediates that otherwise undergo further undesired reactions if maintained in the reactor
5. Arrange reaction and separation together, thus saving volume
6. Maintain the (photo)catalyst in the reactor
7. Continuously feed a reagent, which is consumed by the reaction
8. Utilize the heat of reaction for the separation
9. Attain a complementary use of an energy source
10. Create a more intimate contact between reagents and the (photo)catalyst (typical for catalytic membranes)
11. Produce compounds that can be more easily removed by the membrane separation with respect to the starting permeating species
12. Create a barrier for the permeation of a compound, thanks to the destruction of that compound by the reaction onto or into the membrane
13. Degrade the permeants, thus lowering their chemical potential downstream the membrane and increasing the driving force for the separation
14. Destroy through the reaction the agents that cause membrane fouling

Most of the reported actions are effective only if reaction and separation operate concurrently.

Tabella 7 - Azioni principali usate da un reattore a membrana per ottenere l'intensificazione di processo

Nella tabella 7 sono riportate alcune azioni che potrebbero contribuire al processo di intensificazione con un reattore a membrana. Alcune di queste azioni (1,2,3,4,6,7 e 10) sono causate dalla separazione a membrana e sono benefiche per la reazione, mentre le altre (8, 11, 12 e 13) sono causate dalla reazione e sono benefiche per la

separazione a membrana. Inoltre, dalla tabella 7, è chiaro che i vantaggi di utilizzare i processi a membrana in combinazione con la fotocatalisi possono essere ben oltre la semplice ritenzione delle polveri fotocatalitiche all'interno del reattore. D'altro canto, l'utilizzo di film fotocatalitici depositati su appositi supporti rappresenta un modo alternativo per evitare la problematica separazione post-processo delle polveri fotocatalitiche dalla corrente fluida. Questa è una soluzione praticabile ogni volta che il retentato è il prodotto finale di PMR.

Le operazioni a membrana, grazie alle loro intrinseche caratteristiche di modularità, semplicità di controllo e scale-up, ridotta complessità operativa, elevata capacità di integrazione e compatibilità con operazioni unitarie convenzionali o a membrana, basso consumo energetico e quasi assenza di additivi chimici, sono da considerarsi quali potenziali candidati per il raggiungimento degli obiettivi della Process Intensification [49]. È inoltre possibile estendere tali vantaggi alla reattoristica chimica, allorché si realizzi in un unico dispositivo sia lo stadio di separazione che quello di reazione (con catalizzatore in fase omogenea o confinato nella fase membrana) in modo tale da aversi una rimozione selettiva di prodotti e un'addizione controllata dei reagenti. Per questi motivi, la tecnologia a membrana trova oggi larga applicazione nei processi avanzati di separazione molecolare, di catalisi eterogenea, di distillazione/chiarificazione/frazionamento, cristallizzazione, assorbimento gas-liquido, emulsificazione ecc., offrendo una gamma di opzioni la cui molteplicità è tale da coprire la quasi totalità dello spettro di operazioni unitarie convenzionali oggi offerte dall'ingegneria chimica [50, 51]. I possibili vantaggi derivanti dall'integrazione di tali aspetti hanno oggi una ricaduta particolarmente significativa nel settore della dissalazione e del trattamento delle acque. A titolo esemplificativo si consideri il progetto MEDINA (Membrane-based Desalination: an INtegrated Approach) finanziato dalla Comunità Europea nell'ambito del 6° Programma Quadro, che vede la partecipazione di 14 istituti di ricerca di 7 Paesi in attività di ricerca relative

all'integrazione di diverse unità a membrana (Micro/Ultra/Nano-filtrazione, Bioreattore a Membrana, Osmosi Inversa, Distillazione/Cristallizzazione a Membrana) negli stadi di desalinizzazione, pre- e post-trattamento. L'obiettivo consiste nel miglioramento dell'efficienza complessiva del processo in termini di riduzione del volume di concentrato da smaltire, aumento del fattore di recupero dell'acqua, diminuzione dei costi operativi attraverso strategie avanzate di controllo dello sporco delle membrane [52].

Altro esempio di applicazione di integrazione di processi è la produzione di etilene. La produzione di etilene, in continua crescita, rappresenta una priorità per l'industria petrolchimica. L'etilene è prodotto, per circa il 97%, via *steam cracking*; per tale processo, l'esigenza di ridurre il consumo energetico, di minimizzare, recuperare e riutilizzare le correnti di scarto - riducendone così l'impatto ambientale - può essere soddisfatta attraverso l'integrazione di differenti operazioni a membrana. In accordo con lo schema proposto in Fig 23 [53], la tecnologia a membrana può essere utilizzata:

- per il recupero di H_2 con operazioni a membrana multistadio di separazione gassosa;
- per la rimozione e/o recupero di idrocarburi dalla corrente acquosa usata per produrre il vapore di diluizione, e per la rimozione di gas acidi (p.es: H_2S) con Contattori a Membrana;
- per la rimozione di coke dall'acqua di scrubbing mediante microfiltrazione.

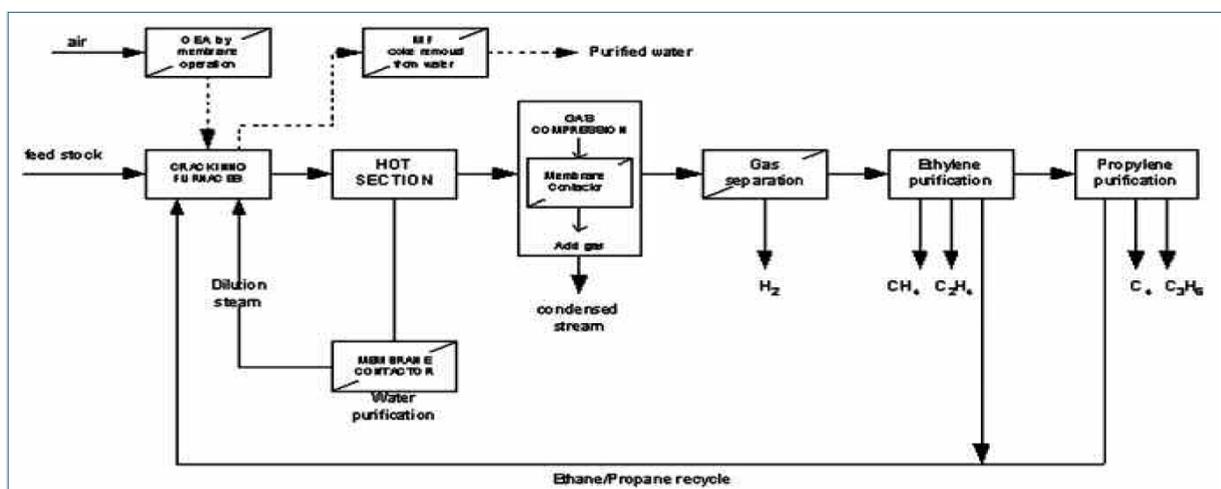


Figura 23 - Schema di impianto di produzione di etilene integrato con tecnologia a membrana

I reattori fotocatalitici a membrana PMRs possono essere classificati secondo differenti criteri: il tipo di processo a membrana coinvolto, il compito da svolgere, la forma del materiale fotocatalitico (in sospensione o immobilizzato), la disposizione delle unità di reazione e separazione, la forza motrice per la permeazione attraverso la membrana, le fasi coinvolte, ecc... Quasi tutti i processi a membrana esistenti sono stati testati per l'accoppiamento con la fotocatalisi con l'obiettivo di superare alcune delle difficoltà incontrate con la sola fotocatalisi. L'osmosi inversa, la nanofiltrazione, l'ultrafiltrazione e la microfiltrazione hanno la caratteristica comune di essere dei processi "pressure driven". Negli altri processi a membrana, la permeazione è ottenuta senza l'uso di una differenza di pressione perché la forza trainante (data in generale dal gradiente del potenziale chimico) per il flusso di ciascun permeante attraverso la membrana è perseguibile in altri modi, per esempio mantenendo un gradiente di temperatura o un gradiente di concentrazione. La separazione delle specie permeanti è il risultato delle differenze tra le singole forze motrici e dell'effetto barriera selettivo della membrana. Tra i processi "non pressure driven" la pervaporazione, la distillazione a membrana, la dialisi e i contattori a membrana sono stati applicati nei PMRs. Fino ad ora, il numero di studi sui reattori a membrana, che usano processi a membrana non guidati dalla pressione, non è grande, ma in ogni caso mostrano incoraggianti potenzialità per le applicazioni riguardanti sia il trattamento dell'acqua che la sintesi di composti chimici [54].

Esistono diversi processi di separazione a membrana, in figura 24 ne vediamo alcuni indicando la forza motrice dello specifico processo di separazione.

<u>PROCESSO</u>	<u>FORZA MOTRICE</u>	<u>RETENTATO</u>	<u>PERMEATO</u>
Osmosi	Potenziale chimico	Soluti, acqua	Acqua
Dialisi	Differenza di concentrazioni	Molecole di grandi dimensioni, acqua	Molecole di piccole dimensioni, acqua
Microfiltrazione	Pressione	Particelle sospese, acqua	Soluti disciolti, acqua
Ultrafiltrazione	Pressione	Molecole di grandi dimensioni, acqua	Molecole di piccole dimensioni, acqua
Nanofiltrazione	Pressione	Molecole di piccole dimensioni, Sali bivalenti, acqua	Ioni mono valenti, acidi non dissociati, acqua
Osmosi inversa	Pressione	Tutti i soluti	Acqua
Elettrodialisi	Potenziale elettrico	Soluti non ionici, acqua	Soluti ionizzati, acqua
Pervaporazione	Pressione, temperatura	Molecole non volatili, acqua	Molecole non volatili, acqua

Figura 24 - Processi di separazione a membrana e relativa forza motrice

Approssimativamente l'ordine di importanza cresce con la diminuzione delle dimensioni del poro in quanto aumenta la selettività e l'inconveniente però è che diminuisce il flusso (proporzionale alla permeabilità della specie che permea e alla forza motrice). La pervaporazione può costituire un caso particolare in quanto la membrana può essere selettiva all'organico.

- *Trasporto di materia attraverso le membrane*

Il ruolo primario della membrana è quello di agire come una barriera selettiva, che permette il passaggio di determinati componenti della miscela. Nella sua accezione più ampia una membrana può essere definita come una regione di discontinuità che

si interpone tra due fasi. La membrana può essere costituita da una fase omogenea od eterogenea ed in particolare da uno dei seguenti tipi di materiale o da una loro combinazione: solidi non porosi, solidi microporosi o macroporosi con un fluido (gas o liquido) nei pori, una fase liquida o un gel.

Nel descrivere il funzionamento della separazione a membrana, a differenza di altri metodi di separazione si utilizza un vocabolario leggermente differente, i termini più importanti sono:

- ✓ la corrente entrante nel modulo a membrana è chiamata alimentazione (feed);
- ✓ la parte dell'alimentazione trattenuta dalla membrana è indicata come retentato (retentate);
- ✓ la parte di alimentazione che, invece, attraversa la membrana sarà il permeato (permeate).

Esistono due diversi fenomeni che vengono trattati tradizionalmente come separazione a membrana: la filtrazione e la diffusione. Prima di passare alla descrizione analitica, vediamo brevemente le differenze tra la filtrazione e la diffusione, anche perché la terminologia utilizzata tradizionalmente può generare confusione.

Il termine permeabilità è presente sia nella descrizione della filtrazione che nel descrivere la diffusione. Ad esempio, per l'ultrafiltrazione, la permeabilità del solvente mette in relazione il flusso di solvente che attraversa i pori della membrana con le perdite di carico attraverso la membrana. In questo modo si ha una legge simile alla legge di Darcy sulla permeabilità attraverso un mezzo poroso. Nella gas separation, invece, la permeabilità dipenderà dal flusso di gas che attraversa la membrana densa, ed è il prodotto del coefficiente di diffusione e del coefficiente di assorbimento (o di ripartizione).

La descrizione del meccanismo di permeazione di una determinata specie chimica attraverso la membrana viene fatto tramite l'uso di due modelli: "pore-flow" e "solution-diffusion".

Nel primo modello la specie permeante passa da una fase all'altra, attraverso i pori della membrana, per effetto del gradiente di pressione tra le due fasi. La separazione è dovuta alle diverse dimensioni dei composti da permeare.

Nel modello "soluzione diffusione" la permeazione delle diverse specie chimiche dipenderà dalla differenza di solubilità e dalla capacità di diffondere del composto stesso, all'interno della membrana. In questo caso la specie permeante diffonde attraverso la membrana, sotto l'azione di un gradiente di concentrazione (potenziale chimico).

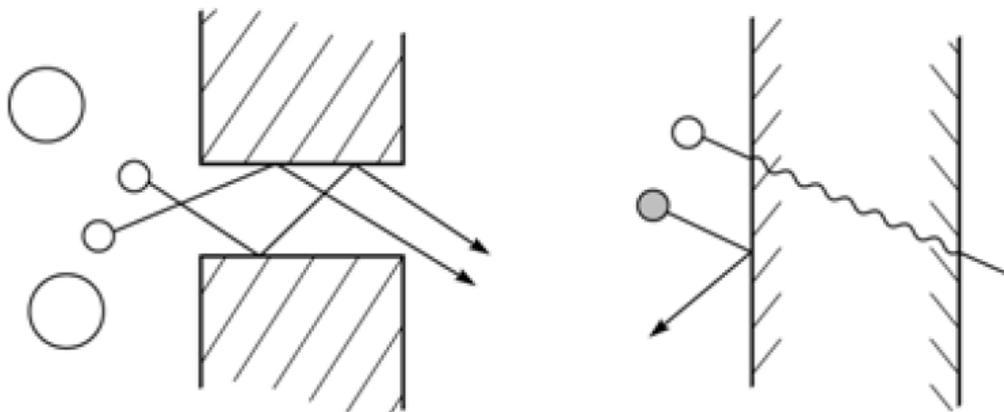


Figura 25 - A sinistra il modello "pore-flow", a destra il modello "solution-diffusion"

Il meccanismo di soluzione diffusione e quello con flusso attraverso i pori verranno applicati principalmente in funzione della dimensione e della permeabilità dei pori.

Nelle membrane polimeriche in cui il trasporto è ben descritto dal modello soluzione diffusione e dalla legge di Fick, gli elementi di volume libero fungono da pori nella membrana e sono dovuti agli spazi tra catene polimeriche che si creano per effetto del movimento termico delle macromolecole. Questi elementi di volume compaiono e scompaiono con la stessa frequenza con cui il permeante attraversa la membrana.

Nelle membrane in cui il trasporto può essere descritto dal modello di flusso attraverso i pori (pore-flow) e dalla legge di Darcy, gli elementi di volume libero (pori) sono relativamente larghi e la loro posizione e il loro volume non fluttuano al passaggio del permeante. Come regola generale, per pori del diametro inferiori a 5–10 Å si osservano comportamenti transitori al passaggio del permeante, per diametri superiori si hanno pori fissi.

Ultrafiltrazione, microfiltrazione, e separazione di gas con membrane microporose con regime di Knudsen, sono tutti processi in cui la descrizione può essere fatta come pore-flow.

Osmosi inversa, pervaporazione e separazione di gas con membrane polimeriche utilizzano tali membrane con un layer denso e presentano flussi di permeato molto più bassi dei flussi che si osservano nelle membrane microporose. Gli spazi tra le catene polimeriche in queste membrane sono inferiori a 5 Å in diametro quindi dell'ordine di grandezza osservabile per lo spostamento delle catene polimeriche per effetto termico. Il permeante attraversa la membrana per mezzo degli elementi di volume libero.

Un terzo gruppo con pori di diametro tra i 5 e i 10 Å ha un comportamento intermedio tra il pore-flow e il modello soluzione diffusione (nanofiltration).

Nel modello soluzione diffusione, la pressione, la temperatura e la composizione dei fluidi sui due lati della membrana, determinano le proprietà sulla superficie delle specie che diffondono. I due fluidi e la membrana tendono a raggiungere l'equilibrio termodinamico; quindi, in presenza di un gradiente di potenziale chimico si può avere assorbimento nella membrana dei composti permeanti presenti nella fase fluida a potenziale maggiore, i composti assorbiti diffonderanno fino a passare nella fase fluida a più basso potenziale.

La descrizione quantitativa della permeazione utilizza equazioni fenomenologiche, in particolare la legge di Fick. Questa descrizione delinea le basi matematiche del modello soluzione diffusione.

Per il generico componente i-esimo, il flusso attraverso la membrana può essere espresso come

$$J_i = -L_i \left(\frac{d\mu_i}{dx} \right)$$

in cui L_i è un coefficiente di proporzionalità (non necessariamente costante) e $\left(\frac{d\mu_i}{dx} \right)$ rappresenta il gradiente del potenziale chimico attraverso la membrana.

- *Fotocatalisi integrata con la pervaporazione*
 - *Principi della pervaporazione*

I composti chimici possono dissolversi e diffondere in alcuni materiali solidi. Pertanto, se questi materiali vengono utilizzati come strato selettivo di una membrana, le sostanze chimiche permeano attraverso la membrana quando viene applicata una forza motrice. Questo è il meccanismo efficace di trasporto in pervaporazione, dove la membrana separa un permeato in fase vapore da un'alimentazione liquida. Normalmente la membrana è non porosa (spesso indicata come densa o omogenea) e si applica il modello soluzione-diffusione. Il termine "pervaporazione" deriva dalle due fasi fondamentali che si verificano: permeazione attraverso la membrana ed evaporazione all'interfaccia membrana-permeato delle sostanze chimiche. La forza motrice per la permeazione di un certo "permeante" si ottiene mantenendo una differenza della sua pressione parziale e, di conseguenza, del suo potenziale chimico tra i due lati della membrana.

Riferendosi alla fase a monte (U) e alla fase a valle (D), la pressione parziale del permeante A_i nella fase liquida a monte della membrana, $P_{i,U}$ è $P_{i,U} = P_i^*(T) Y_i X_i$ dove

$P_i^*(T)$ è la tensione di vapore di A_i alla temperatura a cui si opera T , Y_i è il coefficiente di attività nella fase liquida, e X_i è la sua frazione molare. La pressione parziale nella fase vapore a valle della membrana, $P_{i,D}$ è data dalla legge di Dalton: $P_{i,D} = P_p Y_i$, dove P_p è la pressione a valle della membrana (per esempio nel permeato) e Y_i è la sua frazione molare. Dunque, la “driving force” per la permeazione di A_i è $P_{i,U} - P_{i,D} = P_i^*(T) X_i - P_p Y_i$ ed è favorita alle alte temperature (P_i^* cresce), basse pressioni del permeato, P_p , o basse frazioni molari, Y_i , nel permeato. Al contrario, la pressione a monte ha poca influenza sulla velocità di permeazione perché interessa solo marginalmente il potenziale chimico in una fase liquida. Pertanto, non è pratico operare a pressioni superiori a quella atmosferica e la pervaporazione è classificata tra i processi a membrana che non sono guidati da differenze di pressione. La frazione molare nel permeato Y_i potrebbe essere mantenuta bassa mediante diluizione con un gas di trasporto, ma non è comune operare in questo modo perché la diluizione rende necessario un successivo step di separazione per il recupero dei permeanti. Di solito è più conveniente operare a basse pressioni di permeato con condensazione di vapori e pompaggio a vuoto del gas incondensabile.

Flusso e selettività descrivono le potenzialità di questo processo di separazione. Il flusso è la portata complessiva in massa o volumetrica o molare per unità di superficie e per unità di tempo. La selettività può essere misurata come il fattore di separazione, $\alpha_{i,j}$, del componente A_i rispetto al componente A_j , che è definito come $\alpha_{i,j} = \frac{c_{i,D}/c_{j,D}}{c_{i,U}/c_{j,U}}$, dove c_i e c_j sono le concentrazioni di A_i e A_j , rispettivamente.

Il fattore di separazione è l'equivalente della volatilità relativa usata nell'equilibrio vapore-liquido, così che un confronto diretto delle capacità di separazione della pervaporazione e distillazione è condotta considerando il fattore di separazione e la volatilità relativa rispettivamente. In sostituzione al fattore di separazione, la

selettività può essere riferita al fattore di arricchimento β_i , della specie A_i , con $\beta_i = \frac{c_{i,D}}{c_{i,U}}$.

È evidente che $\alpha_{i,j} = \frac{\beta_i}{\beta_j}$ e che $\alpha_{i,j} \rightarrow \beta_i$ quando $X_i \rightarrow 0$.

Da notare che il fattore di arricchimento delle specie “respinte” è inferiore a 1 e può essere messo direttamente in relazione con il “fattore di impoverimento” R_i , di quelle specie perché $R_i = 1 - \beta_i$.

In pervaporazione è sempre opportuno scegliere una membrana, che sia selettiva verso il componente minore della soluzione. Questa scelta è la conseguenza di tre fenomeni ben accertati che avvengono nella pervaporazione: il fattore di separazione $\alpha_{i,j}$ diminuisce quando x_i cresce, del calore deve essere fornito per far evaporare il permeato, e il flusso attraverso una membrana densa è tipicamente basso perché il trasporto nella membrana ha luogo tramite diffusione molecolare lenta in una matrice solida. Quindi, per un dato grado di separazione e una data produzione, la portata del permeato e il consumo di energia sono più bassi quando la membrana è selettiva verso il componente minore.

Le membrane per la pervaporazione sono classificate in due principali classi: membrane idrofile e idrofobe. Le prime rimuovono l'acqua e la principale applicazione è nella purificazione dell'alcool dalla rimozione dell'acqua residua nella soluzione alcool etilico-acqua con una composizione vicino all'azeotropo. Le membrane idrofobe (spesso nominate anche come membrane organofile) sono principalmente utilizzate per recuperare composti come aromi da soluzioni acquose diluite o per rimuovere composti chimici non desiderati come inquinanti dal flusso d'acqua dove sono presenti a basse concentrazioni. Con le membrane idrofile sia l'assorbimento che la diffusione sono a favore della permeazione preferenziale dell'acqua. Diversamente nelle membrane idrofobe, la diffusività dell'acqua, le cui molecole sono molto più piccole e mobili, è sempre maggiore rispetto a quella dei composti organici, ma l'assorbimento dei composti organici può essere così alto che

alla fine si verifica una permeazione preferenziale di questi composti. Diverse tecniche sono utilizzate per produrre membrane di pervaporazione, che possono essere polimeriche o inorganiche, elastomeriche o vetrose, omogenee o caricate con polveri funzionali. Spesso viene adottato uno strato selettivo molto sottile, supportato su uno strato macro o micro poroso la cui principale funzione è quella di incrementare la resistenza meccanica della membrana.

Due sono le principali applicazioni della pervaporazione che esistono fino ad oggi: la rimozione di composti organici volatili da effluenti acquosi, il recupero di composti aromatici da flussi di processo. Tuttavia, considerando che la fotocatalisi presenta diverse caratteristiche positive come:

- ✓ non richiede alcun componente aggiuntivo,
- ✓ il fotocatalizzatore (generalmente il biossido di titanio) è una sostanza non tossica,
- ✓ le condizioni in cui si opera sono miti, l'energia richiesta è bassa in quanto si impiega la radiazione solare

allora essa è stata studiata anche per la sintesi green di alcuni composti chimici: le aldeidi aromatiche. In questo contesto ricopre grande importanza il processo AROMA (metodo avanzato di recupero e ossidazione per aldeidi) (Camera Roda et al., 2011). Il progetto ha riguardato la produzione di aromi importanti come la vanillina, la benzaldeide, con l'ottenimento di rese molto elevate, mediante un funzionamento relativamente semplice, utilizzo di condizioni miti, possibilità di usare precursori naturali e luce solare.

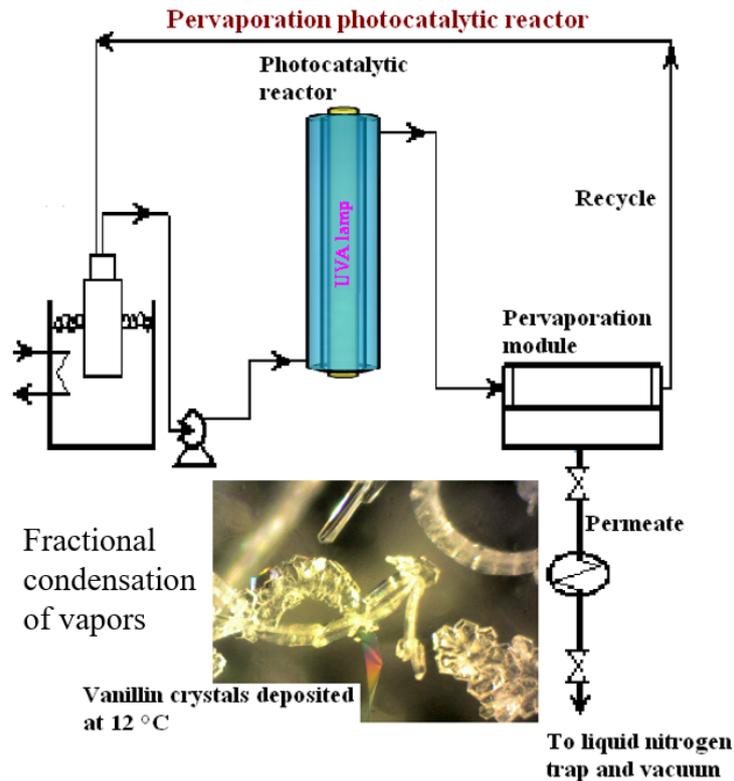


Figura 26 - Apparato sperimentale per la sintesi di aldeidi aromatiche come la benzaldeide, l'anisaldeide, la vanillina. La concentrazione dell'aldeide nel permeato è molto più alta di quella nella soluzione reagente, rendendo più facile o non necessaria un'ulteriore purificazione. Nel caso della vanillina parte del prodotto permeato si deposita direttamente sotto forma di cristalli quasi puri (condensazione frazionata dei vapori permeati) a temperature leggermente inferiori alla temperatura ambiente (Camera Roda et al., 2014).

La pervaporazione è il processo di separazione a membrana ideale da abbinare alla fotocatalisi per la sintesi verde della vanillina dall'acido ferulico [55]. Infatti, le condizioni operative nei due processi sono assolutamente congruenti e l'integrazione è immediata anche operando con apparecchiature separate. L'utilizzo di una membrana altamente selettiva (PEBAX) consente il recupero continuo della vanillina per pervaporazione dalla soluzione reagente, in modo che la sua degradazione ossidativa sia ampiamente evitata e la resa sia sostanzialmente migliorata.

Attualmente oltre il 98% della vanillina nel mondo è prodotta per sintesi chimica e venduta ad un costo di gran lunga inferiore rispetto all'estratto naturale ottenuto dai semi di vaniglia. Il processo di produzione naturale a partire dalla pianta di *Vanilla planifolia*, infatti, risulta abbastanza complicato e lungo (richiede alcuni mesi) mentre il processo di sintesi "artificiale" risulta più rapido e semplice. La vanillina sintetica può essere prodotta da sottoprodotti idrocarburici dell'industria del petrolio come il guaiacolo, o dagli scarti dell'industria della carta contenenti lignina. La vanillina è un altobollente, il che significa che ha una temperatura di ebollizione più alta di quella dell'acqua: T_b 285°C; permea in maniera preferenziale rispetto all'acqua perché nonostante presenti una tensione di vapore più bassa alla temperatura di funzionamento scelta pari a 60°C (pressione parziale vanillina a 60°C : $7 \cdot 10^{-4}$ mbar , pressione parziale acqua a 60°C : 199 mbar) e un più basso coefficiente di diffusione ($D_w = 3,5 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $D_v = 9 \cdot 10^{-11}$ m²/s) di contro ha un coefficiente di attività alto e un altrettanto alto fattore di arricchimento. La molecola dell'acqua infatti è molto piccola, quindi diffonde bene nella matrice polimerica ma la solubilità della vanillina nella membrana è molto più alta di quella dell'acqua per cui la membrana sostanzialmente fa un po' da barriera al passaggio dell'acqua ($\beta_v > 1$).

La pervaporazione della vanillina nella soluzione acquosa presenta alcuni comportamenti inusuali: la vanillina permea attraverso la membrana con una differenza di pressione parziale tra monte e valle che è bassa. Dalla figura 27 si osserva che la variazione del flusso di vanillina con lo spessore d della membrana è molto più limitata di quanto prevede il modello soluzione diffusione per il trasporto attraverso la membrana mentre il flusso d'acqua rispetta il modello di diffusione della soluzione perché decade proporzionalmente allo spessore d . Tuttavia, se oltre al modello soluzione diffusione si tiene conto anche del modello diffusione Knudsen allora si riesce a spiegare perché il flusso di vanillina in funzione dello spessore d non segue un ramo di iperbole. Infatti, i risultati del modello matematico, che adotta il modello

soluzione diffusione per il trasporto attraverso la membrana più il trasporto viscoso e la diffusione di Knudsen per descrivere il trasporto attraverso il supporto poroso della membrana (sinterizzato in acciaio) sono in ottimo accordo con i dati sperimentali così come si osserva nella figura 27.

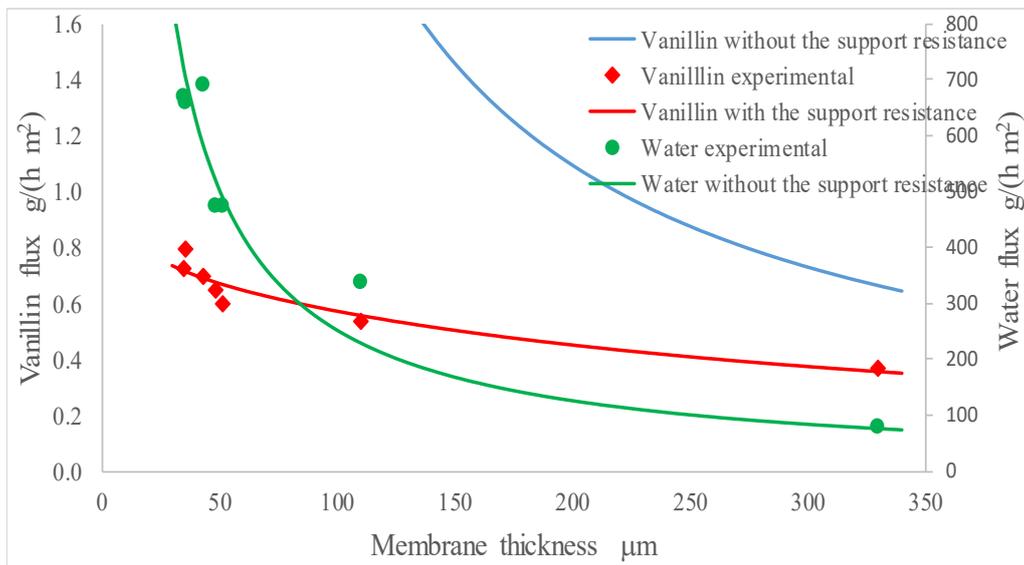


Figura 27- Effetto dello spessore della membrana sul flusso

- *Fotocatalisi integrata con la dialisi*
 - *Principi della dialisi*

Il meccanismo di trasporto in dialisi è simile a quello nella pervaporazione, in particolare se le membrane sono non porose i permeanti dissolvono nella membrana e diffondono attraverso essa. La sostanziale differenza è che il permeato non evapora in quanto entrambe le fasi, a monte e a valle della membrana, sono liquide. A causa dell'assenza della fase vapore, la volatilità non ha importanza e la forza motrice è data dalla differenza delle attività delle specie permeanti tra le due fasi liquide. È normale che in soluzioni acquose diluite i valori dei coefficienti di attività di un dato permeante nelle due fasi liquide siano molto simili. In questo caso la "driving force" per la permeazione di un componente può essere espressa semplicemente dalla differenza

delle concentrazioni. È chiaro, perciò, che sostanze altobollenti come la vanillina, non soffrono le limitazioni (bassa volatilità e difficoltà nello sfruttare il potenziale chimico) incontrate nella pervaporazione [54].

- *Pervaporazione vs dialisi*

Di seguito sono riportati i cromatogrammi della soluzione reagente in pervaporazione e in dialisi:

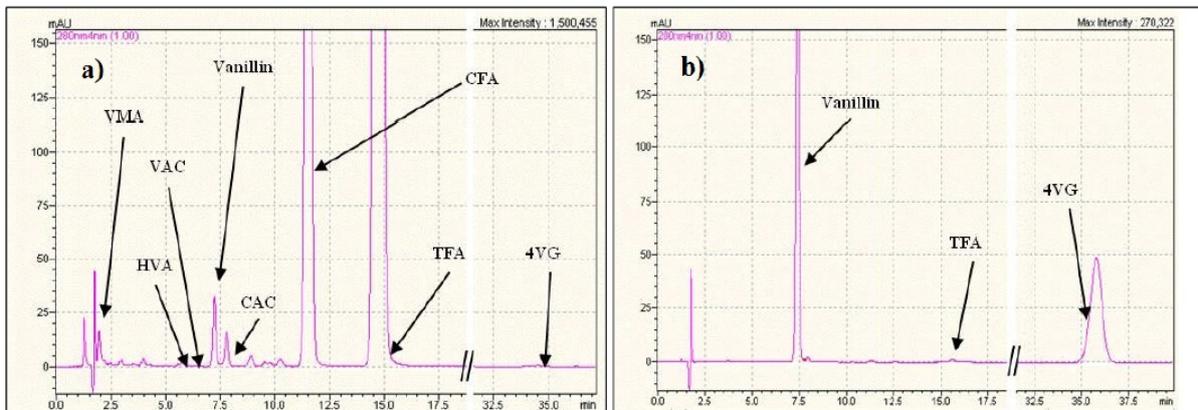


Figura 28 - Cromatogrammi HPLC della soluzione reagente in pervaporazione dopo 2 ore (immagine a sinistra) e del permeato allo stesso tempo (immagine a destra).

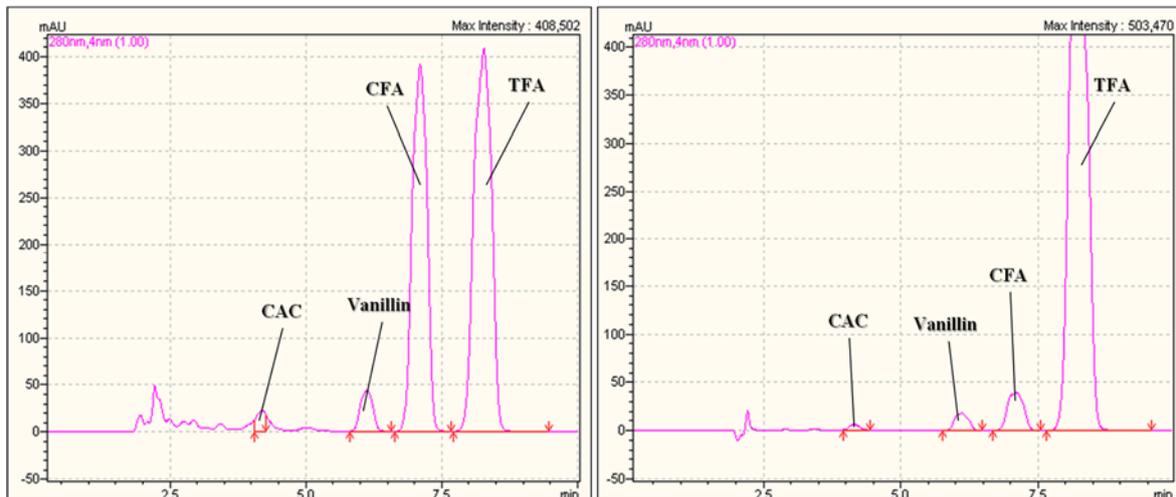


Figura 29- Cromatogrammi HPLC della soluzione reagente in dialisi dopo 2 ore (immagine a sinistra) e del permeato allo stesso tempo (immagine a destra). Il flusso in dialisi è molto più alto di quello in pervaporazione (molto più di dieci volte) e rimane alto a temperatura ambiente. La selettività è molto bassa (alta permeabilità di tutti i composti organici).

Pervaporazione	Dialisi
<ul style="list-style-type: none"> ➤ La volatilità controlla la permeabilità ➤ Le alte temperature favoriscono il fattore di arricchimento e il flusso di vanillina ➤ Condensazione frazionata dei cristalli puri ➤ La polarizzazione di concentrazione è un problema minore 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Si impiega per misurare le proprietà di trasporto ➤ Nessuna evaporazione del permeato ➤ Possibilità di polarizzazione di concentrazione ➤ Alti flussi di vanillina ma basso grado di purificazione ➤ Efficace anche a temperatura ambiente ➤ Simultaneo recupero di vanillina e alimentazione del substrato consumato ➤ Permeazione dell'acqua trascurabile

Tabella 8 - Principali caratteristiche dei processi a membrana corrispondenti alla pervaporazione e alla dialisi

L'interesse per la produzione fotocatalitica di composti chimici fini è limitato dalle attuali norme che regolano l'industria alimentare. Molti aromi importanti, come la vanillina, secondo le normative UE e USA, non possono essere etichettati come naturali se prodotti fotocataliticamente. Al contrario, per la produzione di aromi "naturali" le normative consentono altri processi come la tostatura, il riscaldamento, la distillazione e tanti altri che risultano essere meno green e in alcuni casi senza un severo controllo, con produzione di tracce di sostanze tossiche. Ovviamente l'approccio tradizionale di trasformazione degli alimenti limita le opportunità di innovazione che invece potrebbe migliorare la qualità del prodotto e del processo, includendo anche sicurezza, sostenibilità ed ecocompatibilità [54].

- *Ozonizzazione fotocatalitica nella purificazione dell'acqua*

L'acqua è una risorsa naturale necessaria per ogni forma vivente. Attraverso il suo ciclo permette lo scambio di sostanze ed energia tra gli ecosistemi, e quindi anche fra suolo e atmosfera. L'uomo la utilizza oltre che per alimentarsi, per l'igiene personale e per le attività industriali e non.

Alla cerimonia d'apertura del Vertice sull'acqua di Budapest dell'Ottobre 2013, il direttore generale dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, Dr.ssa Margaret Chan,

ha affermato che *“la gestione integrata delle risorse idriche è una condizione essenziale per l'ulteriore sviluppo umano e la tutela dell'ambiente che avvantaggia tutti: uomini e donne, ricchi e poveri, i paesi altamente industrializzati e quelli meno sviluppati, la nostra generazione e tutte le generazioni future. [...] l'accesso ad acqua potabile, servizi igienico-sanitari, e l'igiene è fondamentale per la salute, il benessere e l'eliminazione della povertà.”* (Chan, 2013).

La Dichiarazione del Millennio delle Nazioni Unite, firmata nel settembre del 2000, contiene gli Obiettivi di Sviluppo del Millennio (*Millennium Development Goals* o MDG), otto obiettivi che tutti i 191 stati membri dell'ONU si sono impegnati a raggiungere per l'anno 2015. Il settimo prevede di garantire la sostenibilità ambientale, in particolare, ridurre della metà, entro il 2015, la percentuale della popolazione senza un accesso sostenibile all'acqua potabile e agli impianti igienici di base (United Nations, 2013).

In generale, sia nei paesi più sviluppati e in quelli in via di sviluppo, grandi quantità di acqua ad uso domestico e ad uso industriale spesso non vengono trattate adeguatamente e pongono seri pericoli per la salute umana, per l'ambiente e per la vita marina. Molti di questi problemi possono essere superati quando l'acqua viene depurata adeguatamente e riutilizzata. Le tradizionali tecniche di depurazione delle acque non sono in grado di rimuovere completamente i contaminanti, soprattutto quelli più persistenti e resistenti all'ossidazione, che possono essere presenti, seppur in concentrazioni molto basse, addirittura nelle acque potabili. Le tecniche più innovative recentemente applicate per la depurazione delle acque si basano su processi di ossidazione avanzata che utilizzano specie altamente reattive e ossidanti quali l'O₃ e i radicali OH; si tratta di metodi molto promettenti, in particolare per il trattamento di acque reflue contenenti composti organici recalcitranti. I processi avanzati di ossidazione possono essere generalmente classificati come: chimici (O₃ e H₂O₂), fotochimici (UV/ossidanti), fotocatalitici (UV/fotocatalizzatore), meccanici

(ultrasuoni), ed elettrici (corona a scarica elettrica). Sebbene questi processi possano usare differenti sistemi di reazione, la loro efficacia è dovuta a caratteristiche comuni, ad esempio, la capacità di generare il radicale ossidrile (OH \cdot). Il radicale ossidrile ha un potenziale di ossidazione estremamente alto (2,33 V) e genera velocità di reazione più alte degli ossidanti convenzionali.

I processi avanzati di ossidazione sono per questo processi molto efficaci anche quando si hanno composti recalcitranti ai trattamenti biologici. In particolare, l'ozonizzazione combinata con la fotocatalisi è una tecnologia molto promettente per la disinfezione e depurazione delle acque potabili e si dimostra superiore ai metodi convenzionali per l'alto grado di degradazione e per la non selettività.

- *Applicazioni della ozonizzazione*

Le reazioni di ozonizzazione sono reazioni redox in cui l'ozono che agisce come elemento ossidante, partecipa alla reazione per degradare l'inquinante e trasformarlo in composti meno nocivi fino ad una sua completa mineralizzazione. Per la precisione, l'ozono può reagire anche con gli ioni bromuro (potenzialmente cancerogeno) presenti nelle acque naturali, creando però sottoprodotti come lo ione ipobromito (OBr $^-$), l'acido ipobromoso (HOBr), il bromoformio (CH $_3$ Br $_3$) e il bromato (BrO $_3^-$). Inoltre, l'ozonizzazione è usata come pretrattamento delle acque di scarico, prima del trattamento biologico negli impianti di depurazione delle acque e, date le eccellenti qualità di disinfezione e di ossidazione, è largamente impiegato per la potabilizzazione dell'acqua in tutto il mondo, di solito come trattamento di preossidazione prima della filtrazione fatta con filtri a sabbia o con carboni attivi [56]. Altri campi di applicazione dell'ozono sono: disinfezione delle piscine, disinfezione della frutta da spore di muffe e lieviti, ecc. sanificazione degli ambienti. Il potere sanificante dell'ozono lo rende un candidato adatto allo scopo anti covid-19 [57]. Secondo un documento pubblicato,

dopo uno studio portato avanti dall'istituto Superiore di Sanità e dall'Inail, per fare chiarezza sull'utilità dell'ozono per la sanificazione nell'attuale contesto pandemico COVID 19, un'azione disinfettante ed efficace contro il SARS-COV-2 è pienamente plausibile; tuttavia sarebbero utili ulteriori studi effettuati secondo standard predefiniti per definire protocolli per la "sanizzazione" efficace e sicura degli ambienti/superfici in modo da poter valutare parametri essenziali quali la concentrazione ed il tempo di contatto. Un effetto benefico in pazienti affetti da COVID-19 è teoricamente anche possibile ma sono indispensabili studi clinici sulla sicurezza e sulla efficacia, specialmente nel caso di pazienti in condizioni clinicamente gravi.

- *La chimica dell'ozono e del radicale ossidrile*

Due sono le principali specie reattive generate dalle tecniche di ossidazione avanzata: l'ozono e il radicale ossidrile·OH. Queste due specie ossidanti hanno comportamenti molto diversi: il radicale ossidrile non è selettivo e attacca tutti i composti presenti nell'acqua da trattare, l'ozono è un ossidante molto selettivo invece e le sue proprietà disinfettanti si basano principalmente sull'attacco diretto. L'ozono può reagire sia direttamente che indirettamente come indicato in figura 30 e i due cammini di reazione portano a prodotti di ossidazione differenti e seguono cinetiche diverse.

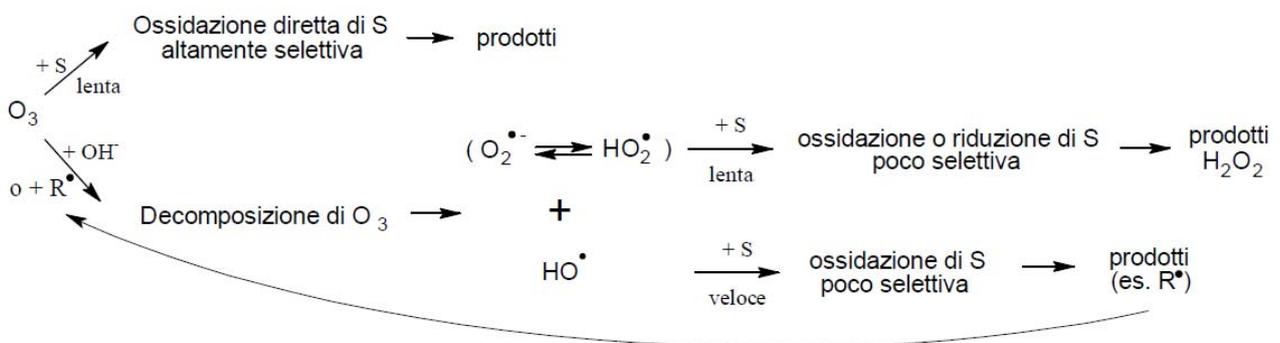


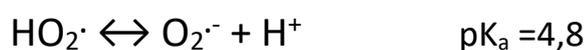
Figura 30 - Cammini principali di reazione dell'ozono.
(Modificato da Hoigné, 1976)

L'ozono molecolare è un composto altamente elettrofilo e tende a reagire con gruppi ricchi di elettroni come i doppi legami carbonio-carbonio, anelli aromatici e ammine non protonate. A causa della sua natura elettrofila l'ozono attacca gli anelli aromatici con sostituzioni idrofile oppure in ciclo di addizioni dipolari [58]. In generale, questo composto reagisce tanto più velocemente con contaminanti dell'acqua organici quanto maggiore è la loro densità elettronica, cioè la loro nucleofilicità. I composti inorganici possono reagire molto più velocemente con l'ozono rispetto ai composti organici. I valori delle costanti di reazione diretta per i composti inorganici coprono un intervallo molto più ampio, oltre 12 ordini di grandezza in confronto ai 6 dei composti organici. In modo simile ai composti organici, la velocità di reazione aumenta all'aumentare della nucleofilicità del composto.

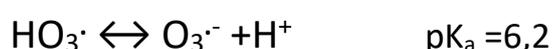
In acqua l'ozono non è stabile e si decompone attraverso un meccanismo a catena che coinvolge radicali e che comprende passaggi di iniziazione, propagazione, e terminazione (Gottschalk, 2000). Il primo passaggio è il decadimento dell'ozono accelerato dagli iniziatori, per esempio lo ione ossidrilico, per formare ossidanti secondari. La reazione tra ioni ossidrilici e ozono porta alla formazione dell'anione superossido e del radicale idroperossido.



Il radicale idroperossido è in equilibrio acido base con l'anione superossido.



L'anione superossido reagisce quindi con l'ozono per formare l'ozonuro che produce il radicale ossidrilico





I radicali generati reagiscono immediatamente e in maniera non selettiva con i composti contenuti nell'acqua. Qui entra in gioco la reazione di ossidazione indiretta dell'ozono, dovuta principalmente al radicale OH.

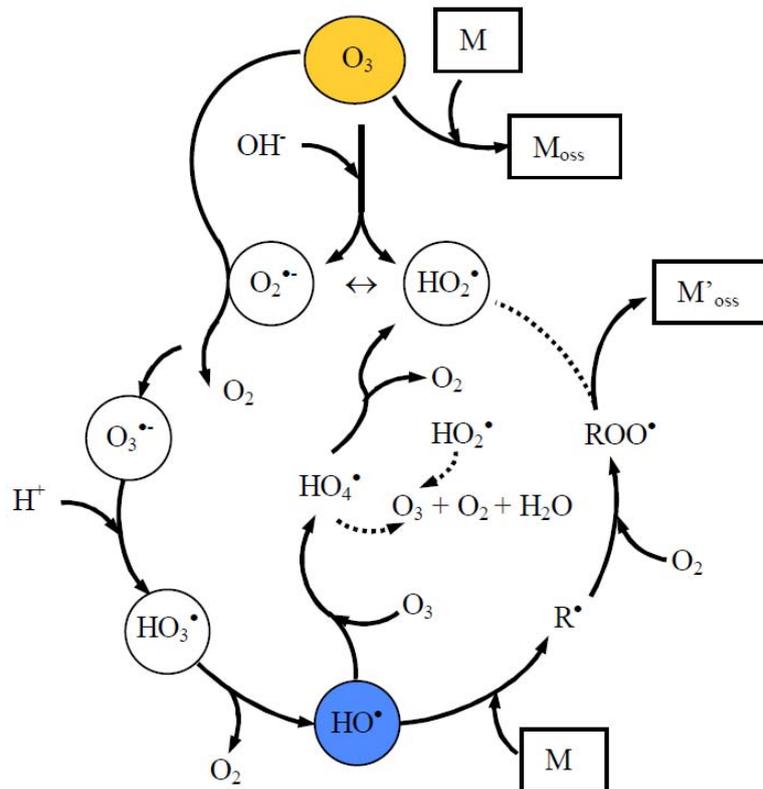


Figura 31 - Ciclo delle reazioni dell'ozono e radicale OH.
(Modificato da Staehelin, 1985; Glaze, 1987 b)

La prevalenza della via diretta o indiretta di ossidazione da parte dell'ozono o del radicale ossidrilico è regolata, oltre che da composti contenuti nell'acqua da trattare, anche dal pH. Normalmente in condizioni acide (pH < 1) domina la via diretta, sopra pH 10 domina l'indiretta. Nelle acque profonde e superficiali in cui il pH è pari a 7 sono importanti entrambi i processi. In acque di scarico speciali perfino a pH 2 può essere rilevante la reazione indiretta, a seconda dei contaminanti/promotori presenti.

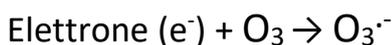
Entrambe le vie vanno tenute in considerazione quando si sviluppa uno schema di trattamento delle acque.

- *Ossidazione fotocatalitica*

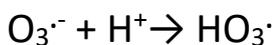
Per poter meglio comprendere l'effetto sinergico tra la fotocatalisi e l'ozonizzazione, è necessario capire il meccanismo di reazione che si sviluppa nel processo integrato, perché questo differisce dal meccanismo di reazione della sola fotocatalisi e della sola ozonizzazione.

L'ozono in presenza del biossido di titanio e di luce UV produce il radicale ossidrilico attraverso un meccanismo che prevede la formazione di un radicale ozonuro ($O_3^{\cdot-}$) (proposto da Sanchez).

L'ozono molecolare adsorbito su un sito attivo del fotocatalizzatore reagisce con gli elettroni della banda di conduzione:



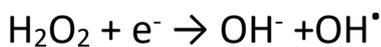
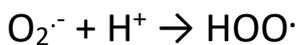
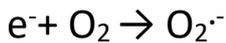
Il radicale ozonuro forma quindi il radicale ossidrilico



Queste reazioni altro non sono che la reazione fotocatalitica in cui l'ozono funge da electron scavenger. L'abilità dell'ozono di catturare l'elettrone è stata dimostrata da Kopf et al. [59], misurando la diminuzione della quantità di ozono nelle sospensioni acquose di TiO_2 in assenza di sostanze organiche. Saturando la soluzione con ozono si blocca l'alimentazione del gas e si accende la lampada UV osservando che la decomposizione dell'ozono è accelerata in presenza di fotocatalizzatore e luce. In

assenza di ozono è l'ossigeno a formare i radicali ossidrili ma la catena di reazioni è iniziata dall'anione super ossido.

Nel caso si utilizzi l'ossigeno, le reazioni di formazione del radicale ossidrile sono:



Confrontando le reazioni con ozono e con ossigeno, si nota che quando è l'ozono a sottrarre l'elettrone prodotto dalla fotocatalisi, basta una sola mole di elettroni per produrre una mole di radicali ossidrili; mentre quando l'elettrone è catturato dall'ossigeno c'è bisogno di tre moli di elettroni per ogni mole di radicale ossidrile prodotto. È ovvio che in presenza di ozono vengono prodotti un maggior numero di radicali ossidrili [60].

L'ozono se esposto a radiazioni UV di opportuna lunghezza d'onda si decompone più velocemente; quindi, la maggiore velocità di scomparsa dell'ozono dipenderà sia dalla presenza del fotocatalizzatore sia dalla fotolisi, secondo la reazione [61]:



La prima reazione avviene in presenza di luce UV con lunghezza d'onda > 300 nm producendo perossido di idrogeno e le reazioni successive portano alla formazione del radicale ossidrile a partire da questo composto.

Nella reazione fotocatalitica oltre alla presenza di ozono si ha anche l'ossigeno disciolto in acqua che in qualche modo, migliora la decomposizione dell'ozono favorendo la formazione del radicale ossidrile.

Nel laboratorio di fotocatalisi presso il quale svolgo le attività sperimentali sono stati condotti esperimenti di ozonizzazione fotocatalitica e l'impianto utilizzato è quello riportato nella figura 32.



Figura 32 - Immagine dell'impianto di laboratorio utilizzato per gli esperimenti di ozonizzazione fotocatalitica

L'impianto è costituito da:

- ✓ un serbatoio;
- ✓ una o due pompe centrifughe;
- ✓ un reattore fotocatalitico anulare;
- ✓ una lampada UVA posizionata sull'asse dell'anello del reattore;
- ✓ un ozonizzatore;
- ✓ una bombola di ossigeno per alimentare l'ozonizzatore;
- ✓ un regolatore del flusso di ossigeno.

La reazione fotocatalitica avviene nel reattore fotocatalitico anulare con pareti in Pyrex. La soluzione da trattare è contenuta invece in un beaker di acciaio inox chiuso con un apposito tappo di PVC nel quale sono alloggiati i tubi che permettono il passaggio del liquido in ingresso e in uscita dal reattore. Sono inoltre previsti altri fori nel tappo che permettono l'alimentazione della corrente gassosa e il prelievo dei campioni. Il flusso di gas (ossigeno o la miscela ossigeno/ozono) viene inviato all'ingresso di una pompa centrifuga sommersa. Nella pompa entra una miscela di acqua e gas e la girante della pompa garantisce la dispersione e la miscelazione delle due fasi.

La miscela di liquido e gas viene fatta passare all'interno del reattore anulare e quindi ricircolata al serbatoio, qui il gas non disciolto si libera e viene eliminato attraverso uno sfogo. Il serbatoio contenente la soluzione reagente può essere termostato, questo aspetto risulta importante dato che al variare della temperatura varia la solubilità dei gas.

2.5 Parametri che influenzano la reazione di fotocatalisi TiO₂/UV

L'efficienza del processo fotocatalitico è misurata in termini di rendimento quantico, cioè numero di eventi che si verificano per fotone assorbito. Poiché non è facile avere una misura della radiazione assorbita in un sistema eterogeneo, a causa del fenomeno della diffusione della luce che avviene sulla superficie del semiconduttore, si considera che venga assorbita completamente tutta la radiazione luminosa, mentre l'efficienza viene valutata come rendimento quantico apparente. Se dalla reazione fotocatalitica si formano diversi prodotti, si misura in genere il rendimento di un particolare prodotto. Per un sistema ideale il rendimento quantico è [62]:

$$\phi = \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_{CR}}$$

cioè proporzionale al processo di trasferimento di carica (K_{CT}) e inversamente proporzionale alla somma tra la velocità di trasferimento della carica e della velocità di ricombinazione di elettrone e lacune (K_{CR}) sia nel volume che in superficie. Per incrementare l'efficienza del sistema fotocatalitico si modifica superficialmente il semiconduttore mediante l'aggiunta di metalli droganti. Tuttavia, ultimamente si sta cercando di estendere la fotosensibilità del biossido di titanio alla regione visibile dello spettro elettromagnetico al fine anche di rendere il processo più economico. Si è proceduto in diversi esperimenti con il dopaggio ionico, o di tipo -n (Nb^{5+} , Sb^{5+} , Mo^{6+} , Ta^{5+}) o di tipo-p (Ga^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) ma sfortunatamente il drogaggio con ioni è stato visto non essere ottimale in quanto inibisce fortemente la reazione e inibisce la resa quantica. Ciò è spiegabile pensando al fatto che entrambe le impurità del donatore pentavalente e le impurità dell'accettore trivalente si comportano come centri di ricombinazione elettrone-lacuna [63].

I principali fattori che influenzano la cinetica delle reazioni fotocatalitiche sono:

- Massa del fotocatalizzatore;
- Lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- Concentrazione iniziale dei reagenti;
- Temperatura;
- Flusso radiante;
- Effetto del Ph;
- Concentrazione di catalizzatore;

L'effetto di tali fattori è rappresentato in figura 33.

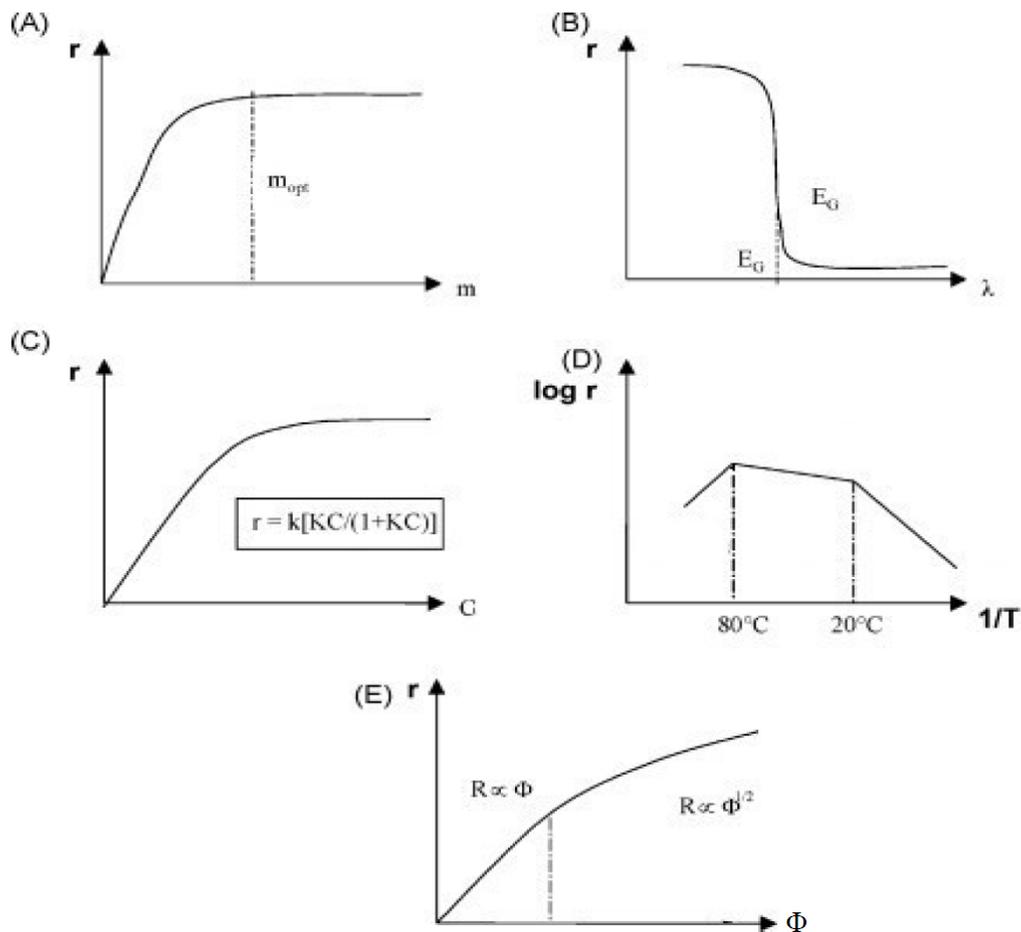


Figura 33 - Influenza sulla velocità di reazione fotocatalitica di (A) massa del fotocatalizzatore, (B) lunghezza d'onda della radiazione incidente, (C) concentrazione iniziale dei reagenti, (D) temperatura e (E) flusso radiante.

Come mostrato in Figura 33, un incremento della massa di fotocatalizzatore utilizzata conduce ad un aumento della velocità di reazione, almeno fino ad un certo valore, oltre cui essa resta circa costante. Un'aggiunta di ulteriore massa oltre m_{opt} non porta benefici alla cinetica della reazione fotocatalitica poiché, anche in base alle diverse configurazioni reattoristiche adottate, la sovrapposizione di più strati di fotocatalizzatore fa sì che una parte di esso non venga più raggiunto dalla radiazione luminosa, risultando inattivo.

Per quanto riguarda l'effetto della lunghezza d'onda della radiazione incidente, è già stato evidenziato precedentemente che il fotocatalizzatore viene attivato solo grazie all'assorbimento di fotoni con un'energia superiore al suo band gap (EG, Figura 33 B). Per questo il materiale deve essere colpito da una radiazione con opportuna lunghezza d'onda: ad esempio, nel caso di ossido di titanio, il band gap è pari a 3,2 eV (anatasio) ed è necessaria una radiazione con $\lambda < 387,5$ nm.

In Figura 33 C si mostra l'influenza della concentrazione iniziale di reagenti. Si può notare come anche in questo caso, oltre una certa soglia, il contributo di una maggiore concentrazione di reagenti risulta trascurabile per la cinetica di reazione. La ragione di questo comportamento va ricercata nel fatto che la cinetica di reazione è descrivibile con un modello di Langmuir-Hinshelwood, secondo la equazione seguente:

$$r = K * \theta = k * \frac{K * C}{(1 + K * C)}$$

Nella formula, k è la costante cinetica della reazione, K la costante di equilibrio di adsorbimento, C la concentrazione iniziale dei reagenti e θ il grado di ricoprimento del catalizzatore. Se la concentrazione dei reagenti è bassa, il prodotto $K * C$ è molto minore di uno. La cinetica si può approssimare a quella di un processo di primo ordine, in cui la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione. Nel caso in cui si

abbia invece alta concentrazione dei reagenti, il prodotto $K \cdot C$ risulta molto superiore ad uno e la cinetica si approssima a quella di un processo di ordine 0, indipendente dalla concentrazione.

Le specie chimiche coinvolte in una reazione fotocatalitica devono essere adsorbite sui siti attivi della superficie del catalizzatore per poter reagire. Il processo di adsorbimento è un processo esotermico, favorito a temperature basse. Di contro, dopo la reazione, i prodotti devono desorbirsi dalla superficie del catalizzatore, in modo che i siti attivi possano essere occupati da nuove molecole di reagenti. Il processo di desorbimento, diversamente da quello di adsorbimento, è endotermico e quindi favorito a temperature elevate. Inoltre, i processi fotocatalitici avvengono a temperature prossime a quella ambiente, poiché non è richiesta un'attivazione termica del catalizzatore. Alla luce di queste considerazioni si può spiegare l'andamento della velocità di reazione al variare della temperatura, mostrato in Figura 33 D. Si osserva, infatti, che se la temperatura scende al di sotto di 20°C la velocità di reazione diminuisce poiché in queste condizioni l'adsorbimento dei reagenti è molto efficace ma non lo è altrettanto il desorbimento dei prodotti, che via via inibiscono l'attività del catalizzatore; viceversa, se la temperatura supera gli 80°C risulta sfavorito l'adsorbimento dei reagenti sui siti attivi e proprio l'adsorbimento diventa lo step limitante della reazione. Di conseguenza è opportuno, per condurre efficacemente una reazione fotocatalitica, provvedere al raffreddamento del reattore utilizzato. Per tempi di irraggiamento sufficientemente lunghi con radiazioni molto energetiche come quelle UV è inevitabile un marcato aumento della temperatura nell'ambiente di reazione.

La proporzionalità di r (velocità di reazione) rispetto a f (flusso radiante o irradianza o intensità luminosa, cioè potenza per unità di superficie) dimostra la natura fotoindotta dell'attivazione del TiO_2 (figura E). Aumentando la quantità di luce che irradia il fotocatalizzatore si ha un aumento del numero di doppietti lacuna-elettrone

generati. In letteratura si trova che la dipendenza della cinetica di reazione dall'intensità luminosa segue una legge di potenza in cui l'esponente α della equazione seguente dipende dalla intensità luminosa, variando tra 0 ed 1.

$$R = k (e^{-''})^\alpha$$

In pratica si osserva che la cinetica è lineare, ordine 1, per valori bassi dell'intensità della radiazione, e con l'aumentare della intensità l'ordine della cinetica diminuisce passando a 0,5, ed oltre un certo valore la velocità di reazione è indipendente dal flusso fotonico, cinetica di ordine 0. Al di sopra di determinati valori, r diviene proporzionale a $f^{1/2}$. In questo caso la velocità di formazione elettrone-lacuna diviene maggiore della velocità di fotocatalisi, favorendo la ricombinazione dei portatori di carica [63]. Perciò sarà necessario lavorare nel range in cui r è proporzionale a f .

Il pH della fase liquida è un parametro importante per la fotocatalisi, in quanto può influenzare il comportamento dell'adsorbimento del substrato, favorire o sfavorire la formazione di radicali ossidrilici $\cdot\text{OH}$, e influisce sul potenziale di ossidoriduzione. È noto che lo stato di ionizzazione della superficie del catalizzatore dipende dal pH, ed è possibile definire il punto di zero carica come il valore del pH per cui la superficie del catalizzatore non è carica. Oltre agli effetti di carica sul catalizzatore si hanno anche gli effetti di carica sul substrato, è noto che alcuni composti non sono carichi per valori di pH inferiore al pK_a mentre sono caricati negativamente per valori di pH superiori. È quindi possibile che si sviluppino dei fenomeni di repulsione che rallentano la reazione di ossidazione.

In figura 34 si mostra l'influenza della concentrazione di catalizzatore.

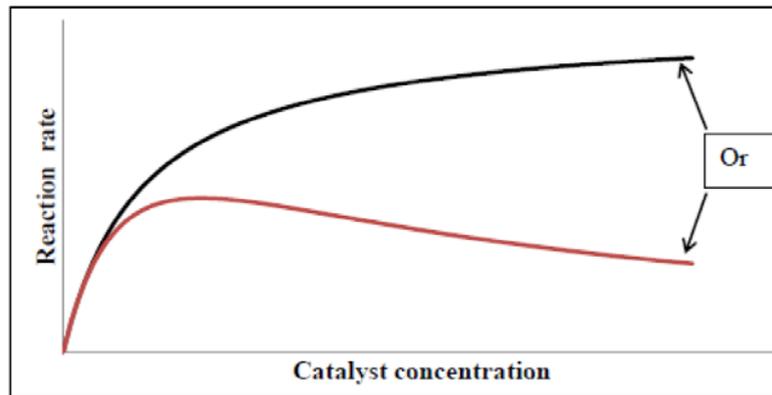


Figura 34 - Andamento qualitativo della velocità di reazione con il la concentrazione di catalizzatore

Si ha una fase iniziale di diretta proporzionalità tra la velocità di reazione e la C_{cat} dopodichè si possono osservare due diversi comportamenti:

- La curva della velocità di reazione in funzione di C_{cat} ha un comportamento asintotico [64];
- La curva della velocità di reazione presenta un massimo oltre il quale decresce [65];

Sebbene il numero di siti attivi aumenti con la concentrazione del fotocatalizzatore, a concentrazioni molto elevate si avrà che la diffusione della luce all'interno del sistema reagente non è efficace. Inoltre, aumentando la quantità di catalizzatore in sospensione, aumenta la tendenza a formare agglomerati che contribuiscono a ridurre l'efficienza ottica del sistema [66]. Per questo motivo quando si lavora con reazioni fotocatalitiche bisogna trovare la "concentrazione ottimale" per bilanciare i due effetti contrastanti che si osservano aumentando la concentrazione del catalizzatore: aumento dei siti attivi, e perdita di efficacia nell'utilizzo della luce irradiata. Ovviamente la "concentrazione ottimale" riportata dai diversi autori è da ritenersi valida solo per un determinato sistema reagente e non rappresenta un valore universale in quanto essa dipenderà da tipo di catalizzatore utilizzato, dal reattore, dalla intensità di luce utilizzata.

2.6 Alcuni aspetti peculiari dei sistemi fotocatalitici

2.6.1 Perché i sistemi fotocatalitici sono più complessi dei sistemi reagenti?

Tra i diversi agenti che partecipano alla fotocatalisi, i fotoni contribuiscono a nominare il processo e a caratterizzare il meccanismo di reazione, che, diversamente da quello delle reazioni abituali, non è attivato termicamente. Infatti, il primo step di una reazione fotocatalitica è l'assorbimento da parte del fotocatalizzatore di fotoni con una "appropriata" energia. L'assorbimento di questi fotoni causa il passaggio di un elettrone dalla banda di valenza di un semiconduttore (in questo caso il fotocatalizzatore) alla banda di conduzione, innescando così la sequenza di ulteriori steps elementari, che conducono alla fine alle trasformazioni desiderate. Questo primo step apparentemente semplice (l'assorbimento dei fotoni) in realtà rende lo studio dei reattori fotocatalitici molto complesso e atipico cosicché l'ingegneria dei "reattori fotocatalitici" sembra essere diversa dalla ingegneria dei "reattori chimici". Con l'obiettivo di riconciliare questi due aspetti verso un'unica visione, è necessario focalizzare l'attenzione sulle differenze e analogie tra "l'ingegneria dei reattori fotocatalitici" e "l'ingegneria dei reattori chimici".

I sistemi fotocatalitici sono più complicati degli altri sistemi reagenti perché prima di tutto già il solo fornire una definizione esatta di fotocatalisi e di fotocatalizzatore è probabilmente un compito difficile. Le definizioni proposte da Braslovsky et al. per IUPAC sono tra le definizioni più accreditate e sono le seguenti:

La fotocatalisi è "il cambiamento della velocità di reazione chimica o della sua iniziazione sotto l'azione della radiazione ultravioletta, visibile, o infrarossa in presenza di una sostanza, il catalizzatore, che assorbe la luce ed è coinvolto nella trasformazione chimica dei partners di reazione".

Un fotocatalizzatore è “una sostanza capace di produrre, mediante assorbimento di radiazione ultravioletta, visibile, o infrarossa, trasformazioni chimiche dei partners di reazione prendendo parte ripetutamente con loro ad interazioni chimiche intermedie e rigenerando la sua composizione chimica dopo ogni ciclo di tali interazioni”.

È evidente che queste definizioni sono relativamente complesse con molte precisazioni al fine di renderle il più rigorose e generali possibili.

È interessante notare come nello stesso documento la definizione di “catalizzatore” sembra essere più semplice (“sostanza che partecipa ad una particolare reazione chimica e così incrementa la sua velocità a causa di un cambiamento nel meccanismo, ma senza un netto cambiamento nell’ammontare di questa sostanza nel sistema”). D’altra parte, alcuni autori hanno dubbi sul fatto che i processi che comunemente sono assunti come fotocatalitici, siano realmente catalitici. Ma comunque tutti sono d’accordo che in fotocatalisi i fotoni devono essere assorbiti per attivare la reazione. Va sottolineato che in fotocatalisi anche altri agenti sono necessari: il fotocatalizzatore, il substrato e altri “partners di reazione” come i cosiddetti “electron scavengers”. Ovviamente tutti questi aspetti rendono lo scenario estremamente articolato.

Nella tabella 9 sono riportati alcuni fattori che caratterizzano lo studio e l’analisi dei sistemi fotocatalitici eterogenei rispetto ai sistemi di reazione omogenea, catalisi eterogenea, ed altre reazioni fotoattivate. Inoltre, la complessità dei sistemi in esame cresce da sinistra verso destra, passando quindi dalla reazione omogenea alla fotocatalisi.

Type of Reaction	Homogeneous	Heterogeneous Catalysis	Photochemical	Photocatalytic Photobiological
Implicated agents	Reactants	Reactants Catalyst (porous)	Reactants Photons	Substrates Photons Photocatalyst or organisms “Reaction partners”
Relevant phenomena	Momentum and mass transport Relatively simple kinetics	External mass transport Internal mass transport Complex kinetics (often simplified forms can be used)	Momentum and mass transport Transport of photons in presence of low or no scattering Kinetics of intermediate complexity	External mass transport Internal mass transport in films Transport of photons in presence of high scattering Complex kinetics
Typical mathematical modeling	Mass balances in: Plug flow (ODE) Transient (ODE) Perfectly mixed systems (algebraic equations) PDEs for nonideal reactors	ODE or Algebraic equations for the bulk Local mass balances in the pores (PDE) → effectiveness factor	Mass balances (ODEs or PDEs) Radiant energy transport (no scattering) → PDEs, Lambert–Beer law, only one direction of propagation with collimated light	Local mass balances (PDEs) Radiant energy transport (high scattering) → One integro-differential equation for each direction (infinite directions)
Effective utilization of the system	Mixing	Mixing High effectiveness factor	Mixing Effective utilization of the reactor volume Satisfactory light absorption High reaction rate	Mixing Effective utilization of the reactor volume Effective utilization of the photocatalyst Satisfactory light absorption High reaction rates

Tabella 9 - Confronto degli aspetti che caratterizzano lo studio dei reattori con differenti tipi di reazioni

Essenzialmente la maggior parte delle difficoltà incontrate nei sistemi fotoattivati derivano dal comportamento distintivo dei fotoni la cui “disponibilità” influenza la velocità di reazione. Infatti, all’interno di ciascun reattore fotocatalitico la “disponibilità” dei fotoni è intrinsecamente non uniforme perché i fotoni devono essere assorbiti per attivare la reazione. La loro distribuzione potrebbe essere uniforme soltanto se non avvenisse nessuna reazione fotocatalitica nel reattore. In realtà, il caso particolare del film catalitico uniformemente illuminato che partecipa

alla reazione potrebbe rappresentare una eccezione alla regola ma va anche detto che questo caso è di minore importanza pratica perché la produttività di un sistema del genere è veramente bassa.

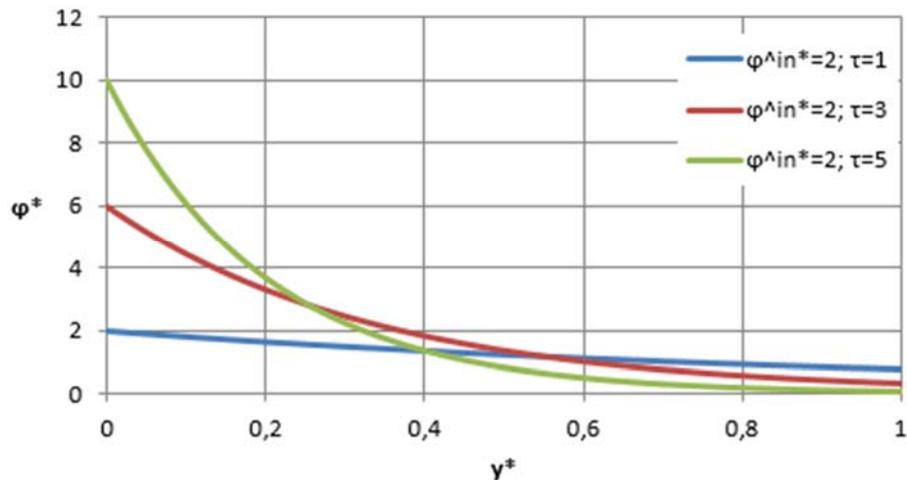


Figura 35 - L'assorbimento è il primo step per attivare la reazione e causa una attenuazione della intensità di radiazione all'interno del reattore. Rappresentazione dell'andamento della rate of photon absorption (ϕ) in funzione della distanza y dall'ingresso del reattore. Le curve sono parametriche nello spessore ottico τ mentre l'intensità iniziale è la stessa (ϕ_{in}).

- I fotoni sono reagenti?

La risposta alla domanda dovrebbe essere no, perché è evidente che i fotoni, diversamente dai reagenti non hanno massa. Tuttavia, recentemente è stato stabilito che:

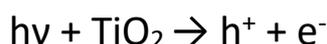
“.....i fotoni possono essere trattati come reagenti immateriali” [72]

“ La luce del sole, un reagente davvero unico, rappresenta la nostra definitiva fonte di energia” in “ Light : A very peculiar reactant and product” di Balzani et al.

Quindi, sotto certi punti di vista ci sono importanti analogie tra i fotoni e i reagenti chimici:

- Sia i fotoni che i reagenti sono usati dalla reazione fotocatalitica;

- Una mole (o un Einstein, è un numero di fotoni pari al numero di Avogadro) è l'unità che viene preferita per misurare sia il numero di fotoni che il numero di molecole reagenti;
- Uno step di un evento fotocatalitico è rappresentato nella forma di una equazione stechiometrica



Chemical reactant	Photon
Concentration	Volumetric rate of photon absorption
1 mole of reactant	A Einstein of photons
Thiele modulus	Optical thickness
Effectiveness factor of a porous catalytic particle	Effectiveness factor of the photocatalytic reactor
Conversion	Fraction of absorbed photons
Selectivity	Quantum yield
Yield	Yield of photon utilization

Tabella 10 - Corrispondenze tra i reagenti chimici e i fotoni

La principale differenza tra i due sistemi (reagenti chimici e fotoni) consiste nel modo in cui l'energia raggiante viene trasportata all'interno del reattore. I reagenti chimici vengono trasportati ad una velocità che è di diversi ordini di grandezza più bassa della velocità della luce; la luce è un mezzo molto veloce con il quale trasferire energia ed informazioni attraverso lo spazio. A tal proposito sussiste il seguente paradosso: “i fotoni sono molto veloci ma in un fotoreattore, la sostituzione di quelli che sono stati

assorbiti e perciò usati dalla reazione non è per niente efficace!” Una conseguenza è che in ogni fotoreattore la distribuzione dei fotoni non è uniforme; inoltre, piuttosto che considerare la “concentrazione di fotoni” che in teoria potrebbe implicare di misurare un loro valore locale (impossibile a causa del cosiddetto “observer effect” ovvero qualunque strumento di misurazione altererebbe il valore) è più usuale e corretto misurare la loro velocità.

Il flusso di fotoni, la velocità specifica o volumetrica di assorbimento dei fotoni, etc. sono quantità collegate alla loro velocità. La distribuzione di essi pure è non uniforme all’interno del reattore: i fotoni non sono “consumati” dalla reazione; diversamente l’assorbimento è un processo che “consuma” i fotoni. La reazione fotocatalitica non usa i fotoni ma solamente una parte di essi, ovvero i “fotoni assorbiti”. In altre parole, la velocità di assorbimento dei fotoni da parte del fotocatalizzatore è indipendente dalla velocità di reazione, ma non viceversa.

In un reattore, il modo più semplice per migliorare il trasferimento di massa dei reagenti è miscelando. Ma i fotoni, diversamente dai reagenti, non possono essere miscelati perché molto veloci e l’avvezione non è un modo praticabile per trasportare i fotoni. Ogni ipotetico strumento di miscelazione sarebbe troppo lento per “accelerarli”. I riflettori e i possibili scattering tra le particelle, sotto alcuni aspetti, si comportano come mixer statistici dei fotoni, ma la loro efficacia nel ridistribuirli e rendere più uniforme l’illuminazione all’interno del reattore rimane bassa e può essere sfruttata solo in alcuni casi speciali.

Dunque non si è in grado di operare una omogeneizzazione risolutiva, allora considerando la non uniformità del campo radiativo (la misura della “concentrazione” locale dei fotoni ovvero la rate of photon absorption è impossibile a causa dell’observer effect; l’“assorbimento” e lo “scattering” sono i due tipi di interazione dei fotoni con la materia ed entrambi causano una variazione della intensità di radiazione) è giusto considerare come sia possibile stimare la distribuzione della luce

all'interno del reattore. La velocità (locale) delle reazioni fotoattivate dipende dalla "disponibilità" locale dei fotoni. L'unico metodo che permette di avere una conoscenza affidabile sulla distribuzione interna dei fotoni utilizza la cosiddetta "Radiative transfer equation" (RTE) [73].

2.6.2 Trasporto di energia radiante in un sistema fotocatalitico ed equazione di bilancio di energia raggianti (RTE)

Il comportamento dei fotoni nella materia è molto diverso da quello delle particelle cariche. Infatti, la mancanza di carica elettrica rende impossibili collisioni elastiche e anelastiche con gli elettroni atomici del mezzo assorbente. L'assorbimento e lo scattering (insieme con l'emissione) sono fenomeni di interazione dei fotoni con la materia, che devono essere tenuti in considerazione nel bilancio di energia raggianti in quanto essi causano una variazione dell'intensità di radiazione.

Quando l'atomo viene investito da un fascio di luce (radiazione elettromagnetica) i fotoni colpiscono gli elettroni degli atomi. La collisione tra i fotoni ed elettroni fornisce energia all'elettrone che si sposta su un livello energetico più esterno e praticamente con l'impatto l'elettrone assorbe l'energia del fotone. Lo scattering invece ha luogo quando un fotone devia dalla sua traiettoria, a causa della interazione con una particella. In fotocatalisi lo scattering è un fenomeno diffuso nei sistemi con particelle (nano) di fotocatalizzatore (slurry systems) in sospensione e sebbene presentino l'inconveniente problematico di separazione post processo, sono comunque utilizzati largamente nei reattori fotocatalitici per via delle maggiori performances in confronto all'impiego del fotocatalizzatore sottoforma di film opportunamente supportati.

La valutazione dell'energia raggianti viene fatta risolvendo l'equazione di bilancio della radiazione luminosa (RTE).

$$\frac{dI_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}})}{ds} = \varepsilon_\lambda I_{bb,\lambda}(T) - \kappa I_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}}) - \sigma_\lambda I_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}}) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}}') \Phi_\lambda(\bar{\mathbf{s}}', \bar{\mathbf{s}}) d\Omega'$$

$I_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}})$ rappresenta l'ammontare di energia radiante per unità di lunghezza λ , che fluisce attraverso l'area unitaria perpendicolare alla direzione $\bar{\mathbf{s}}$, per unità di tempo e per unità di angolo solido;

$\bar{\mathbf{s}}$ è il versore che indica una certa direzione r , quindi è la coordinata lineare nella direzione r ;

$\varepsilon_\lambda I_{bb,\lambda}(T)$ è il termine di emissione;

ε_λ è il coefficiente di emissione del mezzo alla lunghezza d'onda λ ;

$I_{bb,\lambda}$ è l'intensità emessa a lunghezza d'onda λ da un corpo nero a temperatura T . È giusto osservare che in fotocatalisi il termine di emissione può essere sicuramente trascurato in quanto può risultare importante soltanto a temperature più alte della temperatura ambiente.

κ_λ è il coefficiente di assorbimento alla lunghezza d'onda λ ;

$\kappa_\lambda I_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}})$ rappresenta il termine di assorbimento;

σ_λ è il coefficiente di scattering alla lunghezza d'onda λ ;

$\sigma_\lambda I_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}})$ rappresenta il termine di out scattering (ovvero l'energia che viene persa lungo la direzione considerata $\bar{\mathbf{s}}$;

$\frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_0^{4\pi} I_\lambda(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{s}}') \Phi_\lambda(\bar{\mathbf{s}}', \bar{\mathbf{s}}) d\Omega'$ rappresenta il termine di in-scattering ovvero l'energia radiante che da una certa direzione $\bar{\mathbf{s}}'$ entra nella direzione considerata $\bar{\mathbf{s}}$;

$\phi_\lambda(\bar{s}', \bar{s})$ è la frazione di fase e $d\Omega'$ è l'angolo solido differenziale che è allineato con la direzione \bar{s}' . Questa funzione tiene conto della probabilità che i fotoni vengano scatterati dalla direzione \bar{s}' alla direzione considerata \bar{s} .

Soltanto quando lo scattering è assente (non è assolutamente il caso dei sistemi con fotocatalizzatore in sospensione) la RTE si semplifica e diventa:

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = -K_\lambda I_\lambda$$

Si tratta della forma differenziale della equazione di Lambert-Beer che risolta dà

$$I_\lambda = I_{\lambda,0} \exp(-K_\lambda s) \text{ dove } I_{\lambda,0} \text{ è l'intensità a } s=0.$$

La RTE presenta alcune sostanziali differenze rispetto al bilancio di massa locale o energia locale. Da un punto di vista matematico la radiative transfer equation è una equazione integro-differenziale mentre i bilanci di massa e di energia sono equazioni differenziali parziali. Inoltre, nella RTE, il termine di avvezione, che appare nelle equazioni del bilancio di massa e di energia, non è presente in quanto i fotoni diversamente dai reagenti materiali non sono né prodotti né consumati direttamente dalla reazione; infatti, la velocità di assorbimento dei fotoni è spesso indipendente dalla velocità di reazione mentre l'opposto è falso. Questo aspetto è importante perché in molti casi, sebbene non tutti i casi, si disaccoppia la RTE dalle equazioni di bilancio di massa dei reagenti così da permettere di risolvere la RTE indipendentemente dagli altri bilanci. Dunque, se si assume che il fotocatalizzatore sia uniformemente distribuito nel reattore e che l'assorbimento e lo scattering non dipendano dalla concentrazione della specie che viene degradata (substrato organico), allora è possibile disaccoppiare il problema di trasporto di energia raggiante da quello di materia.

Il processo che causa la scomparsa dei fotoni è l'assorbimento da parte del fotocatalizzatore (e possibilmente di altre sostanze). L'assorbimento dei fotoni è il

primo step di un processo fotocatalitico, e, conseguentemente, la velocità di assorbimento dei fotoni da parte del fotocatalizzatore (the volumetric rate of photon absorption (VRPA) o la specific rate of photon absorption (SRPA)) influenza in maniera definitiva la velocità del processo fotocatalitico; è un termine che compare nella equazione cinetica. In altre parole, la velocità volumetrica o specifica di assorbimento dei fotoni è una variabile intensiva che misura la disponibilità dei fotoni assorbiti ad attivare la reazione. Il campo di radiazione all'interno del reattore fotocatalitico è quindi intrinsecamente non uniforme a causa del marcato assorbimento della radiazione e dello scattering da parte del fotocatalizzatore. Di conseguenza, visto che la LVRPA (local volumetric rate of photin absorption) influisce sulla equazione cinetica, si avrà un campo di velocità spazialmente distribuito.

La RTE deve essere considerata per ciascuna possibile direzione per cui il numero di RTE_s diventa in teoria infinito. Il problema si semplifica e diventa monodimensionale quando lo scattering è assente e quando si è in presenza di una illuminazione collimata. Generalmente la soluzione numerica delle RTE_s può essere ottenuta usando diversi metodi:

- modelli semplificati, per esempio il modello di Kubelka-Munk, che trasforma l'RTE in due equazioni differenziali ordinarie risolvibili analiticamente;
- metodi che sfruttano una valutazione statistica simulando il campo di radiazione attraverso una generazione casuale di fotoni (Monte-Carlo);
- metodi semplificati a due, tre e sei flussi;
- metodi di discretizzazione delle equazioni differenziali *Discrete Ordinate Method* (DOM), che consiste nel trasformare l'RTE in un sistema di equazioni algebriche,
- metodi di discretizzazione che dividono le direzioni e lo spazio in volumi di controllo (Finite Volume Method, FVM) su cui integrare l'equazione differenziale

Tra i suddetti metodi, il FVM è quello che fornisce i risultati migliori.

Occorre comunque conoscere o valutare:

- le condizioni al contorno, che dipendono dalla sorgente luminosa e dalla sua geometria;
- i coefficienti di assorbimento k_λ e di scattering σ_λ , caratteristici del fotocatalizzatore utilizzato;
- la funzione di fase $\phi_\lambda(\bar{s}', \bar{s})$ caratteristica del fotocatalizzatore.

La funzione di fase rappresenta la probabilità che una radiazione in direzione s' subisca uno scattering in direzione s . Questo termine dà alla RTE la sua natura integro differenziale ed è responsabile delle difficoltà che si incontrano nella integrazione numerica. La scelta della funzione di fase rappresenta pertanto un passaggio molto importante quando si vuole risolvere la RTE e determinare il campo di illuminazione all'interno di un reattore fotocatalitico.

$$\phi_\lambda(\bar{s}', \bar{s}) = \frac{1-g_\lambda^2}{(1+g_\lambda^2-2g_\lambda \alpha)} \quad \text{dove } g_\lambda \text{ è il fattore dimensionale asimmetrico.}$$

Dipendentemente dai valori di g_λ si ottengono diversi tipi di scattering così come indicato nella figura 36.

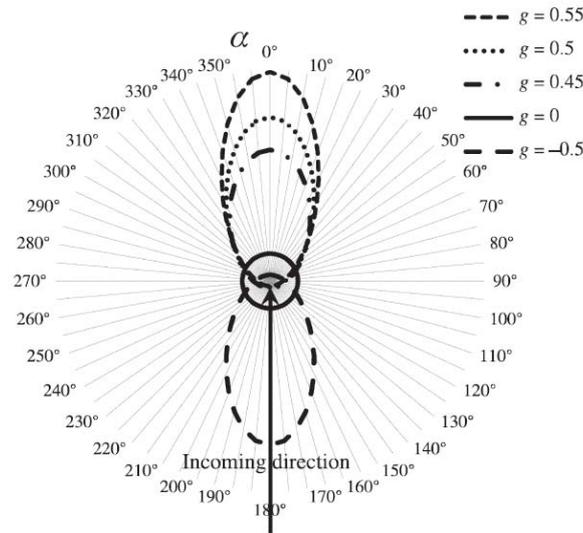


Figura 36 - La funzione di fase a differenti valori di g_{λ} . Scattering isotropico ($g = 0$), forward scattering ($g = 0,45$; $g = 0,5$; $g = 0,55$), backward scattering ($g = -0,5$).

Negli anni sono stati effettuati numerosi esperimenti per determinare le proprietà dei maggiori fotocatalizzatori commerciali. Queste proprietà ottiche sono direttamente correlate al comportamento del sistema reagente.

Report delle caratteristiche fisiche e ottiche del biossido di titanio in sospensione acquosa si possono trovare in letteratura [73][74].

Una volta che $I_{\lambda}(r,s)$ all'interno del reattore è stata ottenuta, è possibile calcolare VREA, e'''

$$e'''(\bar{r}) = K_{\lambda} \int_0^{4\pi} I_{\lambda}(\bar{r}, \bar{s}') d\Omega'$$

e tenendo conto della legge di Plank $E = hv$, si ha

$$\varphi_{\lambda}(\bar{r}) = e_{\lambda}'''(\bar{r}_{\lambda}) \frac{\lambda}{hcN_{av}}$$

dove h è la costante di Plank, c è la velocità della luce, N_{av} è il numero di Avogadro.

Un importante risultato ottenuto (confermato poi dalla analisi cinetica) è la diretta proporzionalità tra VREA ($e_{\lambda}'''(\bar{r})_{\lambda}$) e SRA ($\hat{\varphi}_{\lambda}(\bar{r})$) con $\hat{\varphi}_{\lambda}(\bar{r}) = \frac{\varphi_{\lambda}(\bar{r})}{\rho_{cat}}$ [73].

2.6.3 L'importanza dello spessore ottico

L'analisi e il design dei reattori fotocatalitici è un'operazione piuttosto onerosa non solamente perché i fotoni, si comportano in maniera differente dai reagenti chimici ma anche per via della cinetica complessa dei fotoni (dovuta all'impossibilità di ottenere un campo radiativo uniforme, l'impossibilità di misurare la "concentrazione" locale). Tuttavia, lo "spessore ottico" figura come uno dei parametri (oltre al modulo di Thiele ϕ) che governa il comportamento di un reattore fotocatalitico in quanto esso influenza la sua performance; d'altra parte lo spessore ottico compare ogni qualvolta ci sono sistemi per i quali l'assorbimento dei fotoni ricopre un ruolo importante.

È giusto comprendere il significato fisico dell'optical thickness. D'ora in poi per semplicità si ipotizza che la radiazione sia monocromatica, senza che questa ipotesi possa però comportare una perdita di generalità per le conclusioni che possono essere facilmente estese anche al caso di radiazione policromatica.

Lo spessore ottico è il prodotto del coefficiente di estinzione β per lo spessore geometrico del reattore, L_0 , che è la dimensione del sistema nella principale direzione di propagazione della luce.

$\frac{1}{\beta}$ = libero cammino medio dei fotoni all'interno del reattore

β = coefficiente di estinzione. Ha le dimensioni del reciproco di una lunghezza (L^{-1}) e il suo reciproco, β^{-1} (L) rappresenta il cosiddetto "main free path of the photons" ovvero la distanza media che un fotone è in grado di percorrere senza essere assorbito o scatterato.

$$\tau = \beta \cdot L_0 = \frac{L_0}{\text{main free path of photons}} = \text{spessore ottico}$$

Da precisare che in un reattore fotocatalitico con i fotoni che entrano da una sola interfaccia, il libero cammino medio rappresenta anche la caratteristica profondità di penetrazione dei fotoni, L_{pp} , nel reattore. Quindi, l'optical thickness, è il rapporto tra lo spessore geometrico e la profondità caratteristica di penetrazione:

$\tau = \frac{L_0}{L_{pp}}$ Praticamente τ rappresenta lo spessore geometrico misurato con L_{pp} come unità di misura.

Introducendo il coefficiente di estinzione specifico $\beta' = \frac{\beta}{\rho_{cat}} = \frac{K + \sigma}{\rho_{cat}} = K' + \sigma'$

Con K' = coefficiente di assorbimento specifico

σ' = coefficiente di scattering specifico

si ottiene $\tau = \beta' \cdot \rho_{cat} \cdot L_0 = (K' + \sigma') \cdot \rho_{cat} \cdot L_0 = (K' + \sigma') \cdot \frac{m_{cat}}{V} \cdot L_0$

Tuttavia, per un dato reattore fotocatalitico, lo spessore, L_0 , è fissato e ρ_{cat} risulta essere linearmente dipendente da τ : $\rho_{cat} = \frac{\tau}{L_0 \cdot \beta'}$ perché β' è solitamente costante.

In altre parole, l'optical thickness rappresenta anche una misura della concentrazione in massa del catalizzatore. La concentrazione in massa normalizzata del fotocatalizzatore ρ_{cat}^* può essere definita come $\rho_{cat}^* = \frac{\rho_{cat}}{\rho_{cat,ref}}$ dove il valore di riferimento, $\rho_{cat,ref}$, dovrebbe essere un valore caratteristico di questa variabile (concentrazione). Una scelta ragionevole e conveniente per il valore di riferimento è $\rho_{cat,ref} = \beta' L_0$ che è il valore di $\rho_{cat,ref}$ che corrisponde allo spessore ottico unitario ($\tau = 1$) nel reattore. In questo modo τ è una misura della concentrazione normalizzata del fotocatalizzatore in quanto risulta $\tau = \rho_{cat}^*$

The optical thickness, τ

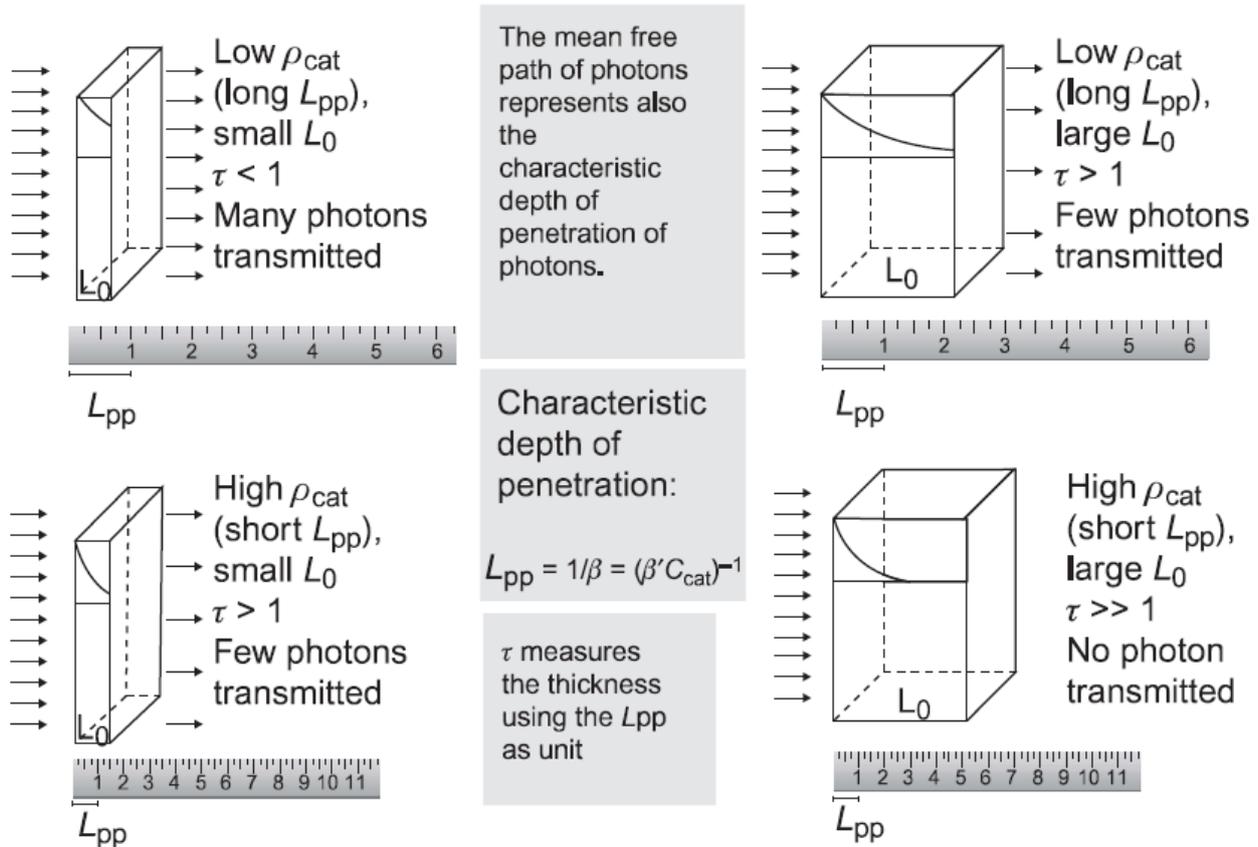


Figura 37 - Rappresentazione schematica di come l'optical thickness τ , sia una misura dello spessore geometrico e degli effetti della concentrazione in massa del fotocatalizzatore, ρ_{cat} , e dello spessore geometrico, L_0 , su τ .

Lo spessore ottico τ è uno dei parametri che è stato ottenuto applicando il teorema di Buckingham; perciò, i risultati per un dato valore dello spessore ottico raggiungono il massimo grado di generalità. La stessa cosa non può essere detta per la concentrazione in massa del fotocatalizzatore, ρ_{cat} , e peggio ancora per lo spessore geometrico L_0 , o per l'ammontare di fotocatalizzatore, m_{cat} , che non sono variabili intensive. Dunque, i risultati riscossi per un dato valore di uno di questi fattori non sono generali perché in un sistema differente con il medesimo valore di quel fattore ma diversi valori degli altri fattori, τ è differente e quindi i risultati saranno dissimili.

Non si può parlare per una certa reazione fotocatalitica di "concentrazione ottimale di fotocatalizzatore", o di "ammontare ottimale di fotocatalizzatore" perché la

possibile ottimizzazione è specifica per un particolare reattore fotocatalitico che è stato usato. Diversamente, i risultati che si raggiungono per un dato valore di τ sono molto più generali e rimangono validi per un altro sistema con lo stesso spessore ottico τ . Per esempio, considerando un reattore che lavora con un fotocatalizzatore avente concentrazione $\rho_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g/L}$, spessore geometrico di 4 mm e un reattore che lavora con un fotocatalizzatore avente $\rho_{\text{cat}} = 0,2 \text{ g/L}$ e spessore geometrico di 1 cm ed entrambi lo stesso spessore ottico, questi due sistemi daranno gli stessi risultati se gli altri parametri dimensionali non variano tanto.

Nel paragrafo precedente è stato detto che piuttosto che parlare di concentrazione di fotoni è giusto riferirsi alla loro velocità di assorbimento (SRPA). L'optical thickness governa il decadimento della SRPA all'interno del reattore fotocatalitico, e il modulo di Thiele governa il decadimento della concentrazione di reagente all'interno di una particella catalitica porosa. L'analogia tra i due parametri è completa in quanto anche il significato dei due parametri è lo stesso. Entrambi rappresentano il rapporto tra la dimensione geometrica caratteristica del sistema e la profondità di penetrazione della entità rilevante (fotoni o reagenti). In una particella catalitica, la profondità caratteristica di penetrazione del reagente, L_{pr} , è raggiunta quando la velocità caratteristica di reazione uguaglia la velocità caratteristica di diffusione. In queste condizioni, $R(C_{A,\text{ref}}) = \frac{D_{\text{eff}} C_{A,\text{ref}}}{L_{\text{pr}}^2}$, dove il termine a sinistra è la velocità caratteristica di reazione, il termine a destra è la velocità caratteristica di diffusione, $C_{A,\text{ref}}$ è la concentrazione di riferimento del reagente, e D_{eff} è la diffusività effettiva del reagente.

$$\text{Quindi } L_{\text{pr}} = \sqrt{\frac{D_{\text{eff}} C_{A,\text{ref}}}{R(C_{A,\text{ref}})}} \text{ e } \frac{L_0}{L_{\text{pr}}} = L_0 \sqrt{\frac{R(C_{A,\text{ref}})}{D_{\text{eff}} C_{A,\text{ref}}}} = \text{modulo di Thiele } \phi$$

Il modulo di Thiele è uguale alla radice quadrata del rapporto tra la velocità caratteristica di reazione e la velocità caratteristica di diffusione, ma secondo un'altra

prospettiva il modulo di Thiele è anche $\phi = \frac{L_0}{L_{pr}}$. Quindi, l'optical thickness, $\tau = \frac{L_0}{L_{pp}}$ (con L_{pp} la profondità caratteristica di penetrazione dei fotoni nel reattore fotocatalitico) sembra essere l'analogo del modulo di Thiele, $\phi = \frac{L_0}{L_{pr}}$ [68].

2.6.4 Reattori fotodifferenziali

L'analisi cinetica è fondamentale per lo studio, la progettazione e l'ottimizzazione dei reattori chimici, ma anche per stimare e confrontare le prestazioni dei diversi catalizzatori. In fotocatalisi però è impossibile realizzare un sistema in cui si abbia una distribuzione ideale (uniforme) di tutti i parametri che influenzano la velocità di reazione. In particolare, il campo di radiazione che condiziona la velocità di reazione, è intrinsecamente non uniforme perché l'assorbimento della radiazione e la sua attenuazione sono necessari per l'attivazione della reazione. D'altra parte, i fotoni, diversamente dai reagenti, non possono essere miscelati. Tenendo conto di questi fenomeni, il miglior reattore per l'analisi cinetica sembrerebbe essere paradossalmente un reattore "isoattinico", cioè un sistema dove il campo radiativo è sì uniforme, ma dove, di conseguenza, non si ha assorbimento della radiazione e quindi la reazione non avviene. Anche se in letteratura sistemi "isoattinici" o meglio "quasi isoattinici" sono stati proposti per una corretta analisi cinetica, conviene invece introdurre al loro posto e considerare il reattore "fotodifferenziale". In fotocatalisi, l'equazione cinetica di reazioni fotocatalitiche può essere scritta come $R = \eta \cdot \phi$ dove η è la resa quantica (quantum yield) e ϕ è la LVRPA. La resa quantica contiene così tutti i parametri cinetici ed è di solito anch'essa funzione di ϕ . In pratica fare l'analisi cinetica di una reazione fotocatalitica significa ottenere l'equazione costitutiva di η . Nei reattori fotocatalitici ϕ non è uniforme perché per i motivi prima introdotti non è uniforme il campo radiativo e pertanto il valore della resa quantica può variare molto

da punto a punto all'interno del reattore, indipendentemente dal fatto se operi con buona miscelazione. Inoltre, non è possibile misurare sperimentalmente i valori locali della LVRPA e della velocità di reazione R . È opinione diffusa tra i ricercatori che invece i valori medi $\langle R \rangle$ e $\langle \phi \rangle$ siano più facilmente valutabili; quindi, si tratta di studiare come i valori medi possano essere eventualmente utilizzati nell'analisi cinetica. Si noti che i valori locali non possono essere sostituiti con quelli medi nell'equazione cinetica poiché η stesso è funzione di ϕ , cioè la reazione non è di solito del primo ordine rispetto a ϕ . In altre parole, si ha che in generale $\eta \neq \frac{\langle R \rangle}{\langle \phi \rangle}$, ma vi possono essere casi in cui $R \approx \frac{\langle R \rangle}{\langle \phi \rangle}$. Un caso è quello che si verifica quando si opera con un reattore fotodifferenziale: $\langle \hat{R} \rangle \approx \hat{R}(\hat{\phi} = \langle \hat{\phi} \rangle)$ e la distribuzione dei fotoni è "sufficientemente uniforme" da permettere di utilizzare direttamente i valori medi di $\langle R^* \rangle$ e $\langle \phi^* \rangle$ nella equazione cinetica. È giusto osservare che la condizione $\langle \hat{R} \rangle \approx \hat{R}(\hat{\phi} = \langle \hat{\phi} \rangle)$ è sempre soddisfatta nel caso in cui la reazione sia del I ordine rispetto a SRPA o altrimenti se il reattore è fotodifferenziale. Nel caso di reattore fotodifferenziale l'assorbimento della radiazione è sufficientemente basso, condizione che viene raggiunta se lo spessore ottico τ è inferiore a 2,5 [68].



Figura 38 - Velocità media di reazione vs SRPA per diversi valori di τ . Quando $\tau < 2,5$ la curva della velocità media di reazione diventa rappresentativa della cinetica intrinseca.

Capitolo 3 - Elementi di ingegneria dei reattori fotocatalitici

3.1 L'equazione cinetica dei reattori fotocatalitici: modello cinetico di Minero vs modello cinetico di Langmuir Hinshelwood

L'equazione cinetica è l'equazione costitutiva per la velocità di reazione R e quindi descrive la dipendenza funzionale di R da concentrazione, temperatura etc. L'espressione più comune (ma non l'unica) dell'equazione cinetica assume la seguente forma: $R = K(T) \prod_i (C_i^{\alpha_i})$ dove $K(T)$ è la costante cinetica, α_i è l'ordine di reazione rispetto al reagente A_i , e la produttoria \prod_i è estesa a tutti i reagenti partecipanti della reazione.

L'analisi cinetica può essere impiegata per due scopi: ottenere l'equazione della velocità, necessaria per l'ingegnerizzazione dei reattori chimici (progettazione e studio nel reattore), o dimostrare la validità di un meccanismo cinetico proposto. Nel primo caso quindi l'analisi cinetica ha come obiettivo la determinazione dei parametri che compaiono nella equazione cinetica, quindi, per la forma più comune dell'equazione cinetica, il compito dell'analisi cinetica è la determinazione del valore della costante cinetica e dell'ordine di reazione rispetto ai diversi reagenti. Lo studio avviene attraverso l'esecuzione di prove sperimentali in cui viene valutata appunto la cinetica della reazione in oggetto. Si cerca comunque di ottenere i risultati sperimentali, per quanto più possibile scevri dall'influenza di altri parametri o fenomeni che possono rendere difficile e più complessa l'interpretazione dei risultati. Quindi si cerca di operare con reattori con fluidodinamica controllata e prossima a condizioni ideali (ad esempio perfetta miscelazione o flusso a pistone) e quasi sempre

ottimamente termostata (temperatura costante e uniforme). La dipendenza della costante cinetica dalla temperatura, se di interesse, potrà comunque essere valutata facendo prove a temperatura diversa [75]. Se la legge sulla velocità ipotizzata si adatta in modo soddisfacente ai dati sperimentali, può essere tranquillamente utilizzata per l'ingegneria del reattore, specialmente se il suo utilizzo è limitato all'interno dell'intervallo di valori indagato sperimentalmente per le variabili indipendenti che intervengono (concentrazione dei reagenti, temperatura, ecc) cioè senza estrapolazione. Per la validazione di un meccanismo cinetico, la bontà di adattamento del modello cinetico proposto con i dati sperimentali rimane una condizione necessaria ma non sempre sufficiente. Ciò accade ad esempio quando diversi meccanismi cinetici portano ad equazioni cinetiche molto simili o a comportamenti previsti simili. Questo è il caso dei sistemi fotocatalitici. Ad esempio, Turchi et Ollis [77] hanno dimostrato che “molti possibili meccanismi possono dare origine alle forme di equazione cinetica di Langmuir Hinshelwood”, ma sono possibili comunque diversi scenari:

- la reazione avviene tra due sostanze adsorbite;
- la reazione avviene tra un radicale in soluzione ed il substrato adsorbito;
- la reazione avviene tra i radicali legati alla superficie e il substrato nella soluzione;
- la reazione si verifica con entrambe le specie, substrato radicale e non, in soluzione.

Naturalmente, se la forma della equazione della velocità è esattamente la stessa, non c'è possibilità di discriminare tra i diversi modelli meccanicistici attraverso una validazione rispetto ai dati ottenuti in un reattore reale. In questo caso sono necessarie altre dimostrazioni non cinetiche [79].

I fattori che compaiono nella equazione cinetica sono variabili “intensive”, cioè non dipendono dalla dimensione del sistema. Inoltre, il valore della velocità volumetrica di assorbimento dei fotoni VRPA e i valori di grandezze che compaiono nella equazione cinetica rappresentano valori “locali”. In questo modo, l’equazione costitutiva della velocità ha una validità generale, invariante con il particolare sistema investigato.

L’assorbimento dei fotoni, come già detto in paragrafi precedenti, è il primo step di un evento fotocatalitico; quindi, la velocità volumetrica o specifica di assorbimento dei fotoni o altre variabili influenzano la velocità di attivazione della reazione fotocatalitica. Altre grandezze come l’irradianza, il flusso fotonico pure sono in qualche modo connesse alla SRPA ma non descrivono il comportamento della velocità “intrinseca” di reazione. La non omogeneità del campo radiativo per via dell’assorbimento dei fotoni che è necessario per attivare la reazione, lo scattering, comporta la possibilità di distinguere tra i valori locali delle grandezze di interesse (SRPA, velocità di reazione, quantum yield) e i loro valori medi, che un osservatore esterno potrebbe misurare. I valori locali non possono essere misurati sperimentalmente, ma rappresentano i valori che, in teoria, dovrebbero essere noti per la stima della “cinetica intrinseca”, che è la velocità che tiene in considerazione solamente gli eventi che accadono a livello molecolare. Perciò, la “intrinsic kinetics” rappresenta una “legge” che è invariante rispetto a tutti i fenomeni (come, per esempio, trasporto di massa e di energia radiante) che avvengono su scala macroscopica in un reattore. Sfortunatamente in un reattore fotocatalitico slurry questi fenomeni potrebbero “mascherare” la “reale natura” della cinetica intrinseca, che non è direttamente visibile all’osservatore esterno. Per esempio, anche se il reattore è perfettamente miscelato, in generale $\langle \eta \rangle \neq \eta_{\text{obs}} = \frac{\langle R \rangle}{\langle \hat{\phi} \rangle}$, $\langle \eta \rangle \neq \eta$ ($\hat{\phi} = \langle \hat{\phi} \rangle$) e $\eta_{\text{obs}} = \frac{\langle \widehat{R} \rangle}{\langle \widehat{\phi} \rangle} \neq \eta$ ($\hat{\phi} = \langle \hat{\phi} \rangle$), dove i valori tra le parentesi rappresentano i valori medi per

unità di volume all'interno del reattore, $\eta_{\text{obs}} = \frac{\langle R \rangle}{\langle \hat{\varphi} \rangle}$ rappresenta il quantum yield che è stimato sulla base dei valori medi della velocità di reazione e della SRPA, possibilmente misurati da un osservatore esterno, $\langle \eta \rangle$ è il quantum yield medio e η è quello "vero", intrinseco. Ovviamente in un reattore fotodifferenziale, le tre quantità $\langle \eta \rangle$, η_{obs} e η ($\hat{\varphi} = \langle \hat{\varphi} \rangle$) diventano uguali.

Una reazione fotocatalitica è una reazione che avviene in superficie, sulla superficie del fotocatalizzatore, e, conseguentemente, è più appropriato fare riferimento alla velocità di reazione per unità di superficie piuttosto che per unità di volume. Però, la superficie catalitica potrebbe essere difficile da misurare. Fortunatamente, la massa del fotocatalizzatore è invece facilmente misurabile e, per un dato fotocatalizzatore, il rapporto superficie/massa è fissato. Pertanto, la velocità per unità di superficie e la velocità specifica praticamente hanno la stessa generalità e l'equazione cinetica dovrebbe preferibilmente riferirsi alla velocità specifica di reazione [68].

Differenti tipi di equazioni cinetiche sono state proposte negli ultimi dieci anni e continuano ad essere proposte. In fotocatalisi, ciascuna equazione cinetica dovrebbe essere consistente con alcuni comportamenti caratteristici che sono stati osservati sperimentalmente per questi processi. Per esempio, in fotocatalisi è ampiamente accettato che la velocità di reazione aumenta meno che linearmente con la concentrazione del substrato e che l'ordine apparente di reazione rispetto a SRPA varia in maniera continua da 1 quando SRPA è basso, a 0,5 per alti valori della SRPA. Questi comportamenti valgono per entrambe le classi principali di equazioni cinetiche utilizzate in fotocatalisi: la cinetica di tipo Langmuir Hinshelwood e la cinetica di tipo Minero [75].

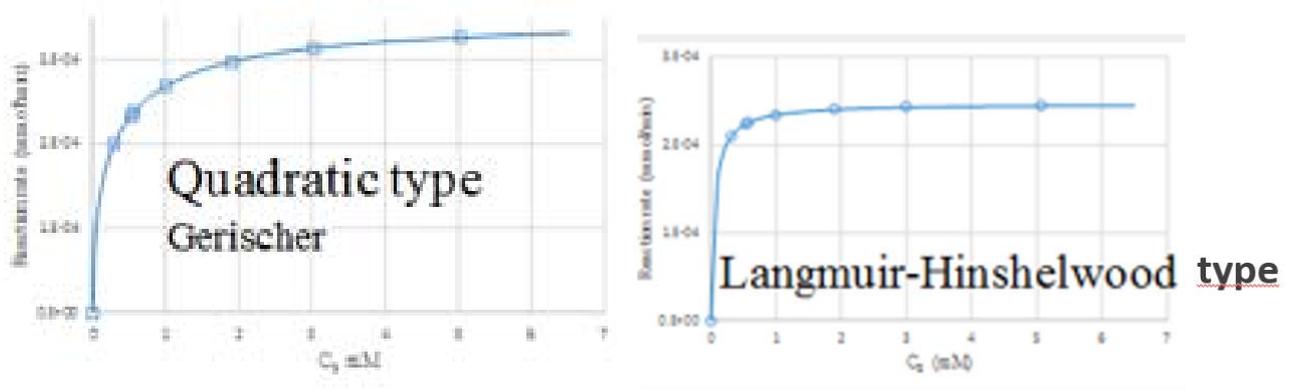


Figura 39 – Andamento della velocità di reazione R in funzione della concentrazione di substrato C_s per la cinetica di Minero (a sinistra) e per la cinetica di Lngmuir-Hinshelwood (a destra)

L'equazione cinetica di Minero può essere scritta nella seguente forma:

$$\hat{R} = \eta \times \hat{\varphi} = C_{ox} C_s \left(\sqrt{1 + \frac{2\varphi}{C_{ox} C_s}} - 1 \right) \text{ dove } \hat{R} \text{ è la velocità di reazione per unità di massa}$$

del fotocatalizzatore, $\hat{\varphi}$ è la specific rate of photon absorption, SRPA, (mole di fotoni assorbiti per unità di tempo e per unità di massa del fotocatalizzatore), η il quantum yield, C_{ox} e C_s le concentrazioni di ossigeno e di substrato, rispettivamente.

L'equazione cinetica di Minero (MQT) appartiene alla classe "quadratic-type" anche se il numero di parametri cinetici è uno piuttosto che due o più parametri che solitamente compaiono in questa classe di equazioni. Per il modello MQT, l'ordine

apparente di reazione rispetto a SRPA, $\alpha_{\hat{\varphi}}$, è: $\alpha_{\hat{\varphi}} = \frac{\hat{\varphi}}{\hat{R} \sqrt{1 + \frac{2\hat{\varphi}}{K' C_{ox} C_s}}} = \frac{1}{\eta \sqrt{1 + \frac{2\hat{\varphi}}{K' C_{ox} C_s}}}$.

$\alpha_{\hat{\varphi}}$ decresce da 1 per bassi valori di illuminazione (bassi valori di $\hat{\varphi}$) a 0,5 per alti livelli.

L'ordine apparente di reazione rispetto alla concentrazione di substrato, α_{C_s} , pure varia in maniera continua con C_s secondo la seguente equazione: $\alpha_{C_s} = 1 - \frac{\hat{\varphi}}{\hat{R} \sqrt{1 + \frac{2\hat{\varphi}}{K' C_{ox} C_s}}}$

$= 1 - \frac{1}{\eta \sqrt{1 + \frac{2\hat{\varphi}}{K' C_{ox} C_s}}} = 1 - \alpha_{\hat{\varphi}}$ e i limiti sono 0,5 e 0 quando $C_s \rightarrow 0$ e $C_s \rightarrow \infty$ rispettivamente.

È evidente che α_{C_s} e $\alpha_{\hat{\varphi}}$ dipendono entrambi da C_s e $\hat{\varphi}$, cosicchè la variazione di $\alpha_{\hat{\varphi}}$

con $\hat{\varphi}$ è continua ma la zona dove ha luogo il cambiamento dipende anche dal valore di C_s e viceversa. Questo punto complica l'analisi perché, anche se C_s è uniforme all'interno del reattore, $\hat{\varphi}$ non può essere uniforme e conseguentemente entrambi gli ordini di reazione variano all'interno del reattore [79].

Una equazione cinetica di tipo Langmuir-Hinshelwood è generalmente espressa

$$\text{come: } \hat{R} = K (\hat{\varphi}) \frac{K_{ads}(\hat{\varphi}) C_s}{1 + K_{ads}(\hat{\varphi}) C_s} .$$

Dividendo numeratore e denominatore per K_{ads} si approda alla seguente forma di Langmuir Hinshelwood più comunemente usata: $\hat{R} = K (\hat{\varphi}) \frac{C_s}{K_s (\hat{\varphi}) + C_s}$. Si tratta di una equazione a due parametri in cui K è la costante di proporzionalità, K_{ads} è la costante di adsorbimento di Langmuir e C_s è la concentrazione di substrato. In questo modo la velocità di reazione è proporzionale alla frazione di siti attivi su cui il substrato è stato adsorbito. Dal momento che le reazioni fotocatalitiche avvengono sulla superficie del catalizzatore e che il substrato viene adsorbito sui siti attivi disponibili, è stato spesso ritenuto che questa equazione possa interpretare bene la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di substrato. Tuttavia, è stato dimostrato che l'andamento è solamente "del tipo Langmuir-Hinshelwood", ma in realtà il meccanismo è effettivamente diverso da quello previsto da tale cinetica [76]. A rigore alla cinetica di Langmuir Hinshelwood non corrisponde per le reazioni fotocatalitiche un meccansimo LH con equazione $r = K C_s^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2}$ (dove compaiono due specie adsorbite indicate con A e B) perché sebbene le specie che adsorbono sono sostanzialmente due e cioè il substrato e i fotoni, in effetti i fotoni non vengono adsorbiti sulla superficie bensì assorbiti.

L'ordine apparente di reazione rispetto a C_s è $\alpha_{C_s} = \frac{K_{ads}(\hat{\varphi})}{K_{ads}(\hat{\varphi}) + C_s}$. Quindi il limite di α_{C_s} , quando $C_s \rightarrow 0$, per la cinetica LHT è 1 invece di 0,5 il valore predetto dalla equazione MQT. Questa caratteristica potrebbe essere una ragione in favore della cinetica LHT

perché il primo ordine di reazione quando $C_s \rightarrow 0$ è chiaramente preferibile non solamente perché l'evidenza sperimentale sembra confermare questo tipo di cinetica [77] [78] ma anche perché un ordine di reazione inferiore a 1 comporta una violazione intrinseca del II principio della termodinamica. Ne conseguirebbero risultati assurdi in particolare quando la concentrazione del reagente tende a zero. In effetti una cinetica di ordine minore di 1 comporta un tempo "finito" per arrivare ad una concentrazione nulla del reagente. La concentrazione che si annulla per un tempo finito rappresenta una situazione fisicamente assurda. Queste considerazioni non devono necessariamente significare che la cinetica MQT deve essere rifiutata a priori. In ogni caso, l'intervallo di validità della equazione cinetica di tipo Langmuir dovrebbe essere dato al fine di definire i limiti entro i quali le ipotesi e le semplificazioni adottate durante la sua derivazione rimangono coerenti. È evidente che il limite inferiore per la concentrazione del substrato, C_s , potrebbe essere molto basso ma non zero.

Le equazioni di tipo Langmuir e la equazione di tipo quadratico, le due principali classi di equazioni di velocità attualmente proposte per i sistemi fotocatalitici, sono formalmente differenti. Nonostante le differenze formali tra le due equazioni cinetiche la capacità di fittare i dati sperimentali della velocità di reazione è simile cosicché è difficile stabilire quale tipo di cinetica fornisce il migliore best fit dei dati sperimentali. Solamente a valori bassi di C_s , come già detto, le differenze potrebbero diventare più evidenti [79]. Per la precisione la cinetica di Minero QT tiene conto in maniera esplicita dell'effetto della RPA che è possibile apprezzare mediante una procedura di fitting. Per LHT l'analisi permette di stimare il tipo di dipendenza dei due parametri cinetici K e K_s da RPA.

3.2 Fotocatalizzatore in sospensione e fotocatalizzatore immobilizzato su un supporto

Molti articoli sono stati pubblicati negli ultimi decenni sulla preparazione, caratterizzazione di laboratorio e utilizzo delle forme cristalline del TiO_2 , anatasio e rutilo, sia nella forma di polveri che nella forma di film applicati a diverse tipologie di supporti, generalmente vetrosi. Pochi studi invece hanno interessato la terza forma cristallina del biossido di titanio, la brookite, ciò è dovuto alla difficoltà di ottenere tale forma cristallina in forma pura, ovvero senza la presenza delle altre due fasi, l'anatasio e il rutilo.

La polvere di TiO_2 è usata per lo più come base di pigmenti nella forma di rutilo e anatasio e viene prodotta tramite pirolisi (decomposizione termochimica in completa assenza di ossigeno) di solfati e cloruro; altre tecnologie utilizzate per la produzione della polvere sono: *sol-gel*, *hydrothermal*, *solvothermal*, *sol*, *laser pyrolysis* e *metodi basati sulle microonde*. La fotoattività della polvere di TiO_2 dipende oltre che dal tipo di forma cristallina anche dalle dimensioni delle particelle, dalla porosità, dalla struttura e dalla superficie fisico-chimica.

Analoghi fattori devono essere valutati quando si considera l'attività fotocatalitica di diversi film, applicati generalmente su vetri, con l'aggiunta della presa in considerazione dello spessore del film, trasparenza e rugosità superficiale. La trasparenza in particolare è una caratteristica essenziale per vetri o specchi superidrofili, aumentando la proprietà di antisporcamento superficiale e evitando la formazione di vapore sulla sua superficie. Le tecnologie utilizzate per la produzione di film in biossido di titanio sono: *dip-coating*, *spin-coating*, *flow-coating*, *spray drying* e *spray-pyrolysis*, *physical vapor deposition (PVD)*, *chemical vapor deposition (CVD)*, *chemical bath deposition*, *thermal or anodic oxidation*, e *electrophoretic deposition*.

Un film fotocatalitico presenta una minore superficie specifica rispetto a quella di una

polvere, ed è per questo che il tasso di degradazione degli inquinanti nel caso di un film in TiO_2 è minore. Il film però presenta maggiori campi di applicazione, questo perché può essere applicato a maggiori tipologie di supporto ed è stata dimostrata comunque, una certa efficacia nella riduzione dell'inquinamento interno, compresa anche la depurazione da batteri.

- *Sistemi con TiO_2 in sospensione*

L'utilizzo del fotocatalizzatore come nanopolvere in sospensione in una soluzione reagente è diffuso, ma il difficile post processo di separazione delle polveri limita l'applicazione pratica di tali sistemi. In realtà ci sono tutta una serie di vantaggi e svantaggi che devono essere presi in considerazione, come riportato nella lista di seguito [68].

Vantaggi

- Non c'è limitazione al trasferimento di massa;
- La concentrazione in massa del fotocatalizzatore all'interno del reattore può essere variata a volontà;
- Le polveri fotocatalitiche sono relativamente economiche;
- Le polveri fotocatalitiche possono essere sostituite facilmente.

Svantaggi

- Lo scattering influenza negativamente l'uso dei fotoni;
- Il post processo di recupero delle particelle di fotocatalizzatore risulta piuttosto problematico.

- *Sistemi con fotocatalizzatore immobilizzato su un supporto. Spessore ottimale di un film fotocatalitico.*

L'utilizzo del biossido di titanio sottoforma di film depositato su un supporto trova diverse applicazioni pratiche come, per esempio, la depurazione di un acquario

marino. I sistemi chiusi come l'acquario, sono quelli che maggiormente possono trarre beneficio da questo processo. Qui, i composti organici provenienti dal metabolismo dei pesci e degli altri organismi ospitati o da residui di cibo non consumato hanno la tendenza ad accumularsi fino a raggiungere concentrazioni pericolose per gli organismi stessi, a meno che non vengono eliminati attraverso diverse tecniche. Alcuni composti sono tuttavia refrattari alla rimozione attraverso le tecniche più diffuse, ma potrebbero invece essere eliminati attraverso la fotocatalisi. Uno dei requisiti fondamentali che deve possedere il fotocatalizzatore da utilizzare in un "filtro" per acquari è che non deve andare disperso in vasca. Quindi non è possibile utilizzarlo come sospensione di polveri ed è invece necessario depositarlo su sfere di vetro che presentano numerose proprietà interessanti. Per tale motivo, nel lavoro condotto dal Prof. Giovanni Camera Roda presso il laboratorio di fotocatalisi, DICAM, università di Bologna, si è quindi scelto di depositare il film sfruttando questa tecnica. Infatti, le sfere di vetro sono chimicamente inerti, hanno una notevole resistenza chimica e fisica, sono relativamente trasparenti alla radiazione utilizzata per attivare la radiazione e sono disponibili sul mercato ad un prezzo sufficientemente basso. La tecnica di deposizione messa a punto si basa essenzialmente sul processo sol-gel e consente di ottenere film con soddisfacente adesione ed uniforme distribuzione sulle sfere, buona resistenza ed ottima attività fotocatalitica. Una volta eseguita la deposizione del film fotocatalitico, le sfere sono state quindi disposte in un "letto fisso" fra due tubi di vetro Pyrex coassiali sul cui asse è disposta la lampada che emette radiazione UVA, atta ad attivare le reazioni fotocatalitiche. L'acqua da depurare attraversa il letto fisso lambendo i film delle sfere sulla superficie delle quali avvengono le reazioni di depurazione, che sono essenzialmente reazioni di ossidazione dei composti organici ad opera principalmente dei radicali ossidrilici (OH^\cdot) che si formano a contatto del biossido di titanio illuminato dalla radiazione UVA.

Vantaggi

- Il fotocatalizzatore rimane all'interno del reattore e quindi il recupero del fotocatalizzatore non è necessario;
- Lo scattering non è importante;
- Il fotocatalizzatore immobilizzato può essere riutilizzato in teoria per diverse operazioni batch o può essere utilizzato per un tempo relativamente lungo nel caso di modalità continua.

Svantaggi

- Possibile limitazione al trasferimento di massa;
- La resistenza meccanica dei film potrebbe essere inadeguata per un utilizzo durevole, in particolare se è richiesta una certa porosità da parte del film;
- In presenza di alcuni agenti chimici i film fotocatalitici possono essere più inclini alla disattivazione rispetto a polveri fotocatalitiche;
- La sostituzione di un film fotocatalitico è relativamente complessa;
- La produzione di un film fotocatalitico è piuttosto difficile e in genere i film fotocatalitici sono più economici delle polveri;
- Il supporto potrebbe assorbire una parte della radiazione che quindi è sottratta a quella occorrente per l'attivazione della reazione;
- L'ammontare di catalizzatore all'interno del reattore è limitato dalla necessità di usare un supporto.

Consideriamo un reattore a letto fisso con supporto rappresentato da perline (sferette) di vetro ben impaccate, Il fluido fluisce nello spazio vuoto tra le perline. È possibile studiare come cambiare l'ammontare di fotocatalizzatore utilizzando questa configurazione.

Il volume del reattore è fissato, le dimensioni del diametro delle perline sono di alcuni mm, lo spessore del film depositato è di alcuni μm solitamente $5\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$. Cambiando la dimensione delle perline lo spessore del film fotocatalitico varierà.

L'ammontare di materiale fotocatalitico w per unità di volume del reattore è proporzionale alla superficie esterna totale per unità di volume del reattore:

$$\frac{W}{V_{reactor}} \propto \frac{A_S}{V_{reactor}}$$

Quindi per incrementare l'ammontare di fotocatalizzatore bisogna modificare il seguente rapporto $\frac{A_S}{V_{reactor}}$ con volume del reattore $V_{reactor} = \frac{V_{gB}}{1-\varepsilon}$ indicando con V_{gB} il volume delle glass beads (perline di vetro) e ε frazione di vuoto nel letto fisso, cioè il rapporto tra il volume occupato dai vuoti nel letto e il volume del reattore. La frazione di vuoti che si viene a creare non dipende dal diametro delle particelle che sono inserite nel reattore a letto fisso. Aumentando il diametro delle glass beads, ε resta costante e solitamente risulta uguale a 0,4.

$$\frac{W}{V_{reactor}} \propto \frac{A_S}{V_{reactor}} \propto \frac{A_S \cdot (1-\varepsilon)}{V_{gB}} \rightarrow \frac{A_S}{V_{gB}/(1-\varepsilon)} \propto \frac{D^2}{D^3} \propto \frac{1}{D_{beards}}$$

Si è ottenuto un risultato importante, ovvero per aumentare l'ammontare di fotocatalizzatore all'interno del reattore, si possono impiegare perline di piccolo diametro. Tuttavia, però non è conveniente usare particelle molto molto piccole perché nel caso di reattore a letto fisso, la pressione sul fluido circolante aumenterebbe, a dimostrazione quindi di come ci sono delle limitazioni nell'utilizzo di una certa quantità di fotocatalizzatore [22].

Un altro modo per incrementare l'ammontare di fotocatalizzatore consiste semplicemente nel cambiare lo spessore del film. La maggior parte delle tecniche di deposizione permettono di cambiare lo spessore finale del film ripetendo la deposizione ottenendo più layers sovrapposti. Più alto è lo spessore del film maggiore sarà l'ammontare di fotocatalizzatore che in teoria può partecipare alla reazione, ma comunque un grande quantitativo di fotocatalizzatore non necessariamente implica una più alta velocità di reazione osservata perché è necessario che questo fotocatalizzatore aggiuntivo sia effettivamente "utilizzato" [68].

Un altro tipo di supporto molto utilizzato sul quale depositare il fotocatalizzatore risulta la “lastra piana”. Analizziamo di seguito, come lo spessore di film depositato su un supporto piano, possa influenzare la velocità di reazione.

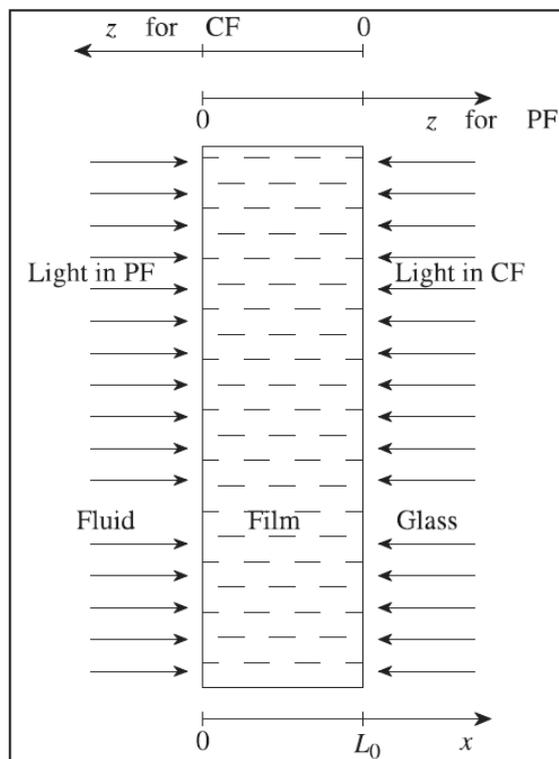


Figura 40 – Rappresentazione schematica del flusso parallelo (PF) in cui viaggiano i fotoni e diffondono i reagenti e del flusso opposto (CF)

Nella figura sopra riportata è rappresentato un film piano poroso di fotocatalizzatore su un supporto trasparente (per esempio vetro borosilicato); i reagenti attraversano il film diffondendo nella soluzione. I fotoni vengono assorbiti e ci sono due possibilità per quanto riguarda la direzione di provenienza dei fotoni. Nella prima la luce entra dall’interfaccia tra il fluido e il film. In questo caso il trasporto dei fotoni è nella stessa direzione dei reagenti che diffondono dall’interfaccia verso l’interno del film. Così i fotoni e i reagenti sono in flusso parallelo (parallel flow), PF. Nella seconda possibilità la luce entra dal lato opposto dell’interfaccia dopo aver attraversato il supporto e in questo caso i fotoni e i reagenti viaggiano in flusso opposto all’interno del film (counter flow), CF. Di solito i film fotocatalitici sono sufficientemente porosi e

trasparenti cosicchè la reazione fotocatalitica può avvenire non solamente sulla superficie del film ma anche all'interno. La velocità locale di reazione all'interno del film dipende dai valori locali di concentrazione di reagente, e dalla velocità volumetrica di assorbimento di energia radiante. Perciò, il trasferimento in massa dei reagenti nei pori, il trasferimento di energia radiante, e la reazione sono fenomeni che partecipano alla determinazione della velocità di reazione.

Assumendo che l'equazione cinetica sia del primo ordine rispetto alla concentrazione di substrato, C_S , e rispetto alla velocità volumetrica di assorbimento di energia radiante, e''' si ha: $R = K C_S e'''$ con R la velocità di reazione e K la costante cinetica. Assumendo che il trasporto dei reagenti all'interno dei pori del film sia per diffusione allora il bilancio di massa locale per i reagenti all'interno del film piano sarà:

$$D_{eff} \frac{d^2 C_S}{dx^2} = R = K C_S e'''$$

Se l'assorbimento dei fotoni da parte del fotocatalizzatore ha luogo all'interno del film, la legge di Lambert-Beer regola l'attenuazione della radiazione (andamento di tipo esponenziale decrescente): $I = I_0 \exp(-k.z)$ dove I_0 è l'intensità di energia raggiante che entra nel film, z il cammino percorso dalla luce all'interno del film, K il coefficiente di assorbimento. Moltiplicando e dividendo per lo spessore δ del film si ha:

$$I = I_0 \exp\left(-k \cdot \delta \cdot \frac{z}{\delta}\right) \quad K \cdot \delta = \text{spessore ottico } \tau$$

$$I = I_0 \exp(-\tau_0 \cdot z^*) \quad \frac{z}{\delta} = z^*$$

$$e''' = k I = K I_0 \exp(-\tau_0 z^*)$$

Sostituendo nella equazione del bilancio di massa al posto di e''' la sua espressione, e dividendo per D_{eff} e per C_{S0} corrispondente alla concentrazione della soluzione reagente a contatto con il film, si ottiene:

$$\frac{d^2 C_S}{dx^2} \cdot \frac{1}{C_{S0}} = \frac{K}{D_{eff}} \cdot k \cdot I_0 \cdot \frac{C_S}{C_{S0}} \exp(-\tau_0 z^*) \quad \frac{x}{\delta} = x^* \rightarrow x = \delta \cdot x^* \text{ e quindi : } \frac{d^2 C_S}{dx^2} = \frac{d^2 C_S}{d(\delta x^*)^2} = \frac{d^2}{\delta^2 dx^{*2}}$$

$$\frac{d^2}{dx^{*2}} = \delta^2 \frac{K}{D_{eff}} \cdot C_S^* \cdot K I_0 \exp(-\tau_0 z^*)$$

ϕ = modulo di Thiele = $\delta \sqrt{\frac{KkI_0}{D_{eff}}}$ = radice quadrata del rapporto tra la velocità caratteristica di reazione e la velocità caratteristica di diffusione; il modulo di Thiele può anche essere espresso in questo modo:

$$\phi = \frac{\delta}{L_{reactant}} = \frac{\text{spessore geometrico}}{\text{caratteristica profondità di penetrazione del reagente}}$$

Sapendo che τ_0 è lo spessore ottico = $\frac{\delta}{1/K} = \frac{\text{spessore geometrico}}{\text{caratteristica profondità di penetrazione}}$,

si definisce il seguente parametro

$$\lambda = \frac{\phi}{\tau_0} = \frac{\text{caratteristica profondità di penetrazione dei fotoni}}{\text{caratteristica profondità di penetrazione del reagente}}$$

Quando $\lambda > 1$ i fotoni penetrano nel film più in profondità del reagente. I parametri che governano il comportamento del reattore sono due tra i seguenti: ϕ , τ_0 , λ perché tutti connessi tra di loro.

L'equazione differenziale da risolvere è la seguente:

$$\frac{d^2}{dx^{*2}} = \phi^2 C_S^* \exp(-\tau_0 z^*) \quad \text{parallel flow: } z^* = x^*$$

$$\text{Counter flow: } z^* = 1 - x^*$$

Le condizioni al bordo sono:

$$x^* = 0 \rightarrow C_S^* = 1$$

$$x^* = 1 \rightarrow \frac{dC_S^*}{dx^*} = 0$$

Le equazioni di bilancio di massa sono equazioni differenziali lineari ordinarie del II ordine. La loro soluzione analitica è riportata di seguito:

Per P.F la soluzione è: $C_S^* = C_1 I_0(y) + C_2 K_0(y)$ dove $y = 2\lambda \cdot \exp\left(\frac{-\tau_0}{2} x^*\right)$, I_ν la funzione modificata di Bessel del primo tipo di ordine ν , K_ν è la funzione modificata di Bessel del secondo tipo di ordine ν , C_1 e C_2 sono costanti che devono essere valutate tramite le condizioni al contorno.

Per CF la soluzione è $C_1 I_0(y) + C_2 K_0(y)$ dove $y = 2\lambda \cdot \exp\left[\frac{-\tau_0}{2} (1 - x^*)\right]$, C_1 e C_2 sono costanti che devono essere valutate tramite le condizioni al contorno.

Valutazione di C_1 e C_2 in PF:

$$C_S^* = 1 \text{ per } x^* = 0 \rightarrow C_1 I_0(2\lambda) + C_2 K_0(2\lambda) = 1$$

$$\frac{dC_S^*}{dx^*} = 0 \text{ per } x^* = 1 \rightarrow -\phi \exp(-\lambda x^*) \left\{ C_1 I_0' [2\lambda \exp(-\lambda x^*)] + C_2 K_0' [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2} x^*)] \right\} = 0$$

$$C_1 I_0' [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})] + C_2 K_0' [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})] = 0$$

Le seguenti proprietà della funzione di Bessel sono utilizzate per ottenere le sue derivate:

$$\left. \begin{array}{l} I_\nu'(x) = \frac{1}{2} [I_{\nu-1}(x) + I_{\nu+1}(x)] \\ I_{-\nu}(x) = I_\nu(x) \end{array} \right\} \rightarrow I_0'(x) = I_1(x)$$

$$\left. \begin{array}{l} K_\nu'(x) = -\frac{1}{2} [K_{\nu-1}(x) + K_{\nu+1}(x)] \\ K_{-\nu}(x) = K_\nu(x) \end{array} \right\} \rightarrow K_0'(x) = -K_1(x)$$

La condizione al contorno $\frac{dC_S^*}{dx^*} = 0$ per $x^* = 1$ implica che

$$C_1 I_1 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})] = C_2 K_1 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})]$$

Dopo diverse manipolazioni algebriche, le due costanti diventano:

$$C_1 = 1 / \left\{ I_0(2\lambda) + \frac{I_1 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})]}{K_1 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})]} K_0(2\lambda) \right\}$$

$$C_2 = 1 / \left\{ I_0(2\lambda) \frac{K_1 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})]}{I_1 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})]} + K_0(2\lambda) \right\}$$

Valutazione di C_1 e C_2 in CF:

$$C_S^* = 1 \text{ per } x^* = 0 \rightarrow C_1 I_0 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})] + C_2 K_0 [2\lambda \exp(\frac{-\tau_0}{2})] = 1$$

$$\frac{dC_S^*}{dx^*} = 0 \text{ per } x^* = 1 \rightarrow = \phi \exp \left[-\frac{\tau_0}{2}(1 - x^*) \right] \left\{ C_1 I_0' \left[2\lambda \exp \left(-\frac{\tau_0}{2}(1 - x^*) \right) \right] + C_2 K_0' \left[2\lambda \exp \left(-\frac{\tau_0}{2}(1 - x^*) \right) \right] \right\} = 0$$

$$C_1 I_0'(2\lambda) + C_2 K_0'(2\lambda) = 1$$

La condizione al contorno $\frac{dC_S^*}{dx^*} = 0$ per $x^* = 1$ implica che

$$C_1 I_1(2\lambda) = C_2 K_1(2\lambda)$$

Dopo alcune manipolazioni le due costanti risultano:

$$C_1 = 1 / \left\{ I_0 \left[2\lambda \exp \left(-\frac{\tau_0}{2} \right) \right] + \frac{I_1(2\lambda)}{K_1(2\lambda)} K_0 \left[2\lambda \exp \left(-\frac{\tau_0}{2} \right) \right] \right\}$$

$$C_2 = 1 / \left\{ I_0 \left[2\lambda \exp \left(-\frac{\tau_0}{2} \right) \right] + \frac{K_1(2\lambda)}{I_1(2\lambda)} K_0 \left[2\lambda \exp \left(-\frac{\tau_0}{2} \right) \right] \right\}$$

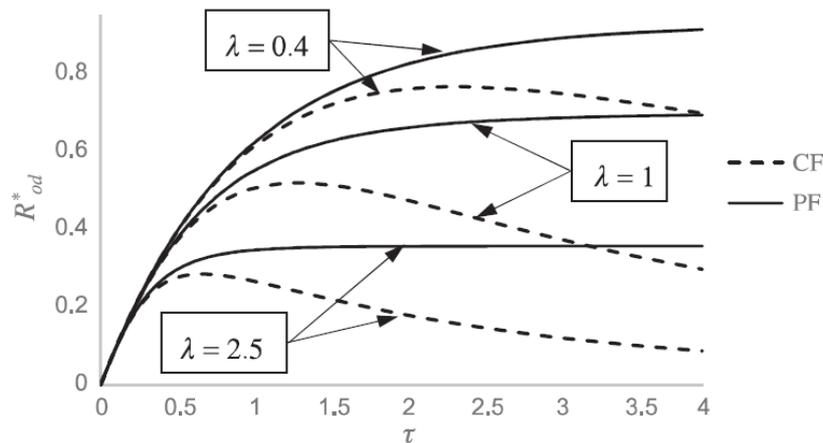


Figura 41 - La velocità di degradazione in PF e in CF sono confrontate

Nella configurazione PF la velocità di degradazione, R_{od}^* cresce con lo spessore ottico τ fino al raggiungimento di un valore asintotico mentre nella configurazione CF il massimo della velocità di degradazione è raggiunto in corrispondenza di un valore ottimale di optical thickness. Sebbene non esista un valore di spessore τ_0 del film fotocatalitico ottimale sia per il PF che per il CF contemporaneamente, con buona approssimazione l'optical thickness τ_0 in corrispondenza del massimo per il CF rappresenta la scelta giusta risultando dunque il valore ottimale per la configurazione counter flow e un valore soddisfacente di spessore di film fotocatalitico per la configurazione parallel flow.

3.3 Modellazione dei reattori fotocatalitici: resa della radiazione η_{rad} , resa quantica $\eta_{q,y}$, resa fotonica η_{yield} , fattore di efficienza $\eta_{volumica}$

Diversi sono i fattori che rendono complessa la progettazione di un sistema fotocatalitico (come già discusso in precedenza), per esempio l'impossibilità di misurare il flusso fotonico. Nel caso dei "slurry systems" l'analisi cinetica è semplificata dall'utilizzo dei reattori "fotodifferenziali", per i film fotocatalitici che rappresentano il caso più importante di fotocatalizzatore immobilizzato è stata dimostrata l'esistenza di uno spessore ottimale.

Negli ultimi venti anni sono stati effettuati numerosi studi per individuare i parametri che influiscono sulla performance degli impianti per fotocatalisi ed eventualmente ottimizzare le prestazioni del reattore. Rivestono un importante ruolo parametri come lo spessore ottico e il livello di illuminazione che devono essere scelti al fine di trovare una buona soluzione tra esigenze discordanti come lo sfruttamento ottimale della radiazione, alta produttività, e un buon utilizzo del volume del reattore. Ma il giusto compromesso può essere conseguito minimizzando il costo totale dato dalla somma dei costi operativi e costi del capitale.

Nei sistemi fotocatalitici i costi relativi all'energia radiante e al fotocatalizzatore che deve essere sostituito o recuperato, contribuiscono in prevalenza ai costi di esercizio o costi operativi, mentre i costi di capitale comprendono i costi del reattore e sono quindi proporzionali alle sue dimensioni. Un efficace sfruttamento dell'energia radiante del fotocatalizzatore e dello spazio del reattore può contribuire a rendere il processo più appetibile per applicazioni pratiche.

La resa, la produttività e il fattore di efficienza possono essere adattati in principio per ciascun apparato dove ha luogo il processo fotoattivato, per esempio reattori fotochimici, reattori fotobiologici.

In dipendenza della similitudine esistente tra i reagenti chimici e i fotoni, termini analoghi delle misure della performance di reattori usati nell'ingegneria dei reattori chimici, devono essere tenuti in considerazione anche per i reattori fotocatalitici. Conversione, selettività e resa indicano, sotto differenti punti di vista, l'efficienza di utilizzo dei reagenti per ottenere la reazione desiderata. Per i fotoni i termini analoghi sono:

Radiation yield $\eta_{rad} = \frac{\text{velocità media di assorbimento dei fotoni nel reattore}}{\text{velocità di ingresso dei fotoni nel reattore}} = 1 - \exp(-\tau)$

→ rappresenta la frazione di fotoni assorbiti

Quantum yield $\eta_{q.y.} = \frac{\text{velocità media di reazione nel reattore}}{\text{velocità media di assorbimento dei fotoni nel reattore}} = \frac{\langle R \rangle}{\langle \phi \rangle} = \frac{\langle R^* \rangle}{\langle \phi^* \rangle}$

$= \frac{\langle \hat{R} \rangle}{\langle \hat{\phi} \rangle} = \frac{\langle \hat{R}^* \rangle}{\langle \hat{\phi}^* \rangle}$ (dove $\langle \hat{R}^* \rangle$ è il valore medio della velocità specifica adimensionale di degradazione del substrato, valutato nello spessore di film fotocatalitico quindi tra 0 e 1) → rappresenta la resa quantica nel reattore. L'espressione di $\langle \hat{R}^* \rangle$ varia a seconda della equazione cinetica adottata, se di Minero o di Langmuir Hinshelwood.

$\langle \hat{R}^* \rangle = \frac{\int_0^1 \hat{R}^* dy^*}{\delta}$ → Considerando il caso semplice unidimensionale, l'integrale di volume si riduce ad un integrale unidimensionale e ponendo lo spessore δ del film fotocatalitico pari a 1 allora $\langle \hat{R}^* \rangle = \int_0^1 \hat{R}^* dy^*$.

Considerando la cinetica di Minero $\hat{R}^* = (\sqrt{1 + \frac{2\hat{\phi}^*}{C_{Ox}^* C_S^*}} - 1) C_{Ox}^* C_S^*$ e assumendo

$C_{Ox}^* = 1$ e $C_S^* = 1$ allora si avrà $\hat{R}^* = (\sqrt{1 + 2\hat{\phi}^*} - 1)$ con $\langle \hat{\phi}^* \rangle = \frac{\int_0^1 \hat{\phi}^*(y^*) dy^*}{\delta} = \int_0^1 \hat{y}^* dy^*$

$\hat{\phi}^* = \hat{\phi}_{in}^* \exp(-K \delta \frac{y}{\delta}) \rightarrow \hat{\phi}^* = \hat{\phi}_{in}^* \exp(-K \delta y^*) \rightarrow \hat{\phi}^* = \hat{\phi}_{in}^* \exp(-\tau y^*)$

$\hat{\phi}^* = \int_0^1 \hat{\phi}_{in}^* \exp(-\tau y^*) dy^*$

Sapendo che $\int e^{cx} dx = \frac{1}{c} e^{cx}$ allora

$$\hat{\varphi}^* = \frac{\hat{\varphi}_{in}^*}{\tau} (1 - e^{-\tau}).$$

$\hat{\varphi}^*$, τ , C_{ox}^* , C_s^* sono i parametri che determinano il comportamento del reattore, compaiono infatti in R^* , η , φ^* .

Photonic yield $\eta_{yield} = \frac{\text{velocità media di reazione nel reattore}}{\text{velocità di ingresso dei fotoni nel reattore}}.$

Da queste definizioni segue che la resa fotonica $\eta_{yield} = \eta_{rad} \times \eta_{q.y.}$. Così per i reagenti chimici la resa $\eta = \text{selettività} (\sigma) \times \text{conversione} (\chi)$, alla stessa maniera per i fotoni η_{rad} corrisponde alla conversione di un reagente chimico, $\eta_{q.y.}$ corrisponde alla selettività, e la resa fotonica η_{yield} corrisponde alla resa. Alti valori di resa fotonica implicano un utilizzo più efficiente della energia radiante con conseguente limitazione dei costi operativi. La velocità media di reazione $\langle R \rangle$ rappresenta la produttività volumetrica del reattore, che è l'ammontare di produzione (o di degradazione di sostanze nocive) per unità di tempo e per unità di volume del reattore. Più alta è la produttività, più efficiente è l'utilizzo del reattore e, data una determinata produzione, un'alta produttività riduce i costi di capitale. Analogamente, la velocità specifica media di reazione $\langle \hat{R} \rangle$ è collegata al grado di utilizzo del fotocatalizzatore cosicché per un certo valore di produzione alti valori di $\langle \hat{R} \rangle$ sono benefici per ridurre i costi congiunti al catalizzatore, o, in alternativa, con un dato ammontare di fotocatalizzatore si ottiene una produzione più alta.

$\langle R \rangle = \text{velocità di reazione media} \rightarrow \text{produttività volumetrica}$

$\langle R^* \rangle = \frac{\langle R \rangle}{C_{cat}} = \text{velocità di reazione specifica media} \rightarrow \text{produttività per unità di massa del catalizzatore.}$

La intrinseca distribuzione non uniforme della velocità di reazione fa sì che lo spazio all'interno del reattore fotocatalitico sia sfruttato in maniera non efficiente. Perciò il

fattore di efficienza $\eta_{volumica}$, largamente usato nel caso di catalisi eterogenea per un catalizzatore poroso, misura la deviazione della velocità di reazione dal valore massimo possibile di velocità di reazione che si ottiene se tutto il catalizzatore venisse consumato.

$$\text{Effectiveness factor} = \frac{\text{velocità media di reazione nel reattore}}{\text{massimo valore locale della velocità di reazione nel reattore}}$$

$$= \eta_{volumica} = \frac{\langle R^* \rangle}{R_{max}}$$

La $\eta_{volumica}$ può anche essere vista come la produttività adimensionale del reattore (moli di substrato reagito per unità di tempo e per unità di volume). Osserviamo che nel caso della reazione fotocatalitica conviene assumere come velocità di reazione di riferimento la velocità di reazione R_{max} ed uguale in tutto il volume di reazione: $\eta_{volumica}$ esprime quanto il reattore devia dalle condizioni ideali.

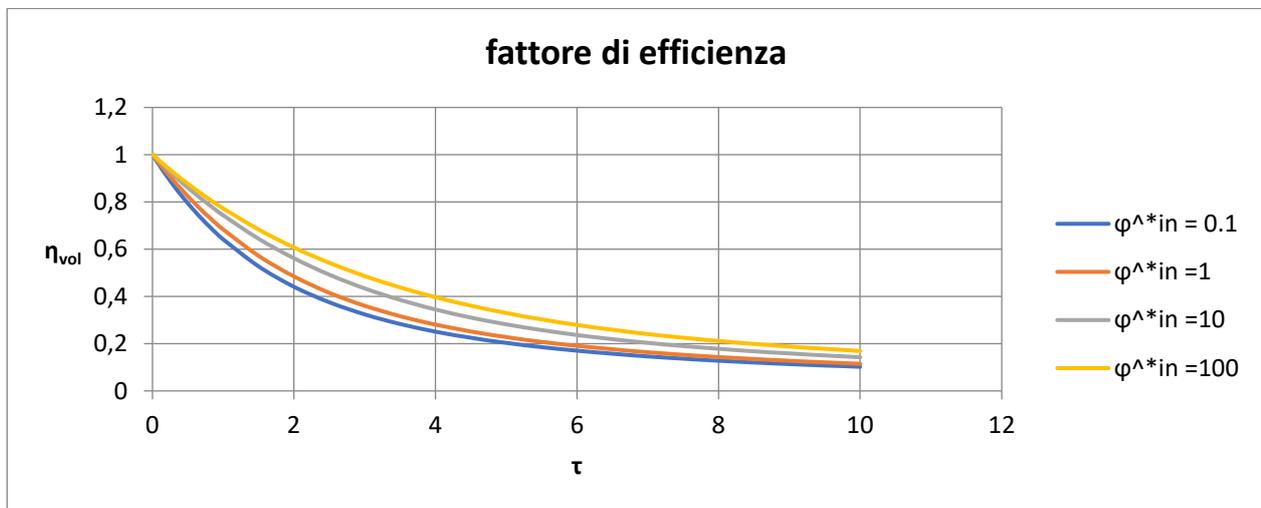
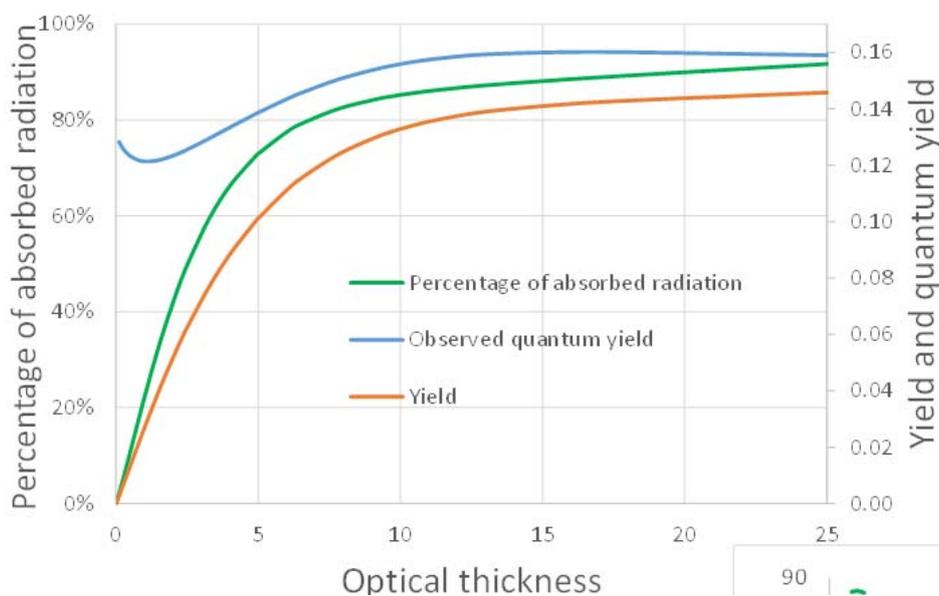


Figura 42 - Andamento del fattore di efficienza η_{vol} in funzione dell'optical thickness τ per diversi valori dell'intensità di illuminazione

Nel grafico sopra riportato è diagrammato l'andamento di η_{vol} in funzione di τ al variare di $\hat{\phi}_{in}^*$ e ciò che si nota è un andamento decrescente delle curve a partire da un valore massimo prossimo ad 1 per τ tendente a 0. Ciò è dovuto al fatto che per τ bassi, $\langle R^* \rangle$ raggiunge valore massimo in quanto non esiste il problema della

disuniformità di ϕ conseguente alla presenza di zone buie nel reattore. Diversamente al crescere di τ il valore medio di R^* : $\langle R^* \rangle$ si allontana sempre di più dal valore massimo giustificando così il comportamento calante delle curve.

(A)



(B)

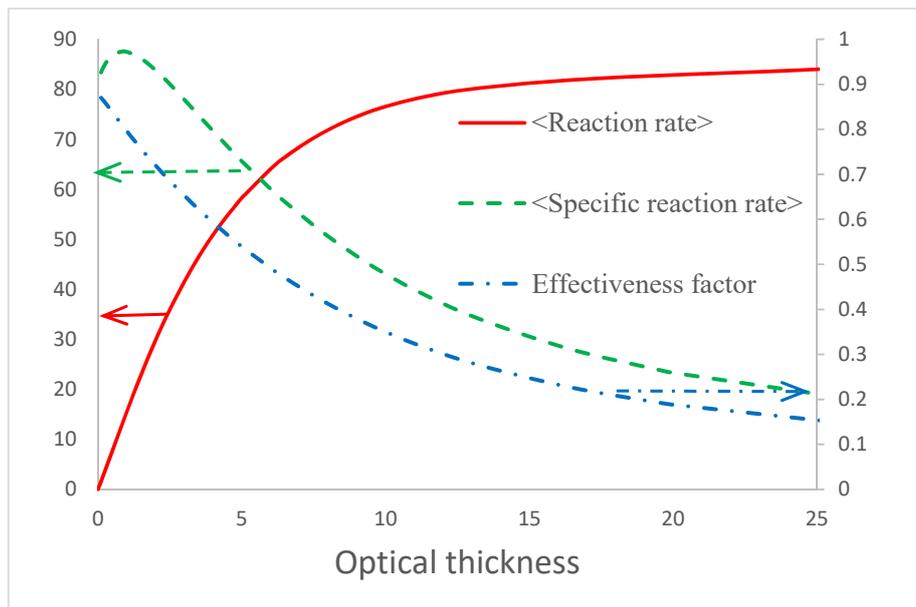


Figura 43 - Diversi fattori misurano la performance di un reattore fotocatalitico, tra cui lo spessore ottico τ . Più alto è l'optical thickness, più alte le rese di utilizzo dei fotoni, ma più basso sarà il fattore di efficienza e la velocità specifica di reazione. Le curve sono state ottenute facendo misure con un reattore anulare illuminato da lampada BLB 8 W.

Le figure 43 (A) e 43(B) mostrano come l'optical thickness influenzi le grandezze η_{rad} , $\eta_{q.y.}$, η_{yield} , $\eta_{volumica}$ per il reattore fotocatalitico anulare utilizzato da Camera Roda et al. [79]. Qualitativamente questi risultati possono essere estesi a ogni sistema fotocatalitico. Le curve in figura 43 dimostrano che la produttività volumetrica e l'utilizzo di energia radiante non possono essere migliorati senza influenzare negativamente il fattore di efficienza e $\langle \hat{R} \rangle$. In questo contesto il ruolo dell'optical thickness è fondamentale. Infatti, in vista del fatto che l'optical thickness τ dipende dalla concentrazione in massa del fotocatalizzatore, quest'ultimo deve essere scelto tenendo in considerazione i vantaggi e gli svantaggi rilevanti. Oltre un certo valore di τ nessun beneficio può essere ottenuto, perché η_{rad} , $\eta_{q.y.}$, η_{yield} , e la produttività volumetrica $\langle R \rangle$, approssimano al valore asintotico. Una concentrazione in massa di fotocatalizzatore che permette un valore relativamente alto di spessore ottico rappresenta probabilmente una condizione soddisfacente, ma bisogna considerare poi il costo di energia radiante, del fotocatalizzatore, del reattore, cosicché le condizioni ottimali variano da caso a caso. È giusto osservare che nel caso di catalisi eterogenea per un catalizzatore poroso una riduzione della dimensione delle particelle migliora sia il fattore di efficienza che la produttività, mentre nei sistemi fotocatalitici, includendo i film fotocatalitici, qualunque azione predisposta al miglioramento del fattore di efficienza potrebbe diminuire la produttività [68] [82].

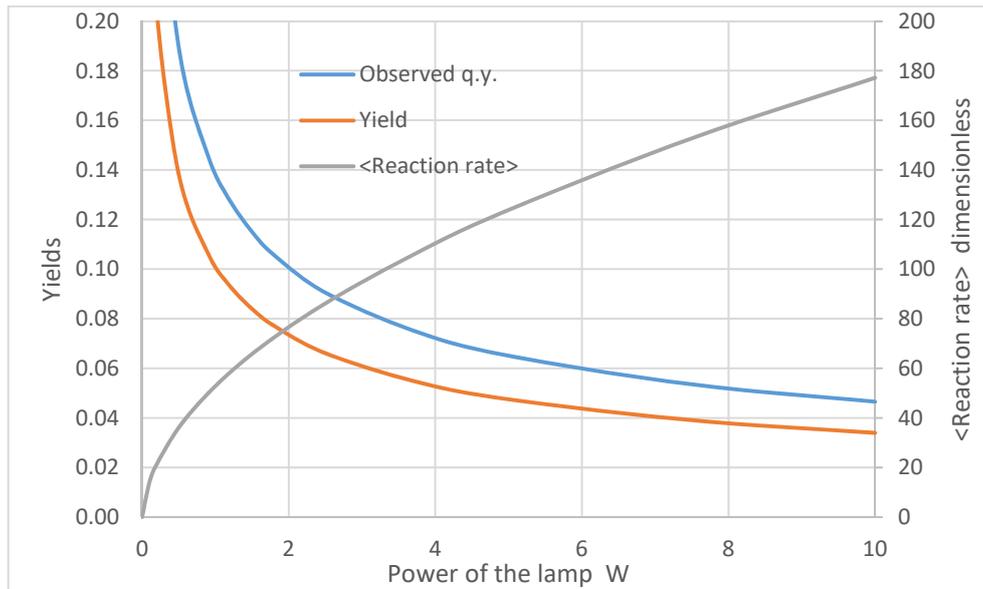


Figura 44 - Influenza del livello di illuminazione sulla resa fotonica η_{yield} , resa quantica $\eta_{q.y.}$, produttività volumetrica $\langle R \rangle$. Più alto è il livello di illuminazione, più alta la velocità di reazione, ma più basse saranno le rese per l'utilizzo della radiazione! Le curve sono state ottenute facendo misure con un reattore anulare illuminato da lampada BLB con una potenza radiante assorbita pari al 73%.

La figura 44 mostra come l'optical thickness influenzi le grandezze η_{rad} , $\eta_{q.y.}$, η_{yield} , $\eta_{volumica}$ per il reattore fotocatalitico anulare utilizzato da Camera Roda et al. [79]. Si osserva che un'alta intensità di radiazione migliora la produttività ma diminuisce l'efficienza con la quale una radiazione utilizza l'energia radiante assorbita ($\eta_{q.y.}$ e η_{yield}). Incrementare il livello di illuminazione vuol dire aumentare la velocità di assorbimento dei fotoni ϕ e fintantochè ϕ è basso accade che all'aumentare del livello di illuminazione R aumenta linearmente (ordine di reazione 1) e quindi tutti i fotoni assorbiti vengono utilizzati effettivamente. Tuttavia, però per ϕ alti, raddoppiando il livello di illuminazione, la velocità di assorbimento dei fotoni ϕ raddoppia ma non la velocità di reazione R ragion per cui η calerà. La velocità di reazione ad intensità luminose elevate non cresce linearmente e la resa quantica decresce con il flusso di fotoni. Questo è un aspetto notevole e bisogna tenerne conto quando si studia il

design del reattore fotocatalitico e nella ottimizzazione delle condizioni operative per minimizzare i costi. Operare a intensità luminose più basse, ci permette una resa quantica più alta, che si traduce in costi operativi più bassi. Al contrario per intensità luminose maggiori, la velocità di reazione è maggiore, quindi il volume di reazione si può ridurre abbassando i costi di investimento. Esiste un'intensità luminosa ottimale e generalmente ricade nel dominio in cui la velocità di reazione è proporzionale al flusso di fotoni.

3.4 Analisi prestazionale del reattore fotocatalitico piano illuminato dai LED-UVA e del reattore fotocatalitico anulare illuminato con lampada fluorescente

Ultimamente i processi di clorazione per la disinfezione delle forniture di acqua potabile stanno sollevando preoccupazioni nell'opinione pubblica per mezzo della formazione di sottoprodotti di disinfezione cloro-organici (DBP) potenzialmente dannosi derivanti dalla reazione con la materia organica naturale [80]. Tra i processi attualmente in fase di sviluppo, la fotocatalisi è emersa come una tecnologia promettente e rispettosa dell'ambiente per la disinfezione dell'acqua; infatti, i suoi principi e le sue potenziali applicazioni sono state studiate in profondità. Tuttavia, rimangono ancora una serie di sfide riguardanti il suo sviluppo per applicazioni di trattamento dell'acqua su scale di volumi e produttività elevati, per esempio ci sono limitazioni al trasferimento di massa, il problema della eliminazione dei prodotti intermedi di degradazione, la bassa efficienza quantistica.

Il design e le condizioni operative ottimali rappresentano una delle principali preoccupazioni per lo sviluppo dei processi fotocatalitici su scala industriale. Un fotoreattore efficiente richiede una luce efficiente e una fonte durevole. Per via dei rapidi e recenti progressi nella tecnologia dei diodi luminosi (LED, diodi ad emissione luminosa) ci sono state una serie di sviluppi, tra cui quelli nel campo della fotocatalisi.

Ci sono molti vantaggi della tecnologia UV-LED rispetto alle classiche sorgenti di irradiazione di luce ultravioletta:

- Si evita il problema dell'inquinamento da mercurio;
- L'intensità è regolabile attraverso un dimmer graduato (da 0° a 180°)
- Basso consumo energetico;
- Maggiore adattabilità di utilizzo e di posizionamento dei punti luce;

- Maggiore efficienza energetica e durata maggiore.

Sebbene la potenza di emissione possa diminuire nel tempo (circa il 5% per funzionamento annuo), l'aspettativa di vita dei LED basata sul mantenimento in vita di almeno il 50% della emissione originale è di circa 50.000 ore, che è 5 volte più lunga delle lampade ai vapori di mercurio. Inoltre, il calore prodotto con il funzionamento dei LED è basso rispetto a quello emesso dalle lampade tradizionali; in più i LED offrono una relazione di linearità tra la intensità luminosa emessa con quella elettrica assorbita. Ancora, in termini di progettazione, gli UV-LED offrono opzioni interessanti in termini di flessibilità progettuale in quanto disponibili in versione di irradiazione monocromatica. Dunque, per tutti questi motivi elencati, i LED saranno il futuro della illuminazione nei reattori fotocatalitici [81].

- *Descrizione dei reattori: reattore anulare con lampada fluorescente e reattore piano con lampada UVA-LEDs.*

Le reazioni che riguardano l'industria chimica e biochimica, petrolchimica e petrolifera sono condotte in idonee apparecchiature, dette reattori. Tali reattori si presentano in una tipologia articolata per poter fronteggiare situazioni operative estremamente diversificate, sia per la natura delle specie chimiche coinvolte (reagenti e prodotti della reazione), che per le condizioni fisiche alle quali operano. In generale, un reattore chimico deve assolvere ad almeno tre funzioni:

- Consentire il tempo di permanenza necessario ai reagenti perché si compia la reazione chimica;
- Attuare lo scambio di calore necessario;
- Portare in intimo contatto le fasi presenti per agevolare la reazione.

Diversi sono i parametri in base ai quali è possibile classificare i reattori:

- Funzionamento: reattori continui (in continuo c'è una corrente in ingresso e una corrente in uscita e funzionano per lo più in condizioni stazionarie), reattori

discontinui (viene inserita una carica di reagente e si attende il tempo necessario perché avvenga la reazione o le reazioni attese);

- Geometria (reattori piani, anulari, a tino);
- Volume (microreattori, nanoreattori, volumi estremamente grandi come impianti di depurazione delle acque) [75].

Generalmente i reattori che trovano più largo impiego nella fotocatalisi sono i reattori anulari illuminati da lampada BLB fluorescente e i reattori piani illuminati dai LEDs.

Un reattore anulare avvolge in maniera coassiale una lampada fluorescente lineare.

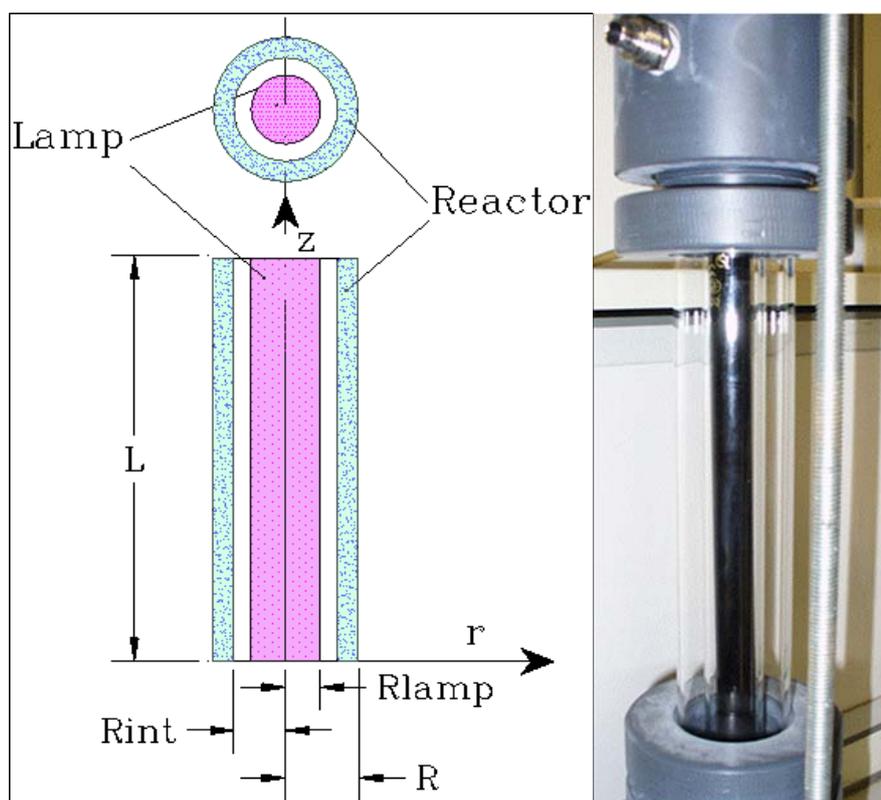


Figura 45 - Geometria del reattore fotocatalitico anulare (a sinistra), reattore anulare con lampada fluorescente (a destra)

La geometria anulare è ottenuta con due tubi cilindrici coassiali in vetro aventi diametro diverso. All'interno del cilindro con diametro minore viene alloggiata la lampada UV per illuminare il reattore durante le prove. Il volume di reazione

effettivamente illuminato può essere modificato variando le dimensioni del tubo esterno. Solitamente la lampada che si adopera è una lampada modello “Blacklight Blue”. Questa lampada fluorescente è costituita da un tubo di vetro contenente vapori di mercurio, rivestito internamente con un materiale fluorescente. Ai due estremi del tubo sono presenti due elettrodi, all’accensione il passaggio di corrente elettrica tra gli elettrodi interni determina la ionizzazione dei vapori con formazione di un plasma che emette radiazione UVA.

Un reattore piano riceve l’illuminazione prodotta da un array di LEDS UVA regolabili per quanto riguarda l’intensità del fascio luminoso (LED dimmerabile).

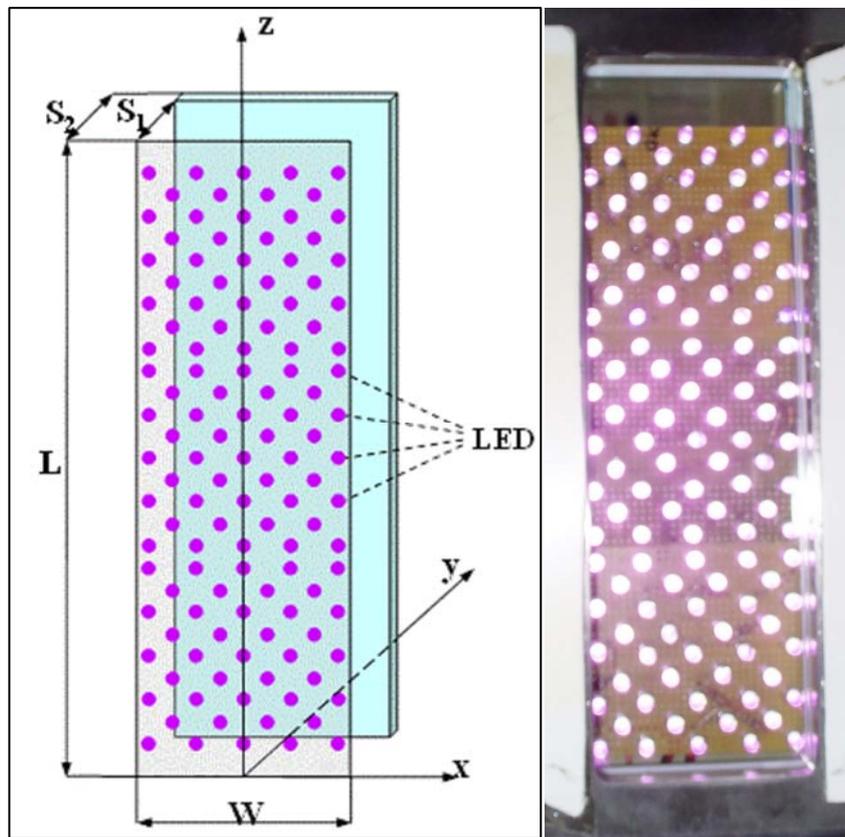


Figura 46 - Geometria del reattore fotocatalitico piano (a sinistra), reattore piano con LEDs UVA (a destra)

La geometria piana del reattore è ottenuta con due lastre in vetro (per esempio vetro borosilicato) poste una di fronte all’altra, sostenute entrambe rispettivamente da un corpo centrale in acciaio inox. La tenuta è garantita da guarnizioni piane e toroidali.

L'illuminazione occorrente per permettere la reazione di degradazione fotocatalitica è fornita da una serie di LED distribuiti su schede secondo uno schema preciso per cercare di avere una illuminazione uniforme nel reattore fotocatalitico. Il diodo ad emissione di luce (LED) indica un dispositivo che sfrutta la capacità di alcuni materiali semiconduttori di produrre fotoni attraverso un fenomeno di emissione spontanea quando attraversati da una corrente elettrica.

- *Proprietà radiometriche delle due sorgenti di luce*

- La lampada fluorescente ha un picco di emissione in corrispondenza di una lunghezza d'onda pari a 367 nm, invece la lampada UVA-LEDs ha un picco di emissione in corrispondenza di una lunghezza d'onda pari a 378,5 nm;

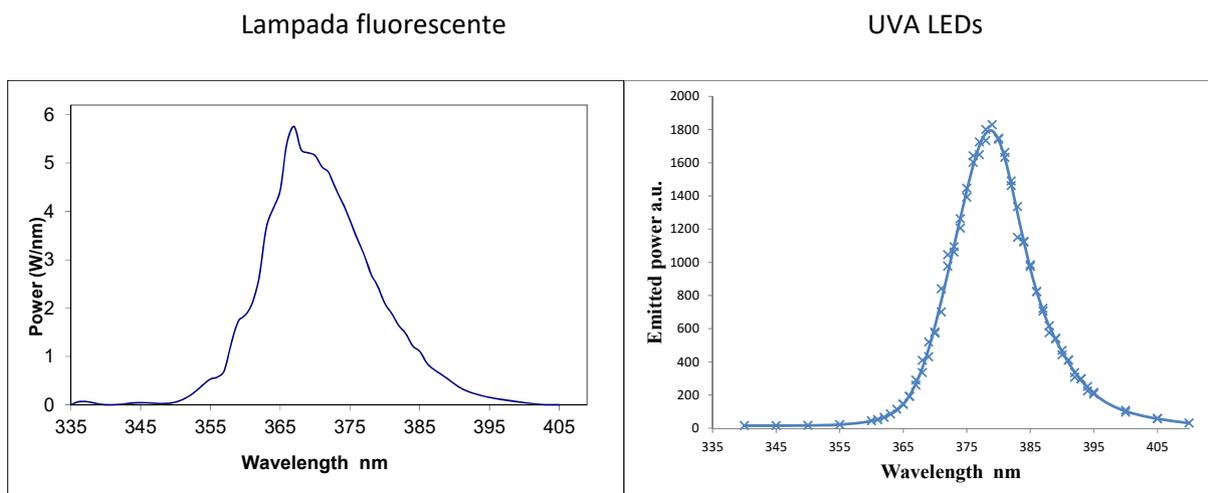


Figura 47 - Distribuzione spettrale della illuminazione prodotta dalla lampada fluorescente (a sinistra) e dagli UVA-LEDs (a destra). Il picco di emissione della lampada fluorescente è centrato in corrispondenza di una lunghezza d'onda pari a 367 nm mentre quello degli UVA-LEDs in corrispondenza di λ pari a 378,5 nm.

- La lampada fluorescente ha una distribuzione angolare ad emissione diffusa o Lambertiana dell'intensità emessa da tutti i punti della superficie della lampada fluorescente; invece, gli UVA LEDs danno origine ad una distribuzione angolare

limitata della intensità emessa da ciascun LED (“l’angolo di emissione” è circa 20°).

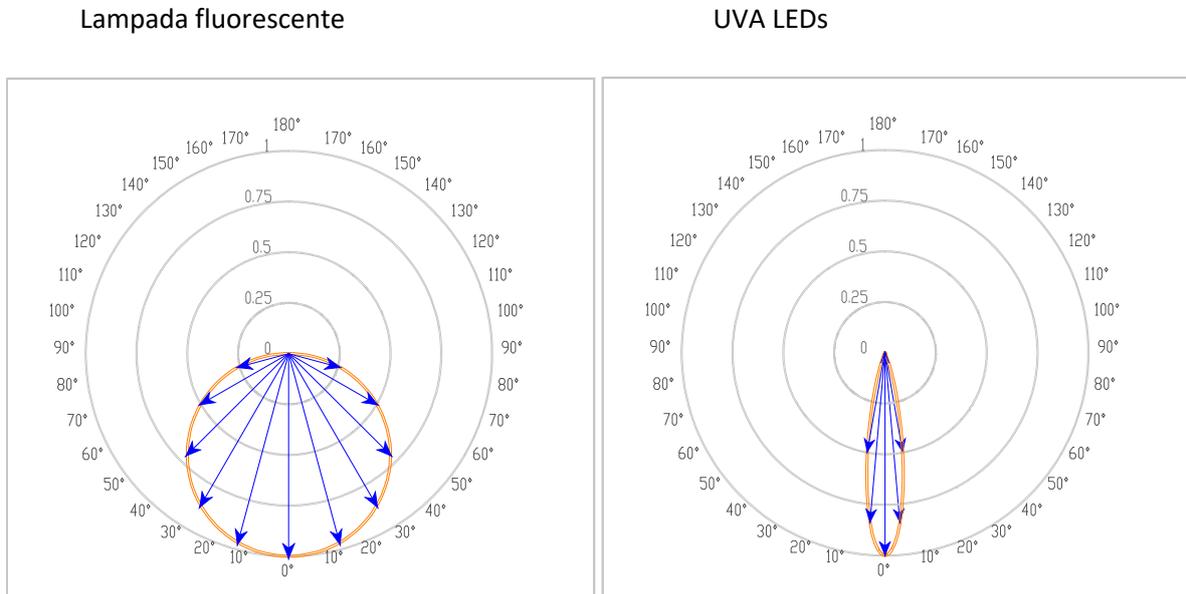


Figura 48 - Distribuzione angolare della intensità luminosa emessa dalla lampada fluorescente (emissione diffusa) e dagli UVA-LEDs (emissione non uniforme, direzionale)

A causa dell’angolo di emissione limitato e della natura quasi puntiforme la distribuzione della luce ottenuta in reattori illuminati con LED può essere molto disomogenea se la distribuzione dei LED all’interno non è progettata accuratamente. Nell’articolo “*Feasibility of ultraviolet-light emitting diodes as an alternative light for photocatalysis*” alcuni ricercatori hanno riferito che un livello inferiore di fotodegradazione è stato ottenuto in un reattore funzionante con LED a confronto con una lampada fluorescente a luce nera convenzionale, con emissione comparabile, attribuendo questo comportamento alla poca omogeneità delle sorgenti LED. Conclusioni simili sono state riportate anche in un recente lavoro “*Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps*”, che analizza l’efficienza fotonica di diverse configurazioni LED rispetto ad una tradizionale lampada fluorescente al mercurio UV-A di potenza di emissione simile e spettro simile. Il lavoro ha dimostrato che se l’omogeneità della luce non è

attentamente considerata nella progettazione del reattore, il miglioramento della efficienza energetica basato sulla maggiore conversione di energia elettrica in luce da parte dei LED può essere contrastato da una diminuzione della efficienza fotonica del processo fotocatalitico.

Tuttavia il grado di omogeneità con cui la radiazione si presenta quando illumina una superficie, può dipendere dal sistema con il quale va ad impattare: per esempio il caso con catalizzatore in sospensione può risultare differente dal caso con catalizzatore immobilizzato ed ecco allora che la mancanza di conoscenza della maggiore o minore omogeneità con cui la luce LED si distribuisce in un fotoreattore può portare ad analisi errate della velocità di reazione ottenute nei processi fotocatalitici. Quindi nel caso di sistema in sospensione (slurry systems) bisogna conoscere quali sono le proprietà della luce LED all'interno del mezzo così da poter interpretare correttamente la velocità di degradazione. Oppure quando le particelle di catalizzatore sono immobilizzate, per esempio biossido di titanio, su una superficie, allora bisogna tenere conto e dell'area coperta dalle particelle fotocatalitiche e della distribuzione della luce al fine di realizzare un efficiente reattore fotocatalitico. I LED attualmente disponibili sul mercato possono avere un irraggiamento molto alto, che può portare ad una riduzione nel tempo di reazione necessario per raggiungere un certo grado di degrado e invece la dipendenza della velocità di reazione fotocatalitica dalla energia assorbita può diventare non lineare ad alte densità di potenza ottica incidente.

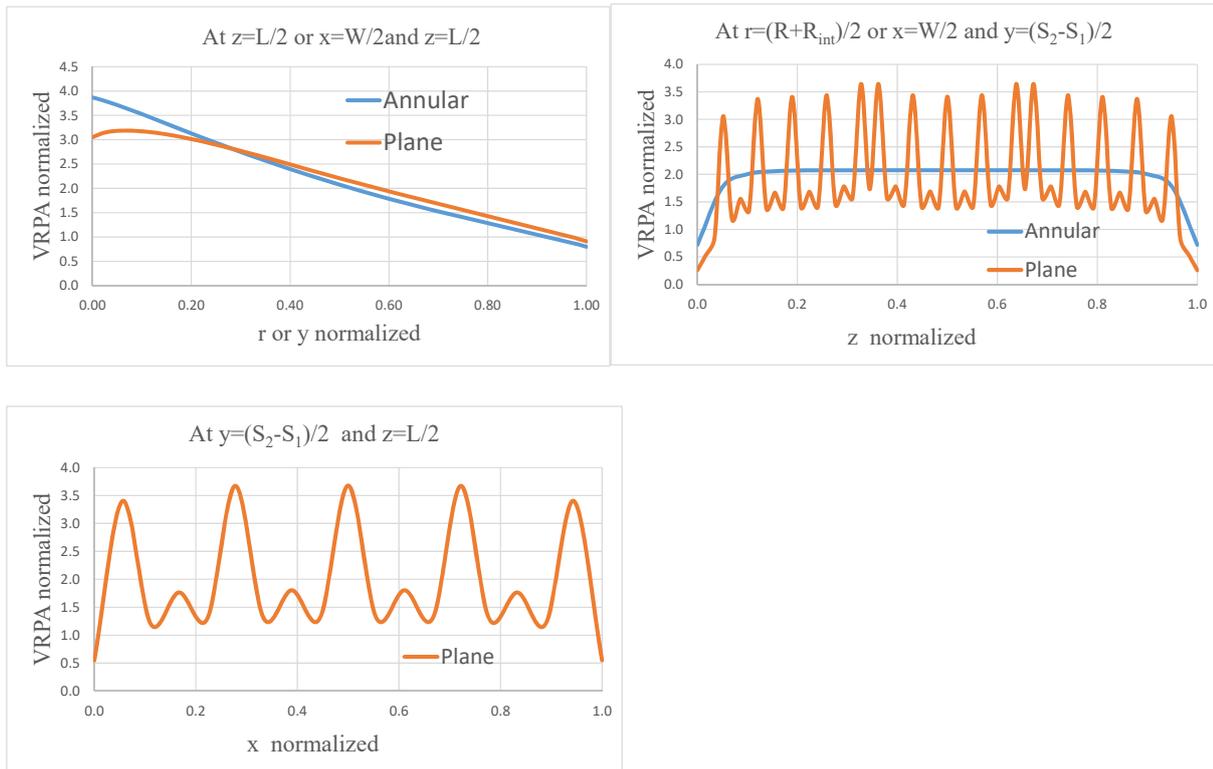


Figura 49 - Nei tre diagrammi sopra riportati è illustrata la distribuzione spaziale della velocità volumetrica di assorbimento dei fotoni (VRPA) per un reattore fotocatalitico anulare e per un reattore fotocatalitico piano. Lo spessore ottico è per entrambe le configurazioni pari a 2,5

In un reattore anulare, per optical thickness $\leq 2,5$ succede che $\langle R \rangle \approx R (\langle \hat{\phi} \rangle)$ mentre in un reattore piano è sempre vero che $\langle R \rangle \neq R (\langle \phi \rangle)$ perché i LEDs danno una illuminazione irregolare. Quindi nel caso di fotoreattore anulare, questo può essere considerato fotodifferenziale, il che semplifica la trattazione della cinetica intrinseca: le costanti cinetiche e la velocità media di assorbimento dei fotoni possono essere ottenute semplicemente fittando i dati sperimentali (non c'è bisogno di risolvere le Radiative Transfer Equation e condurre esperimenti al radiometro).

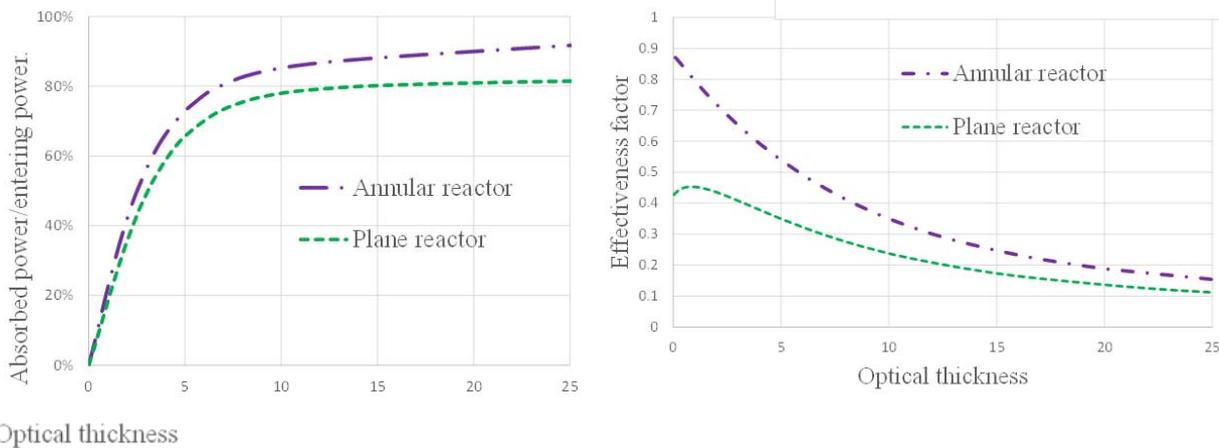


Figura 50 - Il reattore piano è meno performante del reattore anulare a causa della incapacità di utilizzare la radiazione backscatterata. Il reattore piano è meno performante del reattore anulare a causa della illuminazione irregolare dei LEDs.

La fluidodinamica computazionale (CFD) è uno strumento promettente per la ottimizzazione dei sistemi fotocatalitici, in particolare per la valutazione della distribuzione dell'irraggiamento con LED e la maggior parte di questi lavori sono concentrati su fotoreattori con biossido di titanio [80]. Nell'articolo "*Design and validation of a LED – based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements*" viene descritto il progetto di un nuovo reattore fotocatalitico con ottimizzazioni ottenute utilizzando simulazioni numeriche sulla base della Radiative Transfer Equation" e quindi è stata calcolata la radiazione incidente UV in ogni punto della geometria del reattore; per la precisione il reattore fotocatalitico messo a punto è stato progettato per avere il fotocatalizzatore sotto forma di film immobilizzati. La ottimizzazione del modello ha consentito quindi di determinare la giusta geometria per il reattore, la giusta geometria per il supporto per catalizzatore e soprattutto la configurazione dei LED e va detto che le previsioni sono state convalidate con successo da misure spettroradiometriche sperimentali. Tuttavia, il reattore progettato può essere utilizzato anche per la determinazione dell'attività fotocatalitica da parte di materiali in sospensione sotto flussi di radiazione incidenti molto elevati. Diverse configurazioni di LED sono state considerate e includevano

ciascuna un diverso numero di LED e quindi una diversa spaziatura tra essi, nella maniera più regolare possibile su uno spazio circolare. Per quanto riguarda le configurazioni di LED studiate sono state le seguenti: una configurazione a 12 LED, una a 21 LED, una a 36 LED e nel caso dei 36 LED è stata simulata una ulteriore variazione della configurazione modificando la emissione luminosa dei 12 LED interni. In tutti i casi si ottengono flussi radianti molto elevati, più di due ordini di grandezza superiori ai 30 w/m^2 normalmente preso come riferimento per l'irraggiamento solare UV in condizioni atmosferiche soleggiate. Bisogna sottolineare che valori molto elevati di energia assorbita (e quindi valori elevati di intensità luminosa) possono portare ad un reattore che funziona in condizioni non ottimali per quanto riguarda l'uso della luce con una dipendenza dalla radice quadrata della velocità di reazione rispetto all'assorbimento della radiazione anziché lineare come previsto per condizioni di bassa radiazione. Tuttavia, le simulazioni rivelano che nonostante la riduzione dell'efficienza energetica, l'irradiamento vicino ai 100 raggi solari disponibile dalla matrice di 36 LED può aumentare la velocità di reazione assoluta del processo riducendo così il tempo di trattamento richiesto.

Poi si è anche notato che la non uniformità nella illuminazione diventa più marcata quando vengono utilizzati 12 LED probabilmente per via delle direzioni preferenziali di emissione di luce.

In un altro lavoro " *Influence of light distribution in the performance of photocatalytic reactors: LEDs vs mercury lamps*" si è condotto un confronto tra 3 differenti sorgenti UV-A (una lampada fluorescente a mercurio, un sistema a 8 LED e un sistema a 40 LED) ognuno dei quali presenta una diversa distribuzione della luce. Anche in questo lavoro, il sistema con il maggior numero di LED, cioè 40 LED, ha presentato un miglioramento in termini di omogeneità e di efficienza energetica riportando anche alta velocità di reazione.

Questi risultati dimostrano il ruolo critico della distribuzione della luce nella efficienza dei processi fotocatalitici. Sebbene negli ultimi anni l'uso dei LED nella progettazione dei fotoreattori sia stato ampiamente diffuso in base alla sua maggiore efficienza energetica, questi feedback confermano che se non venisse eseguita una progettazione adeguata del reattore, l'efficienza complessiva del processo potrebbe non essere migliorata rispetto alle tradizionali lampade al mercurio [75].

Capitolo 4 – Le sorgenti luminose

Per massimizzare il processo di fotoattivazione del TiO_2 è necessario valutare sia la potenza che raggiunge il fotocatalizzatore sia la qualità della radiazione, in termini di lunghezza d'onda. L'attività fotocatalitica del biossido di titanio è legata alla formazione di coppie elettrone-lacuna a seguito della interazione di fotoni nella banda degli UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$); per avere una attività misurabile è inoltre necessaria una potenza di circa 25 mW/cm^2 . Occorre disporre quindi di un'adeguata sorgente luminosa e tra quelle disponibili sul mercato si possono ricordare:

- Lampade a incandescenza
- Lampade a scarica
- Fotodiodi/LED

4.1 Introduzione: Lo spettro elettromagnetico

Lo spettro elettromagnetico (spesso abbreviato in “spettro EM”) è l’insieme di tutte le possibili frequenze della radiazione elettromagnetica.

L’intervallo delle frequenze dell’intero spettro elettromagnetico viene infatti suddiviso in ampie zone: raggi γ , raggi X, ultravioletto, visibile, infrarosso, microonde e onde radio.

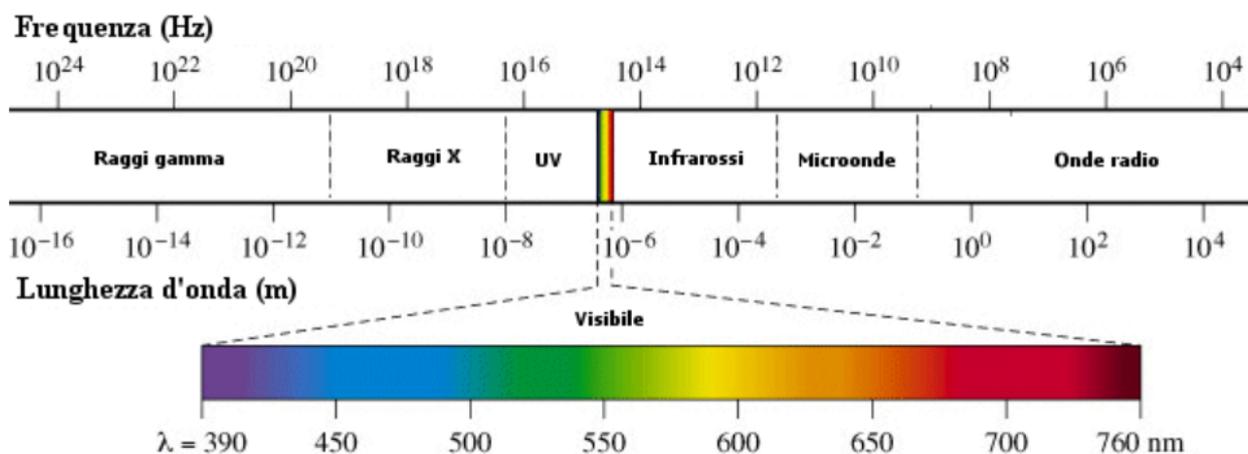


Figura 51 - Spettro elettromagnetico

Il visibile comprende tutte quelle radiazioni percepibili dall’occhio umano che complessivamente, compongono la luce. La luce, quindi non è altro che una piccola porzione di frequenze dello spettro elettromagnetico a cui i nostri organi della vista sono sensibili. Le radiazioni aventi lunghezza d’onda minore (e quindi frequenza maggiore) sono quelle catalogate come: ultravioletto (UV), raggi X, raggi γ ; le radiazioni aventi lunghezza d’onda maggiore (e quindi frequenza minore) sono quelle catalogate come infrarossi, microonde e onde radio [83].

- *Plank, energia e fotoni.*

Un pezzo di metallo, quando viene riscaldato, emette radiazione elettromagnetica, con lunghezza d’onda che dipende dalla temperatura. In un primo tempo, il colore del

metallo è rosso opaco. A temperature più elevate, il colore rosso si fa più luminoso, e a temperature ancora più alte, il rosso si trasforma in un bianco brillante. Per esempio, l'elemento riscaldante di un tostapane arriva al "rosso fuoco", mentre il bulbo di una lampada a incandescenza appare al "colore bianco".

Delle radiazioni emesse da un metallo riscaldato, l'occhio umano percepisce quelle che cadono nella porzione visibile dello spettro elettromagnetico. Naturalmente queste non sono le uniche lunghezze d'onda emesse dal metallo. La radiazione emessa comprende anche lunghezze d'onda minori (regione ultravioletta) e maggiori (regione infrarossa) di quelle della luce visibile. Questo vuol dire che viene emesso uno spettro di radiazioni elettromagnetiche con alcune lunghezze d'onda più intense di altre. Al crescere della temperatura del metallo, il massimo della curva dell'intensità della luce in funzione della lunghezza d'onda si sposta sempre di più verso la regione ultravioletta. Il colore dell'oggetto incandescente passa dal rosso al giallo, ed alla fine, se non fonde, esso brilla di luce bianca.

Alla fine del XIX secolo, gli scienziati cercarono di spiegare la relazione tra l'intensità e la lunghezza d'onda della radiazione emessa da un corpo incandescente. Tuttavia, tutti i tentativi fallirono. Le teorie disponibili all'epoca prevedevano che l'intensità della radiazione elettromagnetica aumentasse al diminuire della lunghezza d'onda (invece di diminuire al diminuire della lunghezza d'onda come osservato sperimentalmente). Questa situazione divenne nota come "catastrofe ultravioletta", poiché la produzione falliva nella regione ultravioletta. La fisica classica non forniva una spiegazione soddisfacente, per cui era necessario un nuovo modo di concepire la materia e l'energia.

Nel 1900, il fisico tedesco Max Planck (1858-1947) propose una spiegazione. Seguendo la fisica classica, ipotizzò che fossero gli atomi dell'oggetto incandescente a originare, vibrando, la radiazione elettromagnetica emessa. Egli introdusse però un'altra importante ipotesi: queste vibrazioni sono quantizzate. Nel modello di Planck,

la quantizzazione significa che sono permesse solo certe vibrazioni, con specifiche frequenze. Planck introdusse un'importante equazione, ora detta equazione di Planck, che afferma che l'energia di un sistema in vibrazione è proporzionale alla frequenza della vibrazione. La costante di proporzionalità, h è detta costante di Planck in suo onore. Il suo valore è $6,6260693 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$.

$$E = h \cdot \nu$$

Con E energia (J), h costante di Planck (j.s), ν frequenza (s^{-1}).

Assumiamo ora, come fece Planck, che in un corpo ci deve essere una distribuzione di vibrazioni di atomi: alcuni atomi vibrano a frequenza maggiore, altri a frequenza minore, ma la maggior parte hanno una frequenza intermedia. I pochi atomi con vibrazione ad alta frequenza sono responsabili di una parte della luce, così come quelli con vibrazione a bassa frequenza. La maggior parte della luce deve provenire dalla maggioranza degli atomi che hanno frequenza di vibrazione intermedia. In questo modo, uno spettro di luce è emesso con un massimo di intensità ad una certa lunghezza d'onda, come verificato sperimentalmente. L'intensità non deve diventare sempre più grande avvicinandosi alla regione dell'ultravioletto. Grazie a questa intuizione la catastrofe ultravioletta fu risolta [83].

- *Frequenza, lunghezza d'onda ed energia delle radiazioni elettromagnetiche.*

Lunghezza d'onda, frequenza e velocità di propagazione di una radiazione elettromagnetica sono legate tra di loro dalla seguente relazione matematica:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

in cui:

- C è la velocità di propagazione di una radiazione nel vuoto, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ovvero 300.000 Km/s . Se la radiazione si propaga in un mezzo trasparente diverso dal vuoto (vetro, aria, ecc) la sua velocità diminuisce;

- λ è la lunghezza d'onda ovvero la distanza fra due punti massimi (creste) o due minimi (avvallamenti) di un'onda elettromagnetica;
- ν è la frequenza ovvero il numero di oscillazioni della radiazione in un secondo.

Siccome il valore di c è una costante, risulta che λ e ν sono tra loro inversamente proporzionali. Radiazioni come i raggi γ , aventi elevate frequenze, avranno bassi valori di lunghezze d'onda. Viceversa, radiazioni come le onde radio, aventi basse frequenze, avranno alti valori di lunghezza d'onda.

Infine, siccome l'energia trasportata da una radiazione elettromagnetica è data dalla formula $E = h \cdot \nu$ risulta che radiazioni ad elevata frequenza (come i succitati raggi γ) saranno altamente energetici [83].

- *Radiazioni che compongono lo spettro elettromagnetico.*

Analizziamo brevemente le caratteristiche delle radiazioni appartenenti a ciascuna zona dello spettro elettromagnetico:

1) Raggi γ

Sono le radiazioni a maggiore frequenza, e quindi a minore lunghezza d'onda dello spettro elettromagnetico; hanno lunghezze d'onda comprese tra 10^{-10} e 10^{-14} m. Sono le radiazioni prodotte dal decadimento radiattivo dei nuclei atomici.

2) Raggi X

I raggi X (o raggi Rontgen, dal nome dello scopritore) sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da lunghezze d'onda comprese tra 10^{-9} e 10^{-10} m. Trovano importanti impieghi nell'analisi cristallografica e in radiografia medica.

3) Raggi UV

I raggi UV sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da lunghezze d'onda comprese tra 10 e 380 nm. La gamma spettrale delle radiazioni UV viene a sua volta suddivisa in due regioni principali:

- UV lontano, che comprende radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda comprese tra 10 e 200 nm;
- UV vicino che comprende radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda comprese tra 200 e 380 nm.

A sua volta la CIE (Commission International de l'Eclairage) ha suddiviso la gamma spettrale delle radiazioni UV in tre regioni: UV-A, UV-B, UV-C. Tale classificazione si basa sull'effetto di tali raggi sull'organismo umano.

4) Visibile

Le radiazioni del visibile sono quelle radiazioni dello spettro elettromagnetico che cadono tra il rosso e il violetto e che comprendono tutti i colori percepibili dall'occhio umano che, complessivamente, compongono la luce.

Le onde elettromagnetiche dello spettro visibile hanno valori di lunghezza d'onda comprese tra 390 nm e 760 nm e comprendono tutti i colori che sono percepiti dall'occhio umano. Di seguito elenchiamo gli intervalli di lunghezza d'onda approssimativi per ciascun colore:

violetto: $\lambda = 390 - 450$ nm

indaco: $\lambda = 450 - 475$ nm

blu: $\lambda = 476 - 495$ nm

verde: $\lambda = 495 - 570$ nm

giallo: $\lambda = 570 - 590$ nm

arancione $\lambda = 590-620$ nm

rosso: $\lambda = 620- 760$ nm

5) Raggi IR

I raggi IR, noti anche come radiazioni infrarosse o raggi infrarossi, sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da lunghezze d'onda comprese tra $0,78 \mu\text{m}$ e $1000 \mu\text{m}$. Questa ampia gamma spettrale viene a sua volta suddivisa in tre regioni:

- IR vicino (o NIR, Near InfraRed) con lunghezze d'onda comprese tra $0,78$ e $2,5 \mu\text{m}$;
- IR medio (o MIR, Mid InfraRed) con lunghezze d'onda comprese tra $2,5$ e $50 \mu\text{m}$;
- IR lontano (o FIR, Far InfraRed) con lunghezze d'onda comprese tra 50 e $2,5 \mu\text{m}$.

I raggi IR sono raggi impiegati negli apparecchi di visione notturna e come mezzo di trasmissione dati nei telecomandi per televisione, tra computer e tra smartphone.

6) Microonde

Le microonde sono onde elettromagnetiche comprese nelle lunghezze d'onda tra 33 cm e 1 mm. L'impiego delle microonde avviene in particolare nelle comunicazioni soprattutto per la grande disponibilità di frequenze che presenta questo campo; tali radiazioni trovano impiego anche nei forni a microonde.

7) Onde radio

Le onde radio sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da lunghezze d'onda superiori a 1 mm. Le onde radio vengono ampiamente utilizzate nelle radiocomunicazioni [83].

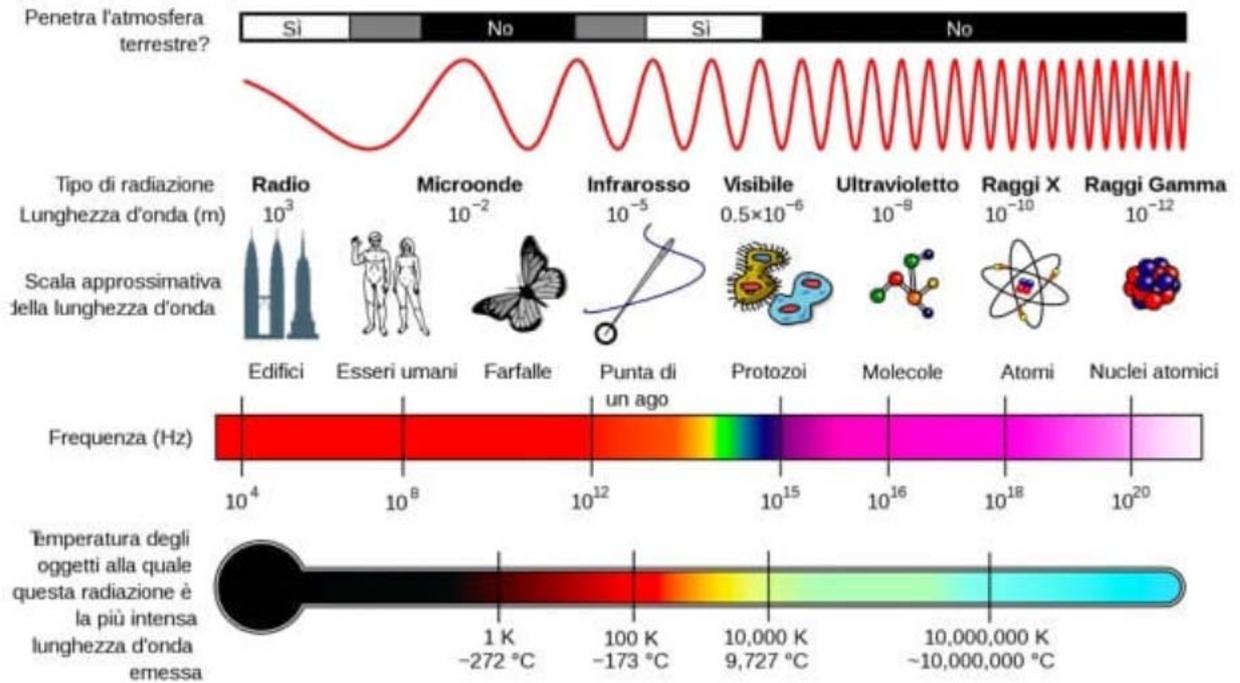


Figura 52 - Alcune importanti caratteristiche delle radiazioni costituenti lo spettro elettromagnetico

4.2 Grandezze fotometriche

Per valutare l'adeguatezza di una sorgente luminosa agli scopi del presente lavoro occorre però introdurre alcune grandezze usate in illuminotecnica [84].

L'illuminotecnica è una scienza recente ed è associata agli sviluppi degli studi sull'irraggiamento dei corpi; in particolare essa è lo studio dell'irraggiamento applicato all'uomo. Questa caratteristica deriva dalla capacità dell'uomo di percepire le lunghezze d'onda fra 0,38 e 0,78 μm mediante la retina degli occhi e di trasformare questi segnali in impulsi elettrici che il cervello interpreta come "luce", dando luogo alla visione delle immagini. Per caratterizzare questa peculiarità le grandezze illuminotecniche sono state diversificate da quelle radiative, come si vedrà in questo capitolo.

Le grandezze illuminotecniche differiscono da quelle energetiche, definite per l'irraggiamento, per il fatto che si riferiscono all'Uomo e quindi tengono conto della risposta soggettiva dell'occhio umano medio.

Le onde luminose che interessano la visione dell'Uomo sono quelle con lunghezza d'onda compresa fra 0.38 e 0.78 μm . Quest'intervallo è davvero piccolo rispetto allo spettro delle onde elettromagnetiche. Si osserva che quest'intervallo corrisponde anche a quello in cui c'è la massima intensità di radiazione solare, che trova un massimo in corrispondenza di 0.55 μm corrispondente proprio alla lunghezza d'onda di massima visibilità dell'occhio umano medio.

Si può allora pensare che l'occhio umano si sia specializzato nella zona di massima disponibilità energetica solare.

- Grandezze soggettive e grandezze oggettive

La grandezza che definisce il passaggio da energetica a soggettiva o illuminotecnica, è il flusso luminoso per la cui definizione occorre anticipare due concetti.

L'occhio umano medio è sensibilizzato (volgarmente diciamo che *vediamo*) da radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda fra 380 nm e 780 nm. Poi la visibilità (fenomeno soggettivo connesso alla visione) non è uniforme per tutte le lunghezze d'onde ma varia secondo la curva in figura 53. Il massimo di visibilità è associato ad un valore pari a 680 lumen/Watt e rappresenta anche il passaggio fra le grandezze illuminotecniche (soggettive) e quelle energetiche (oggettive).

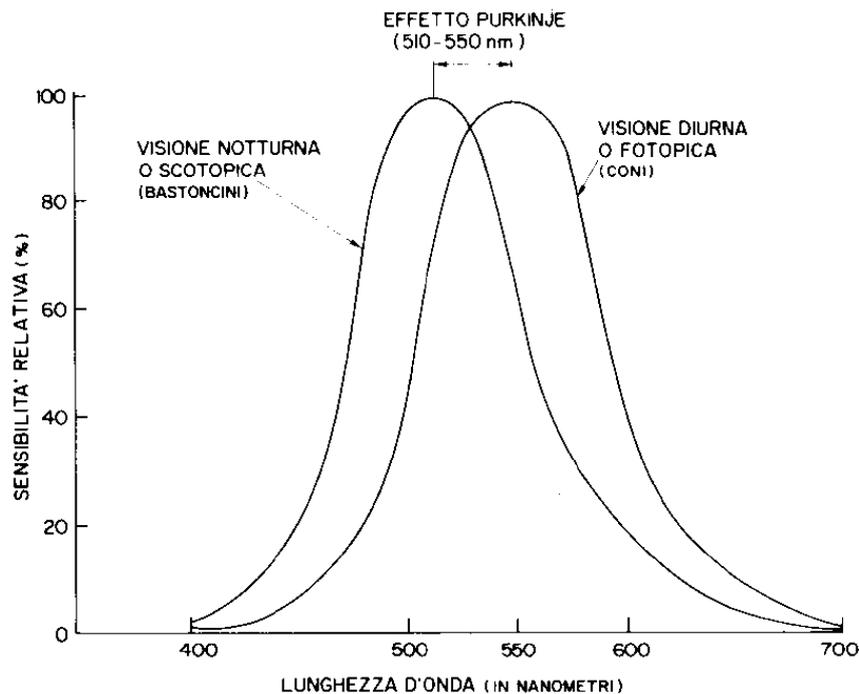


Figura 53 - Curve di visibilità relativa fotopica e scotopica

La lunghezza d'onda di massima visibilità è di 555 nm corrispondente alla luce gialla verdastra. Si osservi che la curva agli estremi si annulla: in effetti a 380 nm si ha luce viola (a sinistra della quale si hanno i raggi ultravioletti, non visibili) e a 780 nm si ha il rosso (a destra del quale si hanno i raggi infrarossi, non visibili). Non si confonda la

visibilità con l'attenzione che il colore rosso genera nell'uomo medio. In effetti illuminare un ambiente con luce rossa (vedi, ad esempio, gli studi di riproduzione fotografica) non porta ad avere un buon confort visivo, anzi si ha un grande sforzo di adattamento. La *curva di visibilità relativa* va considerata come rapporto fra effetti prodotti da radiazioni di data lunghezza d'onda rispetto a quella di massima emissione.

In Figura 53 si hanno due curve: una relativa alla *visione fotopica* nella quale l'occhio può pienamente percepire i colori (vedi nel prossimo capitolo) ed una relativa alla *visione scotopica* nella quale si possono percepire solo i grigi. Quest'ultimo caso è relativo a scarse illuminazioni (o meglio a bassi valori di luminanza) e non trovano applicazioni nell'impiantistica a luce artificiale dove, al contrario, si persegue la condizione di massimo comfort visivo in visione fotopica.

Le principali grandezze fotometriche sono:

- 1 Flusso luminoso
- 2 Intensità luminosa
- 3 Emettenza luminosa
- 4 Luminanza
- 5 Illuminamento

4.2.1 Flusso luminoso

Rappresenta la potenza luminosa φ emessa da una sorgente puntiforme attraverso un angolo solido $d\omega$. In particolare, la potenza luminosa associata a una potenza radiante $P(\lambda)$ è data dalla quantità:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} K(\lambda)P(\lambda) d\lambda = K_{max} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} V(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

(con $\lambda_1 = 380 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 780 \text{ nm}$), ossia dalla potenza radiante ponderata in base alla curva di visibilità (figura 54). Per quantificare la sensibilità visiva dell'occhio umano medio a radiazioni di differente lunghezza d'onda ma di eguale energia, è utilizzata una funzione detta fattore di visibilità, $K(\lambda)$. Essa è definita in maniera tale che, date due potenze raggianti $P(\lambda_1)$ e $P(\lambda_2)$ relative a radiazioni monocromatiche di diversa lunghezza d'onda, le sensazioni di visibilità da esse generate risultino equivalenti per intensità luminosa. Deve essere cioè verificata la seguente relazione:

$$P(\lambda_1)K(\lambda_1) = P(\lambda_2)K(\lambda_2)$$

nella quale il fattore di visibilità è definito a meno di una costante scelta convenzionalmente. Il massimo di tale funzione, e quindi della sensazione di visibilità, $K(\lambda) = K_{\max}$, si ha per $\lambda = 555 \text{ nm}$. Per comodità si definisce inoltre un altro parametro, detto coefficiente di visibilità $V(\lambda)$ (coefficiente spettrale di visibilità o efficacia relativa), tramite la relazione:

$$V(\lambda) = K(\lambda) / K_{\max}$$

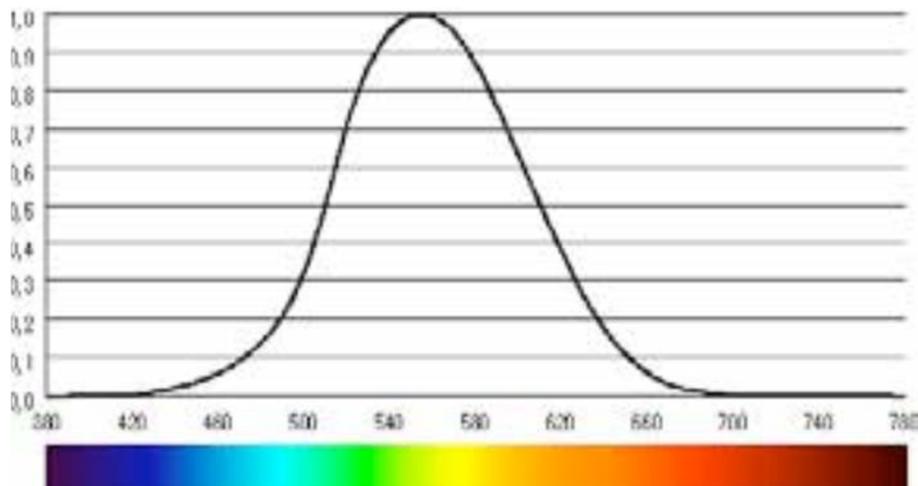


Figura 54 - Curva di visibilità relativa fotopica. La maggiore sensibilità dell'occhio è alla lunghezza d'onda di 555 nm (verde-giallo).

La curva di visibilità permette di trasformare l'energia radiante in modo da tener conto delle caratteristiche dell'occhio. Il fattore di visibilità consente quindi di passare da grandezze radiometriche a grandezze fotometriche; conseguentemente per la misura del flusso luminoso è definita una nuova unità di misura, il *lumen* (*lm*). La trasformazione da *watt* (potenza radiante $P(\lambda)$) a *lumen* (potenza radiante corretta) si ottiene moltiplicando la distribuzione spettrale in watt per la curva di visibilità relativa ($K(\lambda)$), per ogni lunghezza d'onda, sommando tutti i contributi e moltiplicando per il valore 683:

$$\text{lumen} = 683 \sum_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} K(\lambda_1) P(\lambda_1)$$

Si può in proposito osservare che 1 W in una radiazione monocromatica di lunghezza d'onda pari a 555 nm., alla quale si verifica che $V(\lambda)=1$, fornisce 683 lm., mentre la stessa quantità di 1 W fornisce solo 200 lm. in uno spettro continuo ad energia egualmente ripartita nel campo delle radiazioni visibili. Confrontando in particolare la visione *scotopica* (a bassi livelli di illuminazione, dovuta ai *bastoncelli* della retina) e quella *fotopica* (ad alti livelli di illuminazione, dovuta ai *coni*) si osserva come nella prima l'occhio umano, pur perdendo sensibilità ai colori, divenga più sensibile: infatti 1 W di radiazione a 505 nm (a cui corrisponde il massimo di sensibilità scotopica) produce 1745 lm, contro i 683 prodotti alla lunghezza d'onda di massima sensibilità nella visione fotopica (555 nm.) [84].

4.2.2 Intensità luminosa

L'intensità luminosa è il flusso luminoso che ricade nell'unità di angolo solido, cioè si ha:

$$I = \frac{d\phi}{d\Omega} \quad \text{Candele}$$

Per cui risulta anche $1\text{cd} = K_{\max} \frac{1}{683} \left(\frac{W}{\text{sr}} \right)$

Da cui $K_{\max} = 683 \frac{\text{cd} \cdot \text{sr} \cdot \text{lm}}{W}$

L'unità è la *Candela* definita come l'intensità di una sorgente luminosa emessa nell'angolo solido di 1 sr, di $\lambda=555$ nm e di potenza pari a $1/683$ W. È questa l'unità di misura fondamentale dell'Illuminotecnica e pertanto tutte le altre grandezze sono derivate da questa mediante relazioni inverse. Dalla precedente e si ottiene che il flusso luminoso vale:

$$\Phi = \int_0^{\Omega} I \cdot d\Omega$$

ove l'angolo solido è dato da:

$$d\Omega = \frac{dA \cos \varepsilon}{r^2}$$

In particolare, per una sorgente isotropa, con intensità luminosa I in tutte le direzioni, si ha

$$\Phi = 4 \pi I$$

Una classe particolare di sorgenti luminose è costituita da quelle che seguono la *legge di Lambert*. Per tali sorgenti l'intensità emessa lungo una certa direzione dipende solo dall'angolo formato dalla direzione stessa con la normale n al piano della sorgente secondo la relazione:

$$I_{\varepsilon} = I_0 \cdot \cos \varepsilon$$

$$\Phi = \int_0^{\pi} I d\Omega = 2\pi I_0 \int_0^{\pi/2} \sin \varepsilon \cos \varepsilon d\Omega = \pi I_0 \rightarrow \Phi = \pi I_0$$

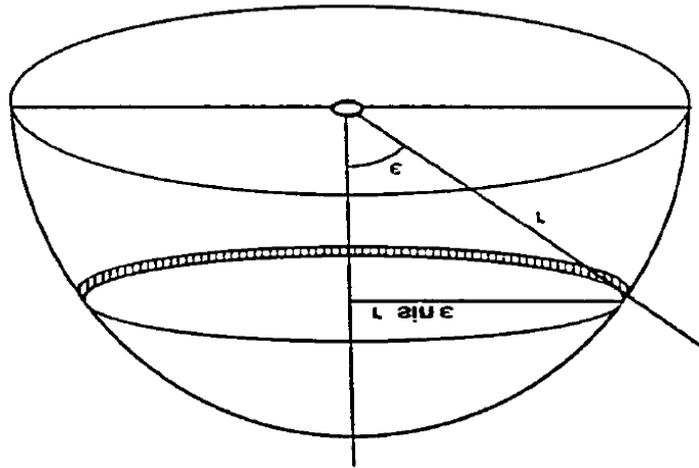


Figura 55 - Relazione fra intensità ed angolo solido

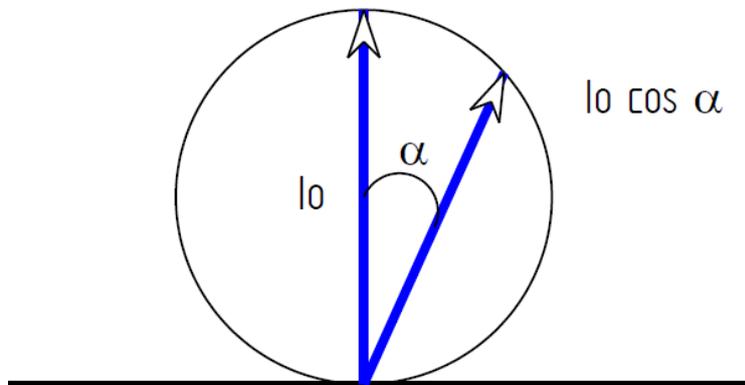


Figura 56 - Intensità per corpi lambertiani

Per le sorgenti puntiformi che emettono uniformemente in tutto l'angolo solido 4π si ha, ponendo $I = I_0$ in tutte le direzioni:

$$\Phi = \int_0^{4\pi} I \, d\Omega = I_0 \int_0^{4\pi} d\Omega = 4\pi I_0$$

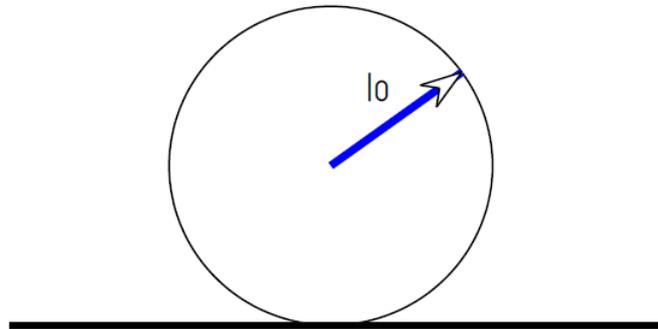


Figura 57 - Sorgente puntiforme che emette in tutto l'angolo solido 4π

4.2.3 Emettenza luminosa

L'emettanza luminosa M in un punto di una superficie estesa è data dal rapporto tra il flusso luminoso $d\phi$ emesso da un elemento di superficie contenente il punto e l'area della superficie stessa e si misura in lm/m^2 :

$$M = \frac{d\phi}{dA}$$

All'emettanza luminosa fa riferimento la curva di visibilità, che è definita quando la sorgente osservata ha una radianza di $100 \text{ lm}/\text{m}^2$ (visione fotopica); nella visione scotopica la radianza invece scende al di sotto di $0,01 \text{ lm}/\text{m}^2$.

4.2.4 Luminanza (brillanza)

La luminanza L in un punto di una superficie estesa, in una particolare direzione α normale a essa, è data dal rapporto fra l'intensità luminosa dI emessa in quella direzione e la superficie emettente proiettata in un piano perpendicolare alla direzione stessa dA_n (superficie apparente vista dalla direzione α) ossia l'intensità emessa dall'unità di superficie apparente dA_n .

$$L = \frac{dI}{dA_n} = \frac{dI}{dA \cdot \cos \alpha} = \frac{d\phi}{d\omega \cdot dA \cdot \cos \alpha} = \frac{M}{d\omega \cdot \cos \alpha}$$

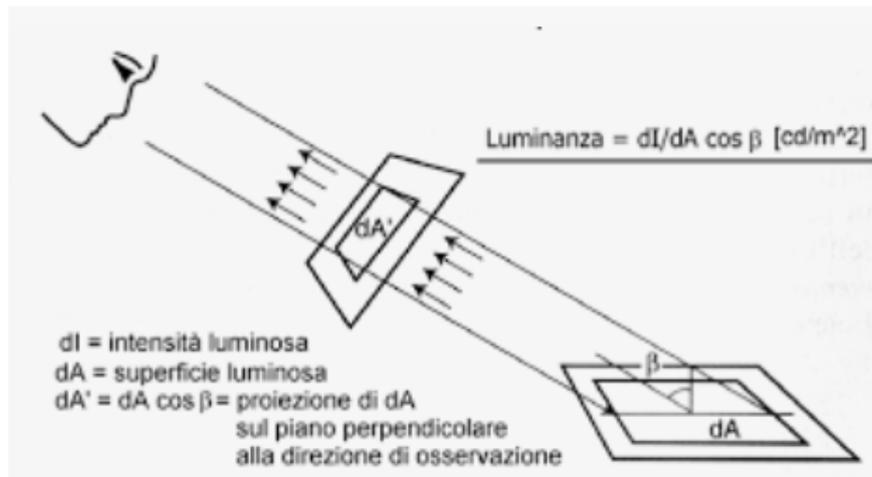


Figura 58 - Luminanza in un punto di una superficie

L'unità di misura della luminanza è il *nit* (o cd/m^2) o il sottomultiplo *stilb* (o cd/cm^2); lo *stilb* equivale a 10^{-4} *nit*. Un'unità di misura talora usata è il *lambert*, che rappresenta la luminanza di una superficie lambertiana di 1 cm^2 che emette un flusso luminoso di 1 lm. Il *lambert* equivale a $(10^4/\pi)$ *nit*.

4.2.5 Illuminamento

L'illuminamento E in un punto della superficie è definito come rapporto fra il flusso luminoso $d\phi$ incidente su una superficie elementare dA che contiene il punto e l'area della superficie stessa. La sua unità di misura è il *lumen/m²*, detta *lux (lx)*.

$$E = \frac{d\phi}{dA}$$

La misura dell'illuminamento è effettuata per mezzo di luxmetri; apparecchi costituiti da celle fotovoltaiche contenenti un sensore a semiconduttore nel quale, se investito da luce, si genera una forza elettromotrice proporzionale alla potenza della radiazione secondo una curva di sensibilità che riproduce la curva di visibilità normale dell'occhio umano.

4.3 Grandezze radiometriche

Le principali grandezze radiometriche riguardano l'energia emessa da una sorgente.

- Energia radiante
- Potenza radiante
- Irradiazione
- Intensità energetica
- Radianza
- Trasmittanza e Assorbanza

Di esse le prime quattro caratterizzano l'emissione della sorgente; le ultime tre caratterizzano la superficie irraggiata (radianza). La trasmittanza e l'assorbanza sono fattori caratterizzanti la superficie irraggiata.

4.3.1 Energia radiante

L'energia radiante è l'energia (E) trasportata, emessa o ricevuta per irraggiamento da un'onda elettromagnetica. L'unità di misura dell'energia radiante è, come tutte le forme di energia, il joule (J).

4.3.2 Potenza radiante o flusso radiante

La potenza radiante è la quantità di energia irraggiata nell'unità di tempo. È una potenza ($P(\lambda)$) e la sua unità di misura è il watt (W):

$$P(\lambda) = \frac{dE}{dt}$$

4.3.3 Irradiazione o intensità

Se una sorgente puntiforme irraggia nello spazio, e non ci sono perdite di energia, l'intensità decresce in proporzione con la distanza dall'oggetto irraggiato. Applicando il principio di conservazione dell'energia la potenza proveniente dalla sorgente deve essere costante come:

$$P = \int I \cdot dA$$

Dove P è la potenza radiante, I è l'intensità funzione della posizione e dA è il differenziale della superficie che contiene la sorgente irraggiante. Se P è costante e la superficie irraggia uniformemente in tutte le direzioni, e considerando la superficie A, la superficie di una sfera con al centro la sorgente luminosa, l'equazione diviene:

$$P = I \cdot 4\pi r^2$$

Dove I è l'intensità sulla superficie della sfera, ed r è il raggio della sfera ($4\pi r^2$ è l'area della sfera); ricavando I si ottiene:

$$I = \frac{P}{4\pi r^2}$$

Si osserva che l'intensità o l'irradiazione è inversamente proporzionale al quadrato della distanza dalla sorgente luminosa. L'unità di misura dell'intensità è il W/m².

4.3.4 Intensità energetica o radianza

L'intensità energetica è simile alla luminanza, ed è definita, con l'approssimazione di piccole aree e angoli solidi, come:

$$L = \frac{d^2P}{dA \cdot d\Omega \cdot \cos\theta} \approx \frac{P}{\Omega \cdot A \cdot \cos\theta}$$

Dove:

L: radianza (W.m².sr⁻¹)

P: flusso radiante o potenza (W)

θ : angolo tra la superficie normale e la specifica direzione

A: area della superficie (m^2)

Ω : angolo solido (sr)

4.3.5 Trasmittanza e assorbanza

La trasmittanza è il rapporto tra flusso trasmesso da un corpo e flusso luminoso incidente, è adimensionale. L'assorbanza è definita come il logaritmo dell'inverso della trasmittanza

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \left(\frac{1}{T} \right)$$

4.4 Parametri caratteristici di una lampada

Per caratterizzare le prestazioni di una lampada si definiscono alcuni parametri, specificati dal costruttore, che forniscono al progettista gli elementi per il calcolo e le valutazioni economiche:

- Flusso luminoso
- Temperatura di colore
- Resa cromatica
- Durata di vita
- Efficienza luminosa

Per le lampade a scarica è importante inoltre specificare il valore del tempo di accensione e riaccensione. Le caratteristiche sono definite da un organo di formazione internazionale (CIE, Commission International de l'Eclairage).

4.4.1 Temperatura di colore

Il colore di una radiazione luminosa emessa da un corpo ad alta temperatura è legato alla sua temperatura, quindi la tonalità di colore della luce emessa da una sorgente luminosa può essere caratterizzata per confronto con quella emessa da un corpo nero riscaldato ad una temperatura compresa fra 2.000 e 10.000 K, tramite una grandezza termica denominata *temperatura di colore*, definita come "la temperatura di un corpo nero che emette una luce dello stesso colore di quella emessa dalla sorgente considerata" (figura 59). Le tonalità di colore per temperature crescenti vanno dal rosso (2.000 K) al giallo, al bianco della luce solare (5.000 K) fino all'azzurro (10.000 K): pertanto la luce rossastra ha una bassa temperatura di colore, mentre la luce blu una temperatura alta. In pratica le sorgenti con temperatura di colore compresa fra 2.000 e 4.000 K emettono una luce bianca calda, cioè ricca di radiazioni rosse, mentre quelle con temperatura di colore superiore emettono luce bianca fredda, cioè ricca di

radiazioni blu. L'associazione di una temperatura di colore ad una sorgente è possibile sempre che questa abbia una distribuzione spettrale dell'energia molto simile a quella del corpo nero (luce solare, lampade a incandescenza, candele, ecc.). Tale parametro si mostra tuttavia ancora idoneo a dare un'indicazione abbastanza significativa del colore per gran parte delle lampade a fluorescenza, mentre non risulta efficace per le sorgenti di luce colorata (come le lampade a vapori di sodio ed in generale tutte le lampade a scarica), che hanno uno spettro spesso a righe di emissione, che si discosta notevolmente da quello continuo del corpo nero. Per scopi di illuminazione domestica o ad uso civile in genere, ogni sorgente artificiale di luce dovrebbe avvicinarsi alla temperatura di colore della luce solare diretta, poiché in questo modo la visione che si ottiene fornisce la stessa gradevole sensazione della luce naturale. Tuttavia, per valori bassi dell'illuminamento, come quelli che si riscontrano spesso negli ambienti interni con illuminazione artificiale, può riuscire più riposante una luce più rossastra, cioè di minore temperatura di colore (quella che si suole indicare in linguaggio corrente come luce più *calda*). L'emissione del corpo nero è regolata dalla legge di Planck. Esso emette su tutto lo spettro, per lunghezze d'onda comprese fra 0 ed ∞ e l'emissione decresce fino ad annullarsi per $\lambda \rightarrow 0$ e $\lambda \rightarrow \infty$. Il massimo di emissione si ha, per la *legge di Wien*, per

$$\lambda_{max} = \frac{2,9 \cdot 10^6}{T} \text{ nm}$$

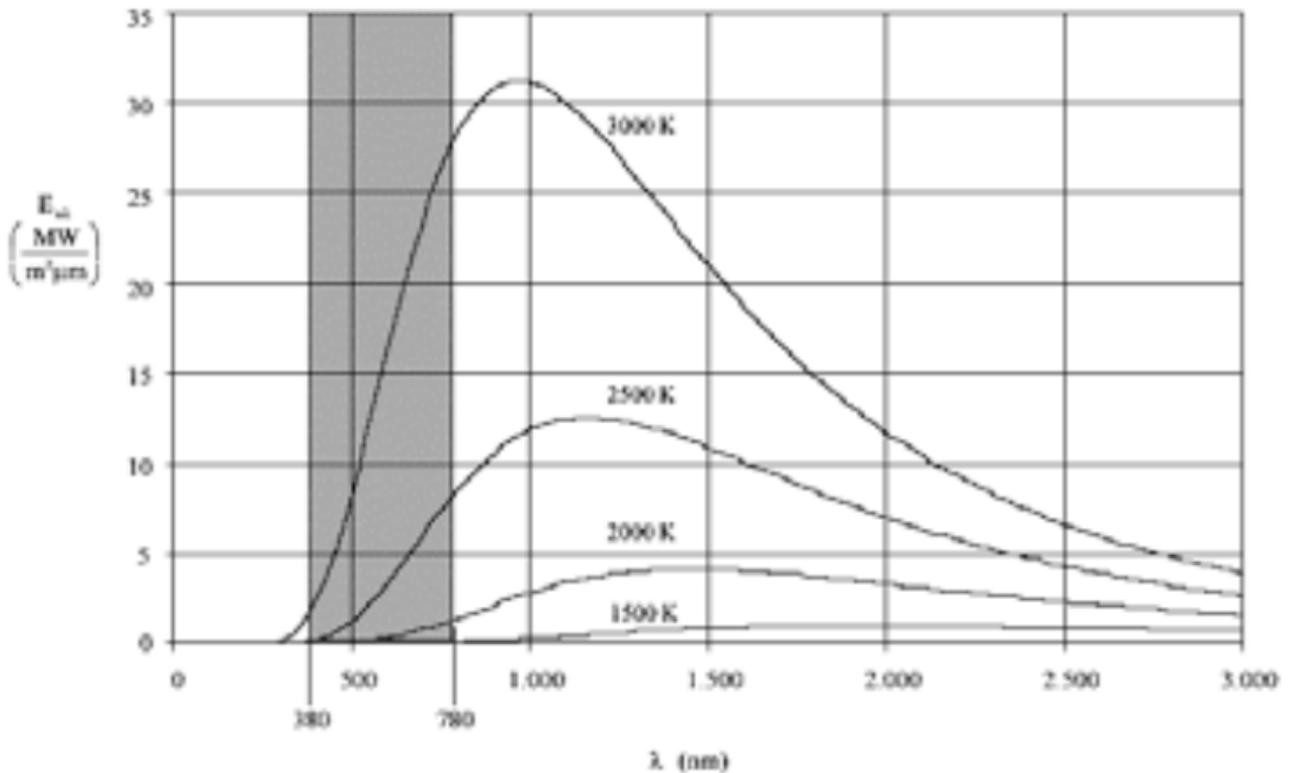


Figura 59 - Spettro di emissione del corpo nero

Tale massimo si sposta, al crescere della temperatura, dal lontano infrarosso ($T = 1.500 \text{ K}$) sempre più nel campo del visibile ($T = 3.000 \text{ K}$). In particolare, affinché esso venga a cadere a $\lambda = 555 \text{ nm}$., a cui corrisponde la massima sensazione di visibilità, è necessario che il filamento raggiunga una temperatura pari a 5.225 K , troppo elevata per qualsiasi materiale: pertanto nella pratica il massimo dell'emissione cade prevalentemente nel campo della radiazione infrarossa.

Qualora la banda d'interesse cada nell'UV, è evidente che la temperatura di colore dovrà essere molto alta (circa $8000\text{--}10000 \text{ K}$), raggiungibile solo con plasma generati da scariche elettriche (statiche o accoppiate induttivamente con campi a radiofrequenza) in adatti gas.

4.4.2 Resa cromatica

La resa cromatica di una sorgente luminosa esprime la capacità di una sorgente di illuminare le superfici riproducendone fedelmente i colori: uno stesso oggetto, infatti, illuminato da sorgenti diverse, ha un aspetto a volte molto diverso. L'impressione di colore che noi percepiamo è infatti determinato dalle lunghezze d'onda dello spettro presenti nella luce incidente che poi viene riflessa dall'oggetto stesso.

Se si fa riferimento ad un corpo nero di pari temperatura di colore, la distorsione prodotta nella colorazione dell'oggetto stesso da diverse sorgenti può essere valutata in base agli scarti cromatici. In particolare, la CIE ha definito un *indice di resa cromatica Ra* da attribuire alla sorgente, variabile da 0 per una luce monocromatica a 100 per un corpo nero, che si ricava da una serie di prove con un set di colori campione, illuminati prima da una sorgente luminosa di riferimento e poi dalla lampada di cui si vuole stimare la resa cromatica: più l'indice si approssima a 100, tanto più fedele risulta l'apprezzamento dei colori.

4.4.3 Durata di vita

La durata di vita può essere precisata ricorrendo a quattro diverse quantità [85]:

- *la vita media*, che indica il numero di ore di funzionamento dopo il quale il 50% delle lampade di un lotto in certe condizioni di prova cessa di funzionare;
- *la vita economica*, che indica il numero di ore di funzionamento dopo il quale il livello di illuminamento di una lampada è diminuito del 30%;
- *la curva media di mortalità*, che costituisce la rappresentazione grafica della percentuale di lampade funzionanti in un lotto al variare delle ore di accensione;

- *la curva di decadimento* (figura 60), che è data dalla rappresentazione grafica dell'andamento del flusso di emissione di una lampada, espresso in percentuale del flusso iniziale, al variare delle ore di funzionamento.

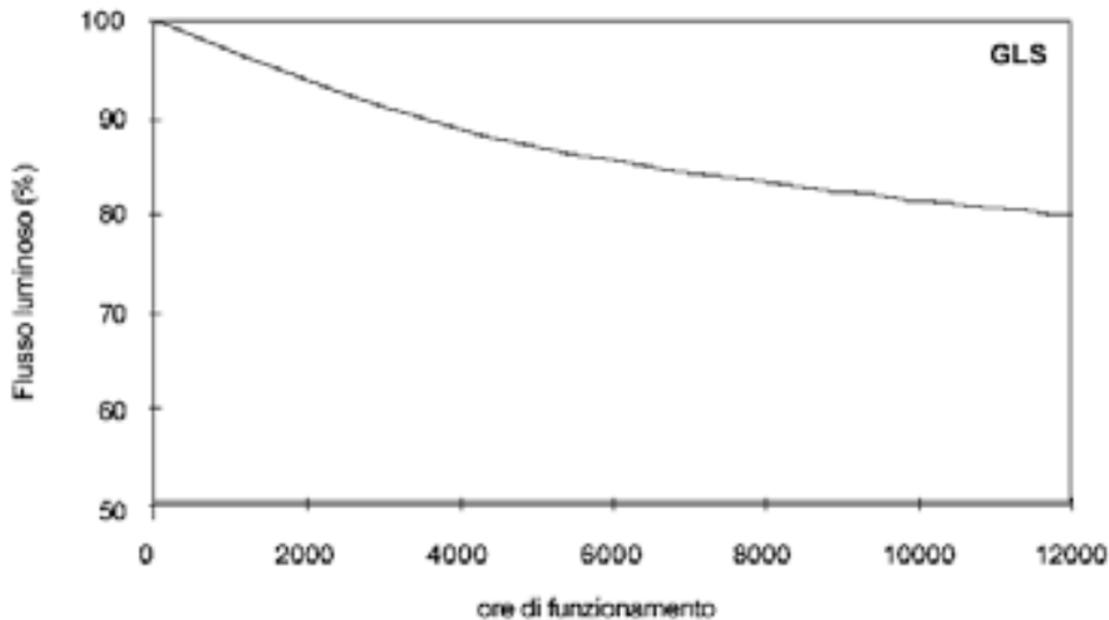


Figura 60 - Esempio di curva di decadimento di una lampada ad incandescenza classica

4.4.4 Efficienza luminosa

L'efficienza luminosa rappresenta una misura dell'attitudine di una lampada ad emettere luce in rapporto alla potenza elettrica assorbita e viene definita mediante il rapporto tra il flusso luminoso f emesso e la potenza elettrica P assorbita:

$$\eta = \frac{\varphi}{P}$$

In generale l'efficienza è tanto più elevata quanto minore è la potenza elettrica che all'interno della lampada si trasforma in calore. Tale parametro è quello più importante ai fini del risparmio energetico.

4.5 Sorgenti nel visibile e nell'ultravioletto

Qualsiasi sorgente luminosa trasforma l'energia elettrica che consuma in una o più delle seguenti forme di energia: chimica, termica ed elettromagnetica. Le radiazioni luminose costituiscono pertanto solo una piccola parte della potenza della sorgente. Sulla base del diverso principio fisico su cui si basa la produzione di radiazioni luminose le lampade possono essere distinte in tre grandi gruppi (figura 61) [86]:

- A incandescenza
- A scarica
- Fluorescenti

Nella tabella sono presentati sinteticamente valori indicativi delle principali caratteristiche dei diversi tipi di lampade. È evidente come le lampade a incandescenza siano caratterizzate da bassa efficienza luminosa, vita media breve, buona resa cromatica, bassa temperatura di colore, oltre ad avere, in generale, alta luminanza. Di contro le lampade fluorescenti presentano i maggiori valori dell'efficienza luminosa (i più alti sono da attribuire alle lampade al sodio), lunga durata ma luminanza minore e resa cromatica decisamente peggiore, oltre ad essere in generale (escluso le lampade compatte) più voluminose ed a richiedere un alimentatore per il loro funzionamento. Di seguito sono illustrate alcune tipologie di lampade, con particolare riguardo alle lampade capaci di emettere radiazioni ultraviolette.

Tipo di lampada	Efficienza luminosa (lm/W)	Temperatura di colore (K)	Resa cromatica	Vita media (h)
Ad incandescenza GLS	10-20	2700-3000	100	1000
Ad incandescenza Alogene	25-30	3200	100	2000
A scarica al sodio a bassa pressione	200	-	0	8.000-10.000
A scarica al sodio ad alta pressione	> 100	2.200-4.200	60	5.000-12.000
A scarica al mercurio ad alta pressione	35-50	2150	60	8.000-9.000
Ad alogenuri metallici e terre rare	95	3000-6000	65-80	6000
Fluorescenti	85-95	3.000-6.500	85	5.000-7.500
A luce miscelata	20-30	3.000-4.000	40-75	5.000-7.500
Ad induzione	65	3.000-4.000	>80	60.000

Tabella 11 - Valori tipici dei principali parametri caratteristici dei diversi tipi di lampade

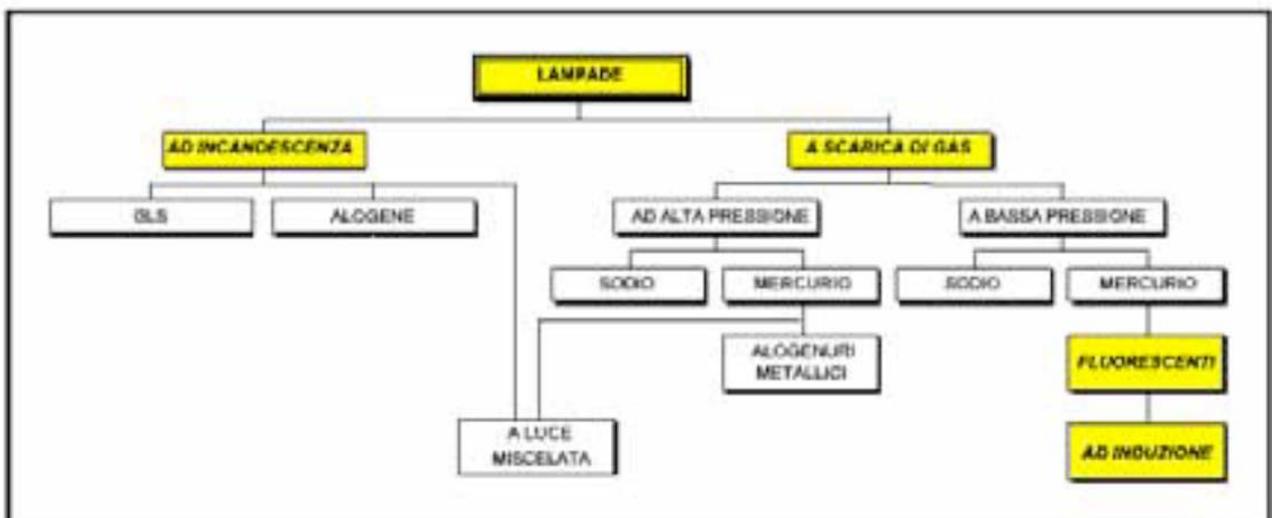


Figura 61 - Classificazione dei diversi tipi di lampade

✓ Lampade a incandescenza

Le lampade a incandescenza sono storicamente le più antiche ed ancora oggi le più diffuse nel campo dell'illuminazione degli ambienti; il loro successo nel tempo è dovuto al buon compromesso che esse raggiungono fra vita media, efficienza luminosa e prezzo. Il modello più comune di lampade a incandescenza è costituito

dalle lampade *GLS* (*General Lighting Service*). Il primo brevetto di queste lampade risale a Edison, nel 1841, ma sono state commercializzate solo nel 1880.

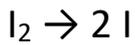
Queste lampade sono costituite da uno zoccolo e da un bulbo di vetro al cui interno è presente un filamento percorso da una corrente elettrica che lo riscalda fino all'incandescenza, facendogli emettere energia radiante comprendente anche le lunghezze d'onda del visibile. L'emissione del filamento è regolata dalla legge di Planck trattandosi, generalmente, di un materiale assimilabile ad un corpo nero di elevata emissività.

Nelle lampade attuali il filamento è costituito da tungsteno, un metallo con un punto di fusione molto elevato (3770 K), che consente di raggiungere temperature molto alte (2.700 ÷ 3.000 K), garantendo quindi emissioni ad elevata energia con lunghezze d'onda che cadono nel visibile. Nell'ampolla è inoltre presente un gas inerte, generalmente Ar o Kr (quest'ultimo più pregiato per la sua bassa conducibilità termica), aventi lo scopo di limitare la sublimazione del tungsteno. La temperatura di colore coincide con la temperatura del filamento ed è pertanto variabile da 2.700 K a 3000 K, con un'emissione in gran parte nell'IR e quasi nulla nell'UV.

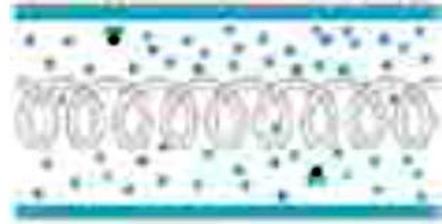
✓ Lampade alogene

Le lampade a alogeni rappresentano l'evoluzione delle tradizionali lampade ad incandescenza, dalle quali si distinguono per la particolare bellezza della luce prodotta che risulta brillante ed in grado di esaltare tutte le gamme e sfumature cromatiche. La durata è superiore e i consumi sono inferiori a parità di flusso emesso.

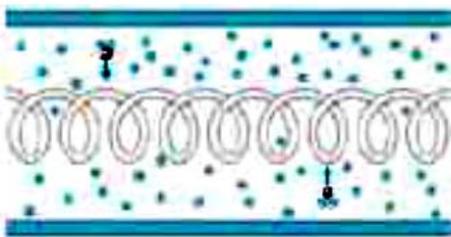
Nelle *lampade alogene*, nelle quali viene inserita una miscela gassosa all'interno del bulbo comprendente una piccola quantità di gas alogeno (generalmente iodio, bromo o cloro), il gas ha il compito di contrastare l'evaporazione del tungsteno. La presenza di tali sostanze, in aggiunta ai gas inerti, consente l'instaurarsi di un ciclo rigenerativo del tungsteno dato dalle seguenti reazioni:



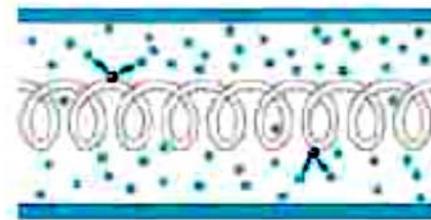
Formazione vapori di W



Formazione di vapori di W e alogeno



Formazione di alogenuro di W verso il filamento



Il W si deposita sul filamento e libera alogeni

Figura 62 - Meccanismo di funzionamento di una lampada alogena

Nella zona della lampada a più bassa temperatura i vapori di tungsteno che si liberano dal filamento si combinano chimicamente con lo iodio presente, formando ioduro di tungsteno gassoso (WI_2) o altri composti analoghi. Tale composto, migrando verso la zona del filamento caldo, si scompone quindi nei suoi elementi dando luogo alla formazione di tungsteno metallico che si deposita nuovamente sul filamento. In tal modo la gran parte del tungsteno sublimato è nuovamente depositata, rallentando notevolmente sia il processo di erosione del filamento che quello della deposizione sull'interno dell'ampolla.

In tali condizioni il filamento può essere attraversato da una corrente più intensa, consentendo di raggiungere alte temperature ($\sim 3200 \text{ K}$) e conseguentemente flussi luminosi più elevati (in questo caso è tuttavia necessario che il bulbo venga realizzato

con vetro al quarzo, per la sua capacità di sopportare le alte temperature e gli elevati shock termici). L'efficienza luminosa è quindi accresciuta fino a valori di 25-30 lm/W così come la temperatura di colore (luce più bianca). L'indice di resa cromatica è pari a 100, la vita media è di 2000 ore e il flusso luminoso finale pari al 94% di quello iniziale. Queste lampade presentano tuttavia una limitata emissione nel campo UV. Per le loro particolari caratteristiche, queste lampade trovano applicazione sia nell'illuminazione di interni che in quella esterna di grandi spazi, per riprese fotografiche, nei fari degli autoveicoli, ecc.

✓ Lampade a scarica di gas

Nelle lampade a scarica, la produzione di luce è causata dall'emissione di radiazioni luminose da parte di un gas preventivamente eccitato: quando un elettrone ritorna nella sua orbita stabile è emesso un quanto di energia luminosa pari alla differenza di energia fra i due stati. L'eccitazione consiste nell'allontanamento dall'orbita stabile degli elettroni verso orbite più esterne causato da fonti energetiche esterne come fotoni ad alta energia o altri elettroni accelerati da un campo elettrico. Essendo le orbite elettroniche definite, i salti energetici sono anch'essi definiti e caratteristici del gas che riempie l'ampolla; ad una fissata energia corrisponde pertanto una ben definita lunghezza d'onda e quindi un preciso colore.

Conseguentemente queste sorgenti emettono una luce composta da radiazioni caratteristiche del gas e lo spettro è discontinuo (a righe).

A differenza delle lampade a incandescenza, nelle quali la luce emessa può essere considerata come un sottoprodotto della trasformazione dell'energia elettrica in energia termica, in quelle a scarica la luce è ottenuta per trasformazione diretta dell'energia elettrica in energia luminosa. Per questo motivo esse sono caratterizzate da un'efficienza luminosa notevolmente maggiore rispetto a quelle a filamento, variabile da 35 a 200 lm/W. Anche la vita media è superiore a quella delle lampade a

incandescenza e varia da 5000 a 12000 ore a seconda del tipo di lampada. Per contro queste lampade non rispondono altrettanto bene ai requisiti di resa cromatica, sono costituite da un contenitore, generalmente di vetro o quarzo, nel quale si trova una sostanza allo stato gassoso a un'opportuna pressione (generalmente sono vapori metallici: in particolare sodio, le cui radiazioni emesse cadono nello spettro visibile; mercurio, con emissione nello spettro UV; xenon o altri gas rari, con emissione ancora nello spettro UV). Due elettrodi completano lo schema costruttivo. A seconda del valore della pressione del tubo di scarica, questo tipo di lampada si divide inoltre nei sottogruppi ad alta ed a bassa pressione. Il *mercurio* a bassa pressione presenta solitamente uno spettro di emissione costituito da un paio di righe situate nell'ultravioletto (254 e 185 nm), mentre nei dispositivi ad alta pressione si manifestano altre righe nel campo del visibile (blu, verde); con l'ulteriore aumento della pressione le righe si allargano in bande e lo spettro di emissione diviene del tipo continuo, seppur mancante delle lunghezze d'onda corrispondenti al rosso. Le lampade a bassa pressione non sono quindi usate per illuminazione, ma per particolari operazioni tecnologiche che richiedono l'uso della radiazione UV. Le lampade a vapori di mercurio ad altissima pressione (3.5-10 MPa), hanno luminanze elevatissime (100.000 stilb) e sono utilizzate soprattutto in laboratori scientifici (fig 63).

L'efficienza nelle lampade a vapori di mercurio ad alta pressione è relativamente bassa e va da un minimo di 35 lm/W ad un massimo di 50 lm/W. Anche l'indice di resa cromatica ($R_a = 60$) e la temperatura di colore (2150 K) sono relativamente bassi e ciò spiega, assieme a considerazioni ambientali-tossicologiche relative all'uso del mercurio, l'attuale scarso impiego di queste lampade nell'illuminotecnica (nel caso dell'illuminazione stradale esse sono state quasi totalmente sostituite da quelle a vapori di sodio). Altre lampade a scarica utilizzano infine un'atmosfera di *xenon*, che

consente di ottenere spettri di emissione che riproducono, con buona approssimazione, nel campo del visibile, quello della radiazione solare. Ne consegue una resa dei colori fedele, cosicché tali lampade sono impiegabili per l'illuminazione sia di ambienti interni che esterni. Lo xenon presenta anche una forte emissione nell'UV, con numerose righe nel range spettrale tra 200 e 300 nm.



Figura 63 - Lampada a vapori di mercurio a altissima pressione



Figura 64 - Lampade fluorescente a bulbo a mercurio

✓ Lampade fluorescenti

Le lampade fluorescenti sono lampade da illuminazione che sfruttano l'emissione di radiazioni nell'ultravioletto da parte di alcuni gas e vapori (prevalentemente mercurio) utilizzati nei tubi di scarica. Viene qui sfruttato il fenomeno della *fluorescenza*, proprietà che hanno alcune sostanze (fosfori) di assorbire le radiazioni elettromagnetiche di piccola lunghezza d'onda e di riemettere l'energia relativa sotto forma di radiazioni di lunghezza d'onda maggiore. L'emissione cessa entro un tempo molto breve (10^{-8} s) dalla cessazione della radiazione eccitatrice. Questo fenomeno consente il recupero dell'energia emessa dalle lunghezze d'onda fuori dal range visibile, permettendo così la correzione del colore della luce emessa, con una resa cromatica molto elevata. La superficie interna dell'involucro di vetro viene trattata con osso-solfuri, alluminati, tungstati, fosfati e silicati di Ca, Mg, Zn, associati a metalli

pesanti quali il rame o l'antimonio. Il colore della luce risultante varia con la natura dei fosfori ed anche secondo la natura degli attivatori, e va dal bianco caldo (~3000 K), che si avvicina maggiormente al colore della luce emessa dalle lampade ad incandescenza, fino al bianco-azzurro della luce diurna (temperatura di colore ~6500 K). Le lampade fluorescenti tubolari sono invece generalmente riempite di argon, con l'aggiunta di una piccola quantità di mercurio, allo scopo di facilitare l'innesco della scarica. Caratteristica comune di tale tipo di lampada è la bassa luminanza della superficie emittente (4000~7000 cd/m²). Tale proprietà rende talvolta possibile l'uso di queste sorgenti senza schermatura alla vista diretta per evitare l'abbagliamento, come invece è necessario con le lampade di altro tipo. L'efficienza luminosa risulta generalmente molto elevata (85-95 lm/W) e la vita media è di ca. 10000 ore, mentre il flusso luminoso finale risulta pari all'85% di quello iniziale. L'indice di resa cromatica è compreso fra 85 e 95. Negli ultimi anni sono state prodotte lampade fluorescenti di piccole dimensioni che si collocano sullo stesso segmento di mercato delle lampade ad incandescenza, (offrono sostanzialmente la stessa qualità cromatica della luce con valori di Ra = 85), consentendo però notevoli risparmi energetici. Il loro costo, ancora elevato rispetto alle lampade a incandescenza, viene compensato da una maggiore efficienza (da 50 ad 80 lm/W) ed una vita media più lunga (6000 h). È evidente che questo tipo di lampada, proprio per il suo funzionamento, non si presta come sorgente UV.

✓ Lampade a luce miscelata

Sono lampade fluorescenti con un bulbo a vapori di mercurio nelle quali è presente un filamento di tungsteno collegato in serie al tubo a scarica (figura 65). Il filamento, emettendo per incandescenza con il suo spettro continuo ricco di radiazioni di grande lunghezza d'onda, dà un utile contributo alla produzione di flusso luminoso e migliora la resa dei colori.

I valori dell'efficienza luminosa sono intermedi tra quelli delle lampade ad incandescenza e quelli delle lampade fluorescenti (20-30 lm/W), la temperatura di colore si aggira sui 3000-4000 K, l'indice di resa cromatica va da 40 a 75 e la vita media da 5000 a 7500 ore.

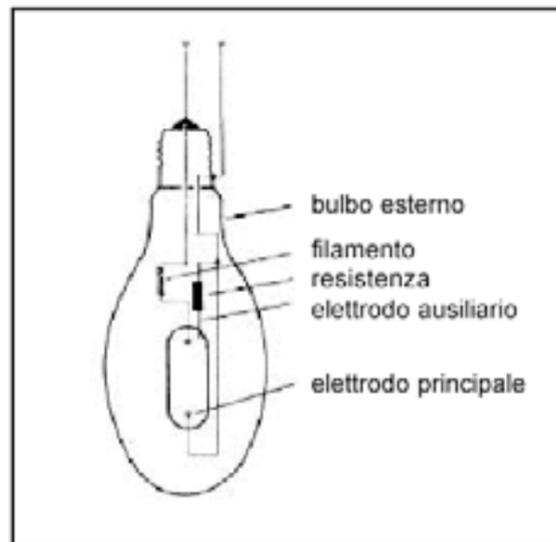


Figura 65 - Lampada a luce miscelata

4.6 Sorgenti LED

Il LED (Light Emitting Diode, diodo emettitore di luce) è un dispositivo che sfrutta le proprietà ottiche di alcuni materiali semiconduttori per produrre fotoni a partire dalla ricombinazione di coppie elettrone-lacuna (figura 54). Gli elettroni e le lacune sono iniettati in una zona di ricombinazione attraverso due regioni del diodo drogate con impurità di tipo diverso, e cioè di tipo n per gli elettroni e p per le lacune. Il colore della radiazione emessa è definito dalla distanza in energia tra i livelli energetici di elettroni e lacune e corrisponde tipicamente al valore della banda proibita del semiconduttore in questione.

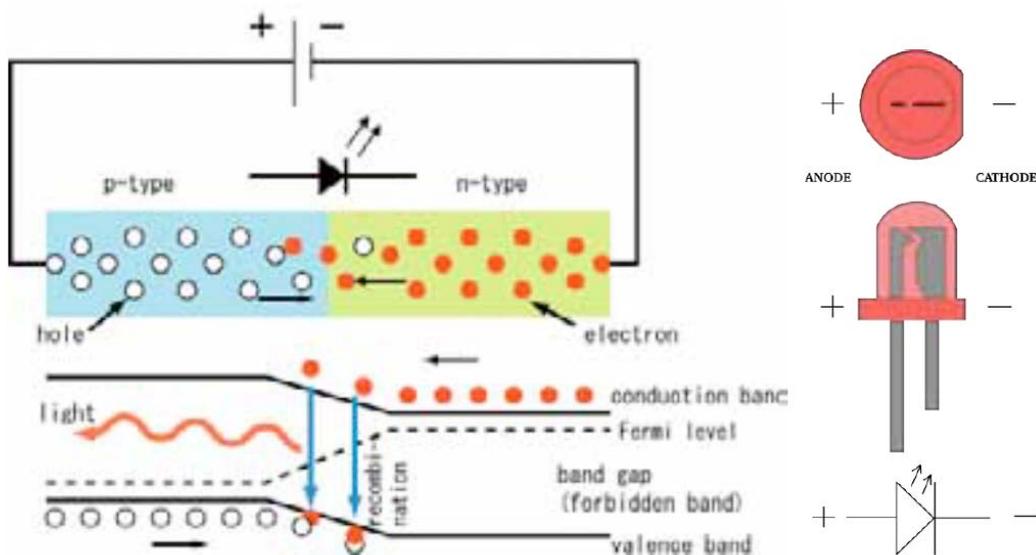


Figura 66 - LED. Principio di funzionamento (a sinistra). Aspetto fisico e simbolo circuitale (a destra).

4.6.1 Materiali e colori

I LED sono un particolare tipo di diodi a giunzione p-n, formati da un sottile strato di materiale semiconduttore.

Quando sono sottoposti ad una tensione diretta per ridurre la barriera di potenziale della giunzione, gli elettroni della banda di conduzione del semiconduttore si ricombinano con le lacune della banda di valenza rilasciando energia sufficiente sotto forma di fotoni. A causa dello spessore ridotto del chip un ragionevole numero di questi fotoni può abbandonarlo ed essere emesso come luce ovvero fotoni ottici. Può essere visto quindi anche come un trasduttore elettro-ottico.

Il colore o frequenza della radiazione emessa è definito dalla distanza in energia tra i livelli energetici di elettroni e lacune e corrisponde tipicamente al valore della banda proibita del semiconduttore in questione. L'esatta scelta dei semiconduttori determina dunque la lunghezza d'onda dell'emissione di picco dei fotoni, l'efficienza nella conversione elettro-ottica e quindi l'intensità luminosa in uscita. I LED possono essere formati da GaAs (arseniuro di gallio), GaP (fosfuro di gallio), GaAsP (fosfuro arseniuro di gallio), SiC (carburo di silicio) e GaInN (nitruro di gallio e indio) [84].

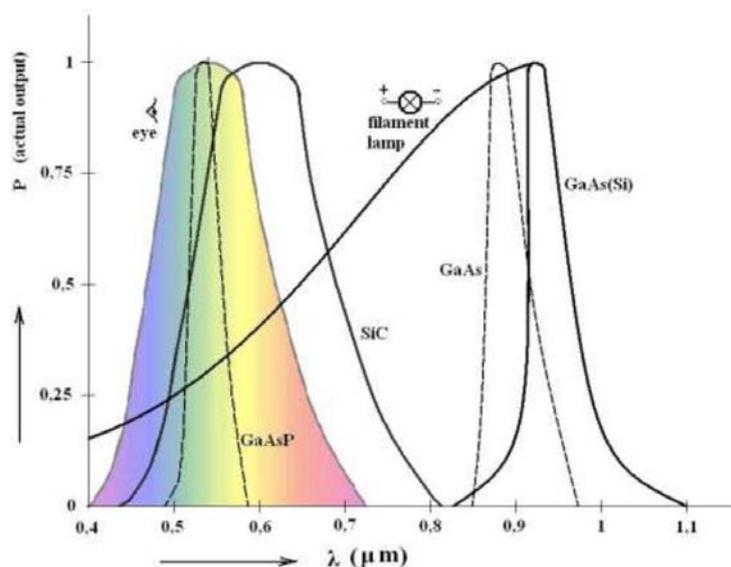


Figura 67 - Spettro luminoso dei vari LED

Il led può avere un'emissione:

- continua, il led emette costantemente luce;

- intermittente, il led emette luce a intervalli di tempo regolari, effetto ottenibile con circuiti astabili o con led intermittenti.

Lo spettro luminoso dei led varia molto a seconda del led. Se il led è usato per illuminazione si ha generalmente una buona copertura del suo spettro, che può essere sfruttato anche al 100%; in altre applicazioni esistono led che emettono luce non visibile.

A seconda del materiale utilizzato, i LED producono i seguenti colori:

- AlGaAs - rosso ed infrarosso
- GaAlP - verde
- GaAsP - rosso, rosso-arancione, arancione e giallo
- GaN - verde e blu
- GaP - rosso, giallo e verde
- ZnSe - blu
- InGaN - blu-verde, blu
- InGaAlP - rosso-arancione, arancione, giallo e verde
- SiC come substrato - blu
- Diamante (C) - ultravioletto
- Silicio (Si) come substrato - blu (in sviluppo)
- Zaffiro (Al₂O₃) come substrato – blu

La tensione applicata alla giunzione dei LED dipende dalla banda proibita del materiale che a sua volta determina il colore della luce emessa, come riportato nella seguente tabella:

Tipologia LED	Tensione di giunzione V_f (volt)
Colore <u>infrarosso</u>	1,3
Colore <u>rosso</u>	1,8
Colore <u>giallo</u>	1,9
Colore <u>verde</u>	2,0
Colore <u>arancione</u>	2,0
Flash <u>blu/bianco</u>	3,0
Colore <u>Blu</u>	3,5
Colore <u>Ultravioletto</u>	4 ÷ 4,5

Tabella 12 - Tensione di giunzione per le tipologie di LED

L'esigenza di disporre di una discreta varietà di tonalità di colore in luce bianca, necessità prevalente nell'illuminazione all'interno degli edifici, ha indotto i costruttori a differenziare sensibilmente questi dispositivi in base alla temperatura di colore, così che sul mercato sono presenti dispositivi selezionati e suddivisi fino a 6 fasce di temperatura, che spaziano da 2700 K (tonalità "calda") a oltre 8000 K (luce "fredda").

Vantaggi dei Led dal punto di vista illuminotecnico

- Alta efficienza
- Ottima resa cromatica
- Accensione immediata
- Lunga durata (i LED ad alta emissione arrivano a circa 50.000 ore con una perdita del flusso luminoso del 10% max)
- Bassissimo assorbimento di corrente (- 85% rispetto alle sorgenti tradizionali)
- Minore calore generato nell'ambiente rispetto ad altre tecnologie per l'illuminazione

- Eco friendly (assolutamente prive di mercurio e di piombo, nessuna immissione UV e IR, materiali riciclabili)
- Ampia varietà di forme e attacchi per la sostituibilità immediata di tutte le sorgenti tradizionali attualmente in uso).

Svantaggi

- Costi più alti
- Difficoltà nell'ottenere illuminazione diffusa (360°, superata solo recentemente grazie alla tecnologia).

Selezionare i LED non è affatto banale perché negli ultimi tempi sono comparsi numerosi nuovi modelli prodotti dalle diverse case costruttrici. Allora, si può cercare di fare chiarezza esaminando i principali parametri su cui bisogna concentrare l'attenzione prima di acquistare una sorgente LED [79] [86].

In particolare, dovremo fare riferimento a:

- Intensità luminosa;
- Classe di Efficienza Energetica;
- Temperatura di colore;
- Indice di Resa Cromatica;
- Lampadina non direzionale/direzionale;
- Vita della lampada;
- Numero di cicli di accensione/spegnimento ...

4.6.2 Impieghi e caratteristiche illuminotecniche

I LED, una volta usati solo come segnalatori, sono sempre più utilizzati in ambito illuminotecnico in sostituzione di alcune sorgenti di luce tradizionali, sia nel settore domestico/civile sia in ambito *automotive*.

Il loro utilizzo nell'illuminazione domestica, in sostituzione di lampade a incandescenza e alogene o fluorescenti compatte (comunemente chiamate a risparmio energetico), è oggi possibile grazie alle caratteristiche illuminotecniche che nel tempo hanno raggiunto. Molto spesso i LED sono usati con guide d'onda ottiche (fibre ottiche) per realizzare sistemi di illuminazione estremamente flessibili, sia in termini meccanici che operativi. Fondamentalmente il limite dei LED per applicazioni illuminotecniche è la quantità di luce emessa (flusso luminoso) che nei modelli di ultima generazione per uso professionale si attesta intorno ai 120 lm. ma che nei modelli più economici raggiunge solo i 20 lm. Una lampadina ad incandescenza da 60 W emette un flusso luminoso di circa 550 lumen. Inoltre, i LED più luminosi sono ancora quelli a luce fredda con resa cromatica relativamente bassa. Il loro utilizzo diventa invece molto più interessante in ambito professionale dove il rendimento di 40-60 lm/W li rende una sorgente interessante. Come termine di paragone basti pensare che una lampada ad incandescenza ha rendimenti di circa 20 lm/W, mentre una alogena di 25 lm/W ed una fluorescente lineare fino a 104 lm/W. Altro loro limite nell'illuminazione funzionale è che le loro caratteristiche di emissione e durata sono fortemente condizionati dalle caratteristiche di alimentazione e dissipazione. Diventa dunque, difficile individuare rapporti diretti tra le varie grandezze, tra le quali entra in gioco anche un altro parametro, ovvero l'angolo di emissione del fascio di luce, che può variare in un range di circa 4° a oltre 120° [79].

Capitolo 5 – Tecniche di preparazione e deposizione del fotocatalizzatore

Negli ultimi anni sono state sviluppate nuove tecniche di sintesi per la produzione di sospensioni colloidali di TiO_2 .

Dal punto di vista industriale, vi sono attualmente due metodi principali di preparazione del TiO_2 . Il primo è il cosiddetto “metodo del solfato” classificato come metodo di precipitazione: il composto precursore di titanio: (FeTiO_3 , ilmenite) viene sciolto in acido solforico; la soluzione risultante viene purificata dal ferro e quindi idrolizzata. Il prodotto ottenuto ha prevalentemente la struttura anatasio in quanto gli ioni solfato stabilizzano questa forma cristallografica. Le impurezze di solfato condizionano il comportamento della superficie. Il secondo metodo è l'ossidazione in fase vapore di TiCl_4 : $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$

Il principale contaminante è costituito da cloro. L'ossido di titanio risultante è di solito una miscela di anatasio e rutilo, come nel caso del prodotto commerciale P-25 della Degussa.

Nell'ambito della ricerca, i metodi di sintesi dell'ossido di titanio riportati in letteratura sono molto numerosi, ognuno dei quali fornisce un prodotto avente diversa struttura, cristallinità e tipo di contaminanti, come per esempio solfati o cloruri derivanti dai precursori. Molto importante è il processo sol-gel consistente nella tecnica di sintesi di ossidi in forma di film e in forma massiva. Mediante le fasi di idrolisi e policondensazione di un precursore, costituito da un composto metallorganico, si ha la formazione di una sospensione colloidale ideale per la preparazione di film sottili mediante comuni tecniche di deposizione per immersione o dip coating che analizzeremo successivamente.

5.1 Metodo sol-gel: preparazione della soluzione contenente il precursore del biossido di titanio.

Il metodo sol-gel è usato per la sintesi di film sottili e polveri, ha la particolarità di garantire ottimi livelli di purezza, omogeneità, flessibilità in quanto in grado d'ospitare grandi quantità di droganti, controllo della stechiometria e della composizione, facilità di processo e possibilità di ricoprire aree di grandi dimensioni e forme complesse.

Utilizzando alcossidi (per esempio titanio tetraetossido), in seguito ad idrolisi e policondensazione si ottiene inizialmente un sol, ovvero una soluzione colloidale di particelle solide disperse in un liquido, che evolve poi in un gel, una sostanza con struttura semirigida continua contenente una fase liquida che può essere vista come un'unica macromolecola. In seguito ad essiccamento, si ottiene il prodotto solido finale. Possono essere usati anche sali inorganici (come nitrati, cloruri, acetati, carbonati, acetilacetoni, ecc...) che richiedono una successiva rimozione dell'anione inorganico.

La tecnica sol-gel per la formazione dei film, se confrontata con i processi utilizzati (CVD, evaporazione, o sputtering), richiede minori apparecchiature ed è potenzialmente meno costosa. Ma il più importante vantaggio della tecnica sol-gel è il controllo ultrafine della microstruttura del film depositato, come il volume dei pori, la loro dimensione e l'area superficiale. Uno dei più importanti aspetti tecnologici del processo *sol-gel* consiste nel fatto che, prima della gelificazione, il sol o sospensione colloidale è ideale per preparare film sottili mediante comuni tecniche di deposizione quali a immersione o "dip-coating", a rotazione o "spin-coating" e da spruzzo "spray-coating".

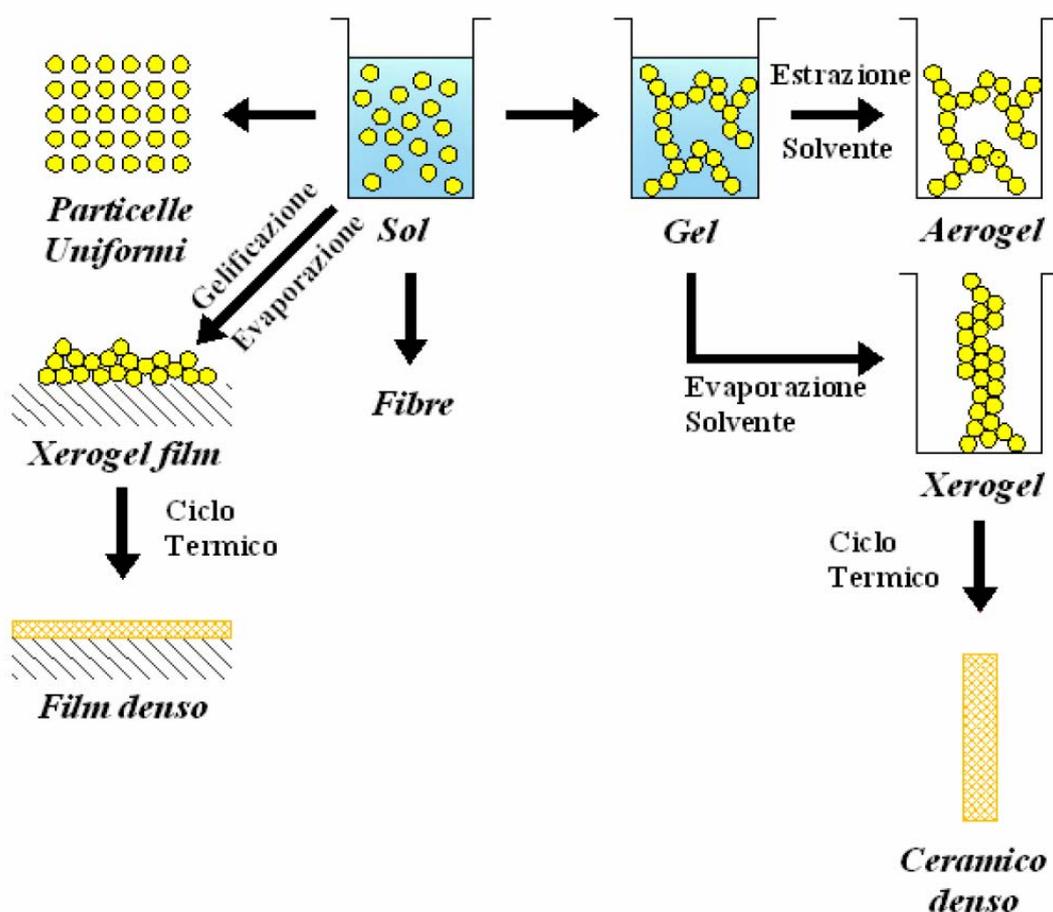


Figura 68 - Schema di massima del processo sol-gel

Ci sono alcuni aspetti fisici e chimici fondamentali per la formazione di un film sottile a partire dai precursori presenti nella soluzione utilizzata per la deposizione, intendendo per precursori le specie inorganiche presenti nel sol diluito prima del processo. Sia nella tecnica del dip coating che in quella di spin coating la microstruttura del film dipende dalle dimensioni e dal grado di reticolazione delle specie in soluzione prima della deposizione e dalle relative velocità di condensazione ed evaporazione durante la deposizione. Il controllo di questi parametri principalmente permette di ottenere un film dalle caratteristiche volute.

La sintesi del sol rappresenta il primo step dell'iter da seguire per poter depositare un film mediante tecnica sol gel. Per la preparazione della soluzione colloidale si possono

utilizzare come precursori Sali inorganici o componenti organici quali gli alcossidi. Ad esempio per preparare il sol di titanio è possibile utilizzare come precursore del metallo il tetraisopropilortotitanato di titanio (TTIP) e che ha formula $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ la cui struttura molecolare è illustrata nella figura seguente:

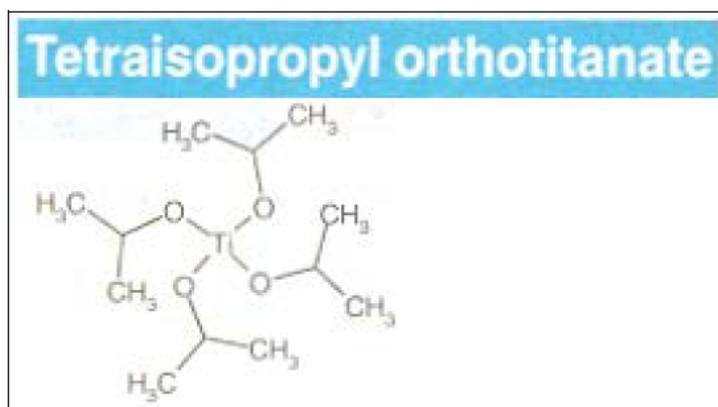


Figura 69 - Struttura chimica del tetraisopropilortotitanato (TPOT)

Gli alcossidi metallici sono in genere molto reattivi grazie alla presenza di gruppi OR (forti legami di tipo II , che fungono quindi da donatori) altamente elettronegativi che stabilizzano il metallo nel suo stato di ossidazione più alto e lo rendono pronto ad attacco nucleofilo [87] [88]. Comunque, diversi fattori diversificano gli alcossidi del gruppo IV ($\text{Si}(\text{OR})_4$), i precursori più comunemente usati nei processi sol gel [87]:

1. I primi hanno elettronegatività più bassa che li rende più elettrofili e quindi meno stabili verso l'idrolisi, la condensazione e altre reazioni nucleofile.
2. I metalli di transizione spesso hanno diverse coordinazioni stabili, e quando non sono saturi coordinativamente, possono espandere la loro coordinazione attraverso olazione, ossalazione, legami alcossi o altri meccanismi di associazione nucleofila.

3. L'alta reattività degli alcossidi dei metalli di transizione richiede un maggiore controllo della miscela e delle condizioni di idrolisi al fine di preparare gel omogenei piuttosto che precipitati.
4. Gli studi di base sull'idrolisi e la condensazione degli alcossidi di metalli di transizione sono più difficoltosi rispetto al Si (OR)_4 , ciò è dovuto alla velocità della cinetica delle reazioni nucleofile.

5.2 Tecniche di deposizione di film sottili

Per *film sottile* si intende uno strato di materiale avente uno spessore che può variare dalle decine di nanometri a qualche micrometro. Normalmente esso viene ottenuto tramite un processo di deposizione su di una superficie di un opportuno materiale, detto *supporto*.

Il materiale costituente il deposito viene chiamato *materiale sorgente* (o *target*, nel caso di deposizione mediante la tecnica dello sputtering) e può essere di varia natura; è possibile, infatti, realizzare film sottili in materiale metallico, lega metallica, materiale magnetico, semiconduttore e isolante.

I film sottili vanno spesso a modificare e migliorare le caratteristiche e le prestazioni del materiale costituente il supporto sul quale vengono realizzati. Inoltre, presentano proprietà uniche, differenti da quelle dello stesso materiale nella sua forma massiva. Tra le applicazioni principali dei film sottili si hanno i dispositivi elettronici e la copertura di sistemi ottici, anche se il loro uso e studio è molto importante in vari rami scientifici, come quello medico, biologico e farmacologico; un impiego attualmente molto diffuso è la deposizione di film ferromagnetici per la realizzazione di dischi rigidi presenti all'interno dei personal computer, nonché la deposizione di sottili strati di alluminio sulla superficie dei compact disc.

La prima applicazione più comune è stata nella fabbricazione degli specchi, in cui un film sottile in metallo depositato sul retro di uno strato di vetro va a formare un'interfaccia riflettente.

Un campo in cui recentemente ha trovato applicazione la realizzazione di film sottili è rappresentato dalle nuove tecnologie per la fabbricazione di celle fotovoltaiche: oltre a realizzare celle in silicio amorfo, solfuro di cadmio, arseniuro di gallio, ecc., ottenute con una deposizione in fase vapore del materiale e molto più economiche da produrre rispetto alle controparti in silicio monocristallino e policristallino, è oggi possibile

depositare dei film fotosensibili estremamente sottili su supporti in vetro che permettono al vetro stesso di mantenere un certo livello di trasparenza.

Per realizzare i film sottili esistono varie tecniche, le quali sono state sviluppate e migliorate negli anni. Si hanno la deposizione di film da fase liquida (come ad esempio le placcature), la deposizione partendo da un materiale da fase solida (come i metodi di precipitazione) e da fase gassosa.

Attraverso la tecnologia *sol-gel* si possono preparare film sottili per deposizione diretta sul supporto [89]-[90]. La sospensione colloidale (*sol*) che si forma nei primi stadi del processo può essere utilizzata per ottenere sottili film di rivestimento di supporti, attraverso l'immersione di questi ultimi in un bagno costituito dal *sol* (tecnologia *dipcoating*).

Lo strato di *sol* è quindi lasciato gelificare ed in seguito sottoposto ad opportuni trattamenti termici per allontanare la fase liquida.

Le variabili che permettono di controllare il prodotto dell'idrolisi non riguardano solo la natura del solvente e dei reagenti, ma sono correlate anche al rapporto molare (cioè il livello di idrolisi) o il tipo di catalisi (acida o basica). In particolare, lavorando in eccesso di acqua, si può avere la precipitazione del biossido di titanio invece della formazione del gel [91]. Il solvente in generale è un alcool, talvolta, (in particolare per la produzione di film), può essere sostituito con anidride carbonica supercritica (SCCD, *supercritical carbon dioxide*), di minor tossicità. L'unico inconveniente è che l'utilizzo di acqua, poco solubile in SCCD, comporta l'aggiunta di tensioattivi e quindi minor purezza del prodotto [92].

Analogamente ad altre specie ceramiche che sono deposte in film sottile su supporti metallici, ceramici o polimerici per incrementarne la resistenza alla corrosione, quella all'usura, la durezza superficiale o per effetti decorativi (come SiO_2 , Ti_2N , TiCN , MoS_2), anche il TiO_2 può essere deposto mediante tecniche di deposizione da fase vapore,

riconducibili essenzialmente a due processi principali: la *Physical Vapour Deposition* (PVD) e la *Chemical Vapour Deposition* (CVD) [93,94].

5.2.1 Metodo sol gel- dip coating

Il processo di dip coating è uno dei metodi usati per ottenere deposizione di film sottili su vari supporti. Nel caso di applicazione su materiali porosi si ottiene una vera e propria impregnazione. Il rivestimento per immersione è un processo utilizzato per depositare film sottili su un supporto solido tramite immersione di tale supporto in una vasca contenente il materiale da depositare in soluzione, a cui fa seguito la successiva rimozione e asciugatura. Il pezzo rivestito può essere essiccato tramite essiccazione forzata o cottura. Lo spessore h del deposito ottenuto è calcolabile dall'equazione di Landau e Levich, valida per un fluido newtoniano:

$$h = \frac{0,94 \cdot (\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{v^{\frac{1}{6}} (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}}$$

dove η è la viscosità del liquido, v la velocità di estrazione, g la tensione superficiale liquido-vapore, ρ la densità del liquido e g l'accelerazione di gravità.

Il processo del dip coating può essere generalmente schematizzato in tre fasi essenziali:

- Immersione: il supporto viene immerso nella soluzione contenente il materiale da depositare a velocità costante ed evitando brusche agitazioni.
- Permanenza a contatto della soluzione: il supporto resta fermo e completamente immerso per permettere il deposito del materiale di rivestimento.

- Estrazione: il supporto viene estratto dalla soluzione, sempre con velocità costante ed evitando brusche agitazioni. Più velocemente avviene l'estrazione, maggiore sarà lo spessore del deposito finale ottenuto.

Gli strati di liquido interni si muovono verso l'alto insieme al supporto, mentre quelli esterni ritornano nel bagno. Lo spessore di film depositato dipende dalla posizione della linea di flusso che divide gli strati fluidi che si muovono verso l'alto da quelli che si muovono verso il basso come rappresentato nella figura 70.

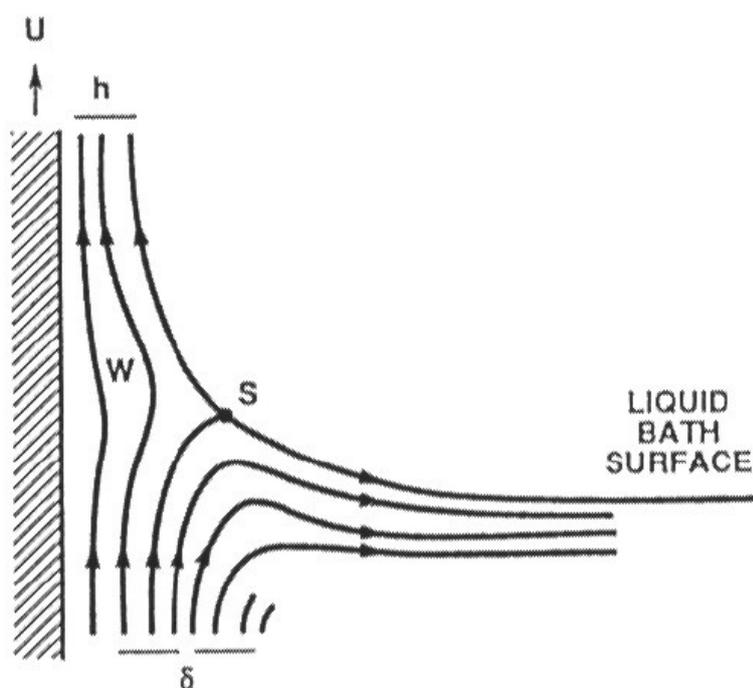


Figura 70 - Dettaglio di un modello raffigurante strati fluidi in movimento durante il sollevamento del supporto nel processo dip-coating. U è la velocità di estrazione del supporto (velocità di tiro), S è il punto di ristagno, δ è lo strato di confine, e h è lo spessore del film liquido.

Mediante la tecnica sol gel si riesce a trasferire una quantità precisa di un formulato su una superficie del supporto sottoponendo successivamente il trattamento ad un ciclo termico.

5.2.2 Deposizione da fase vapore

I principali metodi adottati per le deposizioni da fase gassosa sono rappresentati nello schema in figura 71.

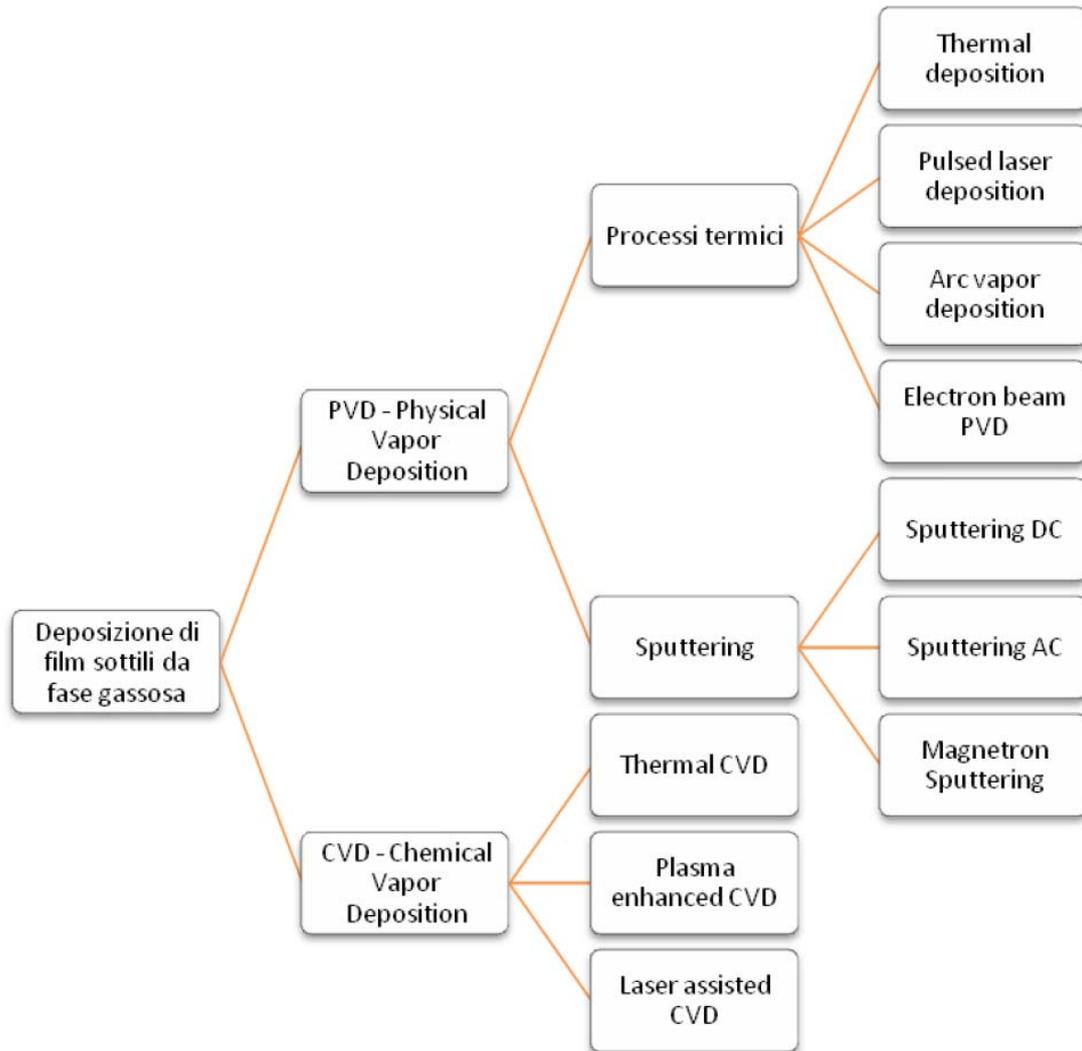


Figura 71 - Classificazione dei metodi di deposizione di film sottili da fase gassosa

PVD - Physical Vapor Deposition

La *deposizione fisica da vapore (PVD)* è un metodo piuttosto comune a cui si ricorre per la deposizione di film sottili sottovuoto, ed è una tecnica molto diffusa soprattutto per la fabbricazione di dispositivi elettronici.

I processi di questo tipo sono processi di deposizione atomica, cioè la crescita del film avviene atomo per atomo sul supporto, nei quali il materiale viene “evaporato” da una sorgente sotto forma appunto di atomi e trasportato in forma vapore attraverso un ambiente sottovuoto, o costituito da un *plasma*, fino al supporto, dove condensa. La deposizione fisica da vapore consente la creazione di film caratterizzata da una buona purezza e struttura cristallina e si può applicare sia a materiali metallici che a materiali dielettrici.

Una delle problematiche principali che si riscontrano con questa tecnica di deposizione consiste nel cosiddetto *step coverage*: esso consiste nella difficoltà di creare film uniformi su superfici caratterizzate da spigoli concavi e/o convessi o comunque da zone non perpendicolari alla direzione di deposizione. Un esempio di *step coverage* è schematizzato in figura 72.

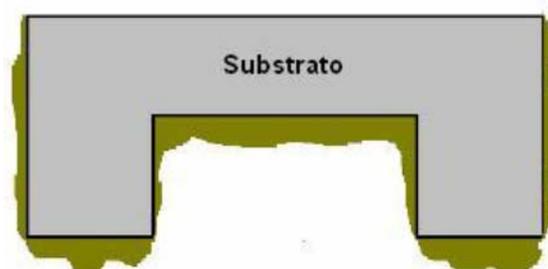


Figura 72 - Problema di step coverage

Nella figura si osserva che lo strato di deposito sulle superfici verticali abbia uno spessore molto inferiore rispetto a quello del deposito realizzato sulle superfici orizzontali del supporto, ortogonali al flusso di particelle del deposito (che in questo caso va dal basso verso l’alto), e che si ha una deposizione praticamente nulla in corrispondenza degli spigoli concavi.

Per risolvere questo problema spesso si ricorre a due accorgimenti:

- Si fa ruotare il supporto per variare l’angolo di incidenza del fascio di particelle;

- Si riscalda il supporto per diminuire l'energia superficiale delle particelle su tutta la superficie.

CVD - Chemical Vapor Deposition

La *deposizione chimica da vapore (CVD)* è una tecnica di *sintesi* (ossia l'esecuzione di una o più reazioni chimiche) che permette di ottenere un deposito di un determinato materiale che viene introdotto sotto forma gassosa e che va a decomporsi sulla superficie di un supporto, il quale viene portato ad una temperatura elevata; il trasporto del materiale, detto *precursore*, avviene attraverso un gas, che può essere idrogeno, ossigeno, azoto, argon, ecc..., il quale ha anche la funzione di trascinare via i prodotti della reazione.

Questo tipo di deposizione avviene in un ambiente chiamato *reattore* ed in esso gioca un ruolo fondamentale la temperatura, con la conseguenza che non tutti i rivestimenti possono essere applicati su qualsiasi supporto.

Sulla base del tipo di precursore, delle condizioni di deposizione e delle forme di energia introdotte nel sistema per attivare le reazioni chimiche sono stati sviluppati differenti tipi di reattori.

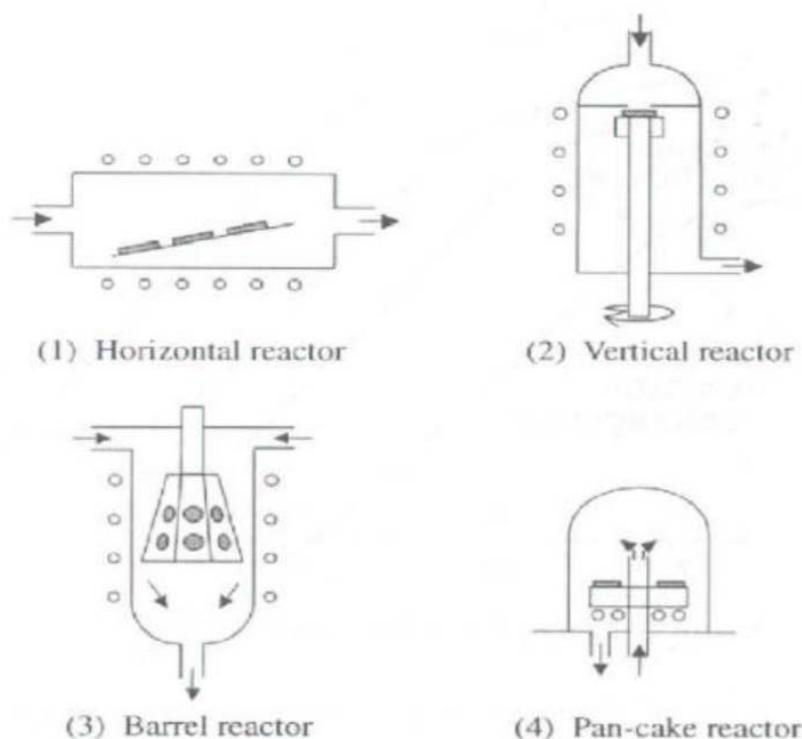


Figura 73 - Principali tipologie di reattore per processi CVD

Con un processo CVD si possono ottenere strati omogenei anche su superfici complesse e caratterizzati da una buona densità ed uniformità, nonché da un elevato grado di purezza. Per contro, questa tecnica necessita di sofisticati apparati di controllo, senza contare la necessità di sviluppare precursori di buona qualità, (aspetto che rappresenta uno dei principali campi di ricerca); un altro limite caratterizzante i metodi CVD è rappresentato dagli elevati tempi richiesti, a causa delle basse velocità di deposizione, e dalle notevoli temperature che si possono raggiungere, le quali tendono ad alterare le proprietà di certi materiali, come ad esempio i metalli, che spesso necessitano di un successivo trattamento termico.

Ciò che differenzia questa tipologia di deposizione da quella di tipo fisico è il fatto che, mentre in quest'ultima il deposito ed il supporto rimangono distinti l'uno dall'altro, nella deposizione chimica il materiale precursore va a diventare parte integrante della nuova molecola che si forma con la reazione; questo aspetto, unito ai fenomeni di

diffusione che si verificano all'interno del supporto, fa sì che i depositi realizzati presentino un'ottima aderenza.

Tra le tipologie di Chemical Vapor Deposition distinguiamo:

- *Thermal CVD*: sfrutta il calore, generato generalmente da lampade o avvolgimenti elettrici, per riscaldare la superficie del supporto; riscaldare localmente il supporto piuttosto che tutto l'ambiente di deposizione consente di evitare reazioni indesiderate nel gas di processo.

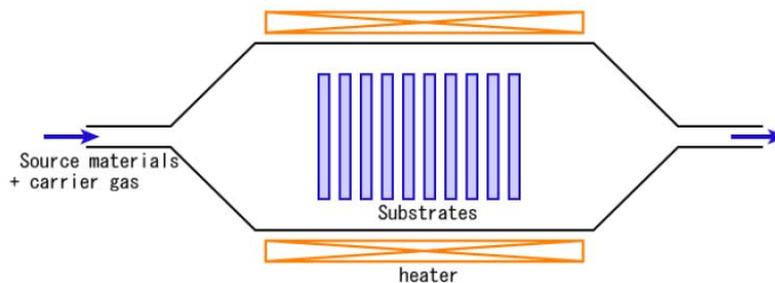


Figura 74 - Schema di un sistema thermal CVD

- *Plasma Enhanced CVD*: alle particelle volatili viene fornita energia attraverso l'applicazione di una differenza di potenziale che porta alla formazione di un plasma; con questo metodo è possibile lavorare a temperature inferiori.

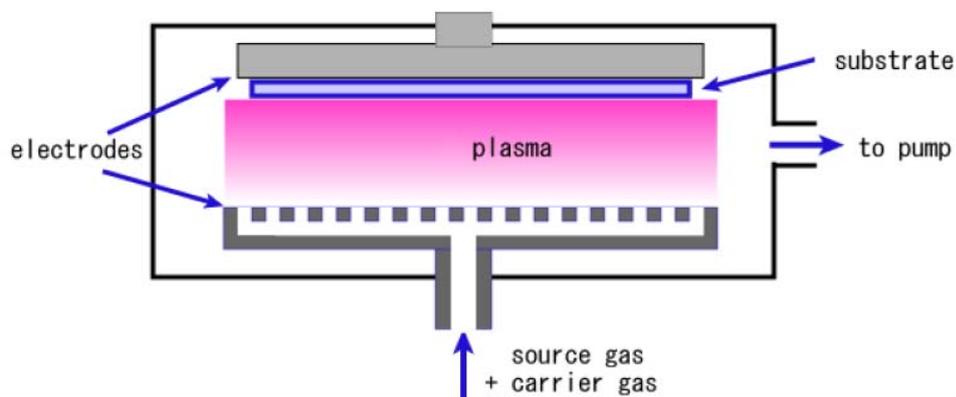


Figura 75 - Schema di un sistema plasma enhanced CVD

- *Laser Assisted CVD (o Photochemical CVD)*: all'interno del reattore un raggio laser viene posizionato perpendicolarmente (fig. 76-a) o parallelamente (fig.

76-b) alla superficie del supporto, e ciò permette di variare e facilitare le condizioni di deposizione.

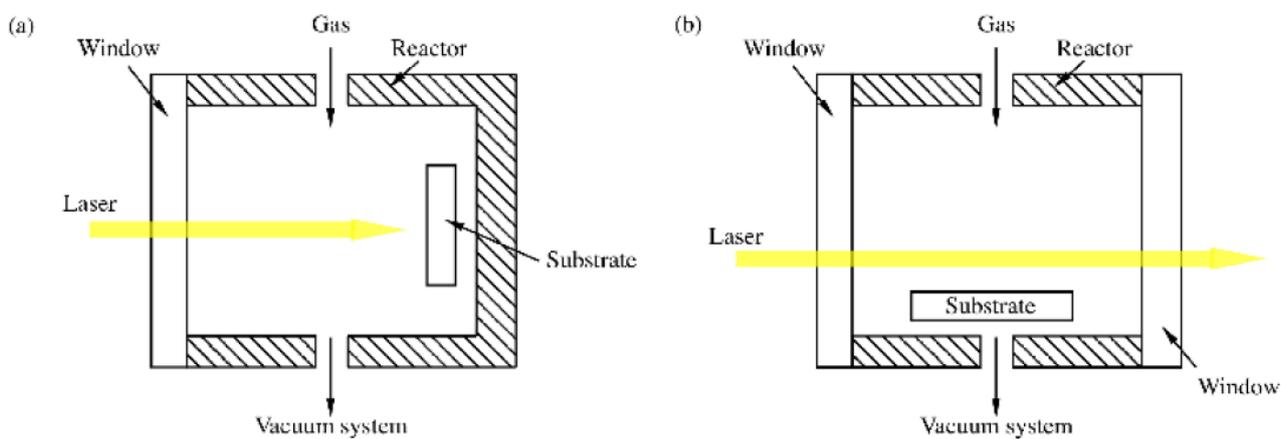


Figura 76 - Schemi di esempio per un sistema laser assisted CVD

Capitolo 6 – Dati sperimentali, risultati e discussioni

6.1 Descrizione degli impianti e relative strumentazioni

6.1.1 Sistema analizzato

In ciascuna prova di questo lavoro di tesi è stata utilizzata dapprima una soluzione acquosa di acido ossalico e poi successivamente una soluzione acquosa di acido formico, come substrato da degradare fotocataliticamente. In entrambi i casi non è stato aggiunto il fotocatalizzatore (TiO_2) sottoforma di polveri fini in sospensione (sistema slurry) in quanto il biossido di titanio è stato immobilizzato su un supporto rappresentato dalla lastra in borosilicato, sabbiata, costituente del reattore fotocatalitico piano. Poi, per le prove di fotodegradazione dell'acido formico a controllo di temperatura si è proceduto con la dispersione della polvere P25 TiO_2 sottoforma di sospensione nella soluzione acquosa di acido formico, fatta circolare nel reattore fotocatalitico anulare. L'acido ossalico e l'acido formico sono stati scelti come sostanze reagenti perché in fotocatalisi essi vengono mineralizzati direttamente ad anidride carbonica e acqua senza la formazione di composti intermedi. La mancanza di intermedi di reazione rende più semplice l'interpretazione dei risultati sperimentali per lo studio cinetico.

Acido ossalico

L'acido ossalico è un acido bicarbossilico di formula $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ a volte riportata anche come $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ ed è un acido debole per cui in acqua si decompone parzialmente in H^+ e in ione ossalato HC_2O_4^- .

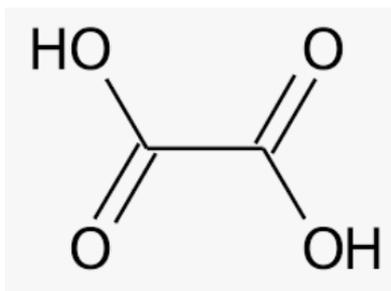
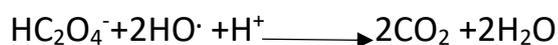


Figura 77 - Formula molecolare dell'acido ossalico



L'acido ossalico è stato rilevato durante la mineralizzazione di una grande varietà di composti organici. È un inquinante dell'acqua derivante da alcuni processi di trattamento industriale (industria tessile, metallurgia, etc.).

Acido formico

L'acido formico è il più semplice degli acidi carbossilici di formula CH_2O_2 a volte riportata anche come HCOOH .

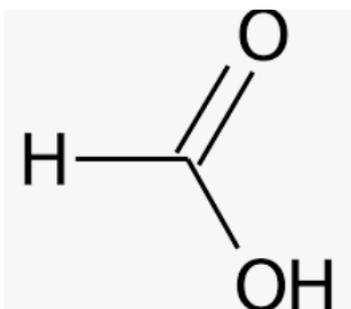


Figura 78 - Formula molecolare dell'acido formico

È un liquido incolore, un acido forte e corrosivo, presenta un certo livello di tossicità; a contatto con la pelle può provocare ustioni cutanee e lesioni oculari. L'acido formico è un composto presente in natura sia nei vegetali che in alcuni animali. È stato identificato per la prima volta nella formica rossa e proprio da tale caratteristica trae origine il termine "acido formico". Nei vegetali l'acido formico si trova in forma libera o esterificata. Viene utilizzato in piccole dosi per accelerare la risposta aerobica e la fermentazione.

Nelle prove condotte in laboratorio, è stato utilizzato acido formico al 98% e diluito in acqua deionizzata al fine di ottenere la soluzione con la concentrazione desiderata.

Per la sperimentazione sono state impiegate soluzioni di acido ossalico e successivamente di acido formico con differente concentrazione ottenute diluendo la soluzione madre. Tuttavia, mentre con l'acido ossalico ci si è limitati a verificare semplicemente l'avvenuta decomposizione per fotocatalisi analizzando all'analizzatore TOC i campioni prelevati ad intervalli di tempo stabiliti (circa ogni 30 minuti), con l'acido formico invece si è condotta anche una analisi cinetica.

Sono stati condotti studi che dimostrano l'efficacia nel degradare l'acido ossalico per via del solo fotocatalizzatore TiO_2 irradiato con luce UV e della singola azione di O_3 (ozonizzazione). Un incremento significativo nella velocità di ossidazione è stato osservato però con la presenza simultanea di O_3 , aria, TiO_2 e luce UV in confronto alle condizioni sperimentali rappresentate dalla singola fotocatalisi e dalla singola ozonizzazione [98].

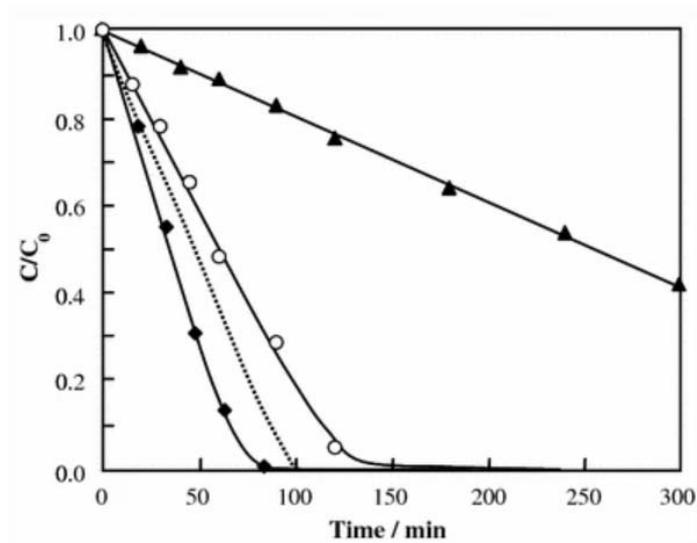


Figura 79 - Valori normalizzati della concentrazione di acido ossalico decomposto vs tempo di esposizione agli UV: (\blacktriangle) O₃/UV; (O) aria/TiO₂/UV; (\blacklozenge) O₃/TiO₂/UV. La linea punteggiata corrisponde alla somma dei contributi O₃/UV e aria/TiO₂/UV.

Le prove di fotodegradazione dell'acido ossalico sono state condotte alla fine del mio primo anno di dottorato dimostrando, come era atteso, l'avvenuta scomparsa nel tempo dell'acido ossalico. È stato impiegato un apparato sperimentale funzionante in batch consistente di serbatoio riempito di soluzione di acido ossalico fino ad un volume di 700 ml, reattore fotocatalitico piano, pompa peristaltica. Periodicamente i campioni prelevati con siringa da 4 ml sono stati analizzati all'analizzatore TOC. Si è osservata una bassa velocità di fotodegradazione dell'acido ossalico come evidenziato dalla figura 80.

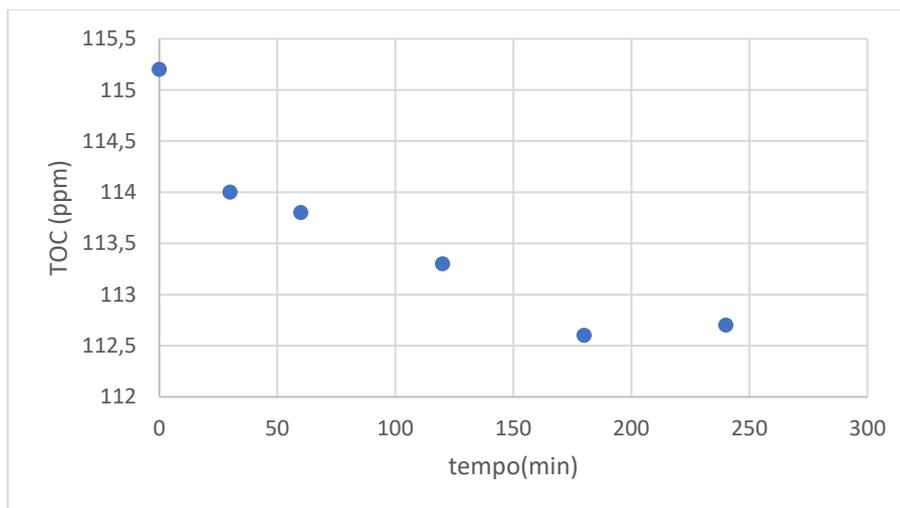


Figura 80 - Degradazione fotocatalitica dell'acido ossalico 5 mM

Tuttavia, anche in un articolo " *Intrinsic Kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films*" in cui è stato investigato l'effetto della concentrazione di fotocatalizzatore sulla cinetica di degradazione fotocatalitica dell'acido ossalico e dell'acido formico il massimo valore di quantum yield apparente per l'acido ossalico è risultato del 5% mentre per l'acido formico è risultato più alto e in particolare del 10%. Per questo motivo, si è deciso di condurre nel laboratorio di fotocatalisi prove di mineralizzazione di contaminanti organici in fase acquosa che degradano direttamente senza intermedi di reazione scegliendo l'acido formico piuttosto che l'acido ossalico.

Per l'attivazione del processo fotocatalitico sono state utilizzate due sorgenti luminose differenti installate in due reattori con diversa geometria: il reattore piano illuminato con luci LED (Light Emitting Diode) e il reattore anulare illuminato con lampada fluorescente a luce nera (blacklight).

Di seguito sono riportate le schede che illustrano le proprietà chimico-fisiche dei reagenti utilizzati (acido ossalico e acido formico) e del catalizzatore TiO₂.

Proprietà	Valori
Formula molecolare	HCOOH
Massa molare (g/mol)	46,03
Densità (kg/m ³)	1220
Solubilità in acqua (g/L)	Completamente solubile
Temperatura di fusione (°C)	8,2-8,4
Temperatura di ebollizione (°C)	100-101
Punto di infiammabilità (°C)	49,5

Tabella 13 - Proprietà fisiche e chimiche dell'acido formico [95]

Proprietà	Valori
Formula molecolare	HOOC ^{COOH}
Massa molare (g/mol)	90,03
Densità (kg/m ³)	1650
Solubilità in acqua (g/L)	108 a 25°C
Temperatura di fusione (°C)	189,5
Temperatura di ebollizione (°C)	149 - 160

Tabella 14 - Proprietà fisiche e chimiche dell'acido ossalico [96]

Biossido di titanio

Il biossido di titanio impiegato, noto anche come titania, è il Degussa P25 in polvere di colore bianco della compagnia Sigma Aldrich. È poco costoso, insolubile in acqua, stabile, è considerato praticamente non tossico sebbene il suo massivo utilizzo come pigmento, filtro solare, fotocatalizzatore e semiconduttore abbia imposto una

continua revisione del suo impatto sulla salute e sull'ambiente. Per il suo utilizzo topico, tuttora sono in corso ricerche e dibattiti circa la possibilità che le nanopolveri di biossido di titanio possano penetrare anche attraverso la cute sana, risultando nocive, entrando nel circolo sanguigno perché potenzialmente in grado di provocare processi infiammatori tali da poter degenerare, eventualmente, in neoplasie. Il biossido di titanio rimane inalterato durante il processo. Ha la tendenza a formare aggregati di dimensioni maggiori a quelle delle singole particelle originali quando si trova in sospensione in acqua. Per questo è buona norma sottoporlo prima delle prove da effettuare in laboratorio ad un trattamento iniziale con ultrasuoni al fine di ridurre questo fenomeno.

Proprietà	Valori
% TiO_2	99,7%
Dimensione particelle	<25 nm
Area superficiale	45-55 m^2/g
Densità	3,9 g/ml a 25°C

Tabella 15 - Proprietà del TiO_2 Degussa P25 [97]

6.1.2 I costituenti dell'impianto sperimentale per le prove di fotodegradazione dell'acido formico a temperatura ambiente

Per la sperimentazione è stato utilizzato un impianto funzionante in batch dotato di un serbatoio, una pompa peristaltica e un reattore fotocatalitico. Per la precisione è stato impiegato un reattore fotocatalitico piano per valutare la cinetica di mineralizzazione fotocatalitica dell'acido formico nel film di biossido di titanio immobilizzato su una delle due lastre in vetro borosilicato del reattore fotocatalitico piano.

Di seguito vengono mostrate e descritte le varie parti del sistema sperimentale, il reattore impiegato ed il collegamento tra gli apparati.

L'impianto è costituito da:

- Un reattore fotocatalitico piano.
- Una pompa peristaltica modello Cole Parmer 7554-95.
- Un serbatoio da 1 L.
- Moduli di illuminazione LED posti sulla parte frontale del reattore piano.
- Tubi di teflon per il collegamento degli apparati.
- Raccordi in acciaio inossidabile.
- Ventole per il raffreddamento dei LED.

L'impianto utilizza un reattore fotocatalitico piano con riciclo completo e continuo della miscela reagente. Poiché il tempo di permanenza nel reattore è molto basso (reattore differenziale con conversione per passaggio molto minore di 1), di fatto la composizione è sostanzialmente uniforme in tutto il sistema, che così opera in maniera discontinua (batch).

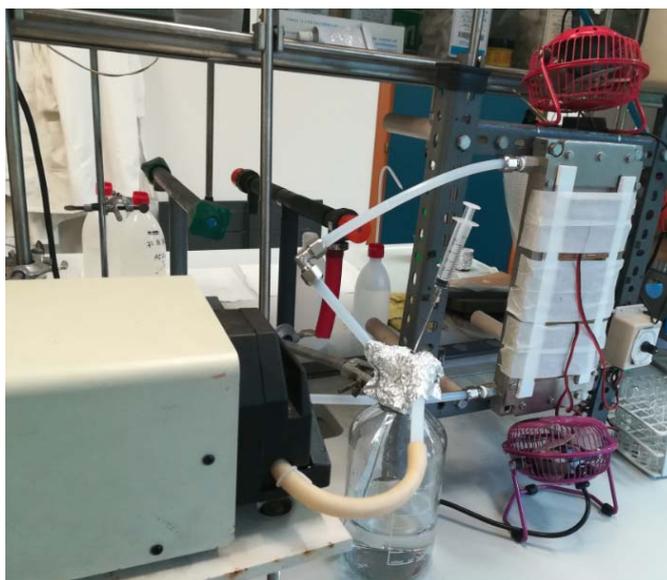


Figura 81 - Immagine dell'impianto di laboratorio. Pompa peristaltica a sinistra, serbatoio al centro, reattore piano a destra con ventole poste rispettivamente sopra e sotto.

Il reattore fotocatalitico piano

Il reattore fotocatalitico piano è costituito da un guscio esterno in acciaio inox (livello 1 nella figura 82) a cui sono stati aggiunti altri elementi. La tenuta è assicurata da guarnizioni piane e toroidali.

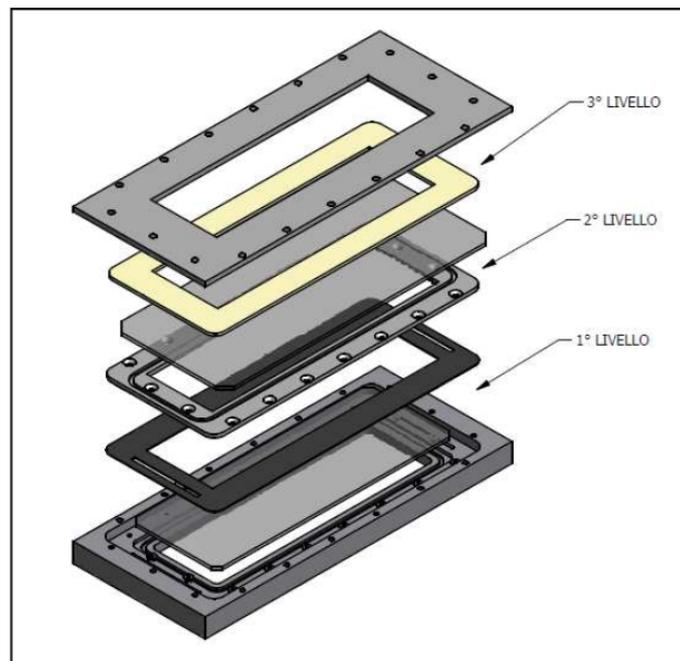
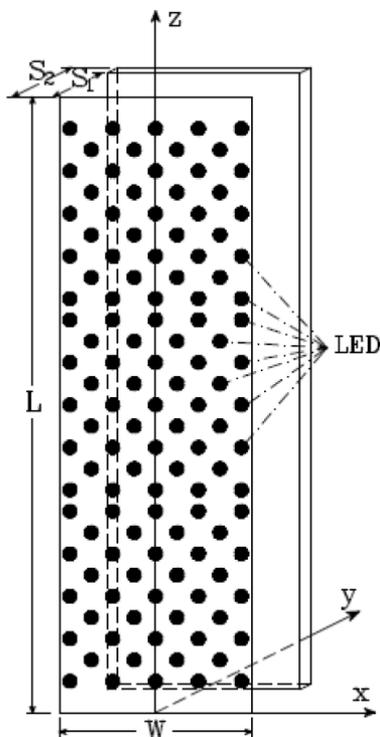


Figura 82 - Schema del reattore piano

Il primo livello è composto da un corpo centrale in acciaio inox. Su di esso è stato posizionato un o-ring e la prima lastra di vetro borosilicato di spessore 3 mm. Nel secondo livello si ha una piastra interna in acciaio inox fissata al corpo centrale. La struttura principale del reattore è stata fissata ad un supporto metallico verticale e sollevato di una decina di cm dal banco di lavoro per consentire le operazioni di montaggio e smontaggio. La tenuta tra il livello 1 e il livello 2 e così anche tra il livello 2 e il livello 3 è assicurata da due guarnizioni piane, una in silicone e una in PTFE. Inoltre, i livelli 1 e 2 sono assemblati e fissati ad una impalcatura verticale per evitare sollecitazioni che potrebbero rompere il vetro posteriore. Il livello 3 invece può essere smontato e viene rimosso al termine di ogni prova per consentire la pulizia del reattore.

Al termine dell'utilizzo del reattore si provvede alla pulizia di questo, operazione molto importante per una corretta pratica sperimentale volta alla completa eliminazione di ogni traccia di composti residui. La procedura di pulizia adottata prevede il passaggio di acqua demineralizzata per 3 volte all'interno del reattore, dopodiché si smonta la parte frontale. Il vetro frontale viene lavato manualmente cercando di rimuovere gli eventuali depositi di catalizzatore. Il vetro posteriore (fissato all'impalcatura) viene pulito con acqua deionizzata ed asciugato con della carta assorbente. Occorre prestare particolare attenzione alla fase di montaggio della parte mobile. Il terzo livello viene assicurato alla parte fissa con una serie di viti; perciò, è necessario avvitare con cura ed evitare di stringere troppo altrimenti il vetro frontale può andare in frantumi.

Le dimensioni della zona illuminata sono riportate nella tabella 16.



Parametri	Valori
Spessore, $S_2 - S_1$ (mm)	4
Ampiezza, w (mm)	72
Altezza, L (mm)	232
Volume (mm^3)	66816

Tabella 16 - Dimensioni della zona illuminata del reattore piano utilizzato nella sperimentazione



Figura 83 - Immagine del reattore fotocatalitico piano usato nella sperimentazione

Unità ausiliarie

- **Pompa peristaltica**

La pompa peristaltica fa ricircolare in continuo la soluzione nel sistema. È stato utilizzato il modello Cole-Parmer 7554-95. Con questa pompa è possibile variare la portata di fluido cambiando la velocità di rotazione del rotore; la velocità massima e minima del rotore sono rispettivamente 600 rpm e 6 rpm. In particolare, alla pompa è stata impartita una portata volumetrica corrispondente al valore 4 che si può settare dall'esterno.

- **Serbatoio**

Il serbatoio è una bottiglia di vetro Pyrex da 1 L parzialmente riempita della soluzione reagente che viene trattata. La bottiglia è chiusa con un tappo

appositamente forato: ha un foro per la corrente di alimentazione, un altro per la corrente di ricircolo ed un terzo foro più piccolo per il prelievo dei campioni tramite una siringa. Il serbatoio ha la funzione di aerare la soluzione, di consentire un maggiore volume circolante nell'impianto e di mescolare i reagenti ed il fotocatalizzatore (nel caso sia presente sottoforma di polvere in sospensione).

Illuminazione LED.

Nel reattore piano, la sorgente luminosa è un sistema illuminante a LED (Light Emitting Diode). I LED UVA utilizzati hanno uno spettro di emissione che va da 365 a 395 nm; il picco di emissione si riscontra attorno ai 380 nm e l'angolo di emissione è di circa 20°.

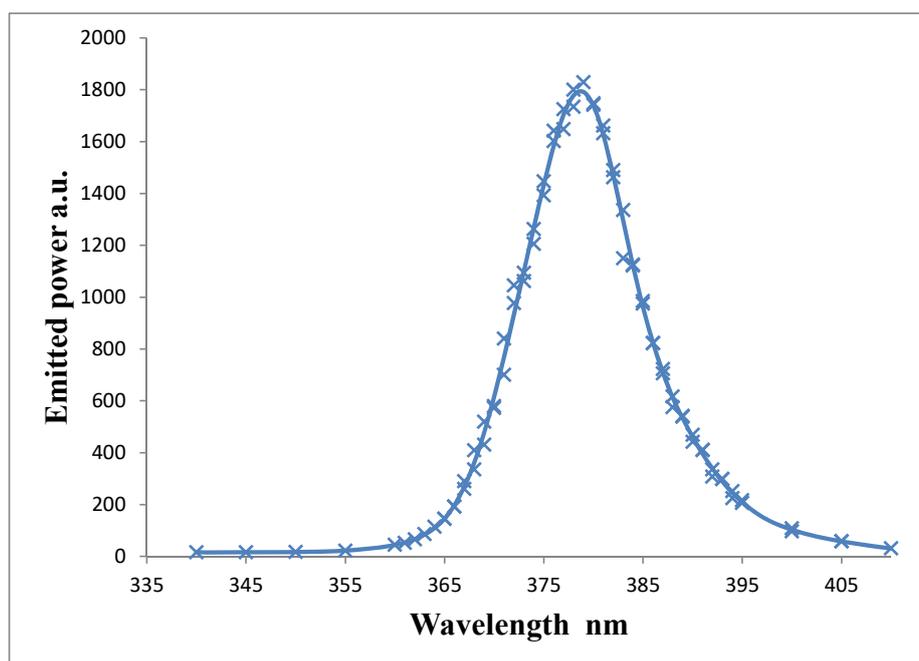


Figura 84 - Diagramma luce emessa dai LEDs in funzione della lunghezza d'onda

Tramite un dimmer graduato (da 0° a 270 °) è possibile regolare l'intensità luminosa e quindi anche il flusso radiativo entrante nel reattore.

I LED sono stati installati su schede forate (moduli) di dimensioni 7,2 *7,8 cm dall'azienda Bizeta di Sasso Marconi (BO) e ognuna di queste ospita 41 LED distribuiti secondo uno schema preciso (figura 85) per cercare di avere un'illuminazione uniforme nel reattore fotocatalitico.

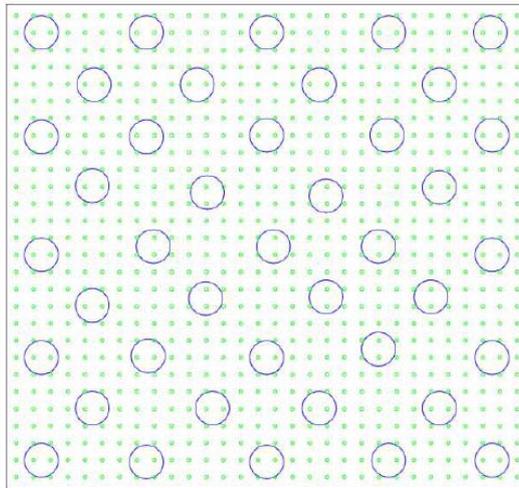


Figura 85 - Distribuzione dei LED (cerchi blu) nella scheda

Nelle prove di laboratorio sono stati utilizzati 3 moduli posti in serie uno dopo l'altro ad una certa distanza dalla finestra frontale del reattore piano, formando così un sistema continuo illuminante e, d'altra parte, uno dei vantaggi della tecnologia LED oltre al risparmio energetico consiste proprio nella possibilità di posizionare i punti luce dove si preferisce. Le schede sono state assicurate al reattore tramite l'utilizzo di nastro adesivo.

Poi, per una adeguata dissipazione del calore inevitabilmente prodotto dalla lampada, sono state collocate due ventole (figura 86) sotto gli UVA-LED per evitare il surriscaldamento.



Figura 86 - Ventola posizionata sotto la lampada per evitarne il surriscaldamento

6.1.3 I costituenti dell'impianto sperimentale per le prove di fotodegradazione dell'acido formico con controllo di temperatura

Per la sperimentazione è stato utilizzato un impianto funzionante in batch dotato di un serbatoio, una pompa peristaltica, un reattore fotocatalitico anulare, un termostato ad immersione. Un reattore fotocatalitico anulare illuminato con lampada fluorescente BLB è stato impiegato per valutare la cinetica di mineralizzazione di una soluzione di acido formico opportunamente preparata con TiO_2 disperso in polvere sottoforma di sospensione.

L'impianto è costituito da:

- Un reattore fotocatalitico anulare.
- Una pompa peristaltica modello Cole – Parmer 7554-95.
- Un serbatoio da 1 L.
- Una lampada fluorescente Blacklight Blue Philips UV, modello TL 8W BLB.

- Un bagno termostatico costituito da un termostato ad immersione Julabo tipo ED e da una vasca in acciaio nella quale viene immersa la bottiglia contenente la soluzione ricircolante. Il bagno utilizza una testa termostatica e permette di operare alla temperatura desiderata.

Il bagno funzionante in batch utilizza un reattore fotocatalitico anulare con riciclo completo e continuo della miscela reagente. Così si opera in maniera discontinua (batch) sulla massa di liquido introdotta con la concentrazione iniziale.



Figura 87 - Immagine dell'impianto di laboratorio. Pompa peristaltica a destra, reattore fotocatalitico anulare in fondo, bagno termostatico a sinistra.

Il reattore fotocatalitico anulare

Il reattore anulare funzionante in batch è costituito da due tubi di vetro pyrex coassiali di diverso diametro al fine di permettere il passaggio del fluido nella sezione anulare che si viene a formare tra il tubo piccolo e quello grande (figura 88). Sull'asse viene alloggiata una lampada lineare fluorescente blacklight che

illumina il reattore durante le prove. Il volume di reazione effettivamente illuminato può essere modificato variando le dimensioni del tubo esterno. Le dimensioni del reattore sono riportate nella tabella 17.

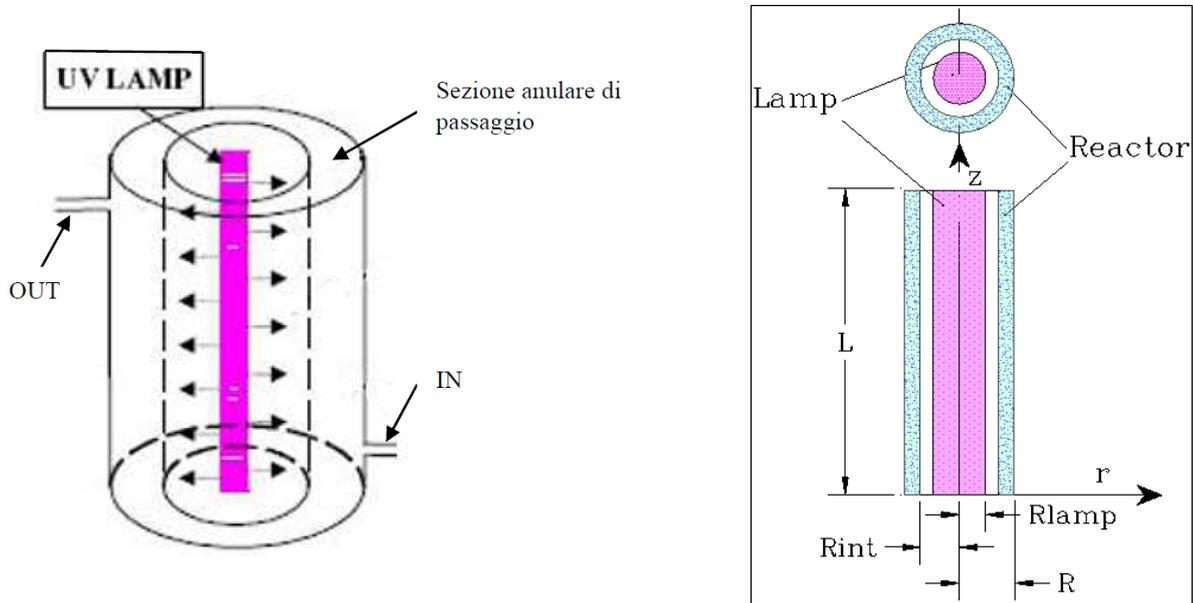


Figura 88 - Schema reattore fotocatalitico anulare

Parametri	Valori
$R_{interno}$	12 mm
$R_{esterno}$	16,75 mm
$Spessore_{reattore}$	4,75 mm
$R_{lampada}$	8 mm
$L_{reattore}$	267 mm

Tabella 17 - Dimensioni reattore anulare

La lunghezza del tubo esterno (267 mm) rappresenta sostanzialmente la lunghezza della zona illuminata e quindi del reattore fotocatalitico.

I due tubi di vetro sono montati in posizione verticale e bloccati alle due estremità da due testate in teflon o in PVC che, oltre a funzionare da supporto permettono la

tenuta e la opportuna circolazione e distribuzione del fluido sia in ingresso sia in uscita. Per garantire la tenuta si utilizzano 4 guarnizioni o-ring in fluoropolimero posizionate alle estremità dei due tubi, sia nella parte superiore, sia nella parte inferiore. Il reattore viene fissato a supporti metallici al fine di evitare eventuali oscillazioni o cadute.

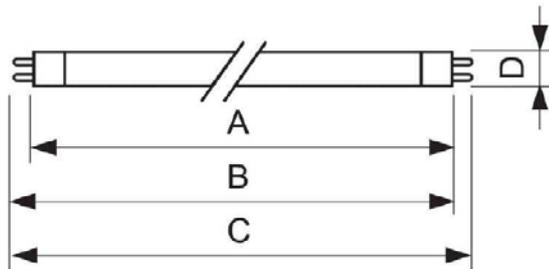
La soluzione acquosa in studio viene inviata nella parte bassa del reattore, fluisce lungo la sezione anulare tra i tubi per poi uscire dalla parte superiore del reattore. Anche per il reattore anulare la pulizia è molto importante per un buon funzionamento. Questo è vero soprattutto per il vetro interno, al fine di avere una buona e omogenea illuminazione della soluzione. Alla fine di ogni prova, il reattore viene svuotato e il refluo raccolto in taniche per lo smaltimento dei rifiuti. La pulizia viene effettuata facendo circolare acqua demineralizzata e deionizzata nel reattore; poi il reattore viene smontato e i singoli pezzi vengono puliti manualmente per rimuovere gli eventuali residui di catalizzatore non raggiungibili manualmente. Il reattore viene risciacquato, fatto asciugare e infine rimontato.



Figura 89 - Immagine del reattore fotocatalitico anulare usato nella sperimentazione

Lampada UV

La maggior parte dei lavori di letteratura utilizza lampade come fonte di luce. In questo studio si è lavorato con una lampada Philips modello TL 8W/08 Blacklight Blue. È fluorescente e di forma tubolare e viene posizionata sull'asse del reattore anulare. Ha uno spettro di emissione ristretto, infatti emette da 350 a 400 nm (radiazione UVA) e circa l'82% della potenza radiante emessa è concentrata tra 360 e 380 nm. Dai dati del produttore la potenza raggianti emessa nel campo UVA è di 1,2 W.



Il diagramma mostra una lampada UV tubolare con quattro dimensioni indicate: A (lunghezza massima), B (lunghezza minima), C (lunghezza massima totale) e D (diametro massimo). La lampada ha un elettrodo a ciascuna estremità e una sezione intermedia con una rotazione di 90°.

Dimensione	Valori
A massimo (mm)	288,3
B minimo (mm)	293,0
B massimo (mm)	295,4
C massimo (mm)	302,5
D massimo (mm)	16,0

Tabella 18 - Dimensioni della lampada UV

La lampada UV contiene un gas nobile, vapori di mercurio e un materiale fluorescente. È costituita da un tubo di vetro, la cui superficie interna è rivestita di materiale fluorescente dall'aspetto di polvere bianca. Nel tubo viene praticato il vuoto, poi viene introdotto un gas nobile (argon, xeno, neon, kripton) a bassa pressione e una piccola quantità di mercurio, che in parte evapora mescolandosi al gas. A ognuna delle due estremità del tubo è presente un elettrodo. Il passaggio della corrente sollecita i gas a emettere radiazione nell'ultravioletto. Il materiale fluorescente, investito da tali radiazioni, emette a sua volta radiazione visibile, cioè luce.

Nella figura 90 si vede come è ripartita la luce in funzione della lunghezza d'onda. Il picco di emissione si ha per $\lambda = 367$ nm.

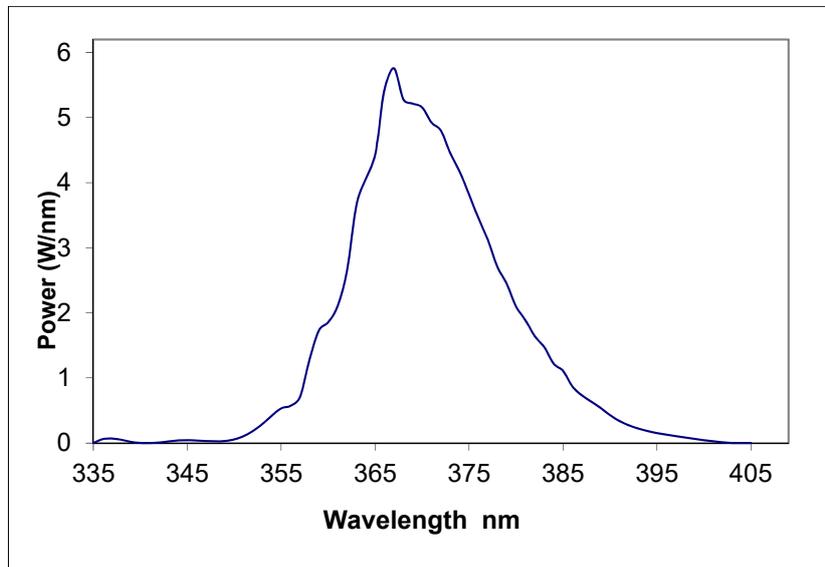


Figura 90 - Diagramma luce emessa dalla lampada Blacklight in funzione della lunghezza d'onda

Termostato di riscaldamento

Un bagno termostatico è utilizzato nei laboratori laddove c'è la necessità di incubare campioni in acqua a temperatura costante in un certo periodo di tempo. Tutti i bagni termostatici sono costituiti da un contenitore in acciaio riempito di acqua riscaldata, hanno una interfaccia digitale o un dispositivo analogico per consentire all'utente di impostare la temperatura desiderata. Sono provvisti di morsetto per il montaggio su vasche. Esistono differenti tipi di bagni termostatici in base all'utilizzo, provvisti o meno di coperchio e tutti i bagni termostatici sono usati fino ad una temperatura di 100°C perché per temperature superiori si usano metodi alternativi con il bagno ad olio, il bagno al silicone o il bagno a sabbia. Ci sono delle precauzioni da rispettare indicate di seguito:

- Non si raccomanda di riscaldare un fluido sotto il suo punto di infiammabilità.
- Il livello dell'acqua dovrebbe essere monitorato regolarmente e riempito solo con acqua distillata. Questo è essenziale per prevenire la deposizione dei Sali al riscaldamento.
- Se l'applicazione coinvolge liquidi che producono vapore è raccomandato preparare bagni termostatici in una zona ben ventilata.
- Riporre su una superficie stabile e lontano da materiali infiammabili.

Tipi di bagni termostatici

Bagni termostatici circolanti

Anche detti agitatori, i bagni termostatici circolanti sono ideali per l'uso quando la consistenza e l'uniformità della temperatura sono critiche, come negli esperimenti enzimatici e sierologici. L'acqua è fatta circolare per il bagno termostatico permettendo una maggiore uniformità della temperatura.

Bagni termostatici non circolanti

Questo tipo di bagno termostatico è usato per uniformare il riscaldamento dell'acqua. Tuttavia, è meno accurato in termini di controllo della temperatura. Inoltre, ci sono elementi aggiuntivi che forniscono l'agitazione per i bagni termostatici non circolanti per creare trasferimenti di calore più uniformi.

Bagni termostatici agitanti

Questa funzione di agitazione può essere attivata o disattivata. In microbiologia, l'agitazione costante consente la crescita di colture microbiologiche cellulari in acqua per un miscuglio costante con l'aria.

Di seguito la tabella con le caratteristiche del bagno termostatico usato in laboratorio.

Termostato ad immersione Julabo tipo ED	VALORI
Tipo di uso	Bagno termostatico non circolante
Temperatura di lavoro	20-100 °C
Capacità di riscaldamento	2 KW
Profondità totale di immersione	16,5 cm
Capacità pompa premente	15 L/min
Pressione pompa	350 mbar
Display luminoso con risoluzione	0,1 °C
Dimensioni/peso	13*15*33 cm/33 kg

Tabella 19 - Parametri del termostato utilizzato in laboratorio

6.1.4 Strumenti di misura

Analizzatore TOC

Sia l'acido ossalico che l'acido formico sono stati analizzati al TOC. Il TOC (Total Organic Carbon Analyser) è uno strumento utilizzato per ottenere la quantità di carbonio organico totale presente nel campione. È un'analisi che permette di determinare la quantità di composti in soluzione che mineralizzano. In un campione d'acqua il carbonio è solitamente presente sia sottoforma di composti inorganici (carbonati, bicarbonati e anidride carbonica) che di composti organici in fase disciolta

e/o sospesa. Per differenziare le diverse frazioni di carbonio sono stati individuati tre parametri:

- TC Carbonio totale (somma di TIC e TOC).
- TIC Carbonio inorganico totale.
- TOC Carbonio organico totale che a sua volta è presente in due differenti fasi:
 - ✓ DOC Carbonio organico disciolto- frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrante da 0,45 μm .
 - ✓ POC Carbonio organico particolato- frazione di carbonio trattenuta dalla membrana.

Per ottenere un valore esatto di TOC si può procedere in due modi:

- Sottrarre il valore di carbonio inorganico (TIC) al valore ottenuto nell'analisi (TC), ottenendo così il TOC. L'analizzatore del TOC del laboratorio è della compagnia Shimadzu modello TOC-5000 A con autocondizionatore alimentato. L'analizzatore fornisce tre concentrazioni (in ppm) per ogni campione esaminato. Esse sono TC (total carbon), IC (inorganic carbon) e TOC come differenza tra il carbonio totale (TC) e il carbonio inorganico (IC).
- Rimuovere la porzione di carbonio inorganico prima dell'analisi solitamente mediante acidificazione del campione (ad esempio mediante aggiunta di HCl) che permetta lo strippaggio della CO_2 in soluzione. In questo modo però si rischia di perdere la frazione di componenti organici volatili (VOC) presente nel campione.

L'analisi del TOC viene comunemente fatta misurando la quantità di CO_2 prodotta dall'ossidazione del carbonio organico. L'ossidazione può essere svolta in questo modo: in un analizzatore che utilizza questo metodo, metà del campione viene prima mandato in una camera dove viene acidificato (solitamente tramite acido fosforico) per trasformare tutto il carbonio inorganico in CO_2 mediante la seguente

reazione: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ e viene poi mandato a un analizzatore per la misurazione della CO_2 . L'altra metà del campione viene iniettata in una camera di combustione in cui la temperatura viene portata a 600-700°C, in alcuni casi sino a 1200°C. Qui tutto il carbonio reagisce con l'ossigeno formando l'anidride carbonica. Il campione è quindi inviato in una camera di raffreddamento e infine all'analizzatore di CO_2 . Solitamente l'analizzatore è uno spettrofotometro non dispersivo a infrarossi. Il TOC è determinato sottraendo al carbonio totale ricavato dal campione sottoposto a combustione il carbonio inorganico totale ricavato dal campione acidificato.



Figura 91 – Immagine analizzatore TOC utilizzato nelle prove sperimentali

Quantum foto/radiometro

Il quantum foto-radiometro è uno strumento utilizzato per misurare sia l'intensità della radiazione alla quale è stato esposto il processo fotocatalitico, cioè il flusso di radiazione elettromagnetica emessa dalla lampada UV, per unità di area, espresso in W/m^2 , sia quella assorbita dal processo fotocatalitico.

Il dispositivo è provvisto di diverse sonde, che permettono di misurare diversi aspetti della luce, e in base alla necessità si userà la sonda più opportuna.

Le sonde permettono di misurare:

- L'illuminanza (lux, footcandle);
- L'irradianza (w/m^2);
- La luminanza (cd/m^2).

Nel nostro caso è stato usato un quantum-fotoradiometro della compagnia Delta Ohm, modello HD 9021. Le sonde disponibili per le misurazioni sono: HD 9021 RAD/PAR (sonda radiometrica per la misura delle radiazioni PAR, photosynthetically active radiation); HD 9021 RAD/C (per la misura dell'illuminanza); HD 9021 UVA (per la misura dell'irradianza).

In particolare, è stata utilizzata una sonda tipo HD 9021 UVA, sonda radiometrica per la misura della potenza delle radiazioni, irradianza, comprese nel campo degli UV-A (con λ 315 - 400 nm). Il range di misura va da 10 nanowatt/ cm^2 a 200 milliwatt/ cm^2 espressa come potenza della radiazione elettromagnetica che investe la superficie per unità di area.



Figura 92 - Immagine quantum- fotoradiometro utilizzato nelle prove sperimentali

6.2 Procedura sperimentale

6.2.1 Preparazione della soluzione sol e deposizione con tecnica dip coating

Per la realizzazione del film di biossido di titanio immobilizzato è stata dedicata particolare attenzione sia alla formulazione della soluzione sol contenente il precursore del biossido di titanio (tetraisopropossido di titanio) che alla realizzazione dell'apparato per il dip coating.

Si è provveduto a preparare una soluzione sol 500 ml contenente il precursore del biossido di titanio: tetraisopropossido di titanio (TTIP, 97% Aldrich) procedendo dapprima con la preparazione di una soluzione 0,5 M di TTIP in isopropanolo (i-PrOH, 99,7% Aldrich), aggiungendo successivamente dietanolamina (DEA, 99% Aldrich) in quantità tali da raggiungere un rapporto molare $(DEA)/(TTIP) = 4$. Il becher da 500 ml contenente la soluzione in fase di preparazione è stato sistemato su un agitatore al fine di permettere una dispersione uniforme dei vari costituenti che vengono aggiunti progressivamente. Successivamente si è aggiunta H_2O goccia a goccia, sempre in contemporanea vigorosa agitazione per ridurre la formazione di agglomerati, fino ad ottenere un rapporto molare $(H_2O)/(TTIP) = 2$. A questo punto si è introdotta la polvere di biossido di titanio (TiO_2 , P-25 Degussa, 80% anatasio, 20% rutilo) nella quantità di 40 gr per litro di soluzione e il becher contenente la soluzione così ottenuta è stato coperto con carta stagnola e mantenuto sempre in agitazione per 12 ore circa prima di poter poi usare la soluzione per le deposizioni.

La tecnica di deposizione messa a punto si basa essenzialmente sul processo sol-gel e consente di ottenere film con una discreta adesione, ma per renderla soddisfacente si è deciso quindi di fare ricorso alla tecnica della sabbiatura. Si è proceduto ad erodere la parte più superficiale della lastra rettangolare tramite l'abrasione dovuta

ad un getto di sabbia ad aria operando in una vasca appositamente dedicata indicata di seguito.



Figura 93 - Immagine della sabbiatrice utilizzata per le prove sperimentali

Sabbiatrice FERVI	
Parametri	Valori
Massa	19 kg
Frequenza	50 Hz
Tensione	230 V
Lampada	6W
Pressione di esercizio	0,6 MPa

Tabella 20 - Proprietà della sabbiatrice FERVI utilizzata nelle prove sperimentali

La lastra non ha necessitato di alcuna preparazione particolare per subire la sabbiatura e quel che si è provocato mediante la proiezione dei granelli di sabbia ad

alta velocità sulla superficie della lastra è stato appunto il distacco dello strato di impurezze indesiderato.

Successivamente si è proceduto con la immersione della lastra sabbiata nella soluzione sol preparata, con singolare cura prestata anche alla messa a punto del sistema opportunamente realizzato per garantire un uniforme rivestimento del substrato. Questo sistema consta di uno stativo con braccio a cui è collegato un gancio che sostiene attraverso fili di ottone la lastra. La lastra viene accuratamente messa in bolla per uniformare per quanto possibile lo spessore della soluzione che, per dip-coating, aderisce alla superficie inferiore. La vaschetta che contiene la soluzione per il dip-coating è appoggiata su un piano elevabile tramite un meccanismo a pantografo azionato manualmente. La vaschetta viene alzata lentamente e con cura fino a che la soluzione bagna la superficie inferiore della lastra. In tal modo si evita ogni oscillazione indesiderata della lastra.



Figura 94 - Struttura realizzata per la tecnica del dip coating

Il processo del dip coating è consistito in tre fasi successive: una prima fase di immersione in cui il supporto (cioè la lastra) viene immerso nella soluzione sol a velocità costante evitando ogni agitazione; una seconda fase di permanenza a contatto della soluzione dove il supporto resta fermo e immerso soltanto da un lato per alcuni minuti; e infine l'estrazione del supporto che a questo punto si ritrova con una certa quantità della soluzione che fa da precursore per la deposizione del film di biossido di titanio.

Le deposizioni sono state condotte fino al raggiungimento dello spessore di film desiderato (spessore ottico pari a circa 1 così da poter assumere comportamento fotodifferenziale). A seguito di ciascuna deposizione lo stativo con la lastra appesa è stato sistemato in forno per circa 2 ore a 150 °c per l'essiccamento così da eliminare la fase liquida dal gel. Il sistema viene lasciato raffreddare aprendo il forno ed attendendo il tempo perché venga raggiunta una temperatura sufficientemente bassa da consentire la presa con guanti di protezione da scottature. Segue poi il trasferimento in muffola della lastra per la fase di calcinazione, settando la temperatura a 500°c per 3 ore, azionando l'aspirazione della cappa (per aspirare eventuali fumi) e l'aeratore (che permette una minima circolazione di aria all'interno del forno). Questo processo di riscaldamento aggiuntivo a più alta temperatura serve per promuovere una ulteriore condensazione ed incrementare le proprietà meccaniche del film ma anche a ridurre la diffusione del sodio dal vetro, che può avere un effetto negativo sulla attività fotocatalitica. Inoltre, alla temperatura di 500°c il biossido di titanio cristallizza nella forma di anatasio i cui cristalli sono più attivi fotocataliticamente dei cristalli di rutilo.



Figura 95 - Immagine stufa termostatica usata nelle prove sperimentali

STUFA TERMOSTATICA MOD 2100	Valori
Campo di temperature	da 0°C a 350 °C
Alimentazione	50/60Hz

Tabella 21 - Caratteristiche della stufa termostatica MOD 2100. Interno inox AISI 304 con angoli arrotondati.



Figura 96 - Immagine muffola usata nelle prove sperimentali

MUFFOLA GEFRAN 1600 P	Valori
Tipo di uscita	Relè
Tensione di alimentazione	100/240 V
Dimensione	(98*48) mm
Numero di uscite	2
Minima temperatura operativa	0°C
Massima temperatura operativa	+50°C
Gamma di temperature	+44+1800°C (termocoppia tipo B), 0+1000°C (termocoppia tipo J), 0+1100 (tipo Ni-Ni-Mo-ingresso), 0+1300°C (termocoppia tipo k- Ni Cr-Ni-ingresso), 0+1300°C (termocoppia tipo N- NiCrSi-NiSi-ingresso), 0+1750°C (termocoppia tipo R-Pt13Rh-Pt-ingresso), 0+1750°C(termocoppia tipo S-Pt13 Rh-Pt-ingresso), +600°C (L-gost 0-tipo NiCr-CuNi-ingresso), -100+750°C (termocoppia tipo E- NiCr-CuNi-ingresso); -200+600°C (JPT 100-RTD a 3 fili-ingresso), -200+850°C (PT100-RTD a 3 fili-ingresso), - 55+120°C (PTC-ingresso)
Tipo di controllo	ON/OFF
Tipo di display	LED, linea multipla
Grado IP	IP65
Range	Gefran 1600
Serie	1600
Profondità pannello	113 mm
Colore display	verde

Tabella 22 - Caratteristiche della muffola Gefran 1600 P

6.2.2 Preparazione della soluzione reagente

- Le soluzioni di acido ossalico, usato nelle prime prove, e di acido formico sono state preparate tramite opportuna diluizione rispettivamente dell'acido ossalico e dell'acido formico al 98% con acqua deionizzata in un matraccio da 1 L.
- Sono stati versati 700 ml della soluzione in un cilindro graduato.
- Alla bilancia analitica è stata pesata una quantità nota di TiO_2 al fine di ottenere la concentrazione voluta di catalizzatore in un volume di 700 ml.
- La soluzione così preparata è stata versata nel serbatoio con l'ancoretta magnetica e sistemata su un agitatore magnetico per 10 minuti prima di avviare la prova.

6.2.3 Conduzione delle prove di fotodegradazione dell'acido formico a temperatura ambiente

È stato montato l'impianto. In primo luogo, è stato assemblato il reattore, poi si sono uniti i tubi che collegano il reattore al serbatoio, il serbatoio alla pompa peristaltica e la pompa peristaltica al reattore. È stata azionata la pompa peristaltica alla quale è stata impartita una portata volumetrica corrispondente al valore 4 che si può settare dall'esterno.

La soluzione è stata fatta circolare al buio per 30 minuti dopodiché sono stati accesi i LED impostando un determinato valore del dimmer. Sono stati effettuati due prelievi prima dell'accensione dei LED: uno prima di accendere la pompa (t_{-30}), l'altro al termine dei 30 minuti di circolazione della soluzione al buio (t_0). I prelievi sono stati eseguiti con una siringa (4 ml) ogni mezz'ora ed analizzati al TOC.

Le prove sono durate mediamente dalle 3,5 alle 4 ore dall'accensione dei LED. A conclusione della prova il refluo viene recuperato e viene fatta circolare acqua deionizzata per un paio di volte nell'impianto. Le incrostazioni vengono rimosse completamente trattando gli elementi con gli ultrasuoni.

6.2.4 Conduzione delle prove di fotodegradazione dell'acido formico a controllo di temperatura

Si è proceduto in maniera simile a quanto visto per le prove di fotodegradazione dell'acido formico a temperatura ambiente con la differenza che in questo caso il biossido di titanio non è immobilizzato sul supporto. È stato impiegato un reattore fotocatalitico anulare, i test sono stati condotti a diverse temperature variando tra 30°, 40, 50 °c e fissando invece la concentrazione di soluzione di acido formico pari a 2,5 mM.

Alla bilancia analitica è stata pesata una quantità nota di TiO_2 al fine di ottenere la concentrazione voluta di catalizzatore. Quindi la polvere di biossido di titanio è stata dispersa sottoforma di sospensione (slurry) nella soluzione di acido formico; lo slurry così formato è stato ultrasonificato per 15 minuti prima di avviare la prova.

Una volta montato l'impianto è stato azionato il bagno termostatico, inserito il serbatoio nella vasca riempita fino ad un certo livello con acqua deionizzata e, settata la temperatura desiderata, si è atteso il tempo sufficiente per il raggiungimento di quella temperatura.

La soluzione è stata fatta circolare al buio per 30 minuti dopodiché è stata accesa la lampada BLB. Sono stati effettuati due prelievi prima dell'accensione della lampada: uno prima di accendere la pompa (t_{-30}), l'altro al termine dei 30 minuti di circolazione

della soluzione al buio (t_0). I prelievi sono stati eseguiti con una siringa (4 ml) ogni mezz'ora e poi analizzati al TOC. Ogni campione è stato filtrato con un filtro Sartorius con membrana PTFE (porosità 0,2 μm), avente involucro di propilene e diametro 25 mm. Questo passaggio è indispensabile perché la soluzione da analizzare contiene il catalizzatore in sospensione che può danneggiare l'analizzatore di TOC ed anche dare misure imprecise.

Le prove sono durate dalle 3,5 alle 4 ore dall'accensione della lampada BLB. A conclusione della prova il refluo viene recuperato e viene fatta circolare acqua deionizzata un paio di volte nell'impianto. Si è smontato il tutto ed eseguito una pulizia manuale dei pezzi. Le incrostazioni vengono rimosse completamente trattando gli elementi con gli ultrasuoni.

Di seguito sono riportati i risultati delle prove di fotodegradazione di una soluzione di acido formico 2,5 Mm, fatta circolare nel reattore fotocatalitico anulare. Le prove sono state condotte a 30, 40, 50 °c.

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 800 ml
- Illuminazione: lampada BLB all'interno di un reattore fotocatalitico anulare. Dimetro superficie esterna dell'anulo =4,6 cm; diametro superficie interna dell'anulo =2,4 cm.
- Substrato: acido formico.
- Concentrazione substrato C_s : 2,5 mM

PROVA 1 – Reattore fotocatalitico anulare. Temperatura: 30°C

Tempo (min)	TOC (ppm)
-30	25,25
0	24,72
30	18,2
60	11,21
90	5,153
120	1,132
180	-1,09
240	-0,6
300	-0,56

PROVA 2 - Reattore fotocatalitico anulare. Temperatura: 40 °C

Tempo (min)	TOC (ppm)
-30	24,09
0	24,36
30	16,9
60	9,587
90	3,024
120	0,783
180	-0,72
240	-0,43
300	-0,4

PROVA 3 - Reattore fotocatalitico anulare. Temperatura: 50°C

Tempo (min)	TOC (ppm)
-30	23,93
0	23,66
30	15,72
60	7,627
90	2,025
120	-1,21
180	-0,52
240	-0,34
300	-0,31

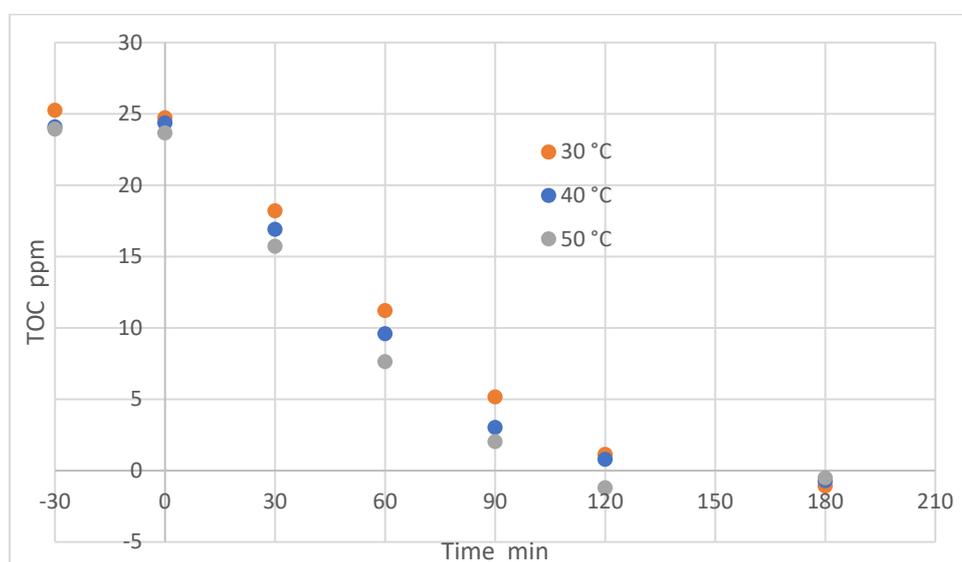


Figura 97 - Decomposizione dell'acido formico 2,5 mM a 30°C, 40°C, 50°C

La velocità di degradazione dell'acido formico, come si evince dal grafico, risulta quasi insensibile alla temperatura di esercizio. L'energia di attivazione è così bassa che non è possibile ricondurla ad un effettivo meccanismo di attivazione termica. La

temperatura ambiente rappresenta una condizione di lavoro adatta e conveniente per condurre prove di fotodegradazione di substrati.

6.2.5 Misure di intensità della radiazione trasmessa

Sono stati utilizzati 3 moduli LED affiancati che illuminano il reattore dalla parte su cui è depositato il film oppure dalla parte opposta. In questo modo i fotoni entrano nel film o dalla parte opposta da quella da cui diffondono i reagenti provenienti dalla soluzione acquosa (fotoni e reagenti in controcorrente, counter flow, CF) o dalla stessa parte (fotoni e reagenti in equicorrente, parallel flow, PF). È stato assemblato l'impianto e con il quantum fotoradiometro munito di sonda HD 9021 UVA è stato possibile misurare la potenza delle radiazioni emesse dagli UVA, alle quali è stato esposto il sistema fotocatalitico.

Sono state considerate diverse configurazioni delle lastre (sabbiate, non sabbiate, bagnate, non bagnate, con deposizione di film a base di biossido di titanio o senza deposizioni, una sabbata e l'altra non sabbata con 0 deposizioni o con 1 deposizione) con disposizione dei moduli dei LED in PF o in CF.

Con un voltmetro-amperometro modello RCE PM 600 (figura 98) si è misurato il consumo elettrico dei LED (Watt) in corrispondenza dei vari valori di intensità di radiazioni trasmesse ottenuti settando il dimmer. I LED assorbono una certa quantità di energia elettrica e non tutta la potenza elettrica assorbita viene convertita integralmente in potenza luminosa emessa dai LED in quanto ci sono inevitabilmente delle dissipazioni.



Figura 98 - RCE PM 600 usato per misurare la potenza elettrica assorbita

Reattore PF 1 deposizione, lastre entrambe sabbiate ma una sola con il film depositato.

Grandezze misurate con il potenziometro

NOTA: con il dimmer ad una posizione di circa 33° i LED si spengono e la potenza elettrica assorbita scende ad un valore circa uguale a quello a 0°.

Potenza elettrica totale assorbita (W)

Corrisponde alla potenza elettrica assorbita dai LED (necessaria per il funzionamento dei LED, quindi variando le posizioni del dimmer da 0° a 270°) più una parte di potenza elettrica dispersa per dissipazioni termiche. Questa aliquota di potenza dissipata esiste anche a LED spenti, ovvero per una posizione del dimmer pari a 0°.

Posizione dimmer [°]	Potenza elettrica totale assorbita [W]
0	0,46
32,5	0,46
45	1,24
90	3
135	4,975
180	6,73
225	9,13
270	11,61

Tabella 23 - Potenza elettrica totale assorbita vs posizione dimmer

Potenza elettrica assorbita dai LED (W)

Corrisponde alla potenza elettrica utile, si ricava sottraendo alla potenza elettrica totale assorbita dal sistema l'aliquota corrispondente alla potenza elettrica assorbita dai LED per dimmer = 0° (quindi esistente anche a LED spenti).

Posizione dimmer [deg]	Potenza elettrica assorbita dai LED[W]
0	0
32,5	0
45	0,78
90	2,54
135	4,515
180	6,27
225	8,67
270	11,15

Tabella 24 – Potenza elettrica assorbita vs posizione dimmer

Grandezze misurate con il radiometro

Intensità media trasmessa (W/m²)

Il valore medio della intensità radiante trasmessa dai LED al reattore fotocatalitico si ricava rapportando l'integrale della radiazione UVA (valore che leggo dal display del radiometro, J/m²) all'intervallo di tempo impiegato per far scorrere la sonda UVA su tutta la lastra del fotocatalizzatore. Il quantum fotoradiometro fornisce anche un valore di intensità massima di radiazione e di intensità minima di radiazione che raggiungono il reattore fotocatalitico.

Si è riempito il serbatoio di acqua, uniti i tubi dell'impianto, azionata la pompa peristaltica, accesi i LED e con la sonda UVA si è proceduto a farla scorrere su tutta la superficie della lastra. Le misure sono state condotte in corrispondenza di ciascun valore di dimmer: 45°, 90°, 135°, 180°, 225°, 270°.

Di seguito i valori di I media trasmessa misurati per un reattore fotocatalitico piano in configurazione PF.

Posizione dimmer [grad]	I media trasmessa [W/m ²]
0	0
32,5	0
45	0,053580247
45	0,050641026
45	0,04954023
media a 45	0,051253834
90	0,149873418
90	0,146144578
90	0,157564103
media a 90	0,151194033
135	0,235955056
135	0,254216867
135	0,230361446
media a 135	0,24017779
180	0,305813953
180	0,303030303
180	0,306097561
media a 180	0,304980606
225	0,360714286
225	0,388764045
225	0,358888889
media a 225	0,36945574
270	0,427777778
270	0,420987654
270	0,421428571
media a 270	0,423398001

Tabella 25 - Intensità media trasmessa vs posizione dimmer

La intensità media trasmessa è una grandezza fondamentale che compare sia nella espressione della “stima della intensità in ingresso al reattore” che in quella della “stima della intensità in ingresso al film” ma, per calcolare queste due intensità, è stato necessario considerare come sorgente LED non più i moduli sistemati su lastra del reattore fotocatalitico piano bensì la lampada LED ovoidale con riflettore dotata di una base sulla quale poter appoggiare l’oggetto da illuminare (nel nostro caso si tratta di una lastra in vetro borosilicato del reattore fotocatalitico piano). Ancora una

volta sono state considerate diverse configurazioni per la lastra così come indicato in tabella 26: 1) lastra sabbiata senza alcuno strato depositato; 2) lastra sabbiata più uno strato depositato senza lavaggio; 3) lastra sabbiata più uno strato depositato dopo un ciclo di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa; 4) lastra sabbiata più uno strato depositato dopo due cicli di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa; 5) lastra sabbiata più uno strato depositato dopo tre cicli di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa; 6) lastra non sabbiata e senza alcuno strato depositato.



Figura 99 - Immagine lampada ovoidale con riflettore

Configurazione	Intensità media trasmessa [W/m ²]
Misure con lastra NON sabbiata e senza alcuno strato depositato A	
Senza vetro	21,1875
Con vetro	19,41667
Misure con lastra sabbiata senza alcuno strato depositato A	
Senza vetro	A1 25,45
con vetro sabbiato (sabbiatura sopra)	A2 13,2
con vetro sabbiato (sabbiatura sotto)	A3 12,15
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sopra)	A4 21,2
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sotto)	A5 21,2
Misure con lastra sabbiata + uno strato depositato senza lavaggio	
Senza vetro	23,8
con vetro sabbiato (sabbiatura sopra)	3,64
con vetro sabbiato (sabbiatura sotto)	3,26
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sopra)	4,93
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sotto)	4,64
Misure con lastra sabbiata + uno strato depositato dopo un ciclo di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa	
Senza vetro	22,7
con vetro sabbiato (sabbiatura sopra)	4,05
con vetro sabbiato (sabbiatura sotto)	3,55
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sopra)	5,16
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sotto)	4,98
Misure con lastra sabbiata + uno strato depositato dopo due cicli di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa	
Senza vetro	22,7
con vetro sabbiato (sabbiatura sopra)	4
con vetro sabbiato (sabbiatura sotto)	
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sopra)	5
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sotto)	
Misure con lastra sabbiata + uno strato depositato dopo tre cicli di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa B	
Senza vetro	B1 22,4
con vetro sabbiato (sabbiatura sopra)	B2 4,08
con vetro sabbiato (sabbiatura sotto)	B3 3,53
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sopra)	B4 5,28
con vetro sabbiato bagnato (sabbiatura sotto)	B5 4,92

Tabella 26 - Intensità media trasmessa con la lastra misurata utilizzando la lampada ovoidale UV con riflettore e il quantum fotoradiometro con sonda HD 9021 UVA. Le misure sono state condotte considerando varie configurazioni della lastra: 1) lastra non sabbiata e senza alcuno strato depositato, 2) lastra sabbiata senza alcuno strato depositato (sabbiata sopra non bagnata, sabbiata sotto non bagnata, sabbiata sopra bagnata, sabbiata sotto bagnata), 3) lastra sabbiata + uno strato depositato senza lavaggio (sabbiata sopra non bagnata, sabbiata sotto non bagnata, sabbiata sopra bagnata, sabbiata sotto bagnata), 4) lastra sabbiata + uno strato depositato dopo un ciclo di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa (sabbiata sopra non bagnata, sabbiata sotto non bagnata, sabbiata sopra bagnata, sabbiata sotto bagnata), 5) lastra sabbiata + uno strato depositato dopo due cicli di soffiaggio ed asciugatura con aria compressa (sabbiata sopra non bagnata, sabbiata sotto non bagnata, sabbiata sopra bagnata, sabbiata sotto bagnata). Gli aggettivi “sopra” e “sotto”

in “lastra sabbiata sopra” e “lastra sabbiata sotto” si riferiscono rispettivamente alla faccia sabbiata della lastra illuminata dalla lampada a LED ovoidale e a quella invece opposta sabbiata non illuminata direttamente perché appoggiata.

Con la misura della intensità media trasmessa è stato possibile stimare anche lo spessore ottico del film di biossido di titanio depositato su un supporto rappresentato nel nostro caso dalla lastra in vetro borosilicato.

Quando un fascio di luce monocromatica di intensità I_0 attraversa uno strato di spessore l di un mezzo, una parte di esso viene assorbita dal mezzo stesso e una parte viene trasmessa con intensità residua I_1 secondo la seguente legge di Lambert Beer:

$$I_1 = I_0 \exp(-K \cdot l) \longrightarrow I_1 = I_0 \exp(-\tau)$$

T = spessore ottico = $K \cdot l$

K = coefficiente di assorbimento

l = spessore attraversato

Nel nostro caso:

I_1 = intensità radiante trasmessa dalla lastra con film depositato

I_0 = intensità radiante trasmessa nella lastra senza il film depositato

$$\ln I_1 = \ln I_0 + \ln \exp(-\tau)$$

$$\ln I_1 - \ln I_0 = -\tau \longrightarrow \tau = \ln \frac{I_0}{I_1}$$

Quindi dalla legge di Lambert Beer deriva che lo spessore ottico τ

$$= \ln \frac{I \text{ trasmessa con il vetro senza il film}}{I \text{ trasmessa con il vetro con il film}}$$

Però, dal momento che ci siamo resi conto che passando da una configurazione all'altra la posizione del detector non rimane immutata allora si deve tenere conto anche del fatto che la intensità di radiazione che arriva (cioè la intensità di radiazione

in ingresso) cambia passando per esempio dalla misura con lastra sabbiata senza deposizione (valore = 25,45 W/m²) alla misura con lastra sabbiata più uno strato depositato dopo due cicli di soffiaggio e asciugatura con aria compressa (valore = 23,8 W/m²). Quindi si deve introdurre un fattore correttivo nella formula che è quello evidenziato in rosso:

$$\tau = \frac{(I \text{ trasmessa con il vetro, senza il film})}{(I \text{ trasmessa senza il vetro e senza il film})} \times \frac{(I \text{ trasmessa senza il vetro, con il film})}{(I \text{ trasmessa con il vetro, con il film})}$$

Considerando poi le seguenti configurazioni:

- Vetro bagnato sabbiato sopra
- Vetro secco sabbiato sopra
- Vetro bagnato sabbiato sotto
- Vetro secco sabbiato sotto

È stato calcolato lo spessore ottico per ciascuna di esse facendo riferimento alla tabella 26 ottenendo così i seguenti valori:

$$\tau_1 = \frac{A_4}{A_1} \times \frac{B_1}{B_4} = 1,2642$$

$$\tau_2 = \frac{A_2}{A_1} \times \frac{B_1}{B_2} = 1,0464$$

$$\tau_3 = \frac{A_5}{A_1} \times \frac{B_1}{B_5} = 1,3304$$

$$\tau_4 = \frac{A_3}{A_1} \times \frac{B_1}{B_3} = 1,10838$$

$$\tau_{\text{medio}} = 1,187575$$

Stima Intensità in ingresso al reattore (W/m²)

Per la stima della intensità in ingresso al reattore si considerano, così come fatto per il calcolo dello spessore ottico, due configurazioni: a) lastra sabbiata senza alcuno strato depositato, b) la lastra sabbiata + uno strato depositato dopo tre cicli di soffiaggio e asciugatura ad aria compressa. Dal momento che il reattore fotocatalitico piano è costituito da due lastre entrambe sabbiate ma una sola con film di biossido di titanio depositato, allora sono state considerate le misure condotte con il fotoradiometro della intensità media trasmessa dalla lastra senza alcuno strato depositato, bagnata sabbiata sotto e dalla lastra con uno strato depositato, bagnata sabbiata sopra.

Ancora una volta si è considerato il termine correttivo nel passare da una configurazione all'altra.

Intensità in ingresso al reattore =

$$\left[\frac{(I_{1A})}{(I_{5A})} \times \frac{(I_{1B})}{(I_{4B})} \right] \times I \text{ media trasmessa in corrispondenza di ciascun valore di dimmer}$$

Facendo riferimento alla tabella 26, allora

I in ingresso al reattore = $\left[\frac{A_1}{A_5} \times \frac{B_1}{B_4} \right] \times I \text{ media trasmessa in corrispondenza di ciascun valore di dimmer.}$

Posizione dimmer [grad]	Stima I ingresso al reattore [W/m2]
0	0
45	0,261031176
90	0,770017637
135	1,223203924
180	1,553238849
225	1,881604919
270	2,156328013

Tabella 27 - Stima della Intensità in ingresso al reattore per ciascun valore di dimmer

Stima intensità in ingresso al film (W/m²)

Per la stima della intensità in ingresso al film si considera soltanto la lastra bagnata sabbiata sopra più il film depositato (uno strato depositato dopo 3 cicli di soffiaggio e asciugatura con aria compressa). Ancora una volta si è effettuata anche la misura della radiazione trasmessa senza il vetro come termine correttivo.

I in ingresso al film = $\left[\frac{I \text{ trasmessa senza il vetro, con il film}}{I \text{ trasmessa con il vetro bagnato, sabbiato sopra, con il film}} \right] \times I$ media trasmessa in corrispondenza di ciascun valore di dimmer.

Facendo riferimento alla tabella 26, allora

I in ingresso al film = $\left(\frac{B_1}{B_4} \right) \times I$ media trasmessa in corrispondenza di ciascun valore di dimmer.

Posizione dimmer [grad]	Stima I ingresso al film[W/m2]
0	0
45	0,217440509
90	0,64142923
135	1,018936078
180	1,293857116
225	1,567387987
270	1,796233944

Tabella 28 - Stima della Intensità in ingresso al film in corrispondenza di ciascun valore di dimmer

Potenza assorbita dal film (W).

La intensità luminosa assorbita dal film è stata calcolata sottraendo alla intensità in ingresso al film I_0 quella trasmessa I_t .

Potenza assorbita dal film = $(I_0 - I_t) \times$ superficie illuminata del reattore

$$= (I_0 - I_0 \exp(-\tau)) \times A$$

$$= I_0 (1 - \exp(-\tau)) \times A$$

τ = spessore ottico calcolato considerando come configurazione quella con lastra bagnata sabbiata sopra. Quindi $\tau = \frac{A_4}{A_1} \times \frac{B_1}{B_5} = 1,2642$

Superficie A illuminata del reattore = 7,1 cm × 23,4 cm = 0,016614 m².

Posizione dimmer [grad]	Potenza assorbita dal film [W]
0	0
45	0,002590318
90	0,007641195
135	0,012138345
180	0,015413415
225	0,018671923
270	0,021398111

Tabella 29 - Potenza assorbita dal film in corrispondenza di ciascun valore di dimmer

Velocità di assorbimento dei fotoni (Einstein/s)

La velocità di assorbimento dei fotoni (rate of photon absorption RPA) corrisponde praticamente alla potenza assorbita dal film, espressa però in Einstein/s.

$$RPA = \frac{P_{\text{assorbita dal film}}}{h \cdot \nu \cdot n_{av}} = \frac{I_0 (1 - \exp(-\tau)) \times A}{h \cdot \nu \cdot n_{av}}$$

h = costante di Plank = 6,63 · 10⁻³⁴ m²/ Kg.s

Numero di Avogadro = 6,02 · 10²³

Velocità della luce = 299,792458 m/s

Lunghezza d'onda = 3,785 · 10⁻⁷ m

Posizione dimmer [grad]	Potenza assorbita dal film [W]	Velocità di assorbimento dei fotoni [Einstein/s*]
0	0	0
45	0,002590318	8,20E-09
90	0,007641195	2,42E-08
135	0,012138345	3,84E-08
180	0,015413415	4,88E-08
225	0,018671923	5,91E-08
270	0,021398111	6,77E-08

Tabella 30 - Velocità di assorbimento dei fotoni in corrispondenza di ciascun valore di dimmer

Potenza luminosa emessa da tutti i LED (W)

È stata calcolata moltiplicando l'intensità in ingresso al film in corrispondenza di ciascun valore di dimmer per la superficie A illuminata dai LED.

Potenza luminosa emessa da tutti i LED = I in ingresso al film × A

Posizione dimmer [grad]	Potenza luminosa emessa da tutti i LED [W]
0	0
45	4,337E-03
90	1,279E-02
135	2,0322E-02
180	2,5806E-02
225	3,1261E-02
270	3,5825E-02

Tabella 31 - Potenza luminosa emessa da tutti i LED in corrispondenza di ciascun valore di dimmer

Potenza luminosa emessa dai LED/Potenza elettrica assorbita dai LED

Posizione dimmer [grad]	Potenza luminosa emessa da tutti i LED/ Potenza elettrica assorbita dai LED
0	0
45	0,6%
90	0,5%
135	0,5%
180	0,4%
225	0,4%
270	0,3%

Tabella 32 - Potenza luminosa emessa da tutti i LED/potenza elettrica assorbita dai LED in corrispondenza di ciascun valore di dimmer

È stato stimato che i LED in UVA hanno una efficienza di emissione molto bassa: valori inferiori all'1% della potenza assorbita.

Di seguito la tabella riassuntiva con le grandezze valutate con il potenziometro e con fotoradiometro, per il reattore piano in configurazione PF, 1 deposizione su una delle due lastre entrambe sabbiate e per il reattore piano in configurazione PF, 0 deposizioni, lastre entrambe sabbiate.

Posizione dimmer	Potenza elettrica totale assorbita [W]	Potenza elettrica assorbita dai LED [W]	I max [W/m ²]	I min [W/m ²]	Valore integrale [J/m ²]	Tempo [s]	I media trasmessa [W/m ²]	I in ingresso al reattore [W/m ²]	I in ingresso al film [W/m ²]
0	0,46	0	0	0	0	10	0	0	0
32,5	0,46	0	0	0	0	10	0	0	0
45			0,108	0,022	4,34	81	0,05358025	0	
45			0,098	0,028	3,95	78	0,05064103		
45			0,102	0,023	4,31	87	0,04954023		
45 medie	1,24	0,78					0,05125383	0,26103118	0,217441
90			0,252	0,082	11,84	79	0,14987342		
90			0,292	0,055	12,13	83	0,14614458		
90			0,354	0,065	12,29	78	0,1575641		
90 medie	3	2,54					0,15119403	0,77001764	0,641429
135			0,522	0,126	21	89	0,23595506		
135			0,509	0,107	21,1	83	0,25421687		
135			0,435	0,106	19,12	83	0,23036145		
135 medie	4,975	4,515					0,24017779	1,22320392	1,018936
180			0,514	0,116	26,3	86	0,30581395		
180			0,696	0,137	30	99	0,3030303		
180			0,693	0,101	25,1	82	0,30609756		
180 medie	6,73	6,27					0,30498061	1,55323885	1,293857
225			0,692	0,196	30,3	84	0,36071429		
225			0,77	0,164	34,6	89	0,38876404		
225			0,916	0,135	32,3	90	0,35888889		
225 medie	9,13	8,67					0,36945574	1,88160492	1,567388
270			0,846	0,143	30,8	72	0,42777778		
270			0,793	0,166	34,1	81	0,42098765		
270			0,998	0,154	35,4	84	0,42142857		
270 medie	11,61	11,15					0,423398	2,15632801	1,796234

Tabella 33 - parte 1. Reattore PF, 1 deposizione, lastre entrambe sabbiate

Posizione dimmer	Potenza assorbita dal film [W]	Stima velocità di assorbimento dei fotoni[Einstein/s]	Potenza emessa da tutti i LED [W]	Potenza emessa/Potenza assorbita
0				
32,5				
45				
45				
45				
45 medie	0,0025903	8,20E-09	0,0043368	0,6%
90				
90				
90				
90 medie	0,0076412	2,42E-08	0,0127931	0,5%
135				
135				
135				
135 medie	0,0121383	3,84E-08	0,0203223	0,5%
180				
180				
180				
180 medie	0,0154134	4,88E-08	0,0258055	0,4%
225				
225				
225				
225 medie	0,0186719	5,91E-08	0,031261	0,4%
270				
270				
270				
270 medie	0,0213981	6,77E-08	0,0358252	0,3%

Tabella 33 - parte 2. Reattore PF, 1 deposizione, lastre entrambe sabbiate

Posizione dimmer	Potenza elettrica totale assorbita [W]	Potenza elettrica assorbita dai LED [W]	I max [W/m ²]	I min [W/m ²]	Valore integrale [J/m ²]	Tempo [s]	I media trasmessa [W/m ²]	Potenza assorbita dal film [W]	Stima velocità di assorbimento dei fotoni[Einstein/s]
0	0,42	0	0	0	0	10	0		
45			0,234	0,045	8,69	84	0,10345238		
45			0,2	0,04	9,11	88	0,10352273		
45			0,204	0,051	9,87	91	0,10846154		
45 medie	1,29	0,87					0,10514555	0,00089536	2,8329E-09
90			0,745	0,147	31,9	99	0,32222222		
90			0,598	0,144	29,2	95	0,30736842		
90			0,609	0,124	30,8	95	0,32421053		
90 medie	3,29	2,87					0,31793372	0,00277021	8,765E-09
135			0,855	0,175	35,9	72	0,49861111		
135			0,825	0,189	37,8	80	0,4725		
135			1,388	0,182	41,1	84	0,48928571		
135 medie	4,99	4,57					0,48679894	0,00409736	1,2964E-08
180			1,045	0,262	54,2	95	0,57052632		
180			1,115	0,192	46,5	81	0,57407407		
180			1,075	0,201	53,5	94	0,56914894		
180 medie	6,86	6,44					0,57124978	0,0044238	1,3997E-08
225			1,48	0,298	64,5	85	0,75882353		
225			1,467	0,257	64,2	91	0,70549451		
225			1,463	0,267	57,8	79	0,73164557		
225			1,616	0,35	61,9	85	0,72823529		
225 medie	9,17	8,75					0,73198787	0,00602311	1,9057E-08
270			1,692	0,341	78,4	90	0,87111111		
270			1,629	0,427	93,2	106	0,87924528		
270			1,916	0,293	90,4	111	0,81441441		
270 medie	11,7	11,28					0,8549236	0,00716937	2,2684E-08

Tabella 34 – Reattore PF 0 deposizioni, 2 sabbiature

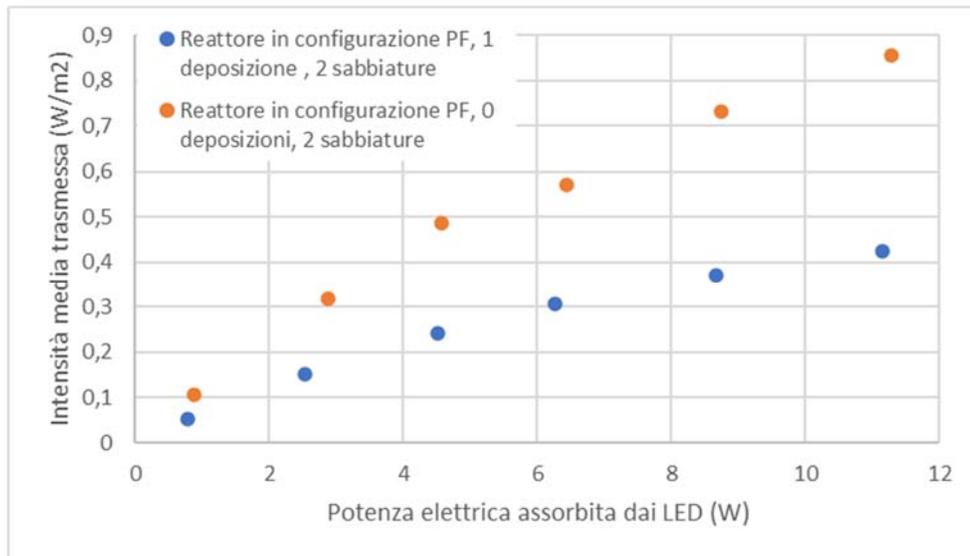


Figura 100 - Punti Blu: Intensità media trasmessa in funzione della potenza elettrica assorbita dai LED per reattore in configurazione PF, 1 deposizione, lastre entrambe sabbiature. Punti arancione: Intensità media trasmessa in funzione della potenza elettrica assorbita dai LED per reattore in configurazione PF, 0 deposizioni, lastre entrambe sabbiature.

Nel grafico sopra sono riportate due serie di punti sperimentali riguardanti l'intensità di radiazione luminosa media trasmessa in funzione della potenza elettrica assorbita dai LED rispettivamente per il reattore piano in configurazione PF con entrambe le lastre sabbiature, con 1 strato depositato (serie blu) e per il reattore piano in configurazione PF con entrambe le lastre sabbiature, senza alcuno strato depositato (serie arancione). Si riscontra sostanzialmente una diretta proporzionalità tra l'intensità media trasmessa e la potenza elettrica assorbita, come d'altra parte atteso, in quanto più i LED assorbono potenza elettrica più questa potenza elettrica assorbita viene convertita (a meno di perdite) in potenza luminosa.

6.3 Analisi cinetica di degradazione fotocatalitica dell'acido formico in soluzione acquosa. Modello quadratico di Minero vs. modello di Langmuir-Hinshelwood

Un apparato batch, ottenuto facendo ricircolare continuamente la soluzione, costituito da un reattore fotocatalitico piano con due lastre in vetro borosilicato, sabbiato, una pompa peristaltica e un serbatoio, è stato usato per studiare la cinetica di mineralizzazione fotocatalitica dell'acido formico nel film di biossido di titanio depositato. L'obiettivo è verificare la capacità di due diverse equazioni cinetiche, proposte per reazioni fotocatalitiche, nel descrivere le velocità di reazione ottenute da prove sperimentali di ossidazione dell'acido formico. In particolare, il modello cinetico ad un solo parametro di tipo quadratico (QT-Minero) e il modello cinetico a due parametri di tipo Langmuir-Hinshelwood sono stati confrontati per fittare i dati sperimentali: concentrazione di acido formico vs tempo con il metodo integrale dell'analisi cinetica.

I fattori investigati che influenzano la velocità di reazione sono la concentrazione di substrato e la velocità di assorbimento dei fotoni (RPA). Entrambe le equazioni risultano capaci di riprodurre in misura soddisfacente il comportamento cinetico osservato. Con il modello di tipo quadratico (equazione cinetica di Minero) che tiene in conto in maniera esplicita dell'effetto della velocità di assorbimento dei fotoni, RPA, è stato possibile apprezzare appunto questa grandezza semplicemente tramite una procedura di fitting. Con il modello cinetico di tipo Langmuir Hinshelwood l'analisi ha consentito di stimare il tipo di dipendenza dei due parametri cinetici $K_s(\varphi)$ e $K_{max}(\varphi)$ dalla RPA.

$$\text{QT: } \hat{R} = K' \cdot C_S \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi}{K' \cdot C_S}} - 1 \right]$$

$$\text{LHT: } \hat{R} = \hat{R}_{max}(\hat{\varphi}) \frac{C_S}{K_S(\hat{\varphi}) + C_S}$$

6.3.1 Fitting dei dati sperimentali con il metodo integrale

L'analisi cinetica ha come obiettivo la determinazione dei parametri che compaiono nella equazione cinetica. L'espressione più comune (ma non l'unica) dell'equazione cinetica assume la seguente forma:

$$R = K(T) \prod_i (C_i^{\alpha_i}) \quad (1)$$

Dove $K(T)$ è la costante cinetica, α_i è l'ordine della reazione rispetto al reagente A_i e la produttoria \prod_i è estesa a tutti i reagenti partecipanti alla reazione.

Quindi, per la forma più comune dell'equazione cinetica, il compito dell'analisi cinetica è la determinazione del valore della costante cinetica e dell'ordine di reazione rispetto ai diversi reagenti. Lo studio avviene attraverso l'esecuzione di prove sperimentali in cui viene valutata appunto la cinetica della reazione in oggetto. Si cerca comunque di ottenere risultati sperimentali, per quanto più possibile scevri dall'influenza di altri parametri o fenomeni che possono rendere difficile e più complessa l'interpretazione dei risultati. Quindi si cerca di operare con reattori con fluidodinamica controllata e prossima a condizioni ideali (ad esempio: perfetta miscelazione o flusso a pistone) e quasi sempre ottimamente termostatati (temperatura costante ed uniforme). La dipendenza della costante cinetica dalla temperatura, se è di interesse, potrà comunque essere valutata facendo prove a temperatura diversa. Per esempio, nel caso di reattore batch isotermico (che è quello che è stato utilizzato per le prove di fotodegradazione dell'acido formico a temperatura ambiente) per una reazione $A \rightarrow P$ in un reattore batch perfettamente miscelato e a densità costante, l'equazione di bilancio per A è:

$\frac{dC_A}{dt} = \dot{n}_{Ag}''' = -R$ (2) dove \dot{n}_{Ag}''' è la velocità di generazione di A per unità di volume.

Se l'equazione cinetica è data dall'equazione (1) si ha:

$$\frac{dC_A}{dt} = -KC_A^\alpha \quad (3)$$

L'integrazione della equazione (3) con la condizione iniziale $C_A = C_{A0}$ a $t=0$ consente di ottenere la legge di variazione di A in funzione del tempo. Naturalmente la dipendenza varia a seconda dell'ordine di reazione α così come indicato nella tabella 35.

<u>Stechiometria</u>	Equazione cinetica	C_A vs t
$A \longrightarrow P$	$R = K$	$C_A = C_{A0} - Kt$
$A \longrightarrow P$	$R = K\sqrt{C_A}$	$C_A = [\sqrt{C_{A0}} - \frac{K}{2}t]^2$
$A \longrightarrow P$	$R = K \cdot C_A$	$C_A = C_{A0} \exp[-Kt]$
$A \longrightarrow \frac{1}{2} P$	$R = KC_A^2$	$C_A = \frac{C_{A0}}{1 - KC_{A0}t}$
$A+B \longrightarrow P$	$R = KC_A C_B$	$t = \frac{\ln\left(\frac{C_{B0} - C_{A0} + C_A}{MC_A}\right)}{K(C_{B0} - C_{A0})}$ con $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$
$A \longrightarrow P$	$R = KC_A^n$ c Con $n \neq 1$	$C_A = C_{A0} \left[1 + \frac{k(n-1)t}{C_{A0}^{(1-n)}}\right]^{\frac{1}{1-n}}$
$A \rightleftharpoons P$	$R_{dir} = K^+ C_A$ $R_{inv} = K^- C_P$ Con $K_{eq} = \frac{K^+}{K^-}$	$C'_A = C'_{A0} \exp(-K't)$ Con $C'_A = C_A - C_{A,eq}$ $K' = K^+ + \frac{K_{eq} + 1}{K_{eq}}$

Tabella 35 - Risultati ottenibili con il reattore batch a densità costante per diverse cinetiche

Si supponga di poter ottenere, dal monitoraggio del reattore batch nel tempo, dati dell'andamento della concentrazione di un reagente A in funzione del tempo. Assumendo un certo valore per α , dalla tabella risulta una certa espressione per la dipendenza di C_A in funzione del tempo, ad esempio per $\alpha = 1$ si ha $C_A = C_{A0} \exp(-K.t)$. Quindi facendo una regressione dei dati sperimentali, ad esempio attraverso il metodo dei minimi quadrati, assumendo l'espressione che compete ad un certo ordine di reazione, si può valutare il valore della costante cinetica che meglio approssima con quella legge i dati sperimentali. Naturalmente se il valore assunto per α non è quello corretto, la regressione non riuscirà comunque a riprodurre in maniera soddisfacente i dati ottenuti sperimentalmente. In tal caso occorre assumere un diverso valore di α e verificare se questo è in grado di riprodurre con maggiore fedeltà i dati sperimentali.

Questo metodo di procedere è noto come "metodo integrale", in quanto si basa sull'utilizzo di una forma integrata del bilancio di materia. La procedura di "best fitting" con il metodo dei minimi quadrati può risultare abbastanza complessa se l'espressione di C_A in funzione del tempo non è lineare. In tal caso, infatti, quasi sempre non esiste una formula esplicita per determinare il "migliore" valore del parametro α ed occorre adottare metodi iterativi per la sua valutazione.

6.3.1.1 Metodo integrale per cinetica del “tipo” quadratico di Minero

L'equazione cinetica è riconducibile alla forma

$$\hat{R} = K C_{ox} C_S \left[\sqrt{1 + \frac{2\hat{\varphi}}{K \cdot C_{ox} \cdot C_S}} - 1 \right] \text{ od anche } \hat{R} = K' C_S \left[\sqrt{1 + \frac{2\hat{\varphi}}{K' \cdot C_S}} - 1 \right] \text{ con } K' = K C_{ox} = \text{costante.}$$

Per un sistema “fotodifferenziale” la variazione di $\hat{\varphi}$ nel reattore è sufficientemente contenuta da poter sostituire nella precedente equazione al valore locale il suo valore medio ($\hat{\varphi} \approx \langle \hat{\varphi} \rangle$).

Per questa cinetica l'equazione di bilancio per S per il reattore in esame (assimilabile ad un batch se $Da \ll 1$) è :

$$\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_S \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi'''}{K''' C_S}} - 1 \right] \text{ avendo posto } K''' = K' \times \frac{W}{V_0} \text{ e } \varphi''' = \hat{\varphi} \times \frac{W}{V_0} \text{ ed}$$

essendo W la massa di fotocatalizzatore, V_0 il volume della soluzione al tempo 0 e V_i il volume della soluzione nel tempo da t_{i-1} a t_i ($i=0\dots N$ con $N+1$ numero totale di campionamenti, in quanto il primo campionamento avviene a t_{-1} ed a t_0 viene accesa la luce). Viene infatti osservato che nel tempo da t_{i-1} a t_i , cioè dal campionamento i a quello successivo ($i+1$), il volume V_i rimane costante (W è sempre costante), ma cambia appunto in seguito ad un campionamento. $V_i = V_0 - \Delta V \times i$ con ΔV il volume prelevato ad ogni campionamento (sempre lo stesso).

Dunque, K''' e φ''' sono sempre costanti, mentre V_i è costante solo negli intervalli di tempo da t_{i-1} a t_i .

Separando le variabili si ha:

$$\frac{1}{C_S \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi'''}{K''' C_S}} - 1 \right]} dC_S = -K''' \frac{V_0}{V_i} dt$$

Integrando da t_{i-1} a t_i , con la condizione iniziale che a t_{i-1} è $C_S = C_{S, i-1}$ si ottiene

$$\frac{2C_S\left(\sqrt{\frac{a+C_S}{C_S}}+1\right)+a \ln\left[2C_S\left(\sqrt{\frac{a+C_S}{C_S}}+1\right)+a\right]}{2a} = -K'''\frac{V_0}{V_i}(t_i-t_{i-1}) \text{ dove}$$

$$A = 2\varphi'''/K''' = 2\hat{\varphi}/K'$$

$$t_i = t_{i-1} + \frac{1}{4\varphi'''\frac{V_0}{V_i}}\left\{2C_{S,i-1}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i-1}}{C_{S,i-1}}}+1\right) - 2C_{S,i}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i}}{C_{S,i}}}+1\right)+a \ln\left[\frac{2C_{S,i-1}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i-1}}{C_{S,i-1}}}+1\right)+a}{2C_{S,i}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i}}{C_{S,i}}}+1\right)+a}\right]\right\}$$

$$2C_{S,i}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i}}{C_{S,i}}}+1\right)+a \ln\left[2C_{S,i}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i}}{C_{S,i}}}+1\right)+a\right] = 2C_{S,i-1}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i}}{C_{S,i}}}+1\right)+a \ln\left[2C_{S,i-1}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i-1}}{C_{S,i-1}}}+1\right)+a\right] - 4\varphi'''\frac{V_0}{V_i}(t_i-t_{i-1})$$

Ponendo $y=2C_S\left(\sqrt{\frac{a+C_S}{C_S}}+1\right)$ l'equazione precedente diventa:

$$y+a \ln(y+a) = b \text{ dove}$$

$$b = c+a \ln(c+a) - 4\varphi'''\frac{V_0}{V_i}(t_i-t_{i-1})$$

$$c = 2C_{S,i-1}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i-1}}{C_{S,i-1}}}+1\right)$$

La soluzione dell'equazione $y+a \ln(y+a) = b$ è

$$Y = a\left[W\left(\frac{e^{(b/a+1)}}{a}\right) - 1\right] \text{ essendo } W(x) \text{ la funzione di Lambert per i valori principali.}$$

Infine, risolvendo l'equazione $y = 2C_{S,i}\left(\sqrt{\frac{a+C_{S,i}}{C_{S,i}}}+1\right)$ in $C_{S,i}$ si ottiene $C_{S,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$

Sono stati condotti diversi esperimenti in laboratorio utilizzando l'impianto descritto precedentemente, variando la concentrazione iniziale di acido formico (da 0,5 mM a

5 mM) e il livello di illuminazione. Tre differenti livelli di illuminazione sono stati ottenuti variando la posizione del dimmer (90°, 180°, 270°) che regola la potenza elettrica alimentata ai LEDs. Il metodo integrale dell'analisi cinetica è stato applicato fittando i dati sperimentali con la forma integrata non lineare dell'equazione di bilancio di massa per l'acido formico. La cinetica di Minero è una cinetica con un solo parametro: la costante cinetica K' . D'altra parte, si può pensare di determinare dal fitting dei dati sperimentali anche il valore di $\hat{\phi}$ per ciascun valore del livello di illuminazione ottenuto variando la posizione del dimmer (90°, 180°, 270°).

Di seguito sono riportate le tabelle riguardanti le prove di fotodegradazione dell'acido formico eseguite con il reattore piano e il corrispondente grafico dell'andamento delle concentrazioni di acido formico presente nel reattore al momento del prelievo, sia sperimentali, sia ottenute secondo modello di Minero. Si nota che i punti sperimentali (C_s, t) sono ben riprodotti dalla equazione cinetica di Minero a dimostrazione di come la regressione che si ottiene risulta abbastanza soddisfacente.

Al termine dei prelievi eseguiti a intervalli di tempo stabiliti i campioni sono stati analizzati al TOC. Quindi è stata presa nota della concentrazione di acido formico (ppm) presente nel reattore al momento di ciascun prelievo, e dividendo per la massa molare dell'acido formico si è giunti ai corrispondenti valori di concentrazione in mM. Per ricavare invece i valori di concentrazione di substrato (acido formico) secondo il modello di Minero, è stato necessario partire da un valore di primo tentativo per RPA (rate of photon absorption), cioè $\hat{\phi} \cdot W$ che poi in realtà è $\langle SRPA \rangle \cdot W$ nell'ipotesi che lo strato di fotocatalizzatore sia "fotodifferenziale". Quindi di fatto $\langle SRPA \rangle \cdot W$ rappresenta la velocità di assorbimento dei fotoni in tutto lo strato. Il valore di primo tentativo per la velocità di assorbimento dei fotoni è stato assunto come l'intensità trasmessa misurata con il radiometro, I_t , e da quella stimata entrante nello strato depositato, I_0 , sempre da misure di trasmittanza con il

radiometro fatte con la lampada ovoidale UV con riflettore. Naturalmente sono soltanto stime approssimative ma sufficienti per un valore di primo tentativo.

Potenza luminosa assorbita dal film (W) = $(I_0 - I_t) \times$ superficie illuminata A

I_0 = I in ingresso al film

T = spessore ottico

= $I_0 (1 - \exp(-\tau)) \times A$

$$\text{RPA (Einstein/s)} = \frac{I_0(1 - \exp(-\tau)) \times A}{h \cdot \nu \cdot n_{AV}}$$

Per il valore di primo tentativo di $K' \cdot W$ praticamente sono state condotte delle prove per avere una curva di C_S vs t che “assomigliasse” un poco all’andamento dei punti sperimentali. Poi con il componente aggiuntivo di excel, il risolutore, si determinano i valori della SRPA e della costante cinetica $K' \cdot W$ che consentono di rendere minimo il residuo, ovvero la sommatoria delle differenze tra i valori di concentrazioni di substrato secondo modello, $C_{S,im}$, e i corrispondenti valori di concentrazioni sperimentali di substrato $C_{S,is}$ ciascuna elevata al quadrato. $\sum (C_{S,im} - C_{S,is})^2 = \min$.

PROVA 1- Reattore piano (8/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 1 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1

- Portata volumetrica: È stato cronometrato il tempo per riempire di acqua lo spazio visibile della finestra con la pompa peristaltica funzionante sulla posizione 4 (la stessa posizione utilizzata durante le prove). La media dei tempi cronometrati in 4 misure è di 4,75 s e la lunghezza della finestra è di 23,2 cm. Considerando che la larghezza del canale a sezione rettangolare è di 7,2 cm e lo spessore di 4 mm, il volume visibile durante le misure è di $0,4 \times 7,2 \times 23,2 = 66,816 \text{ cm}^3$. Quindi la portata risulta essere di $66,816/4,75 = 14,0665 \text{ cm}^3/\text{s} = 50,6395 \text{ l/h} = 0,844 \text{ l/min}$.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 1,52882 * 10^{-3} \text{ mmol/min}$.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 2,18 * 10^{-3} \text{ mmol/min.l}$.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4} \text{ l/min}$.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 6,33 * 10^{-4} \text{ min}^{-01}$.
- $a = 2SRPA/K' = 6,90 \text{ mM}$.

I valori dei parametri φ''' e K''' riportati sono quelli ottenuti partendo da un valore di primo tentativo per ciascuno di essi e poi applicando iterativamente il risolutore, minimizzando il residuo fino ad arrivare a convergenza.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	10,59						
0	10,78	0,913241807	0,898333333	0,000222263			
30	10,74	0,879680053	0,895	0,000234701	7,169725125	25,15586417	6,992228419
60	10,27	0,846346592	0,855833333	8,99983E-05	6,992228419	24,88921005	6,814455717
120	9,108	0,780613729	0,759	0,000467153	6,814455717	24,35278305	6,459167657
180	8,971	0,716344885	0,747583333	0,000975841	6,459167657	23,81320059	6,10500758
240	7,575	0,653653595	0,63125	0,000501921	6,10500758	23,27042534	5,752093805
300	6,849	0,59266235	0,57075	0,000480151	5,752093805	22,72441928	5,400550708
370	6,198	0,523865281	0,5165	5,42474E-05	5,400550708	22,0835978	4,992527065
			Residuo =	0,298782368			

Tabella 36 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 1mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

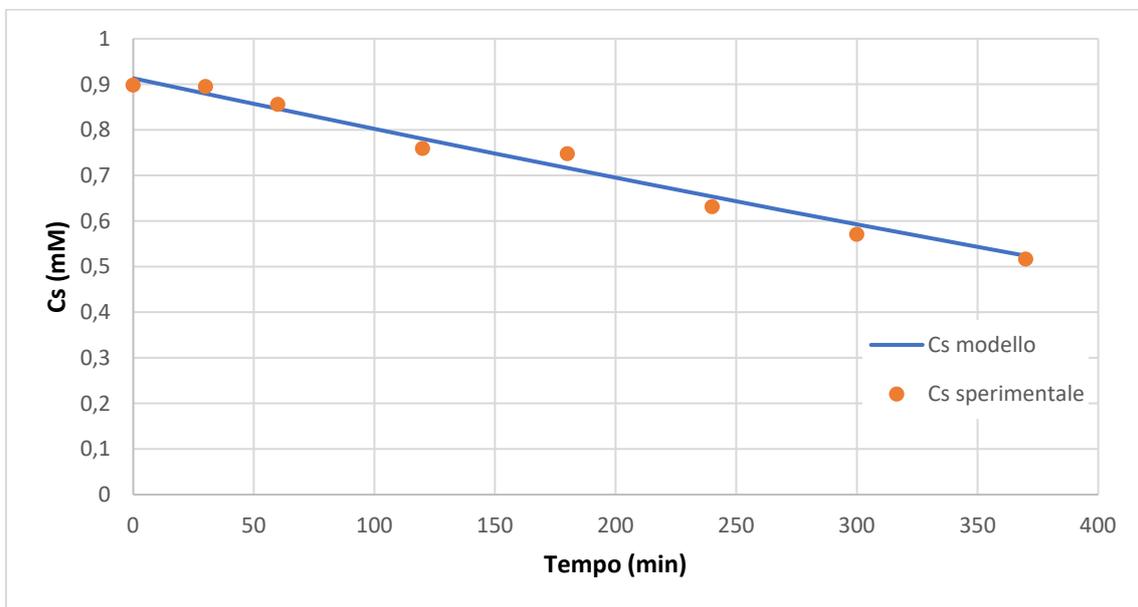


Figura 101 - Decomposizione dell'acido formico 1 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 2- Reattore piano (12/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 1,52882 * 10^{-3}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 2,18 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 6,33 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 6,90$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	55,85						
0	55,6	4,579882047	4,633333333	0,00285704			
30	54,48	4,528624115	4,54	0,000129411	23,66320234	47,00338318	23,44707034
60	54,27	4,47717639	4,5225	0,00205423	23,44707034	46,73672906	23,22996907
210	50,44	4,220130377	4,203333333	0,000282141	23,22996907	45,39566156	22,14259142
270	48,77	4,117534785	4,064166667	0,002848156	22,14259142	44,8560791	21,70724897
330	47,56	4,014831089	3,963333333	0,002652019	21,70724897	44,31330385	21,27062588
			Residuo=	0,051599			

Tabella 37 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 5mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

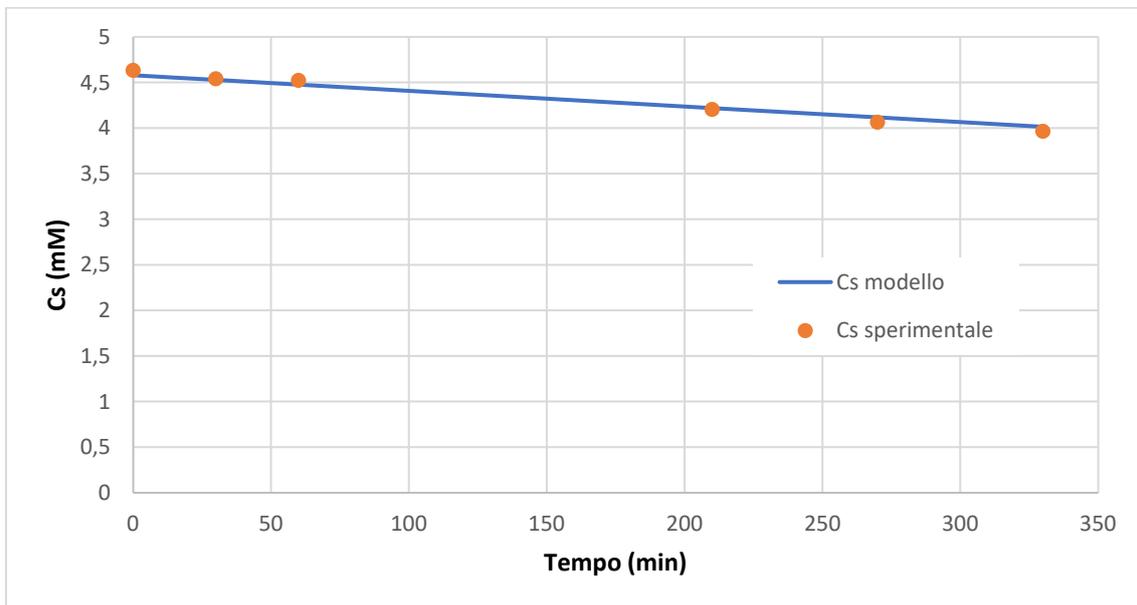


Figura 102 - Decomposizione dell'acido formico 5 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 3 - Reattore piano (18/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 3 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 1,52882 * 10^{-3}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 2,18 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 6,33 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 6,90$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	37,22						
0	37,31	3,134135259	3,109166667	0,000623431			
30	37,26	3,086695435	3,105	0,000335057	17,48536695	39,26703239	17,27893003
60	36,36	3,039142574	3,03	8,35867E-05	17,27893003	39,00037827	17,07168694
120	35,17	2,943985442	2,930833333	0,000172978	17,07168694	38,46395127	16,65599247
180	34,17	2,848966749	2,8475	2,15135E-06	16,65599247	37,92436881	16,2395231
330	31,7	2,613261003	2,641666667	0,000806882	16,2395231	36,56743068	15,19985996
			Residuo =	0,020605984			

Tabella 38 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico =3 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido formico $\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -$

$$K''' \frac{V_0}{V_i} C_S \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi'''}{K''' C_S}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

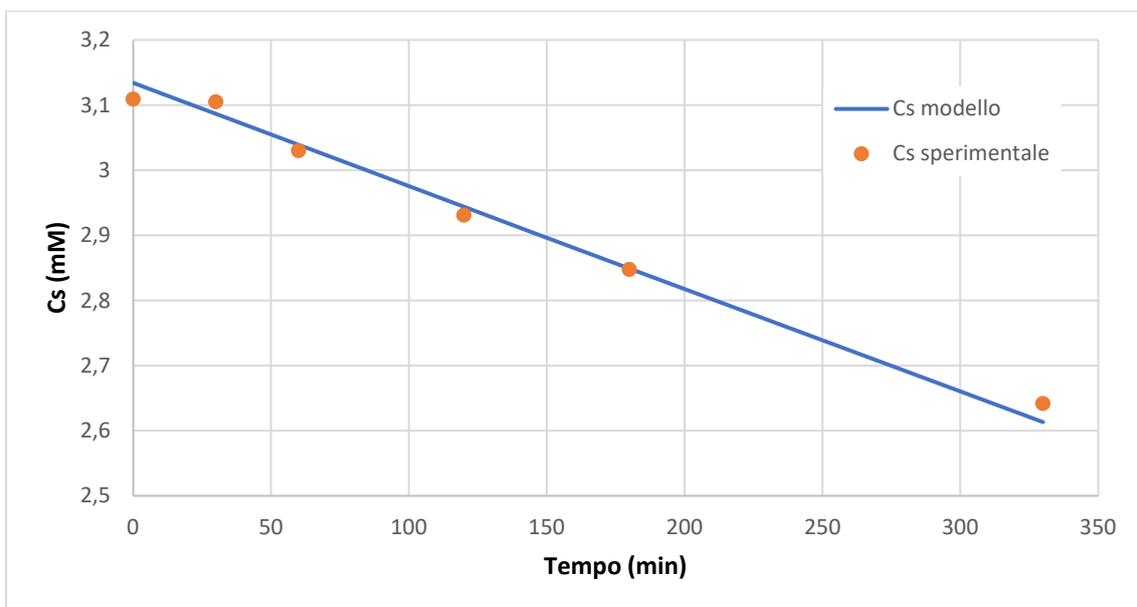


Figura 103 - Decomposizione dell'acido formico 3 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 4 - Reattore piano (20/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 6 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 1,52882 * 10^{-3}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 2,18 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 6,33 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 6,90$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	70,97						
0	69,23	5,751594652	5,769166667	0,000308776			
30	67,54	5,698255332	5,628333333	0,004889086	28,56549438	52,93242368	28,34368363
60	67,17	5,644688258	5,5975	0,002226732	28,34368363	52,66576956	28,12081365
120	67,01	5,537181732	5,584166667	0,002207584	28,12081365	52,12934255	27,6731759
180	65,27	5,429392153	5,439166667	9,55411E-05	27,6731759	51,5897601	27,22387593
345	62,02	5,133113318	5,168333333	0,001240449	27,22387593	50,09712816	25,98622389
			Residuo=	0,03315565			

Tabella 39 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 6mM .C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

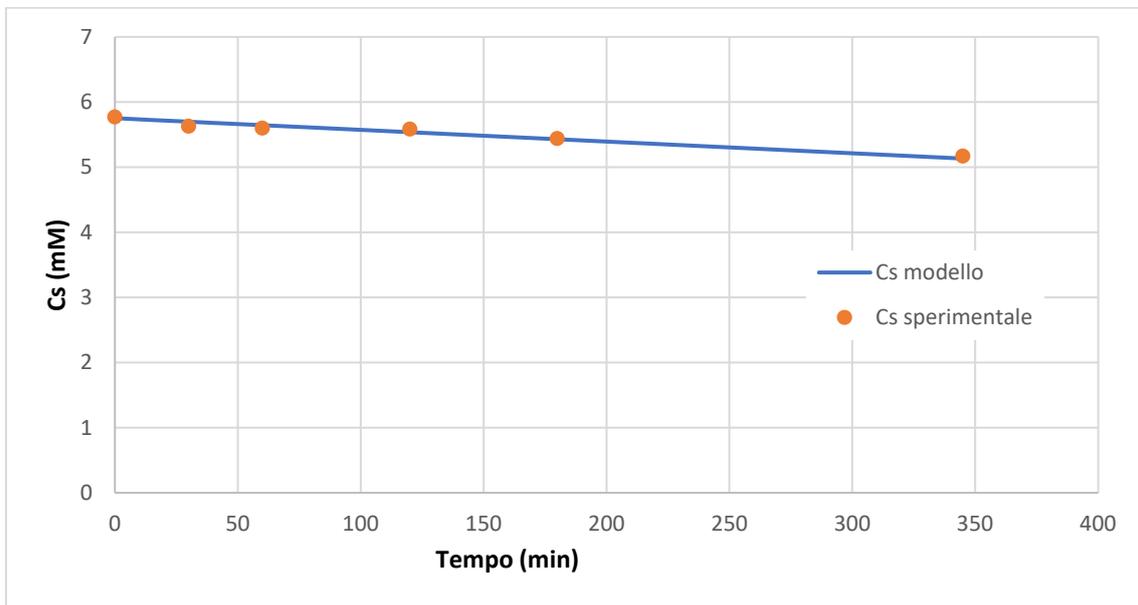


Figura 104 - Decomposizione dell'acido formico 6mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 5 - Reattore piano (21/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 2 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 1,52882 * 10^{-3}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 2,18 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 6,33 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 6,90$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	21,91						
0	21,81	1,83161809	1,8175	0,00019932			
30	21,59	1,790110924	1,799166667	8,20065E-05	11,66257582	31,56123565	11,46959001
60	20,84	1,748625934	1,736666667	0,000143024	11,46959001	31,29458153	11,27603909
120	20,34	1,665991118	1,695	0,000841515	11,27603909	30,75815453	10,88839384
180	19,02	1,584010759	1,585	9,78598E-07	10,88839384	30,21857207	10,50083618
240	17,87	1,502743891	1,489166667	0,000184341	10,50083618	29,67579682	10,11344293
330	16,63	1,382498704	1,385833333	1,11198E-05	10,11344293	28,85678773	9,533702292
			Residuo=	0,04325668			

Tabella 40 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico=2mM. $C_{s,s}$ = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. $C_{s,m}$ = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

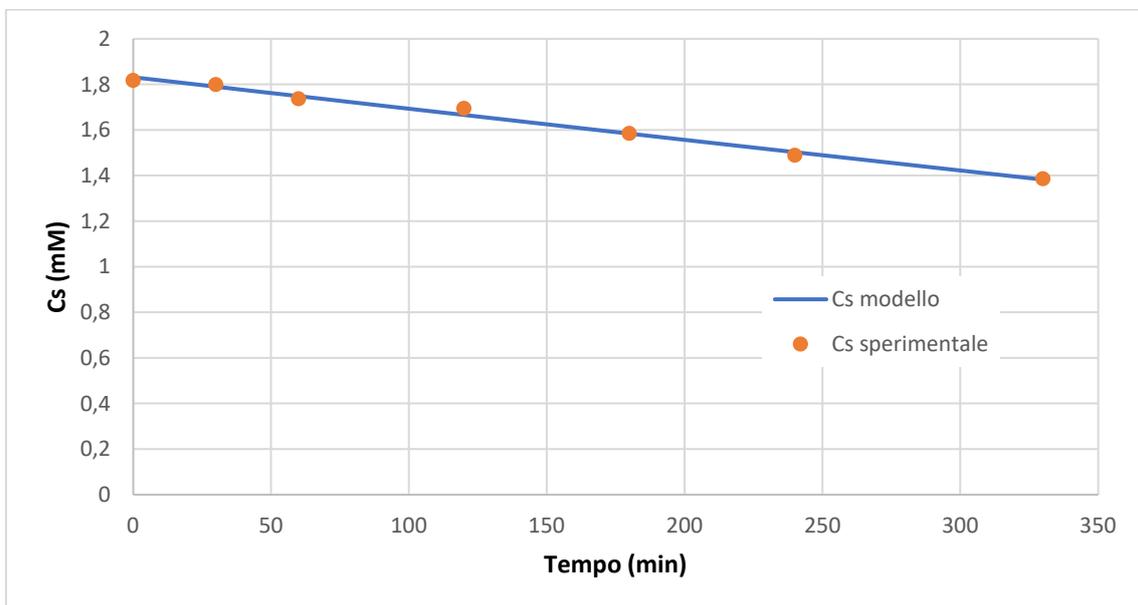


Figura 105 - Decomposizione dell'acido formico 2mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 6 - Reattore piano (25/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 4 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 1,52882 * 10^{-3}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 2,18 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 6,33 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 6,90$ mM

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	45,86						
0	45,89	3,815515346	3,824166667	7,48453E-05			
30	45,22	3,766045528	3,768333333	5,23405E-06	20,42076322	42,98690701	20,2092826
60	45,02	3,71642077	3,751666667	0,001242273	20,2092826	42,72025289	19,9969096
120	43,67	3,617001618	3,639166667	0,000491289	19,9969096	42,18382589	19,57071911
180	41,51	3,517564692	3,459166667	0,003410329	19,57071911	41,64424344	19,14344856
330	39,05	3,270128353	3,254166667	0,000254775	19,14344856	40,28730531	18,0754941
			Residuo=	0,037633518			

Tabella 41 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico =4mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido formico $\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -$

$$K''' \frac{V_0}{V_i} C_S \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi'''}{K''' C_S}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

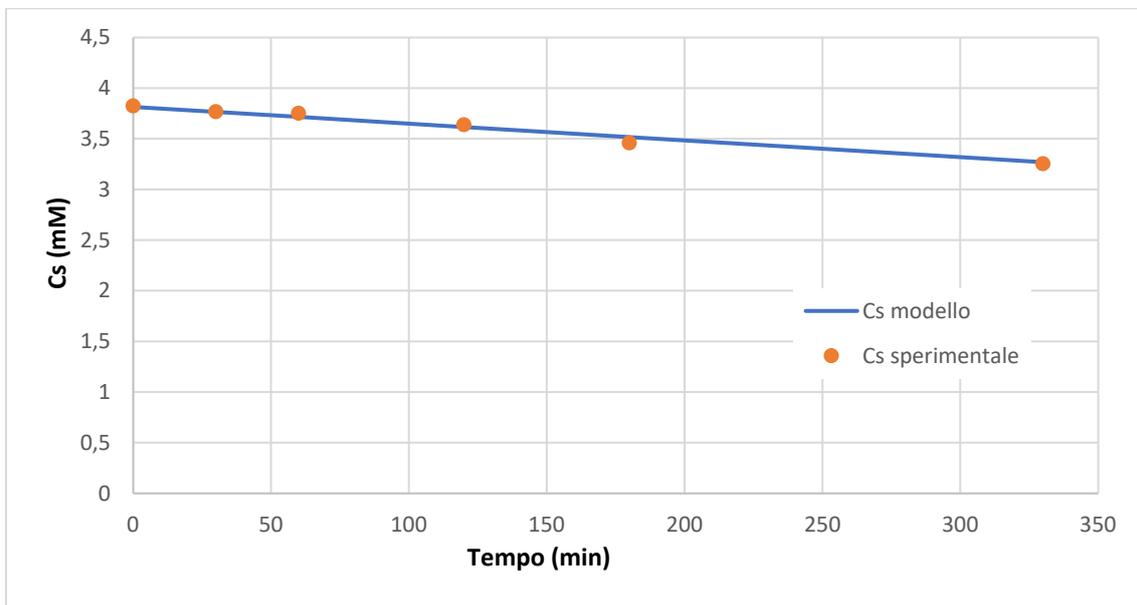


Figura 106 - Decomposizione dell'acido formico 4mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 7 - Reattore piano (28/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 0,5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 1,52882 * 10^{-3}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 2,18 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 6,33 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 6,90$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	5,488	mM	mM				
0	5,946	0,493995519	0,4955	2,26346E-06			
30	5,62	0,467053692	0,4683333333	1,63748E-06	4,81096318	21,5307508	4,644591829
60	5,227	0,440529573	0,4355833333	2,44653E-05	4,644591829	21,26409668	4,47815307
120	4,464	0,388972067	0,372	0,000288051	4,47815307	20,72766968	4,14610943
180	4,116	0,339637931	0,343	1,13035E-05	4,14610943	20,18808723	3,815940202
240	3,076	0,292696636	0,2563333333	0,00132229	3,815940202	19,64531197	3,487789721
330	2,235	0,227269616	0,18625	0,001682609	3,487789721	18,82630289	3,000401711
			Residuo=	0,008127995			

Tabella 42- Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico=0,5 mM .C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell’acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l’equazione differenziale del bilancio di massa per l’acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

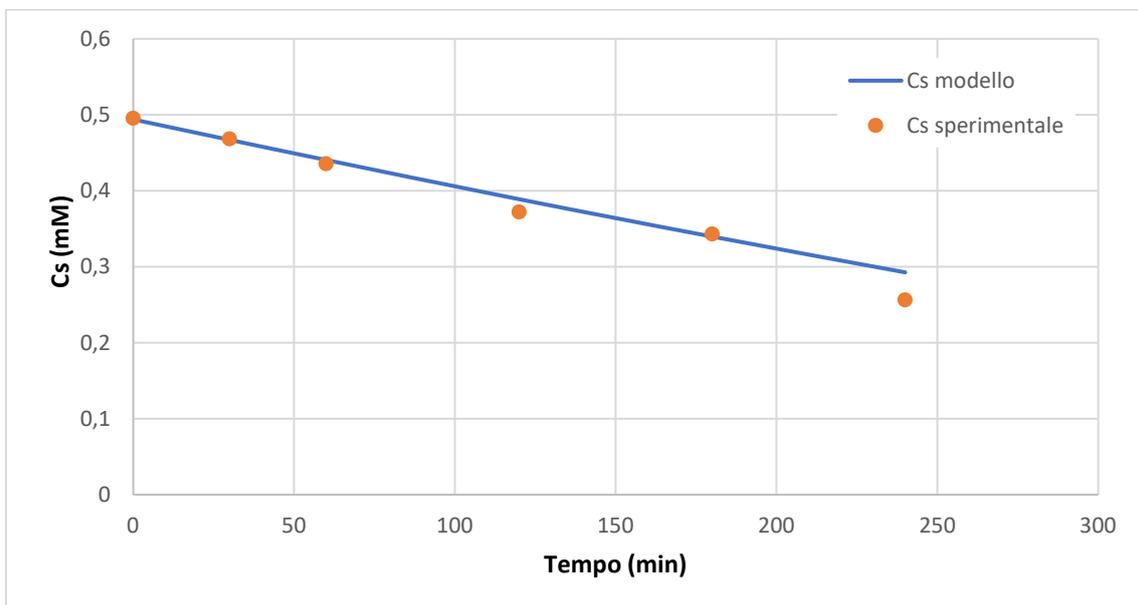


Figura 107 - Decomposizione dell’acido formico 0,5mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 8 - Reattore piano (03/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 1 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 9,48498 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 1,58 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 4,28$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	11,55						
0	11,46	0,945893155	0,955	8,29346E-05			
30	11,04	0,917331802	0,92	7,11928E-06	6,339411091	16,2658812	6,202645363
60	11,05	0,888834387	0,920833333	0,001023933	6,202645363	16,07231013	6,065469945
100	10,16	0,850995322	0,846666667	1,87373E-05	6,065469945	15,8124476	5,882151783
220	8,722	0,739748948	0,726833333	0,000166813	5,882151783	15,02748352	5,334405651
280	7,851	0,68557921	0,65425	0,000981519	5,334405651	14,63227592	5,062172393
340	7,107	0,63235814	0,59225	0,001608663	5,062172393	14,23430462	4,790531793
			Residuo=	0,25494813			

Tabella 43 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 1 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

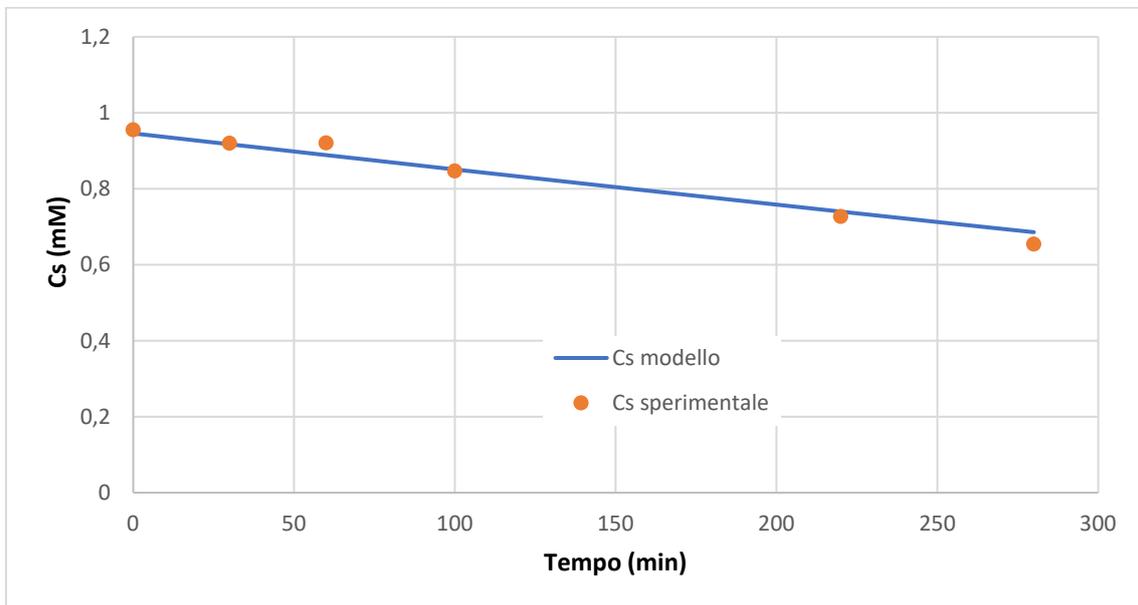


Figura 108 - Decomposizione dell'acido formico 1mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 9 - Reattore piano (04/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 3 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 9,48498 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 1,58 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 4,28$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	34,67						
0	34,22	2,843374366	2,851666667	6,87622E-05			
30	33,97	2,806203258	2,830833333	0,000606641	14,68920358	27,0995826	14,53246666
160	31,67	2,64511653	2,639166667	3,54009E-05	14,53246666	26,26077462	13,85151948
220	30,59	2,570882855	2,549166667	0,000471593	13,85151948	25,87098082	13,53671903
280	29,81	2,49655462	2,484166667	0,000153461	13,53671903	25,47849878	13,22083274
340	29,09	2,422147309	2,424166667	4,07781E-06	13,22083274	25,08329118	12,9038813
			Residuo=	0,016574			

Tabella 44 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 3mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

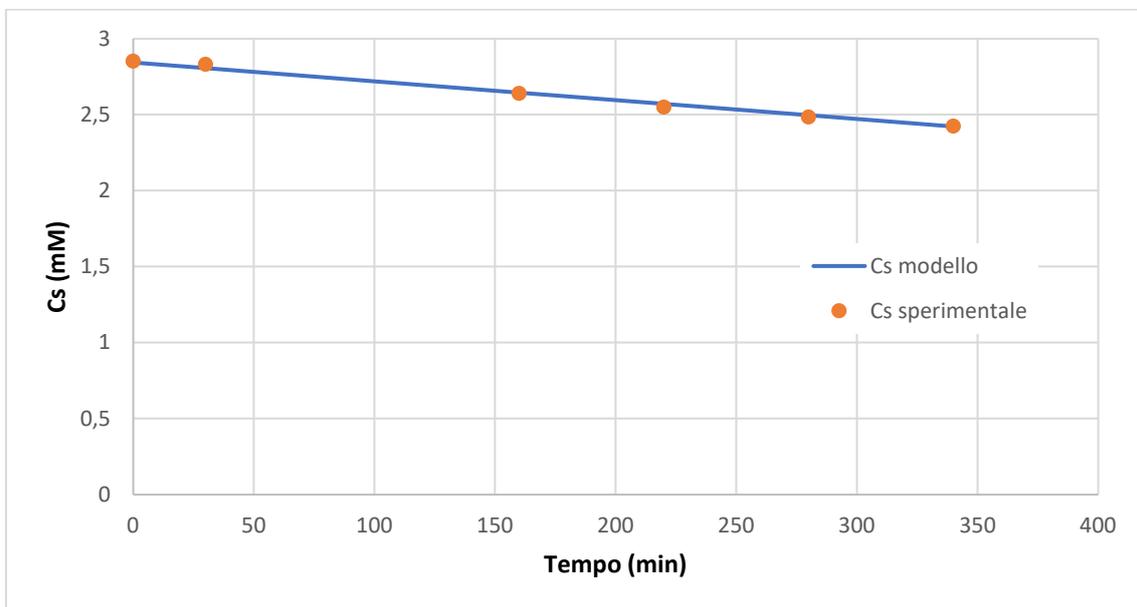


Figura 109 - Decomposizione dell'acido formico 3mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 10 - Reattore piano (05/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 2 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 9,48498 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 1,58 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 4,28$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	22,82						
0	22,67	1,899517045	1,889166667	0,00010713			
30	22,05	1,865302722	1,8375	0,000772991	10,65250794	22,03836919	10,50325578
60	21,75	1,830997464	1,8125	0,000342156	10,50325578	21,84479812	10,35332936
120	21,06	1,76235938	1,755	5,41605E-05	10,35332936	21,45500432	10,05248009
180	20,45	1,693863916	1,704166667	0,000106147	10,05248009	21,06252228	9,751016645
240	19,83	1,625541269	1,6525	0,000726773	9,751016645	20,66731468	9,448982306
300	19	1,557424145	1,583333333	0,000671286	9,448982306	20,26934338	9,14642382
			Residuo=	0,077065			

Tabella 45 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico =2 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido formico $\frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -$

$$K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

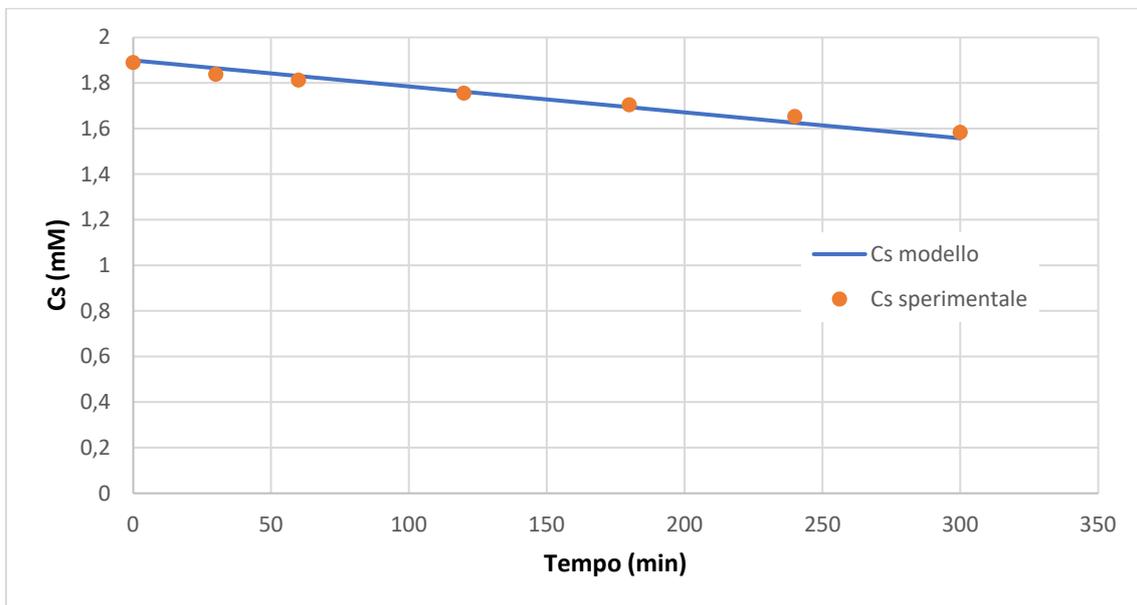


Figura 110 - Decomposizione dell'acido formico 2mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 11 - Reattore piano (06/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 0,5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 9,48498 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 1,58 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 4,28$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	6,278						
0	5,937	0,52047482	0,49475	0,000661766			
30	5,67	0,496850614	0,4725	0,000592952	4,203062576	13,1679063	4,075609322
60	6,038	0,473444169	0,503166667	0,000883427	4,075609322	12,97433523	3,947950867
120	5,34	0,427503107	0,445	0,000306141	3,947950867	12,58454143	3,692941213
180	4,679	0,382927121	0,389916667	4,88537E-05	3,692941213	12,19205939	3,439020086
240	4,041	0,339840262	0,33675	9,54972E-06	3,439020086	11,79685179	3,186311675
300	3,559	0,298378276	0,296583333	3,22182E-06	3,186311675	11,39888049	2,934947452
			Residuo=	0,925053			

Tabella 46 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 0,5 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\varphi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

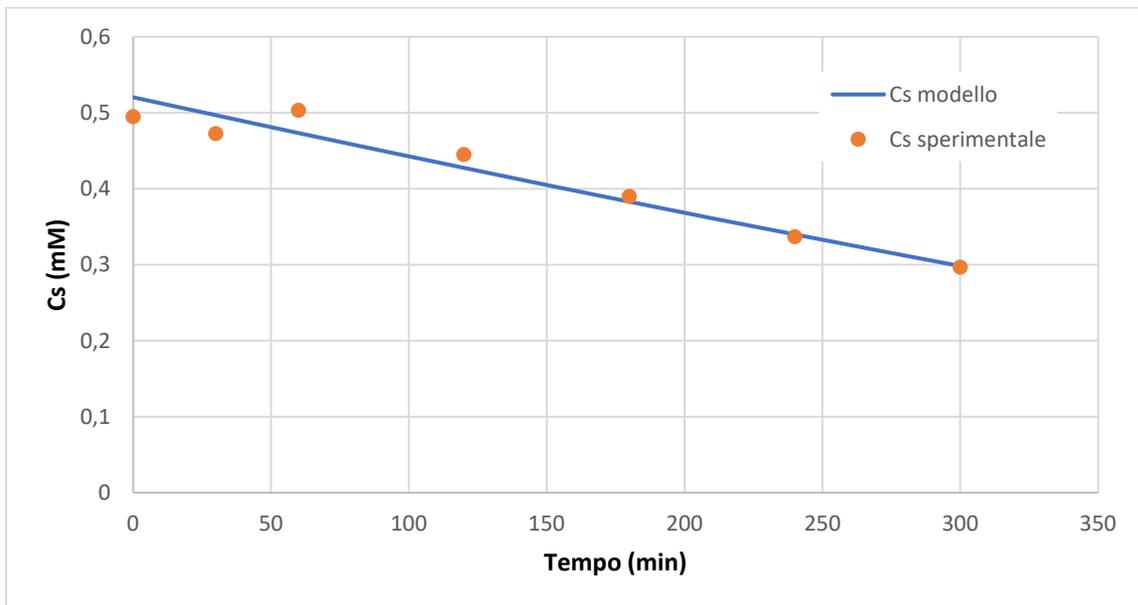


Figura 111 - Decomposizione dell'acido formico 0,5mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 12 - Reattore piano (14/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 4 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 9,48498 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 1,58 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 4,28$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	43,79						
0	43,79	3,69315787	3,649166667	0,001935226			
30	43,42	3,654263781	3,618333333	0,001290997	18,24075998	31,38599289	18,07930493
60	43,06	3,615172212	3,588333333	0,000720325	18,07930493	31,19242182	17,91694062
90	42,88	3,575881835	3,573333333	6,49486E-06	17,91694062	30,99752492	17,75365802
120	42,85	3,53639134	3,570833333	0,001186251	17,75365802	30,8012839	17,589448
180	41,83	3,457081635	3,485833333	0,00082666	17,589448	30,4060763	17,25936152
240	41,02	3,37752111	3,418333333	0,001665638	17,25936152	30,008105	16,92781226
300	40,23	3,297717266	3,3525	0,003001148	16,92781226	29,60733109	16,5948058
			Residuo=	0,055952			

Tabella 47 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico=4Mm. C_{s,s} =concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell’acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l’equazione differenziale del bilancio di massa per l’acido

formico $\frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right]$ e risolvendo in $C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$.

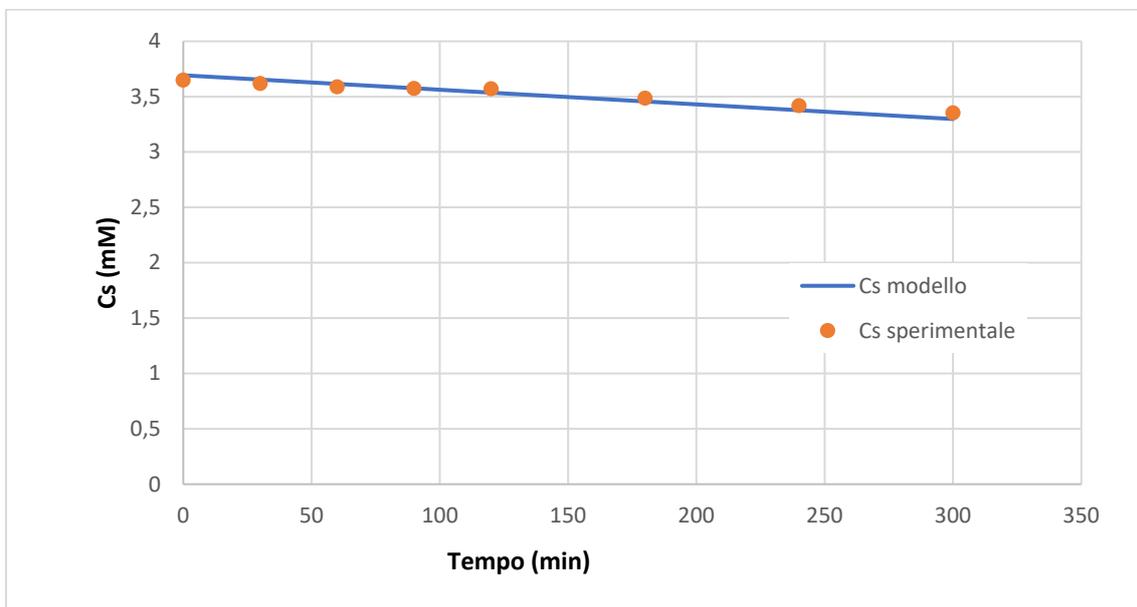


Figura 112 - Decomposizione dell’acido formico 4 mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 13 - Reattore piano (27/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 9,48498 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 1,58 * 10^{-3}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 4,28$ mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	58,88						
0	58,13	4,8747699	4,844166667	0,000936558			
30	58,08	4,834240732	4,84	3,31692E-05	23,11198874	37,09567911	22,94578586
60	57,49	4,793482456	4,790833333	7,01785E-06	22,94578586	36,90210803	22,77859152
90	57,34	4,752492797	4,778333333	0,000667733	22,77859152	36,70721113	22,61039449
120	57,24	4,711269461	4,77	0,003449276	22,61039449	36,51097012	22,44118336
180	56,31	4,628401857	4,6925	0,004108572	22,44118336	36,11576251	22,10086118
240	56,18	4,545163637	4,681666667	0,018633077	22,10086118	35,71779122	21,75877756
300	55,47	4,46155626	4,6225	0,025902887	21,75877756	35,31701731	21,41492512
			Residuo=	0,00692			

Tabella 48 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 5mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

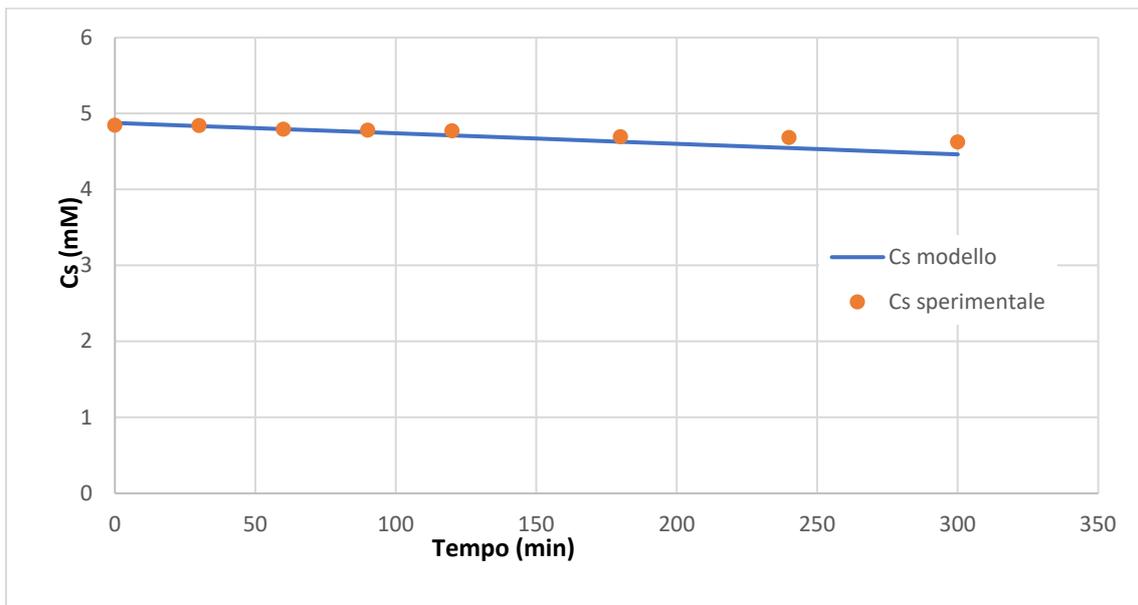


Figura 113 - Decomposizione dell'acido formico 5 mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 14 - Reattore piano (18/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 2 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 3,5064 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 5,84 * 10^{-4}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 1,58$ mM

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	22,96						
0	22,84	1,901578084	1,903333333	3,0809E-06			
30	22,73	1,886487299	1,894166667	5,89727E-05	8,95149773	12,60804973	8,889731523
60	22,32	1,871309853	1,86	0,000127913	8,889731523	12,53649079	8,827593427
90	22,14	1,85604485	1,845	0,000121989	8,827593427	12,46444172	8,765079147
120	22,21	1,840691384	1,850833333	0,000102859	8,765079147	12,39189576	8,702184324
180	21,53	1,809823197	1,794166667	0,000245127	8,702184324	12,24579625	8,575677222
240	21,37	1,778810722	1,780833333	4,09096E-06	8,575677222	12,09867507	8,448499751
300	21,14	1,74765416	1,761666667	0,00019635	8,448499751	11,95051783	8,320648392
			Residuo=	0,023794			

Tabella 49 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 2mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

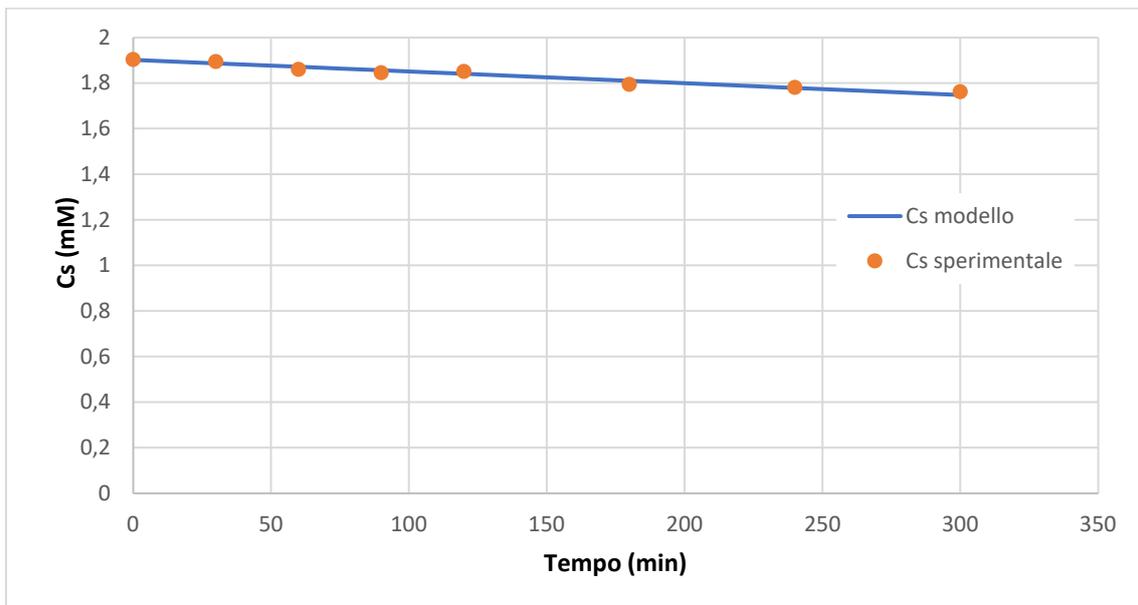


Figura 114 - Decomposizione dell'acido formico 2 mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 15- Reattore piano (08/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 3,5064 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 5,84 * 10^{-4}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 1,58$ mM

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	59,6						
0	60,26	5,030524788	5,021666667	7,84663E-05			
30	60,86	5,013971195	5,071666667	0,003328767	21,59706589	26,50208942	21,53054033
60	60,31	4,99730853	5,025833333	0,000813664	21,53054033	26,43053048	21,46357462
90	59,53	4,980535344	4,960833333	0,000388169	21,46357462	26,35848141	21,39616287
120	59,49	4,96365016	4,9575	3,78245E-05	21,39616287	26,28593545	21,32829909
180	58,67	4,929656559	4,889166667	0,001639431	21,32829909	26,13983595	21,19166847
240	58,47	4,89544063	4,8725	0,000526272	21,19166847	25,99271477	21,0541362
300	58,41	4,860999534	4,8675	4,22561E-05	21,0541362	25,84455752	20,91569057
			Residuo=	0,027088			

Tabella 50 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 5mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

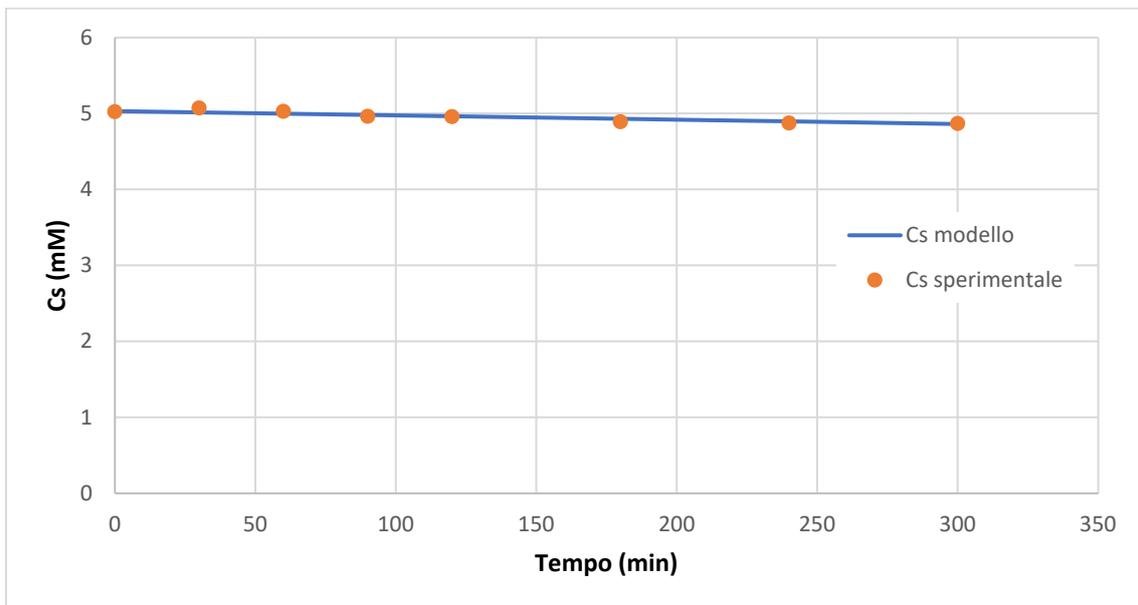


Figura 115 - Decomposizione dell'acido formico 5 mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 16- Reattore piano (09/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_s : 0,5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 3,5064 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 5,84 * 10^{-4}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 1,58$ mM

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	6,015						
0	6,243	0,527649426	0,52025	5,47515E-05			
30	5,869	0,515837234	0,489083333	0,000715771	3,165963929	5,561243136	3,112733067
60	5,926	0,504013196	0,493833333	0,00010363	3,112733067	5,489684196	3,059293355
90	5,816	0,492179023	0,484666667	5,64355E-05	3,059293355	5,417635125	3,005645208
120	5,574	0,480336537	0,4645	0,000250796	3,005645208	5,345089164	2,95178915
180	5,836	0,45671655	0,486333333	0,000877154	2,95178915	5,19898966	2,843832258
240	5,42	0,43325234	0,451666667	0,000339087	2,843832258	5,051868481	2,735816872
300	5,13	0,409962619	0,4275	0,00030756	2,735816872	4,903711237	2,627768388
			Residuo=	0,971641			

Tabella 51 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 0,5 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

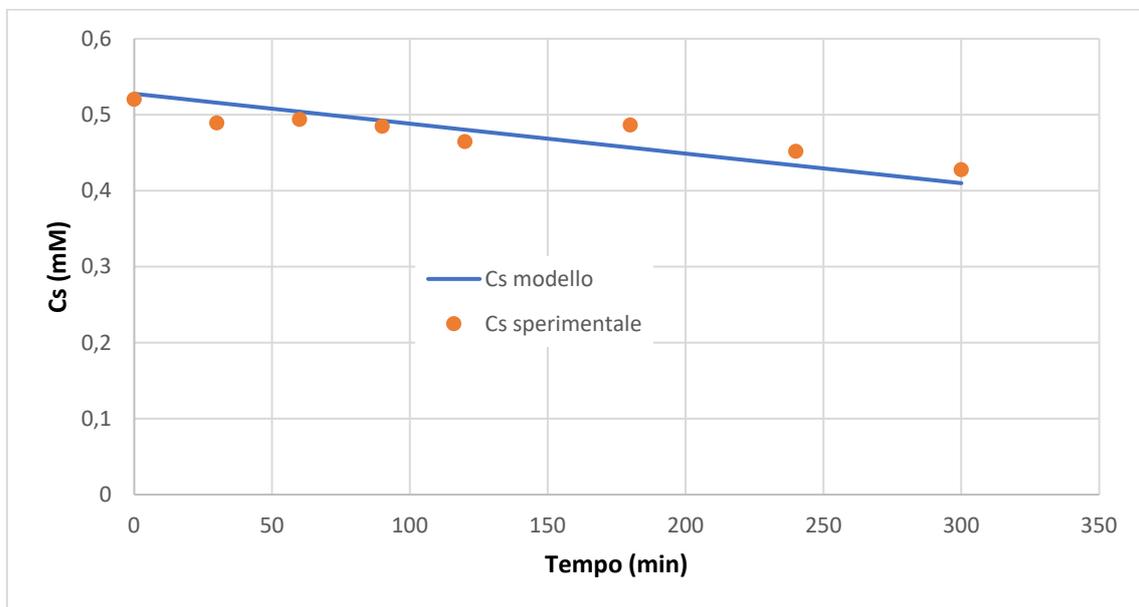


Figura 116 - Decomposizione dell'acido formico 0,5 mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 17- Reattore piano (10/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 1 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 3,5064 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 5,84 * 10^{-4}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 1,58$ m

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	11,79						
0	11,75	1,007471802	0,979166667	0,000801181			
30	11,96	0,993839527	0,996666667	7,99272E-06	5,245987363	8,216312933	5,188333673
60	11,87	0,980150221	0,989166667	8,12963E-05	5,188333673	8,144753992	5,130381601
90	11,72	0,966403915	0,976666667	0,000105324	5,130381601	8,072704921	5,072128881
120	11,1	0,952600669	0,925	0,000761797	5,072128881	8,00015896	5,013573253
180	11,18	0,924920261	0,931666667	4,5514E-05	5,013573253	7,854059456	4,895954805
240	10,88	0,897209743	0,906666667	8,94334E-05	4,895954805	7,706938277	4,777936095
300	10,62	0,869475431	0,885	0,000241012	4,777936095	7,558781033	4,659525687
			Residuo=	0,210202			

Tabella 52 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 1mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

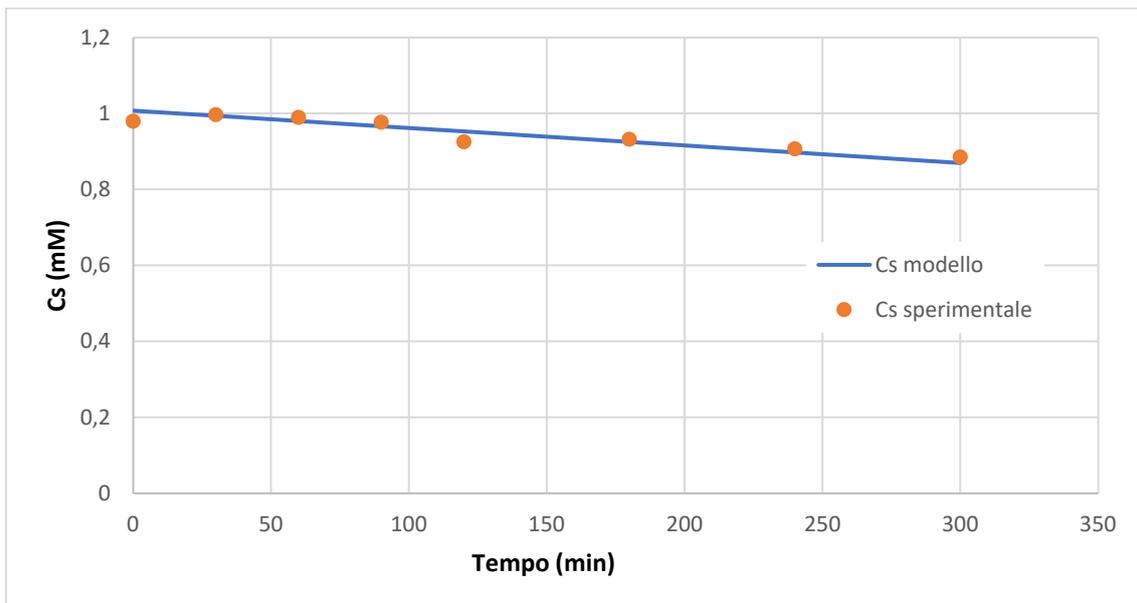


Figura 117 - Decomposizione dell'acido formico 1 mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 18- Reattore piano (14/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 600 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 3 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $RPA = SRPA * W = 3,5064 * 10^{-4}$ mmol/min.
- $\varphi''' = SRPA * \frac{W}{V_0} = 5,84 * 10^{-4}$ mmol/min.l.
- $K' * W = 4,42982 * 10^{-4}$ l/min.
- $K''' = K' * \frac{W}{V_0} = 7,38 * 10^{-4}$ min⁻⁰¹.
- $a = 2SRPA/K' = 1,58$ Mm

tempo (min)	TOC(ppm)	Cs, modello (mM)	Cs, sperimentale (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	c	b	y
-30	36,81						
0	36,36	3,015626884	3,03	0,000206586			
30	36,1	2,999729573	3,008333333	7,40247E-05	13,47920469	17,70175774	13,41490209
60	35,95	2,98373224	2,995833333	0,000146436	13,41490209	17,6301988	13,35018863
90	35,9	2,967633638	2,991666667	0,000577586	13,35018863	17,55814973	13,28505907
120	35,58	2,951432497	2,965	0,000184077	13,28505907	17,48560377	13,21950807
180	34,67	2,918831337	2,889166667	0,000879993	13,21950807	17,33950427	13,08758094
240	34,48	2,886037999	2,873333333	0,000161409	13,08758094	17,19238309	12,95484792
300	33,82	2,853050662	2,818333333	0,001205293	12,95484792	17,04422584	12,82130032
			Residuo=	0,037777			

Tabella 53 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 3mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K''' \frac{V_0}{V_i} C_s \left[\sqrt{1 + \frac{2\phi'''}{K''' C_s}} - 1 \right] \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = \frac{y^2}{4(a+y)}$$

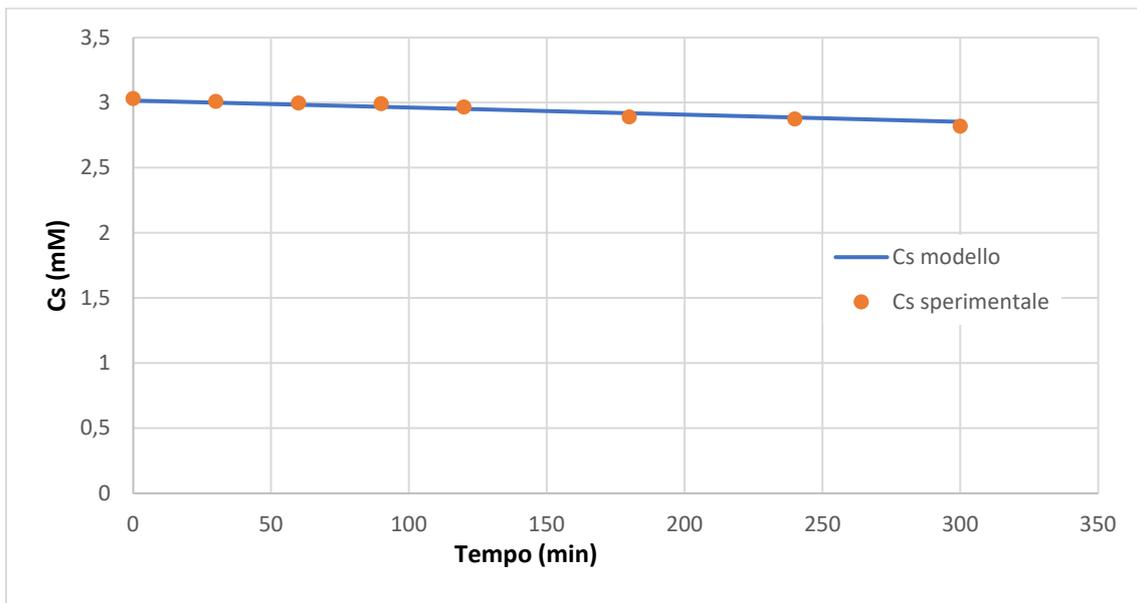


Figura 118 - Decomposizione dell'acido formico 3 mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

6.3.1.2 Metodo integrale per cinetica del “tipo” Langmuir - Hinshelwood

L'equazione cinetica è riconducibile alla forma

$$\hat{R} = \hat{R}_{max} \frac{C_S}{K_S + C_S}$$

Per questa cinetica l'equazione di bilancio per S per il reattore in esame (assimilabile ad un batch per $Da \ll 1$) è:

$$\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ avendo posto } K_0 = (W \times \hat{R}_{max}) \frac{1}{V_0} \text{ ed essendo } W \text{ la massa}$$

di fotocatalizzatore, V_0 il volume della soluzione al tempo 0 e V_i il volume della soluzione nel tempo da t_{i-1} a t_i ($i=0 \dots N$ con $N+1$ numero totale di campionamenti, in quanto il primo campionamento avviene a t_{-1} ed a t_0 viene accesa la luce). Viene infatti osservato che nel tempo da t_{i-1} a t_i , cioè dal campionamento i a quello successivo ($i+1$), il volume V_i rimane costante (W è sempre costante), ma cambia appunto in seguito ad un campionamento. $V_i = V_0 - \Delta V \times i$ con ΔV il volume prelevato ad ogni campionamento (sempre lo stesso).

Separando le variabili si ha

$$-(K_S \frac{1}{C_S} + 1) dC_S = K_0 \frac{V_0}{V_i} dt \text{ dove } K_0 = (W \times \hat{R}_{max}) \frac{1}{V_0}$$

Integrando da t_{i-1} a t_i , con la condizione iniziale che a t_{i-1} è $C_S = C_{S,i-1}$ si ottiene

$$K_S \ln \left(\frac{C_{S,i-1}}{C_{S,i}} \right) + C_{S,i-1} - C_{S,i} = K_0 \frac{V_0}{V_i} (t_i - t_{i-1})$$

Od anche

$$K_0 \frac{V_0}{V_i} (t_i - t_{i-1}) + K_S \ln (C_{S,i}) + C_{S,i} = a \text{ avendo posto } a = K_2 \ln (C_{S,i-1}) + C_{S,i-1}$$

La soluzione in $C_{S,i}$ della precedente equazione è:

$$C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp \left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0}{K_S} \frac{V_0}{V_i} (t_i - t_{i-1}) \right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x) \text{ il ramo superiore della funzione } W$$

di Lambert (detta anche funzione omega o “product log” function).

Sono stati condotti diversi esperimenti in laboratorio utilizzando l’impianto descritto precedentemente, variando la concentrazione iniziale di acido formico (da 0,5 a 5 mM) e il livello di illuminazione. Tre differenti di illuminazione sono stati ottenuti variando la posizione del dimmer (90°, 180°, 270°) che regola la potenza elettrica alimentata ai LEDs. Il metodo integrale dell’analisi cinetica è stato applicato fittando i dati sperimentali con la forma integrata non lineare della equazione del bilancio di massa per l’acido formico.

La cinetica di Langmuir Hinshelwood è una cinetica con 2 parametri: \hat{R}_{max} e K_S determinabili per ciascun valore di dimmer (90°, 180°, 270°).

Di seguito sono riportate le tabelle riguardanti le prove di fotodegradazione dell’acido formico eseguite con il reattore piano e i grafici corrispondenti dell’andamento delle concentrazioni di acido formico presente nel reattore al momento del prelievo, sia sperimentali, sia ottenute secondo il modello di Langmuir Hinshelwood. Si nota che i punti sperimentali (Cs, t) sono ben interpolati dalla equazione cinetica di Langmuir a dimostrazione di come la regressione che si ottiene risulta abbastanza soddisfacente. Al termine dei prelievi eseguiti ad intervalli di tempo stabiliti i campioni sono stati analizzati all’analizzatore TOC. Quindi è stata presa nota della concentrazione di acido formico (ppm) presente nel reattore al momento di ciascun prelievo, e dividendo per la massa molare dell’acido formico si è giunti ai corrispondenti valori di concentrazione in mM. Per ricavare invece i valori di concentrazione di substrato (acido formico) secondo il modello di Langmuir Hinshelwood è stato necessario partire da un valore di primo tentativo per \hat{R}_{max} e per K_S .

Se sono stati già fittati i dati sperimentali con la cinetica di Minero, dal momento che per $C_S \rightarrow \infty$, R tende ad un valore asintotico, allora un valore plausibile di primo tentativo che può essere associato ad R_{max} (che dimensionalmente è una velocità) è quello che si ottiene per \hat{R} risolvendo in Minero per $C_S \rightarrow \infty$. Facendo i calcoli risulta $\hat{R}_{max} = 2\hat{\phi}$. Per quanto riguarda invece K_S , (dimensionalmente è una concentrazione) un modo di procedere consiste nel risolvere la cinetica di Minero ponendo al posto di R : $\hat{R}_{max}/2$ (infatti se nella cinetica di Langmuir Hinshelwood si sostituisce al posto di R : $\hat{R}_{max}/2$ effettivamente risulta che $K_S = C_S$) cosicchè il C_S che si ottiene può essere assunto come valore di primo tentativo per K_S . Poi con il componente aggiuntivo di excel, il risolutore, si determinano i valori di \hat{R}_{max} e di K_S che consentono di rendere minimo il residuo, ovvero la sommatoria delle differenze tra i valori di concentrazioni di substrato secondo modello, $C_{S,im}$, e i corrispondenti valori di concentrazioni sperimentali di substrato $C_{S,is}$ ciascuna elevata al quadrato. $\sum (C_{S,im} - C_{S,is})^2 = \min$.

PROVA 19- Reattore piano (08/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 1 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,001253$ mmol/min.
- $K_S = 5,516063$ ppm = 0,459672 mM.

I valori dei parametri $R_{\max} * W$ e K_S riportati sono quelli ottenuti partendo da un valore di primo tentativo per ciascuno di essi e poi applicando iterativamente il risolutore, minimizzando il residuo fino ad arrivare a convergenza.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	10,59	700					
0	10,78	696	0,898333333	0,001800966	0,920163868	0,000476572	0,881917554
30	10,74	692	0,895	0,001811376	0,884371935	0,000112956	0,827888571
60	10,27	688	0,855833333	0,001821908	0,848866216	4,85407E-05	0,773547282
120	9,108	684	0,759	0,001832562	0,779020901	0,000400836	0,664232828
180	8,971	680	0,747583333	0,001843342	0,711039666	0,00133544	0,554279108
240	7,575	676	0,63125	0,001854249	0,645144233	0,00019305	0,443678602
300	6,849	672	0,57075	0,001865286	0,581573814	0,000117155	0,332423655
370	6,198	668	0,5165		0,510721418	3,3392E-05	
					Residuo=	0,303223	

Tabella 54 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico=1mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido formico $\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S}$ e risolvendo in $C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\}$ essendo W(x)

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

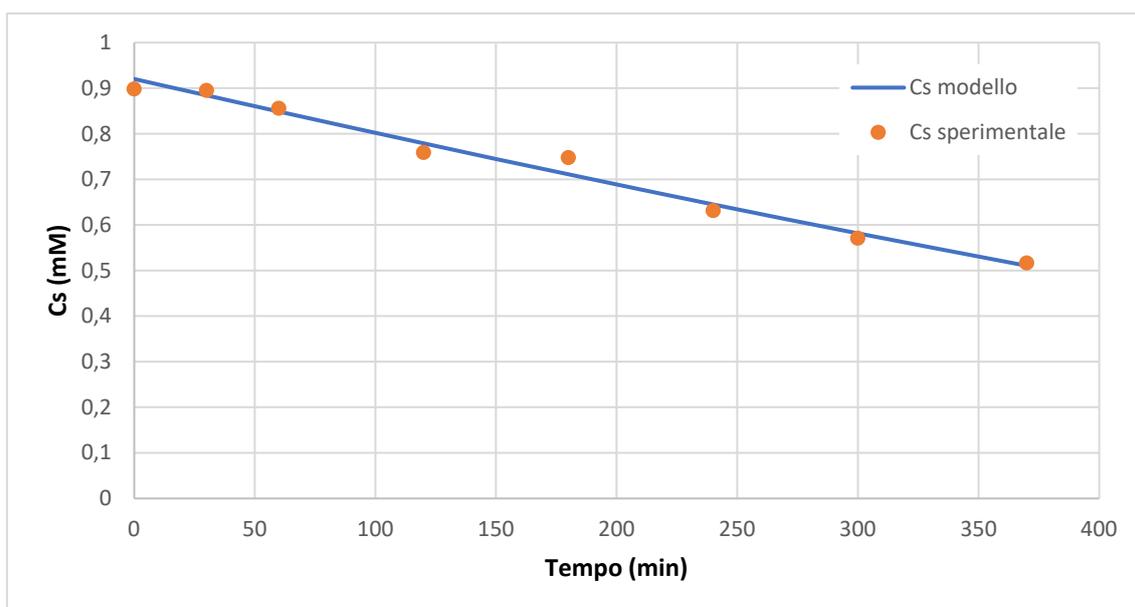


Figura 119 - Decomposizione dell'acido formico 1 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 20- Reattore piano (12/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,001253$ mmol/min.
- $K_S = 5,516063$ ppm = 0,459672 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	55,85	700					
0	55,6	696	4,633333333	0,001800966	4,570392257	0,003961579	5,268909237
30	54,48	692	4,54	0,001811376	4,521324951	0,000348757	5,214880254
60	54,27	688	4,5225	0,001821908	4,472023542	0,002547873	5,160538965
210	50,44	684	4,203333333	0,001832562	4,22487082	0,000463863	4,88725283
270	48,77	680	4,064166667	0,001843342	4,125822077	0,00380139	4,77729911
330	47,56	676	3,963333333		4,02643067	0,003981274	
					Residuo=	0,072311304	

Tabella 55 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 5mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

formico $\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S}$ e risolvendo in $C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\}$ essendo W(x)

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

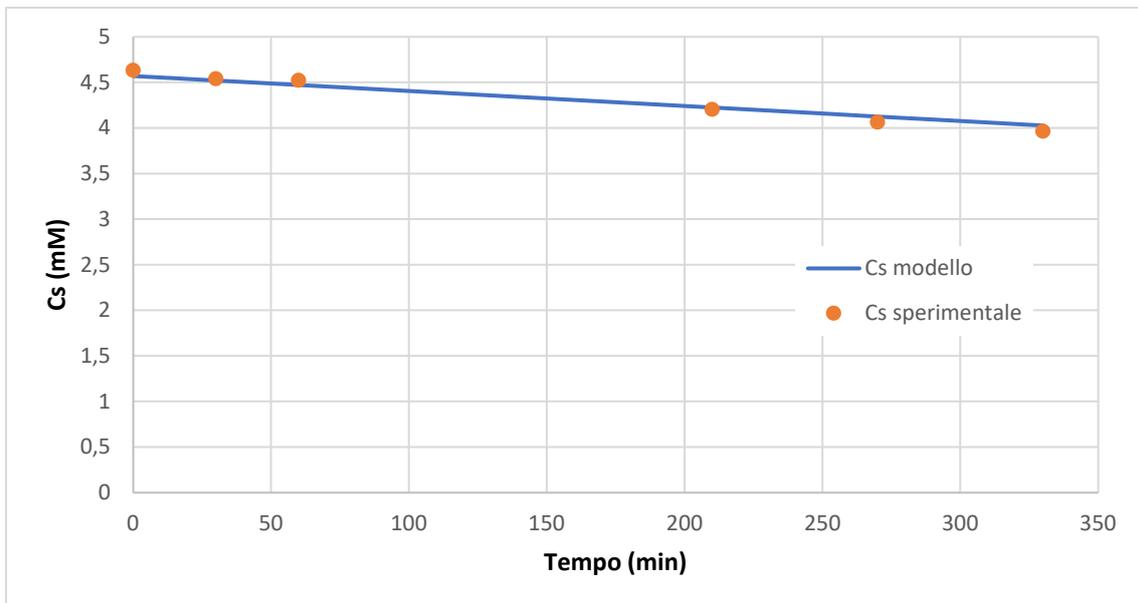


Figura 120 - Decomposizione dell'acido formico 5 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 21- Reattore piano (18/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 3 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,001253$ mmol/min.
- $K_S = 5,516063$ ppm = 0,459672 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	37,22	700					
0	37,31	696	3,109166667	0,001800966	3,134246751	0,000629011	3,659370818
30	37,26	692	3,105	0,001811376	3,087173891	0,00031777	3,605341835
60	36,36	688	3,03	0,001821908	3,039922591	9,84578E-05	3,551000546
120	35,17	684	2,930833333	0,001832562	2,945164709	0,000205388	3,441686092
180	34,17	680	2,8475	0,001843342	2,850266307	7,65246E-06	3,331732372
330	31,7	676	2,641666667		2,613609501	0,000787205	
					Residuo =	0,020822	

Tabella 56 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 3mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

formico $\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S}$ e risolvendo in $C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\}$ essendo W(x)

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

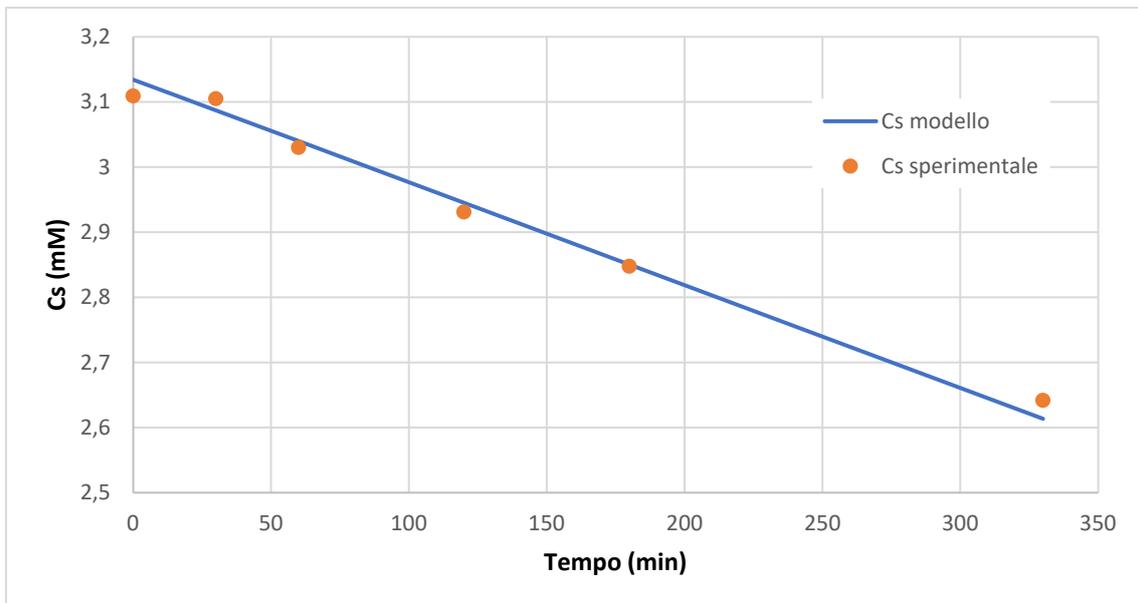


Figura 121 - Decomposizione dell'acido formico 3 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 22- Reattore piano (20/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 6 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,001253$ mmol/min.
- $K_S = 5,516063$ ppm = 0,459672 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	70,97	700					
0	69,23	696	5,769166667	0,001800966	5,738936622	0,000913856	6,542109356
30	67,54	692	5,628333333	0,001811376	5,688930532	0,00367202	6,488080373
60	67,17	688	5,5975	0,001821908	5,638668516	0,001694847	6,433739084
120	67,01	684	5,584166667	0,001832562	5,537662825	0,002162607	6,32442463
180	65,27	680	5,439166667	0,001843342	5,436208735	8,74936E-06	6,214470911
345	62,02	676	5,168333333		5,156352157	0,000143549	
					Residuo=	0,026098	

Tabella 57 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico = 6mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido formico $\frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} =$

$$- K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_s}{K_S + C_s} \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x) \text{ il ramo superiore}$$

della funzione W di Lambert.

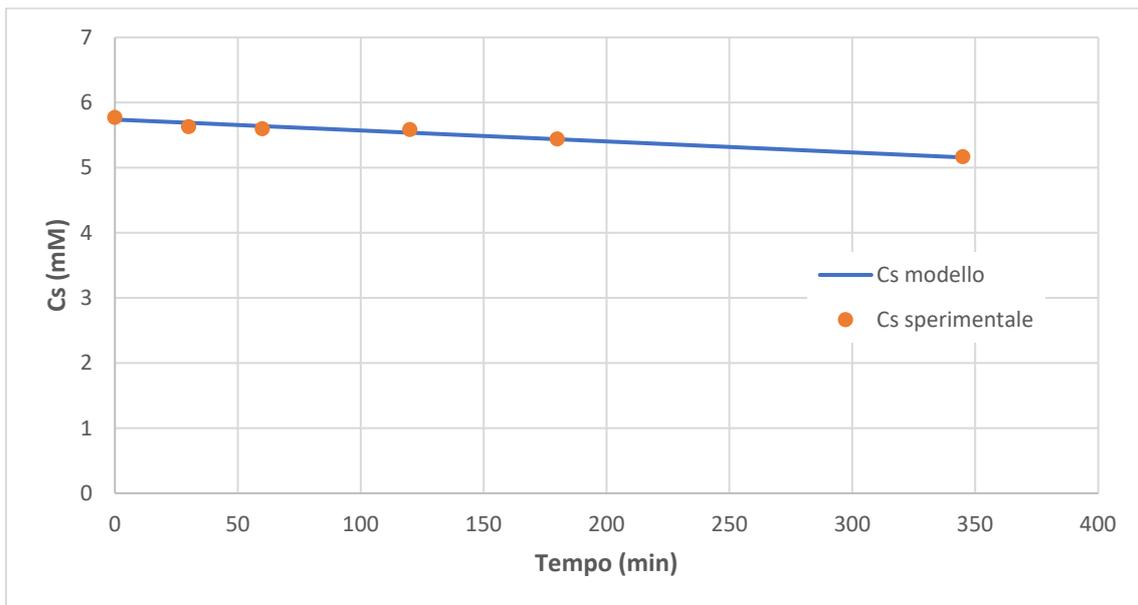


Figura 122 - Decomposizione dell'acido formico 6 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 23- Reattore piano (21/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 2 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,001253$ mmol/min.
- $K_S = 5,516063$ ppm = 0,459672 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	21,91	700					
0	21,81	696	1,8175	0,001800966	1,838170929	0,000427287	2,11800586
30	21,59	692	1,799166667	0,001811376	1,795052947	1,69227E-05	2,063976878
60	20,84	688	1,736666667	0,001821908	1,751897729	0,000231985	2,009635588
120	20,34	684	1,695	0,001832562	1,665759277	0,00085502	1,900321135
180	19,02	680	1,585	0,001843342	1,580079064	2,42156E-05	1,790367415
240	17,87	676	1,489166667	0,001854249	1,494939418	3,33247E-05	1,679766909
330	16,63	672	1,385833333		1,368633547	0,000295833	
					Residuo=	0,047020284	

Tabella 58 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 2mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell’acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l’equazione differenziale del bilancio di massa per l’acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_s}{K_S + C_s} \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i}(t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

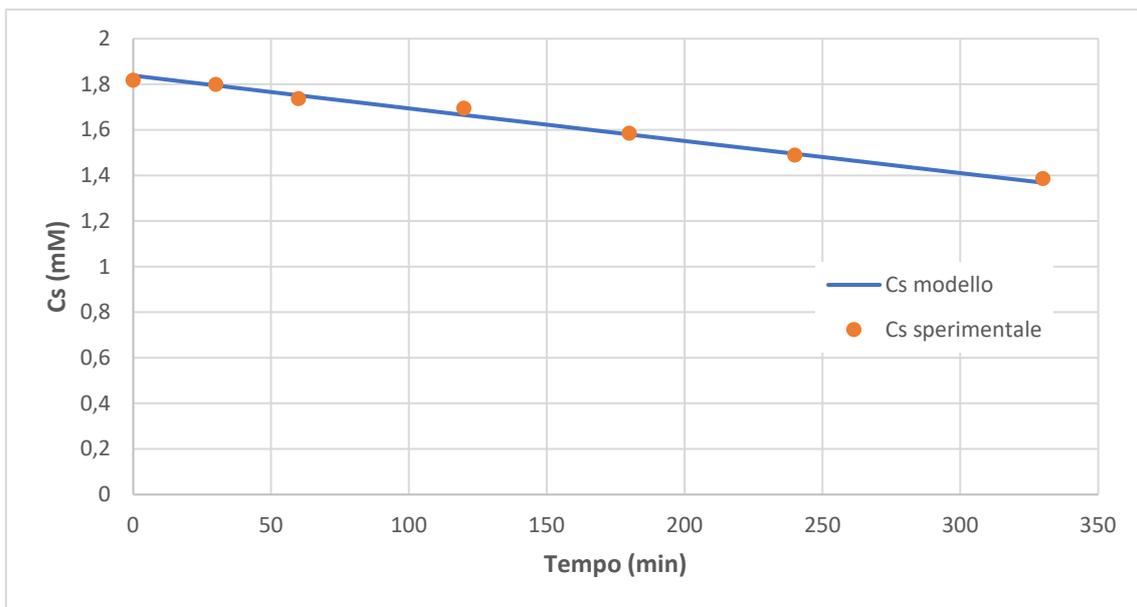


Figura 123 - Decomposizione dell’acido formico 2 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 24- Reattore piano (25/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 4 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,001253$ mmol/min.
- $K_S = 5,516063$ ppm = 0,459672 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	45,86	700					
0	45,89	696	3,824166667	0,001800966	3,811701505	0,00015538	4,426777298
30	45,22	692	3,768333333	0,001811376	3,763520003	2,31682E-05	4,372748315
60	45,02	688	3,751666667	0,001821908	3,71512763	0,001335101	4,318407026
120	43,67	684	3,639166667	0,001832562	3,617991696	0,000448379	4,209092572
180	41,51	680	3,459166667	0,001843342	3,520583503	0,003772028	4,099138852
330	39,05	676	3,254166667		3,277035049	0,000522963	
					Residuo=	0,043065525	

Tabella 59 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 4mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

formico $\frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S}$ e risolvendo in $C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\}$ essendo W(x)

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

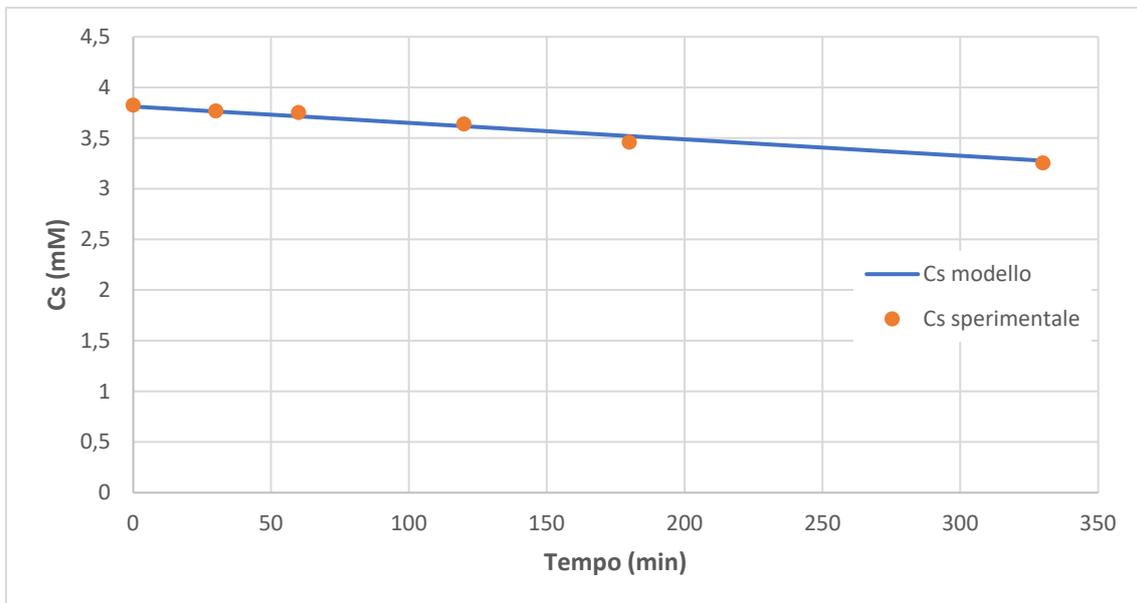


Figura 124 - Decomposizione dell'acido formico 4 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 25- Reattore piano (28/11/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 270°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 0,5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,001253$ mmol/min.
- $K_S = 5,516063$ ppm = 0,459672 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	5,488	700					
0	5,946	696	0,4955	0,001800966	0,49457105	8,62948E-07	0,170932401
30	5,62	692	0,468333333	0,001811376	0,466954427	1,90138E-06	0,116903418
60	5,227	688	0,435583333	0,001821908	0,439972525	1,9265E-05	0,062562129
120	4,464	684	0,372	0,001832562	0,388202352	0,000262516	-0,04675232
180	4,116	680	0,343	0,001843342	0,339656748	1,11773E-05	-0,15670604
240	3,076	676	0,256333333	0,001854249	0,294551331	0,001460615	-0,26730655
330	2,235	672	0,18625		0,233815932	0,002262518	
					Residuo=	0,00678794	

Tabella 60 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 0,5 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_s}{K_S + C_s} \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

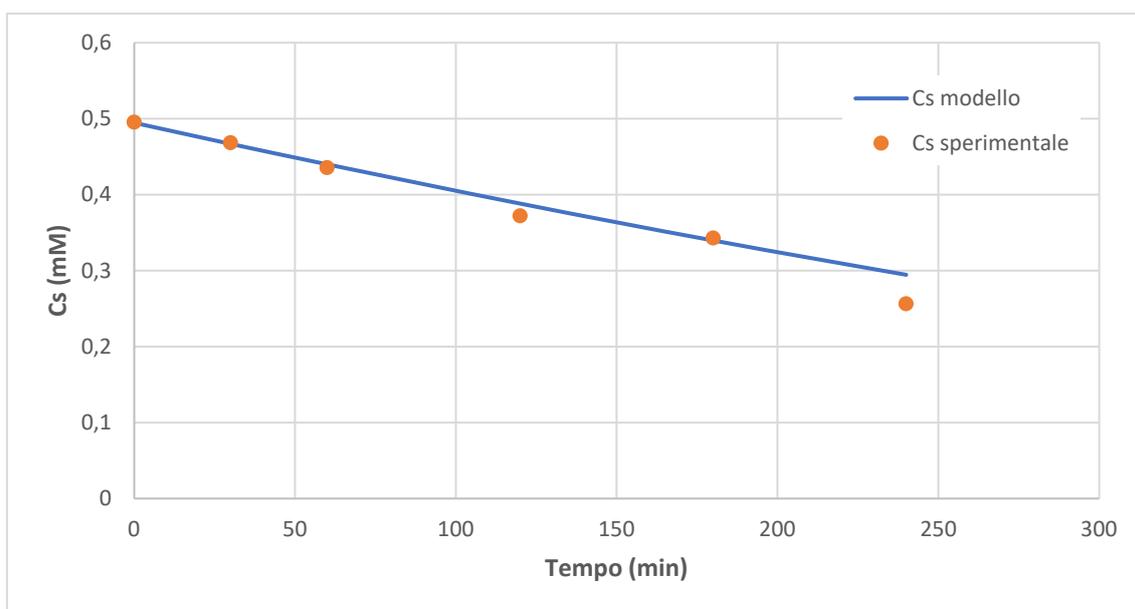


Figura 125 - Decomposizione dell'acido formico 0,5 mM per fotocatalisi. Dimmer:270°

PROVA 26- Reattore piano (03/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 1 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,00717$ mmol/min.
- $K_S = 2,928293$ ppm = 0,244024 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	11,55	600					
0	11,46	596	0,955	0,001203394	0,947052579	6,31615E-05	0,933777487
30	11,04	592	0,92	0,001211525	0,918437579	2,44116E-06	0,897675653
60	11,05	588	0,920833333	0,001219767	0,889817132	0,000962005	0,861329888
100	10,16	584	0,846666667	0,001228122	0,851707952	2,54146E-05	0,812539202
220	8,722	580	0,726833333	0,001236592	0,738978636	0,000147508	0,665164594
280	7,851	576	0,65425	0,001245179	0,683741264	0,000869735	0,590969102
340	7,107	572	0,59225		0,629283856	0,001371506	
					Residuo=	0,230822296	

Tabella 61 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 1 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_s}{K_S + C_s} \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

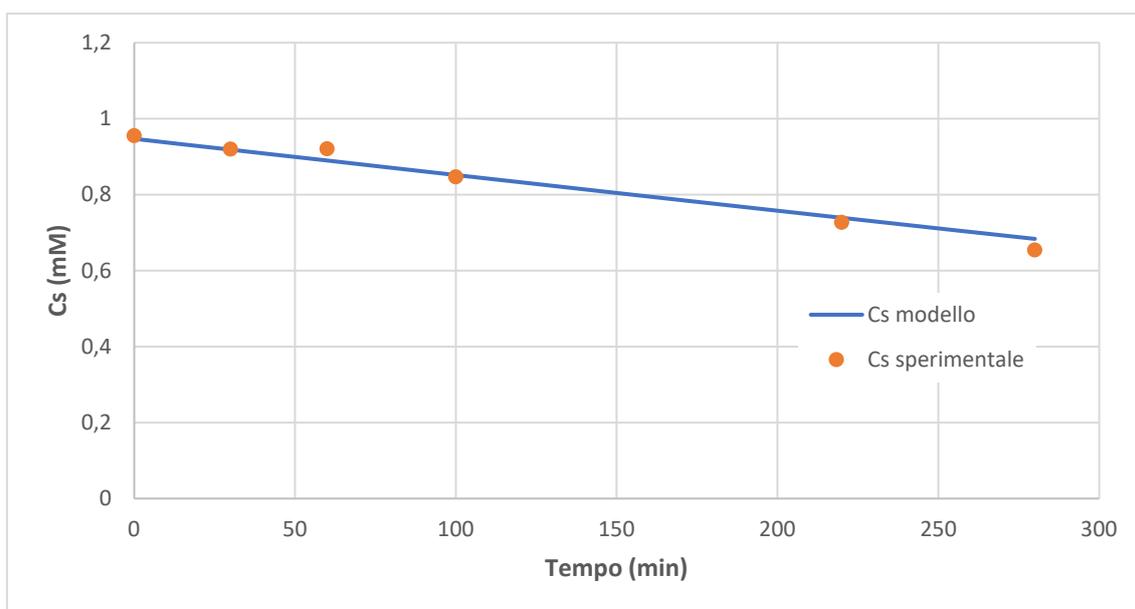


Figura 126 - Decomposizione dell'acido formico 1 mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 27- Reattore piano (04/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 3 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,00717$ mmol/min.
- $K_S = 2,928293$ ppm = 0,244024 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	C _s , sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	C _s , modello (mM)	(C _{s,m} -C _{s,s}) ²	a
-30	34,67	600					
0	34,22	596	2,851666667	0,001203394	2,822298441	0,000862493	3,075486388
30	33,97	592	2,830833333	0,001211525	2,789085343	0,001742895	3,039384554
160	31,67	588	2,639166667	0,001219767	2,64457037	2,92E-05	2,88188624
220	30,59	584	2,549166667	0,001228122	2,577639775	0,000810718	2,808700211
280	29,81	580	2,484166667	0,001236592	2,510402315	0,000688309	2,735012907
340	29,09	576	2,424166667		2,44286203	0,000349517	
					Residuo=	0,056282784	

Tabella 62 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 3mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

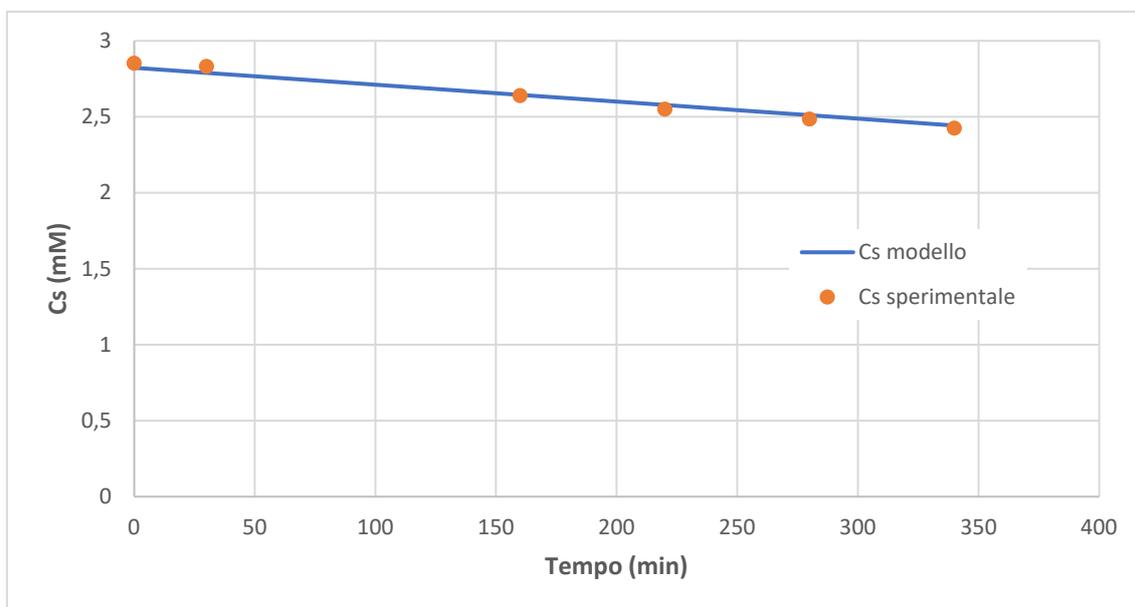


Figura 127 - Decomposizione dell'acido formico 3mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 28- Reattore piano (05/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 2 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,00717$ mmol/min.
- $K_S = 2,928293$ ppm = 0,244024 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	22,82	600					
0	22,67	596	1,889166667	0,001203394	1,890887791	2,96227E-06	2,046342693
30	22,05	592	1,8375	0,001211525	1,858943658	0,00045983	2,010240859
60	21,75	588	1,8125	0,001219767	1,826847913	0,000205863	1,973895095
120	21,06	584	1,755	0,001228122	1,762422966	5,51004E-05	1,900709065
180	20,45	580	1,704166667	0,001236592	1,697845029	3,99631E-05	1,827021761
240	19,83	576	1,6525	0,001245179	1,633132321	0,000375107	1,752826269
300	19	572	1,583333333		1,568305563	0,000225834	
					Residuo=	0,038167425	

Tabella 63 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 2mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in

corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_s}{K_S + C_s} \text{ e risolvendo in } C_{s,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

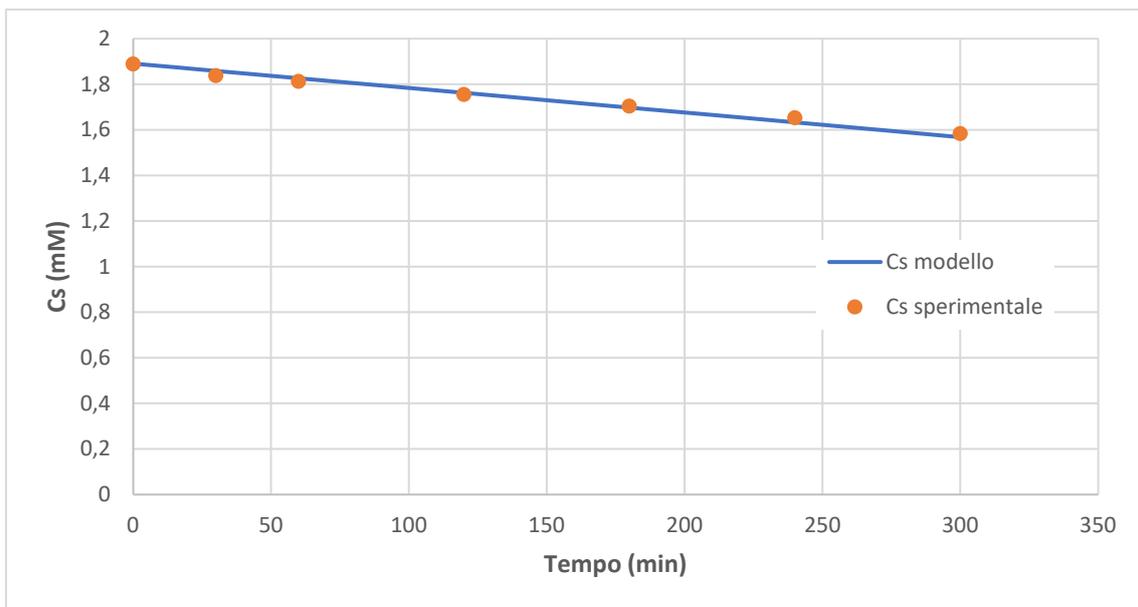


Figura 128 - Decomposizione dell'acido formico 2mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 29- Reattore piano (06/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 0,5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,00717$ mmol/min.
- $K_S = 2,928293$ ppm = 0,244024 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	6,278	600					
0	5,937	596	0,49475	0,001203394	0,523920624	0,000850925	0,366179546
30	5,67	592	0,4725	0,001211525	0,499477636	0,000727793	0,330077712
60	6,038	588	0,503166667	0,001219767	0,475260054	0,000778779	0,293731947
120	5,34	584	0,445	0,001228122	0,427766215	0,000297003	0,220545918
180	4,679	580	0,389916667	0,001236592	0,381811949	6,56864E-05	0,146858614
240	4,041	576	0,33675	0,001245179	0,337627674	7,70312E-07	0,072663122
300	3,559	572	0,296583333		0,295466737	1,24679E-06	
					Residuo=	0,991721423	

Tabella 64 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico

= 0,5 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in

corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione

di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

formico $\frac{dC_s}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_s}{K_S + C_s}$ e risolvendo in $C_{s,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\}$ essendo W(x)

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

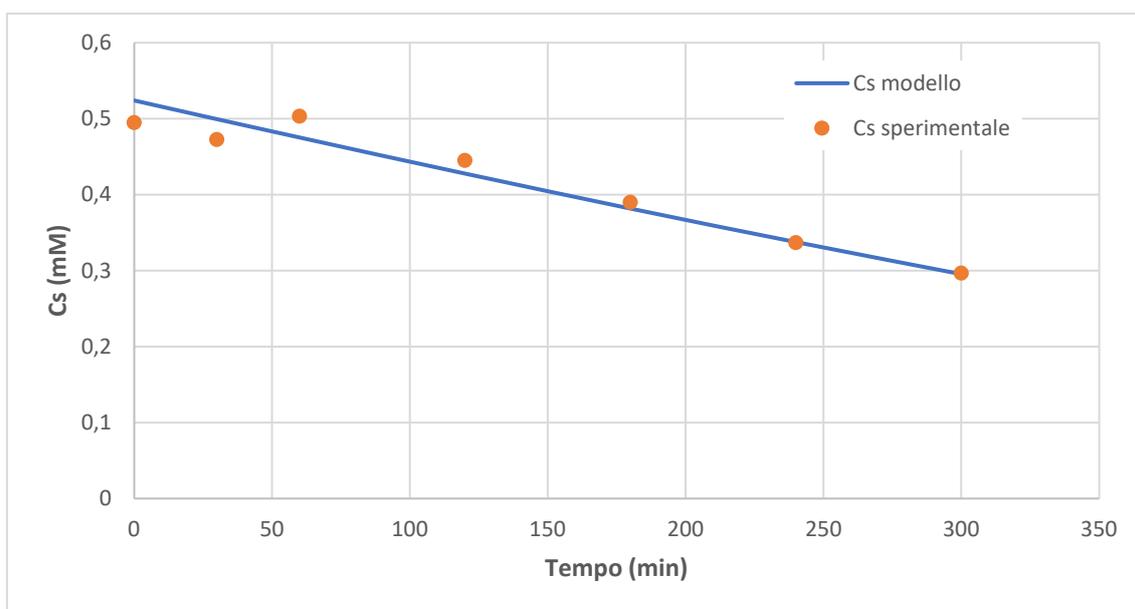


Figura 129 - Decomposizione dell'acido formico 0,5mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 30- Reattore piano (14/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 4 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,00717$ mmol/min.
- $K_S = 2,928293$ ppm = 0,244024 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	43,79	600					
0	43,79	596	3,649166667	0,001203394	3,675920393	0,000715762	3,993592272
30	43,42	592	3,618333333	0,001211525	3,64207573	0,000563701	3,957490439
60	43,06	588	3,588333333	0,001219767	3,608022327	0,000387656	3,921144674
90	42,88	584	3,573333333	0,001228122	3,573757826	1,80194E-07	3,884551659
120	42,85	580	3,570833333	0,001236592	3,539279841	0,000995623	3,847708007
180	41,83	576	3,485833333	0,001245179	3,469914408	0,000253412	3,773512515
240	41,02	572	3,418333333	0,001253887	3,400159236	0,000330298	3,698801776
300	40,23	568	3,3525		3,330012992	0,000505666	
					Residuo=	0,024027079	

Tabella 65 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 4mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i}(t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

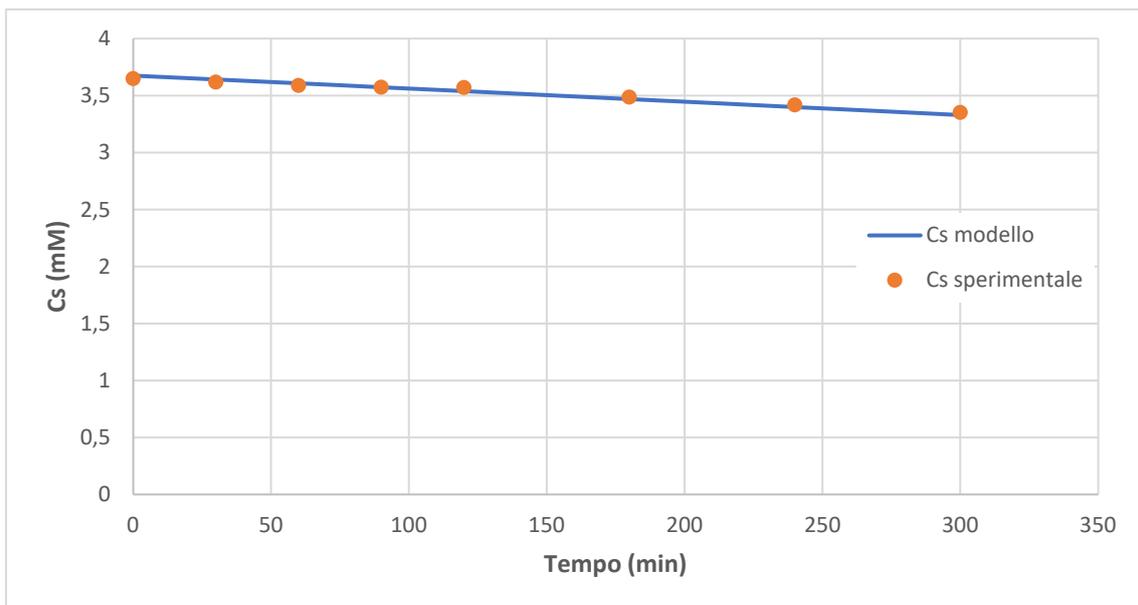


Figura 130 - Decomposizione dell'acido formico 4mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 31- Reattore piano (27/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 180°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,00717$ mmol/min.
- $K_S = 2,928293$ ppm = 0,244024 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	58,88	600					
0	58,13	596	4,844166667	0,001203394	4,891361055	0,00222731	5,278742677
30	58,08	592	4,84	0,001211525	4,856980486	0,000288337	5,242640843
60	57,49	588	4,790833333	0,001219767	4,822379372	0,000995153	5,206295078
90	57,34	584	4,778333333	0,001228122	4,787554954	8,50383E-05	5,169702064
120	57,24	580	4,77	0,001236592	4,75250442	0,000306095	5,132858412
180	56,31	576	4,6925	0,001245179	4,681958373	0,000111126	5,058662919
240	56,18	572	4,681666667	0,001253887	4,6109756	0,004997227	4,983952181
300	55,47	568	4,6225		4,539551911	0,006880385	
					Residuo=	0,037659899	

Tabella 66 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 5mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

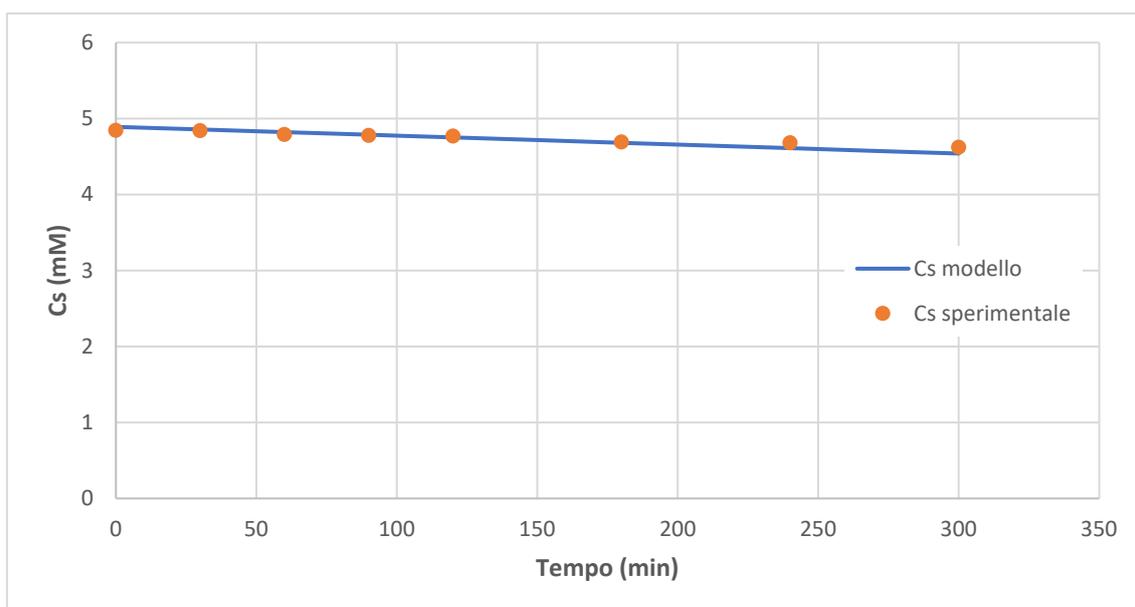


Figura 131 - Decomposizione dell'acido formico 5mM per fotocatalisi. Dimmer:180°

PROVA 32- Reattore piano (18/12/2019)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 2 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,000247$ mmol/min.
- $K_S = 0,663002$ ppm = 0,05525 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	22,96	600					
0	22,84	596	1,903333333	0,000414966	1,888390366	0,000223292	1,923514248
30	22,73	592	1,894166667	0,00041777	1,876296363	0,000319348	1,911065262
60	22,32	588	1,86	0,000420612	1,864122895	1,69983E-05	1,898532162
90	22,14	584	1,845	0,000423493	1,851868926	4,71821E-05	1,885913803
120	22,21	580	1,850833333	0,000426414	1,839533399	0,000127689	1,873209017
180	21,53	576	1,794166667	0,000429375	1,81469955	0,000421599	1,847624206
240	21,37	572	1,780833333	0,000432377	1,789703386	7,86778E-05	1,821861722
300	21,14	568	1,761666667		1,764542987	8,27322E-06	
					Residuo=	0,034858468	

Tabella 67 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 2 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

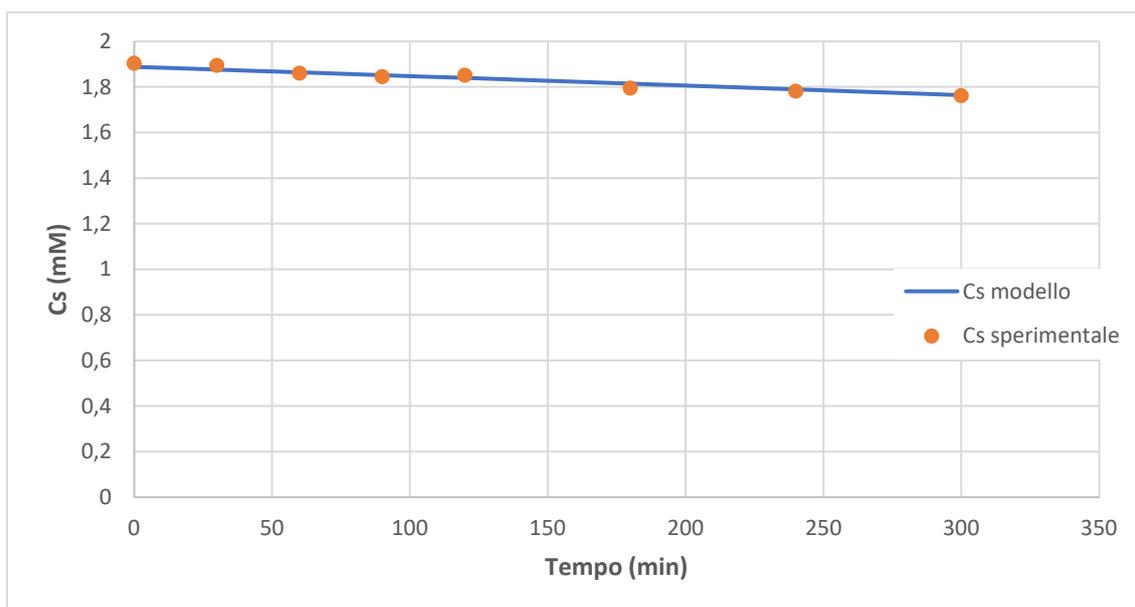


Figura 132 - Decomposizione dell'acido formico 2mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 33- Reattore piano (08/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,000247$ mmol/min.
- $K_S = 0,663002$ ppm = 0,05525 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	59,6	600					
0	60,26	596	5,021666667	0,000414966	5,061229394	0,001565209	5,150823533
30	60,86	592	5,071666667	0,00041777	5,02857089	0,001857246	5,117807362
60	60,31	588	5,025833333	0,000420612	4,999262337	0,000706018	5,088175848
90	59,53	584	4,960833333	0,000423493	4,972631982	0,000139208	5,061250396
120	59,49	580	4,9575	0,000426414	4,948165506	8,71328E-05	5,036511406
180	58,67	576	4,889166667	0,000429375	4,913686529	0,000601224	5,001646097
240	58,47	572	4,8725	0,000432377	4,881160666	7,50071E-05	4,968753293
300	58,41	568	4,8675		4,850124607	0,000301904	
					Residuo=	0,020818786	

Tabella 68 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 5mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i}(t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

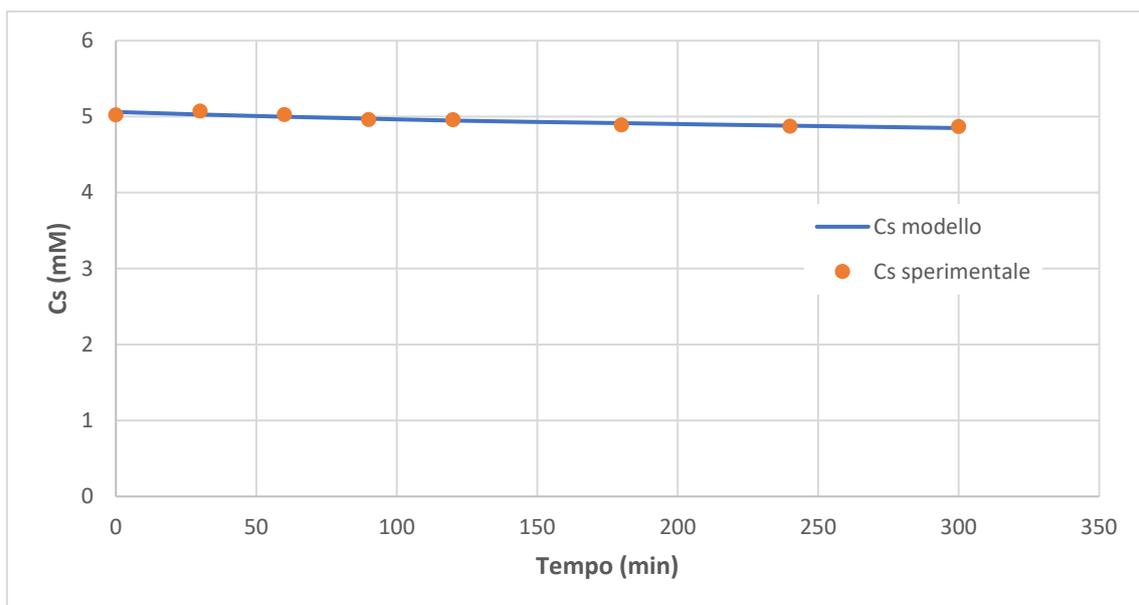


Figura 133 - Decomposizione dell'acido formico 5mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 34- Reattore piano (09/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 0,5 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,000247$ mmol/min.
- $K_S = 0,663002$ ppm = 0,05525 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	6,015	600					
0	6,243	596	0,52025	0,000414966	0,525828422	3,11188E-05	0,490314723
30	5,869	592	0,489083333	0,00041777	0,514574728	0,000649811	0,477865737
60	5,926	588	0,493833333	0,000420612	0,503269057	8,90329E-05	0,465332637
90	5,816	584	0,484666667	0,000423493	0,491911808	5,24921E-05	0,452714278
120	5,574	580	0,4645	0,000426414	0,480503467	0,000256111	0,440009492
180	5,836	576	0,486333333	0,000429375	0,457615184	0,000824732	0,41442468
240	5,42	572	0,451666667	0,000432377	0,434692048	0,000288138	0,388662197
300	5,13	568	0,4275		0,411745725	0,000248197	
					Residuo=	0,882340797	

Tabella 69 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 0,5 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

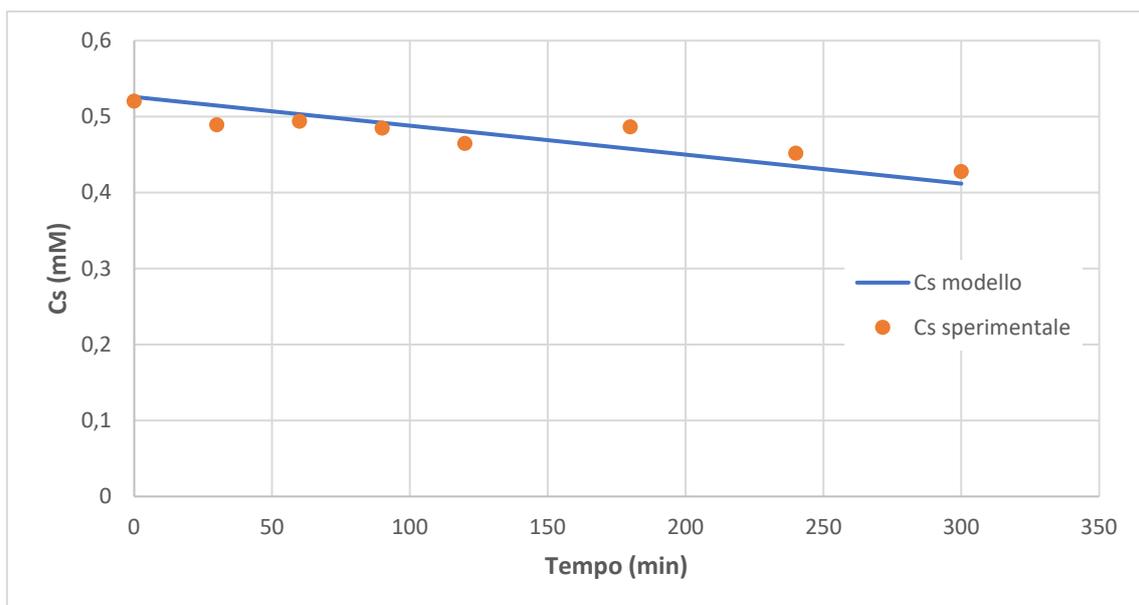


Figura 134 - Decomposizione dell'acido formico 0,5mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 35- Reattore piano (10/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 1 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,000247$ mmol/min.
- $K_S = 0,663002$ ppm = 0,05525 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	11,79	600					
0	11,75	596	0,979166667	0,000414966	0,999631757	0,00041882	0,999611408
30	11,96	592	0,996666667	0,00041777	0,987838468	7,79371E-05	0,987162422
60	11,87	588	0,989166667	0,000420612	0,975973024	0,000174072	0,974629322
90	11,72	584	0,976666667	0,000423493	0,964034666	0,000159567	0,962010963
120	11,1	580	0,925	0,000426414	0,952022631	0,000730223	0,949306177
180	11,18	576	0,931666667	0,000429375	0,927858289	1,45037E-05	0,923721366
240	10,88	572	0,906666667	0,000432377	0,903561839	9,63996E-06	0,897958882
300	10,62	568	0,885		0,879133483	3,4416E-05	
					Residuo=	0,162037212	

Tabella 70 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 1 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i} (t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

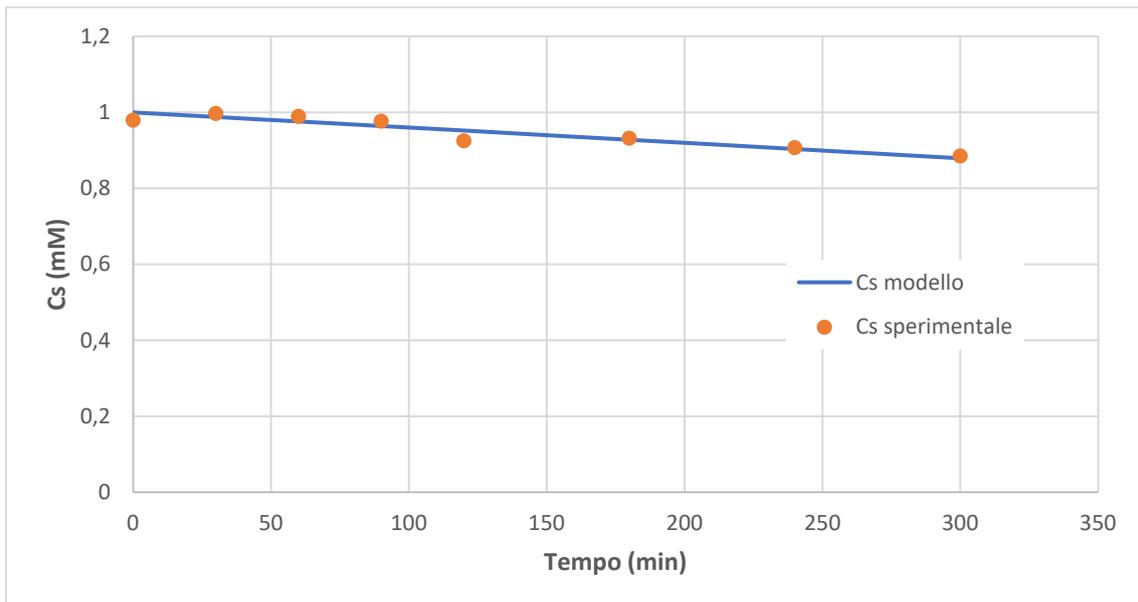


Figura 135 - Decomposizione dell'acido formico 1mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

PROVA 36- Reattore piano (14/01/2020)

Condizioni operative

- Volume iniziale V_0 : 700 ml
- Illuminazione: LED
- Dimmer: 90°
- Substrato: acido formico
- Concentrazione substrato C_S : 3 mM
- Configurazione: Parallel Flow
- Numero strati depositati: 1
- Portata volumetrica: 0,844 l/min.

Massa molare acido formico = 46,03 g/mol.

- $R_{\max} * W = 0,000247$ mmol/min.
- $K_S = 0,663002$ ppm = 0,05525 mM.

tempo (min)	TOC(ppm)	V nel reattore al momento del prelievo (ml)	Cs, sperimentale (mM)	R _{max} (W/V) (mmol/lmin)	Cs, modello (mM)	(Cs,m-Cs,s) ²	a
-30	36,81	600					
0	36,36	596	3,03	0,000414966	2,999428892	0,000934593	3,06011685
30	36,1	592	3,008333333	0,00041777	2,987205523	0,000446384	3,047667865
60	35,95	588	2,995833333	0,000420612	2,974900482	0,000438184	3,035134765
90	35,9	584	2,991666667	0,000423493	2,962512671	0,000849955	3,022516405
120	35,58	580	2,965	0,000426414	2,95004097	0,000223773	3,009811619
180	34,67	576	2,889166667	0,000429375	2,924928494	0,001278908	2,984226808
240	34,48	572	2,873333333	0,000432377	2,899645664	0,000692339	2,958464325
300	33,82	568	2,818333333		2,874190195	0,003119989	
					Residuo=	0,08874629	

Tabella 71 - Applicazione del metodo dei minimi quadrati. Concentrazione iniziale di acido formico= 3 mM. C_{s,s} = concentrazione sperimentale di acido formico ottenuta dividendo in corrispondenza di ogni campionamento il TOC per il PM dell'acido formico. C_{s,m} = concentrazione di acido formico ottenuta integrando l'equazione differenziale del bilancio di massa per l'acido

$$\text{formico } \frac{dC_S}{dt} = -\hat{R} \frac{W}{V_i} = -K_0 \frac{V_0}{V_i} \frac{C_S}{K_S + C_S} \text{ e risolvendo in } C_{S,i} = K_S W \left\{ \frac{\exp\left[\frac{a}{K_S} - \frac{K_0 V_0}{K_S V_i}(t_i - t_{i-1})\right]}{K_S} \right\} \text{ essendo } W(x)$$

il ramo superiore della funzione W di Lambert.

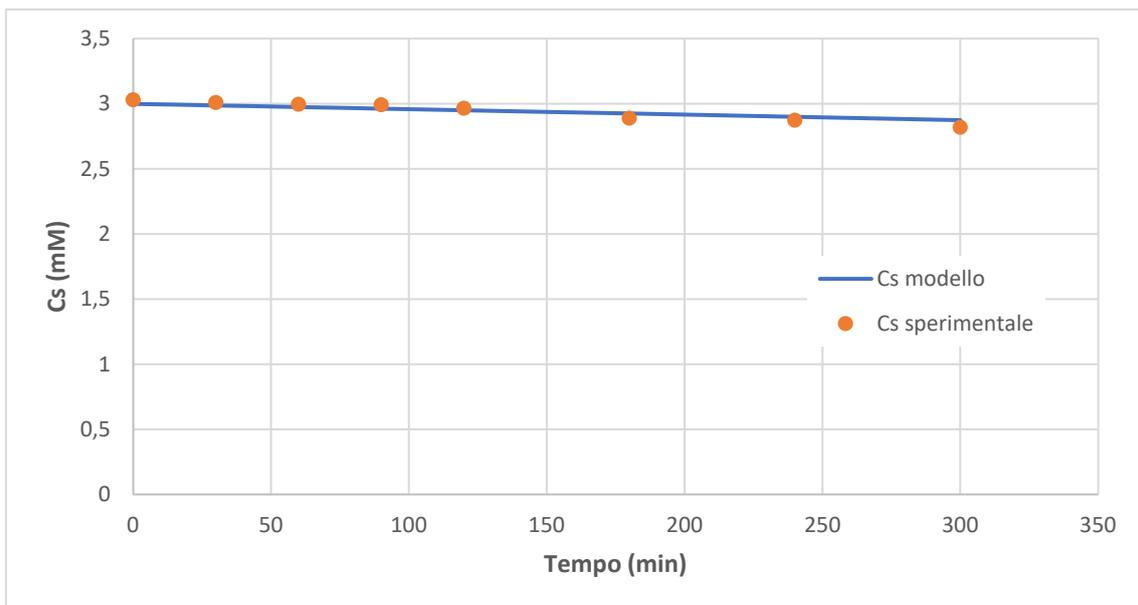


Figura 136 -Decomposizione dell'acido formico 3mM per fotocatalisi. Dimmer:90°

6.3.2 Risultati del fitting dei dati sperimentali

Di seguito vengono presentati i risultati ottenuti fittando i dati sperimentali (C_s acido formico vs tempo) rispettivamente con il modello cinetico quadratico di Minero e con quello di Langmuir Hinshelwood.

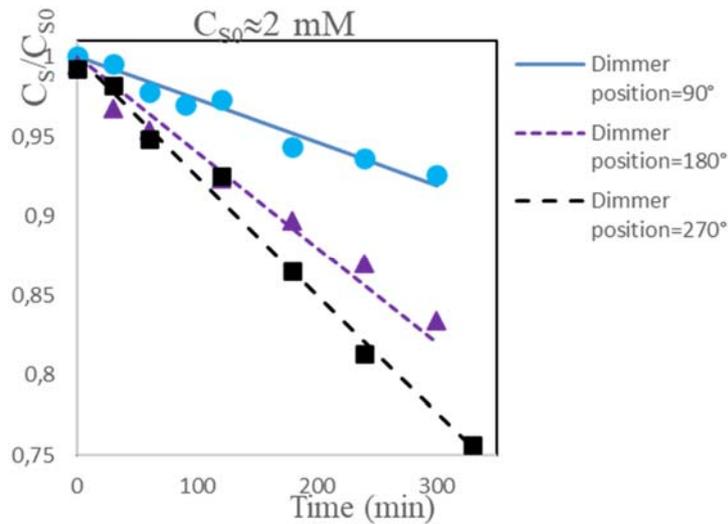


Figura 137 – Punti sperimentali e modello cinetico QT

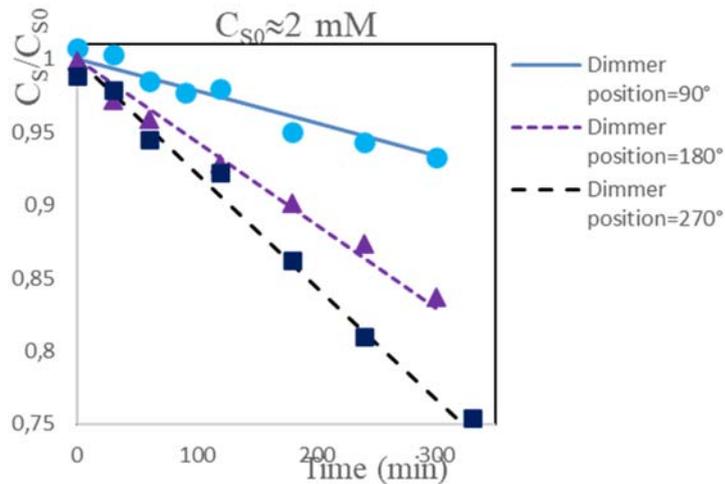


Figura 138 – Punti sperimentali e modello cinetico LH

Le figure 137 e 138 mostrano il fitting dei dati sperimentali secondo la cinetica QT e LHT rispettivamente. Il fitting appare buono e simile per entrambi i modelli e questo

risulta vero non solo per le prove sperimentali mostrate in figura (a titolo di esempio è stata riportata in misura semplificativa solamente una prova. In particolare, è stata scelta una soluzione di acido formico con concentrazione iniziale di 2 mM) ma per tutti i “run sperimentali” condotti in laboratorio.

6.3.2.1 Risultati sperimentali con il modello quadratico di Minero

Il fitting dei dati sperimentali, a differenti concentrazioni di acido formico, con il modello QT dove ϕ appare esplicitamente, permette anche di stimare la rate of photon absorption RPA.

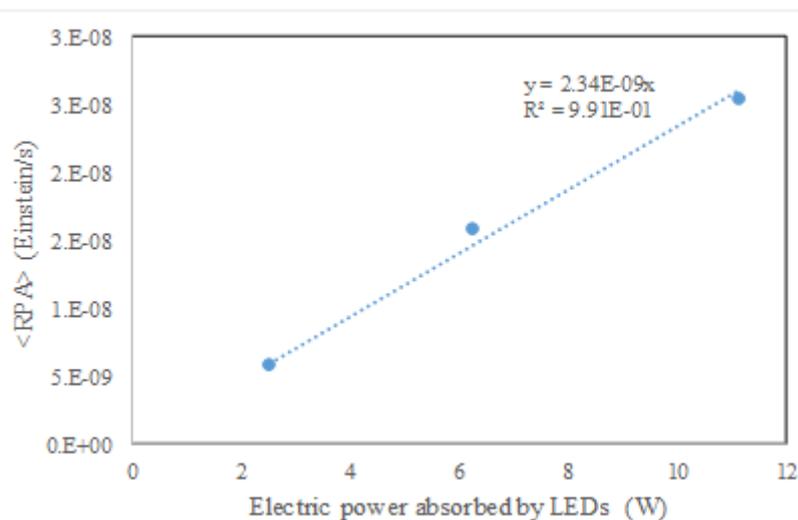


Figura 139 - Velocità di assorbimento dei fotoni (RPA) ottenuta mediante la procedura di fitting dei dati sperimentali con il modello QT vs la potenza elettrica assorbita dai LED

La figura 139 mostra che i valori ottenuti della rate of photon absorption dipendono linearmente dalla potenza elettrica assorbita dai LED e conseguentemente anche dalla potenza radiante emessa dai LED. Questo risultato è in accordo con la legge del trasferimento di energia radiante (Radiative, Transfer, Equation, RTE).

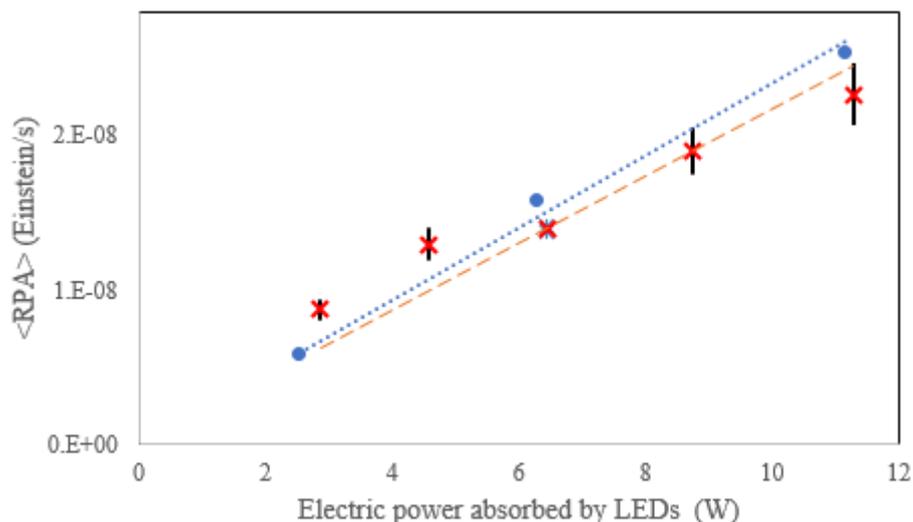


Figura 140 - Serie blu: valori di RPA ottenuti dall'analisi cinetica, vs potenza elettrica assorbita dai LEDs. Serie rossa: valori di RPA misurati con il fotoradiometro, vs potenza elettrica assorbita dai LEDs.

Due serie di punti sperimentali sono riportati nella figura 140. La serie blu riguarda i valori RPA ottenuti dall'analisi cinetica, mentre la serie rossa è relativa ai valori di rate of photon absorption misurati indipendentemente con il fotoradiometro. Nonostante ci sia un accordo soddisfacente tra le due serie di valori RPA, la interpolazione lineare degli RPA con la potenza elettrica assorbita funziona meglio con la serie blu piuttosto che con la serie rossa dimostrando che, contrariamente alla opinione corrente, una attinometria fotocatalitica è possibile. Quindi, la mineralizzazione fotocatalitica dell'acido formico può essere usata per effettuare misure attinometriche della "rate of photon absorption" nei sistemi slurry. In pratica, la degradazione fotocatalitica dell'acido formico in un reattore fotodifferenziale permette una misura attinometrica di tutta l'energia radiante assorbita e questa è la prima volta che è stato proposto un metodo per valutare sperimentalmente la velocità di assorbimento dei fotoni la cui misura fino ad oggi era ritenuta impossibile.

6.3.2.2 Risultati sperimentali con il modello di Langmuir Hinshelwood

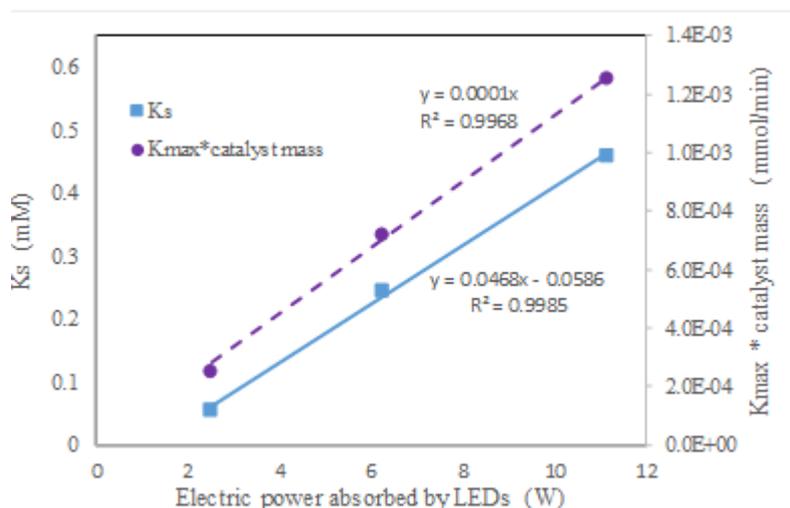


Figura 141 - Le due costanti cinetiche ottenute con la procedura di fitting con il modello LHT vs la potenza elettrica assorbita dai LED

Le due costanti cinetiche, K_s e K_{max} , dipendono linearmente da ϕ (RPA), cosicché ad alti valori di ϕ l'ordine di reazione tende a 0 mentre di regola per una reazione fotocatalitica l'ordine di reazione ad elevati valori di ϕ dovrebbe tendere a 0,5. Da questo punto di vista il modello LH non appare del tutto soddisfacente. Sebbene il modello LH possa essere considerato un buon modello fenomenologico una volta che i parametri cinetici siano stati stimati, comunque esso sembra incapace di validare un vero meccanismo cinetico di LH o riconducibile a meccanismi che portano a cinetiche solo formalmente di tipo LH.

Capitolo 7 – Conclusioni

La reazione fotocatalitica studiata in questa tesi di dottorato è stata la mineralizzazione dell'acido formico in soluzione acquosa, che avviene in maniera diretta senza la formazione di intermedi di reazione. L'obiettivo è stato condurre l'analisi cinetica di una soluzione di acido formico fatta circolare nel reattore fotocatalitico piano con film di biossido di titanio depositato. I sistemi con i film fotocatalitici sono probabilmente i più promettenti perché essi possono essere utilizzati sia nella modalità batch che nella modalità continuo senza il problematico post-processo di separazione che è richiesto con le nanopolveri fotocatalitiche in sospensione. Ovviamente, anche l'uso dei film fotocatalitici comporta dei problemi. Per esempio, la presenza del supporto per il film influenza l'ammontare di fotocatalizzatore utilizzabile e causa una indesiderata attenuazione della luce all'interno del reattore. Perciò il design e l'ottimizzazione dei reattori con i film fotocatalitici necessitano di una profonda conoscenza di tutti i fenomeni rilevanti, in particolar modo della cinetica della reazione fotocatalitica.

Per valutare la cinetica di mineralizzazione dell'acido formico nel film di biossido di titanio è stato usato un impianto funzionante in batch, dotato di un serbatoio, di una pompa peristaltica, un reattore fotocatalitico piano con il film di biossido di titanio immobilizzato su una delle due lastre in vetro borosilicato, un sistema di illuminazione a LEDs. Il basso valore di optical thickness misurato (circa 1,1) ha permesso di assumere un comportamento fotodifferenziale.

Diversi esperimenti sono stati condotti variando la concentrazione iniziale di acido formico (da 0,5 a 5 mM) e il livello di illuminazione (variando la posizione del dimmer che regola la potenza elettrica alimentata dai LEDs). Un quantum fotoradiometro con

sonda UVA è stato usato per misurare il flusso della radiazione elettromagnetica che investe la superficie per unità di area. I campioni di acido formico sono stati prelevati periodicamente e analizzati al TOC.

L'obiettivo di questo lavoro sperimentale è stato duplice: 1) osservare sperimentalmente gli effetti della concentrazione di acido formico e del livello di illuminazione sui punti sperimentali; 2) confrontare l'abilità di due equazioni cinetiche: l'equazione cinetica ad un solo parametro di tipo "quadratico" e l'equazione cinetica a due parametri di tipo "Langmuir Hinshelwood" nel fittare i dati sperimentali con il metodo integrale.

Il metodo integrale dell'analisi cinetica risulta essere particolarmente favorevole per lo studio della cinetica dell'ossidazione fotocatalitica dell'acido formico. Le costanti cinetiche sono state ottenute mediante best fitting dei dati sperimentali, concentrazione di acido formico -tempo, ma non è stato possibile discernere in maniera chiara tra i due modelli cinetici investigati in quanto i comportamenti predetti sono molto simili nonostante le equazioni cinetiche siano formalmente differenti. Sebbene il fitting appare buono e simile per entrambi i modelli, risultati interessanti sono stati ottenuti specialmente con il modello quadratico. Infatti, con il QT la velocità di assorbimento dei fotoni risulta essere direttamente proporzionale alla potenza elettrica emessa dai LEDs, come è stato visto da misure al foto radiometro a dimostrazione di come usando la sola cinetica di reazione sia possibile fare misure di attinometria. Invece con il modello LHT l'ordine di reazione rispetto alla velocità di assorbimento dei fotoni sembra essere in qualche modo non realistico.

In pratica entrambi i modelli funzionano bene a scopo predittivo, ma non è stato ancora possibile stabilire con certezza se essi sono modelli fenomenologici o meccanicistici. Sono necessarie ulteriori ricerche per stabilire il meccanismo cinetico sul quale si basa la degradazione fotocatalitica dei substrati, come in questo caso l'acido formico.

Le reazioni fotocatalitiche non sono attivate termicamente. Sono state condotte prove di fotodegradazione dell'acido formico nel reattore fotocatalitico anulare, con la lampada BLB, a controllo di temperatura. Come atteso, la velocità di reazione fotocatalitica risulta quasi insensibile alla temperatura di esercizio per cui l'attivazione della reazione è principalmente dovuta all'assorbimento dei fotoni da parte del biossido di titanio, un semiconduttore dove il passaggio di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione è promosso dall'assorbimento di quanti di energia con energia sufficiente. Precisamente risulta necessaria una energia superiore a 3,2 Ev corrispondente al gap energetico tra banda di valenza e banda di conduzione esistente nella titania. Attualmente ci sono due fenomeni che contribuiscono ad influenzare la velocità di reazione con la temperatura: la diminuzione della solubilità dell'ossigeno con la temperatura e un moderato incremento delle costanti cinetiche con la temperatura. Questi due effetti si annullano quasi a vicenda e il risultato finale è una velocità di reazione costante. Dunque, la temperatura ambiente rappresenta una condizione di lavoro adatta e conveniente per condurre prove di fotodegradazione di substrati.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *“Development of a sustainable photocatalytic process for air purification”*. Chemosphere 257 (2020) 127236.
- [2] EEC, 1989 a, Sick Building Syndrome- A practical guide, European Concerted Action: Indoor Air Quality and its impact on man (COST Project 613), Report n.4, Commission of the European Communities Luxembourg.
- [3] Organizzazione mondiale della sanità (2017). Le conseguenze dell'inquinamento ambientale: 1,7 milioni di morti infantili. Estratto il 12 luglio 2017 da who.int.
- [4] L'impatto umano sull'inquinamento atmosferico. Estratto il 12 luglio da liverstrong.com Ragers.C (2015)
- [5] *“A Review of Photocatalytic treatment for various air pollutants”*. Asian Journal of Atmospheric Environment. Vol 5-3, pp181-188, September 2011.
- [6] <http://www.ingenio-web.it/26549-fotocatalisi> e virus- si può combattere il coronavirus con la tecnologia e il sole.
- [7] Inquinamento ambientale: definizione e consulenza <https://www.pandslegal.it>
- [8] *“Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review”* published 20 February 2020, *frontiers in Public Health*.
- [9] Salute e ambiente, compreso l'inquinamento atmosferico e acustico- Mettere sotto i riflettori il lavoro dell'AEA www.eea.europa.eu
- [10] *“Outdoor air pollution and health: a comprehensive review”*. International Journal of Recent Scientific Research. Vol 5, Issue 7, pp 1248-1253, July 2014.
- [11] L'inquinamento dell'aria: diffusione degli inquinanti. <https://www.nonsoloaria.com>
- [12] *“The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale”*, Nature 525, 367-371 (2015).
- [13] International Energy agency (IEA)- Ventilation strategies in the case of polluted outdoor and indoor air situations (1987).
- [14] Inquinamento indoor, cos'è e come ci si difende <https://www.controlsecurityambiente.com>

- [15] Inquinamento indoor: aspetti generali e casi studio in Italia, ISRPA, rapporto 117/2010.
- [16] La qualità dell'aria negli ambienti interni: problematiche e tecniche di controllo, Masoero M. cda, 12 (1991), 1609-1615.
- [17] Problematiche relative all'inquinamento indoor: attuale situazione in Italia Workshop, Istituto Superiore di Sanità, Roma 25 giugno 2012.
- [18] Tipologia degli impianti. Il condizionamento dell'aria (1990). Raffaellini G., Taddia C.
- [19] Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation process. Chapter 1. Vittorio Loddo, Marianna Bellardita, Giovanni Camera Roda, Francesco Parrino, Leonardo Palmisano.
- [20] "*TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*". Bkc, Tokyo. Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanaba, T., 1999.
- [21] "*Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*". Nature 238, 37-38. Fujishima, A., Honda, K., 1972.
- [22] Dispense del corso: Laboratory of photocatalysis. Camera Roda G., 2018. Università di Bologna, Italia.
- [23] "*Photocatalytic Degradation of Water Contaminants in Multiple Photoreactors and Evolution of Reaction Kinetic Constant Independent of Photon Absorption, Irradiance, Reactor Geometry, and Hydrodynamics*". Greic.I., Li Puma G., 2013. Environmental Science & Technology. 47. 13702-13711.
- [24] "*TiO₂ photocatalysis: Design and applications.*" Nakata, K. & Fujishima, A. J.Photochem.Photobiol.C Photochem. Rev.13, 169-189 (2012).
- [25] "*Heterogeneous photocatalysis: state of art and present applications*" in honor of Pr.R.L.Burwell Jr (1912-2003), Former Head of patieff Laboratories. Hermann, J.M. Northwestern University, Evanston(III). Top. Catal 34, 49-65 (2005).
- [26] "*Heterogeneous photocatalysis transition metal ion in photocatalytic systems*". Litter M.I. Applied Catalysis, B: Environmental, 23 (1999),89-114.
- [27] [https:// www.meccanicanews.com](https://www.meccanicanews.com)
- [28] William Gregor (1761-1817) discoverer of titanium 361-395. Annals f Science, Volume 29, 1972 Issue 4.

- [29] "Understanding Polimorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 ". H.Zhang e J.F.Banfield. J.Phys. Chem.B,2000, 104. 3481-3487.
- [30] " TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena". A.Fujishima, X.Zhang Ed.a. Tryk. Surf.Sci. Rep., 2008, 63, 515-582.
- [31] www.fabreminerals.com
- [32] www.probertencyclopaedia.com
- [33] www.minerali.it
- [34] www.minerals.net
- [35] "Performance test for evaluating the reduction of VOCs in rooms and evaluating the lifetime of sorptime building materials". J.Seo, S.Kato.Y.Ataka e S.Chino. Build. Environ., 44, 2009, 207-215.
- [36] "Synthesis and Characterization of titania photocatalysist: the influence of pretreatment on the activity". T.Alapi, P.Sipos, I.Illisz, G.Wittman, Z Ambrus, I.kiricsi, K.Mogyorosi e A.Dombi. App.Catal. a-Gen, 303, 2006, 1-8.
- [37] "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO_2 powders prepared by $TiCl_4$ hydrolysis". Q.Zhang, L.Gao e J.Guo. App.Catal.B-Environ., 26, 2000, 207-215.
- [38] "A patterned TiO_2 (anatase)/ TiO_2 (rutile) bilayer-type photocatalyst: effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity". T.Kawahara, Y.Kanishi, H.Tada, N.Tahage, J.Nishii e S.Ito. Chem.Int. Edit., 41, 2002, 2811-2813.
- [39] "Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase system".Hermann J.M. Catalysis Today, 24 (1995), 157-164.
- [40] Sopyan I., Marasewa S., Hashimoto K., Fujishima A., Chem Lett., (1994) 723-726.
- [41] Sopyan I., Watanabe T., Marasawa S., Hashimoto K., Fujishima A- J.Photochem.Photobiol.A: Chem., 98 (1996) 78-86.
- [42] Yanagi H., Ohko Y., Hishiki T., Ajitok.,Fujishima A.,- Appl.Surf.Sci., 113/114 (1997) 426-431.
- [43] Kabayakawak., Sato C., Sato Y., Fujishima A.- J.Photochem. Photobiol. A: Chem., 118 (1998) 65-69.

- [44] Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A.- Environ-Sci.Technol., 32(1998) 726-728.
- [45] Fujishima A., ohtsuki J., Yamashita T., Hayakawa S.- Photomed. Photobiol., 8(1986), 45-46.
- [46] *“Heterogeneous photocatalysis : state of the art and present applications.”* J.-M. Hermann. Top. Catal., 34, 2005, 49-65.
- [47] *“Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water recent overview.”* J.Blanco – Galvez, P.Fernandez-Ibanez e S.Malato-Rodriguez. J.Sol.Energ.- T.Asme, 129, 2007, 4-15.
- [48] A.Stankiewicz, J.A.Mulijin. Ind.Eng.Chem.Res., 2002, 41, 1920.
- [49] E.Drioli, E.Curcio.J. Chem-Tech. Biotech., 2007, 82, 2003.
- [50] E.Drioli et al., Chem, Eng.Tech., 2003, 26, 975.
- [51] An introduction to membrane science and Technology, CNR-Servizio Pubblicazioni, Roma 2006. H.Strathmann, L.Giorno, E.Drioli.
- [52] [https:// medina.unical.it](https://medina.unical.it)
- [53] P.Bernardo et al., Chem.Eng.Res.Des., 2006, 84,405.
- [54] PMRs Utilizing Non-Pressure Driven Membrane Techniques, Chapter 5. Giovanni Camera Roda, Vittorio Loddo, Leonardo Palmisano, Francesco Parrino.
- [55] *“A pervaporation photocatalytic reactor for the green synthesis of vanillin”*. G. Camera Roda, V.Augugliaro, A.Cardillo, V.Loddo, G. Palmisano, L.Palmisano. Chemical Engineering Journal, 224 (2013) 136-143.
- [56] *“Ozonization of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation”*. Gunten., Urs von. Water Research 2003.
- [57] Focus on: utilizzo professionale dell’ozono anche in riferimento a COVID 19. Gruppo di lavoro ISS-INA.
- [58] *“Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater”*- A review. Chemosphere-2013. Muhammad Umar, Felicity Roddick, Linhua Fan, Hamidi Abdul Aziz.
- [59] *“TiO₂ photocatalytic ozidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone”* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.2000. Patrik Kopf, Ernst Gilbert, Siegfried H.Eberle.

- [60] *"The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance"*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2006. Vincenzo Augugliaro, Marta Litter, Leonardo Palmisano, Javier Soria.
- [61] *"A synergistic effect of photocatalysis and ozonization on decomposition of formic acid in aqueous solution"*. Chemical Engineering Journal. 2002. Shinpon Wang, Fumihide Shiroishi, Katsuyuki Nakono.
- [62] *"Photoinduced reactivity of titanium dioxide"* progress in solid state chemistry, 32 (2004), 33-177. Carp O., Huisman C.I., Reller A.
- [63] *"Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems."* J-M-Hermann, Catalysis Today 24 (1995) 157-164.
- [64] *"Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation"*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2009. Claudia Gomes Silvia, Joaquin Luis Faria.
- [65] *"Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase"*, Journal of Hazardous Materials, 2009. Lui Wei, Chen Shifu, Zhao Wei, Zhang Sujuan.
- [66] *"Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants"*. Hermann, Jean Marie, 1999, Catalysis Today.
- [67] *"Design of photocatalytic reactors made easy by considering the photons as immateria reactants"*. Giovanni Camera Roda, Francesco Santarelli, Carlos A. Martin. Solar Energy, 2005. 79(4) 343-352.
- [68] *"Feasibility of ultraviolet-light emitting diodes as an alternative light for photocatalysis"*. Lanfang H Levine, Jeffrey T Richards, Janelle L. Coutts, Ray Wheeler. Journal of the Air & Waste Management Association. 1995 vol 61, 932-940.
- [69] *"Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps"*. Miguel ,artin Somer, C.Pablos, J.Marugan. Applied Catalysis B-environmental, 215(2017) 1-7.
- [70] *"Design and validation of a LED- based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements"*. C.Casado, R.Timmers, A.Sergejevis, C.T.Clarke, D.W.E.Allsopp, C.R.Bowen, R.von Grieken, J.Marugan. 2017 Chemical Engineering Journal, 327 , 1043-1055.

- [71] *“Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films”*. TA McMurray, JA Byrne, PSM Dunlop. 2004 Applied Catalysis A- General 262, 105-110.
- [72] Special Needs and Characteristic Features of (Photo)catalytic Reactors with Review of the Proposed Solutions. Chapter 6. G.Camera Roda, Vittorio Loddo, Leonardo Palmisano, Francesco Parrino.
- [73] *“Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspension in water”*. M.Cabrera, O.Alfano, E.Cassano 1996, J.Phys.Chem, pp20043-20050.
- [74] *“Experimental method to evaluate the optica properties of aqueous titanium dioxide suspensions”*. M.Satuf, R.Brandi, A.Cassano, O.Alfano, 2005,ind eng.chem.re, pp6643-6649.
- [75] Dispense del corso: Operazioni unitarie dell’industria alimentare- Reattoristica e operazioni unitarie. Prof Giovanni Camera Roda, 2018, Univeristà di Bologna, Italia.
- [76] *“Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface”*. 1999 Catalysis Today. 54, 205-216. Miner C.,
- [77] C.S,Turchi, D.F.Ollis.J.Catal.122(1990) 178-192.
- [78] *“Photoinduced reactivity of titanium dioxide”* Prog.Solid State Chem.32 (2004) 33-177. O.Carp, C.L.Huisman, A.Reller.
- [79] *“Guidelines for the assessment of the rate law of slurry photocatalytic reactions”*. G.Camera Roda, V.Loddo, L.Palmisano, F.Parrino. Catalysis Today 281 (2017) 221-230.
- [80] *“Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps”*. Applied Catalysis B: Environmental 215(2017), 1-7. Miguel Martin-Samer, Cristina Pablas, Rafael von Grieken, Jevier Marugon.
- [81] *“Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements”*. Chemical Engineering Journal 327 (2017) 1043-1055. C.Casado, R.Timmers, A.Sergejevs, C.T.Clarke, D.W.E Allsopp,C.R.Bowen, R.von Grieken, J.Marugan.
- [82] *“ Comparison of the performance of an anular photocatalytic reactor with fluorescent lamp and a plane reactor with LEDs”*. Dicam Department of Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering University of Bologna. “Schiavello-Grillone” Photocatalysis Group, Dipartimento di Energia, Ingegneria

- dell'informazione e modelli matematici (DEIM) University of Palermo. Camera Roda G., Loddo V., Palmisano L, Parrino F.
- [83] Chimica Kotz terza edizione.
- [84] [https:// www.giuliacammarata.it](https://www.giuliacammarata.it) illuminotecnica
- [85] Illuminotecnica, Ed.ESA (1993). Mancada Lo Giudice G., De Lieto Vollaro A.
- [86] Specifiche lampade.pdf [https:// www.wimex.it](https://www.wimex.it)
- [87] "Sol-gel chemistry of Transition Metal Oxides". Progress in Solid State Chemistry, 18,1998, 259-342. J.Livage, M.Henry, C.Sanchez.
- [88] L.G.Hubert-Pfoltzgraf, New J.of Chem., 11, 1987, 663.
- [89] "A heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air". J.Photochemistry and Photobiology: Chemistry, 88 (1995) 169-178. Sauer M.L., Hale M.A., Ollis D.F.
- [90] "Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmetacrylate supported TiO₂ nanofilm". Desalination 211 (2007) 1-9. Rizzo L., Koch J., Belgiorno V., Andersen M.A.
- [91] "Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst J.Photochem Photobiol.A". Chemistry 160 (2003), 213-224. Mills A. et al.
- [92] "Synthesis of nanostructured Titania Powders via Hydrolysis of Titanium Isopropoxide in Supercritical Carbon Dioxide". Langmuir 19,(2003) 2989-2994. Stalling W.E., Lamb H.H.
- [93] Processi di deposizione superficiale di film sottili, in Manuale di trattamenti e finiture, Tecniche nuove (2003). Canton R., Durante D., Rabezzana F.
- [94] Vacuum and controlled atmosphere coating and surface modification processes, in ASM Handbook, Vol 5- Surface Engineering, ASM International (1994) 497-626. Mattox D.M.ed.
- [95] Acido formico 98%. Scheda di dati di Sicurezza. Sigma-Aldrich.
- [96] Acido ossalico 98%. Scheda di Sicurezza. Sigma- Aldrich.
- [97] Titanium(IV) oxide. Aeroxide P25. Scheda di dati di Sicurezza. Sigma- Aldrich.

[98] "*Mechanistic aspects of oxalic acid oxidation by photocatalysis and ozonization*". J Appl.Electrochem (2008) 38: 1029-1033. G.Marcì, E. Garcia-Lopez, L. Palmisano.

Ringraziamenti

È stato un anno importante, faticoso, senza mezze misure...

I ringraziamenti, dovuti, vanno alle tante persone che mi hanno accompagnata, incoraggiata in questo pezzetto fondamentale di vita.

A conclusione di questo percorso formativo desidero ringraziare in primo luogo il mio tutor Prof. Giovanni Camera Roda per avermi offerto l'aiuto indispensabile durante questi anni e soprattutto per avermi fatto conoscere ed amare la fotocatalisi. Grazie al mio cotutor, Prof Ernesto Salzano, per la disponibilità dimostrata nell'ultimo periodo di dottorato.

Grazie a tutti quelli coi quali ho condiviso i miei giorni al DICAM.

Infine, il ringraziamento più grande va alla mia famiglia e ad Angelo, presto mio futuro marito, la persona che più di tutte è stata capace di capirmi e sostenermi nei momenti difficili e senza la quale questo percorso non sarebbe nemmeno potuto cominciare. Il suo prezioso supporto offertomi in misura costante ogni giorno, il suo aiuto soprattutto durante la fase di stesura e revisione della tesi sono stati indispensabili per me nel raggiungimento di questo importantissimo traguardo.

Ringrazio di cuore i miei genitori, che purtroppo non hanno potuto accompagnarmi fino all'ultimo, per aver sempre creduto in me: a loro devo davvero tanto. I miei fratelli ed Angelo mi hanno dato la forza per andare avanti a concludere questo lavoro di tesi.

Questo mio traguardo è indiscutibilmente anche merito vostro; ve lo voglio dedicare nella speranza che vi renda orgogliosi di me tanto quanto lo sono io di voi.

Per aspera ad astra

Abstract

Il crescente livello di inquinamento nel mondo rappresenta un problema su cui è stata posta particolare attenzione negli ultimi decenni indirizzando così la ricerca verso l'impiego di tecnologie sostenibili ed efficienti per la purificazione dell'aria e dell'acqua. Una tecnologia emergente, che si sta dimostrando molto efficace, è quella dell'ossidazione fotocatalitica. La fotocatalisi appare come un mezzo prioritario per arrivare all'obiettivo di mitigare i danni prodotti dall'inquinamento e rientra perciò nei programmi di ricerca di diversi enti e organizzazioni. Questa tecnica utilizza come fotocatalizzatori dei materiali semiconduttori, quali il biossido di titanio. La fotocatalisi, utilizzando radiazioni di opportuna lunghezza d'onda che sono presenti anche nella luce solare, si è mostrata capace di eliminare sostanzialmente ogni inquinante organico e, rispetto ai tradizionali metodi di purificazione, presenta il vantaggio di portare a completa mineralizzazione anche composti tossici biorecalcitranti, tra cui anche sostanze organiche volatili e cancerogene. Inoltre, può consentire di mantenere puliti e sterili superfici solide, evitare l'appannamento di vetri, evitare lo sviluppo di biofouling. In presenza di aria e luce (solare o artificiale), il TiO_2 si attiva dando origine a processi ossidativi che portano alla trasformazione di sostanze inquinanti quali gli ossidi di azoto (NO_x), il monossido di carbonio (CO) e numerosi altri composti. L'ossido di titanio, in particolare nella sua forma cristallina di anatasio, sembra essere il fotocatalizzatore ideale se irradiato da radiazioni in campo UV. Infatti, è largamente usato e per questo è stato impiegato anche nella mia attività sperimentale. Il biossido di titanio Aeroxide P25 Degussa con 20% di rutilo e 80% di anatasio è il fotocatalizzatore commerciale più utilizzato ed è ormai considerato il fotocatalizzatore con cui confrontarsi per valutare l'attività fotocatalitica dei nuovi materiali prodotti dalla ricerca del settore.

Il lavoro svolto nell'arco dei tre anni di Dottorato di Ricerca portato avanti presso il laboratorio di fotocatalisi del DICAM (Università di Bologna) è stato focalizzato essenzialmente sullo studio della cinetica di degradazione fotocatalitica dell'acido formico, mediante l'utilizzo di biossido di titanio policristallino (TiO_2) come fotocatalizzatore, principalmente utilizzato immobilizzato su supporti rigidi ma anche sospeso in soluzione acquosa.

Sono state inizialmente condotte ricerche bibliografiche allo scopo di aggiornarsi e studiare lo stato dell'arte relativo al processo ossidativo di composti aromatici che costituiscono i maggiori contaminanti organici biorecalcitranti in fase acquosa. Gli intermedi alifatici che si incontrano più frequentemente durante la degradazione dei composti aromatici sono diacidi carbossilici a catena corta come acido maleico, acido fumarico, acido ossalico, acido formico. La degradazione fotocatalitica dell'acido ossalico è stata maggiormente investigata a causa del suo ruolo come agente sacrificale nel diminuire la ricombinazione elettrone-lacuna [“Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids”, Maria Isabel Franch, José Antonio Ayllon, José Peral, Xavier Domenech. *Catalysis Today* 76 (2001) 221-223]. Le prove di fotodegradazione dell'acido ossalico hanno dimostrato, come era atteso, l'avvenuta scomparsa nel tempo dell'acido ossalico. A tal fine è stato impiegato un apparato sperimentale funzionante in batch (ottenuto facendo ricircolare in continuo la soluzione) consistente di un serbatoio riempito di soluzione di acido ossalico fino ad un certo volume, un reattore fotocatalitico piano ed una pompa peristaltica. I campioni prelevati a periodi regolari sono stati analizzati ad un misuratore di Carbonio Organico Totale (TOC). Si è osservata una bassa velocità di fotodegradazione dell'acido ossalico. Un incremento significativo nella velocità di ossidazione è stato constatato invece con la presenza simultanea di O_3 , TiO_2 e luce UV in confronto alle condizioni sperimentali rappresentate dalla singola fotocatalisi e dalla singola ozonizzazione [“Mechanistic aspects of oxalic acid oxidation by photocatalysis and

ozonization". J.Appl.Electrochem (2008) 38: 1029-1033 H.Marcì, E.Garcia-Lopez, L.Palmisano]. Per avere dati cinetici più facilmente analizzabili senza l'interferenza data da composti intermedi di reazione si è deciso di condurre in laboratorio prove di mineralizzazione di substrati organici in fase acquosa che degradano direttamente senza intermedi di reazione. L'acido ossalico è un substrato di questo tipo come pure l'acido formico la cui degradazione è stata quindi parimenti studiata.

Per l'attivazione del processo fotocatalitico sono state utilizzate due sorgenti luminose differenti installate in due reattori con diversa geometria: il reattore piano illuminato con tecnologia LED (Light Emitting Diode) e il reattore anulare illuminato con lampada fluorescente. I LED sono stati installati su moduli (schede) fissati poi al reattore piano tramite nastro adesivo. La disposizione dei LED è stata studiata per ottenere un'illuminazione quanto più possibile uniforme all'interno del reattore.

Una parte importante del lavoro sperimentale ha riguardato lo sviluppo e l'allestimento di un sistema per la corretta deposizione del film di biossido di titanio su un supporto rigido rappresentato dalla lastra sabbiata di vetro in borosilicato che costituisce la finestra del reattore fotocatalitico piano attraverso cui entra la luce prodotta dai LED. Particolare attenzione è stata dedicata sia alla formulazione della soluzione sol contenente il precursore del biossido di titanio (tetraisopropossido di titanio) sia alla realizzazione dell'apparato per il dip coating. Le deposizioni sono state condotte fino al raggiungimento dello spessore di film desiderato (per uno spessore ottico pari a circa 1 che consente di assumere comportamento fotodifferenziale nel film fotocatalitico). Quindi si è proceduto con la conduzione delle prove di fotodegradazione dell'acido formico a temperatura ambiente usando sempre un impianto funzionante in batch, illuminato dai LED. Con un apposito misuratore è stata valutata la potenza elettrica assorbita dai LED e con il quantum fotoradiometro munito di sonda HD 9021 UVA è stato possibile misurare il flusso fotonico in ingresso ed in uscita dal reattore. Così sono state stimate alcune grandezze di interesse come

l'intensità di radiazione in ingresso al reattore e al film e la velocità di assorbimento dei fotoni (RPA).

I dati sperimentali (concentrazione dell'acido formico in funzione del tempo) misurati all'analizzatore di TOC dai campioni prelevati periodicamente sono stati oggetto di analisi cinetica. È stato usato a tal fine il metodo integrale di analisi cinetica assumendo due diversi modelli, a cui corrispondono due diverse equazioni cinetiche: un'equazione cinetica ad un solo parametro di "tipo" quadratico di Minero e un'equazione cinetica a due parametri del tipo Langmuir Hinshelwood. La regressione dei dati sperimentali è risultata molto soddisfacente e piuttosto simile per entrambi i modelli, anche se il modello di Minero è ad un solo parametro e quindi con un solo grado di libertà. Questo risultato era atteso in quanto è noto che le due equazioni cinetiche, seppure apparentemente molto diverse, forniscono di regola risultati molto affini. Tuttavia, dal punto di vista della consistenza con l'andamento, che ci si attende per la velocità di reazione al variare della velocità di assorbimento dei fotoni, il modello quadratico ha dimostrato di essere superiore. Infatti, le velocità di assorbimento dei fotoni stimate dalla regressione con questo modello riproducono molto bene le misure fatte sperimentalmente ed indipendentemente di questa grandezza. Al contrario il modello di "tipo Langmuir-Hinshelwood" mostra delle inconsistenze nella descrizione dell'effetto della velocità di assorbimento dei fotoni sulla velocità di reazione osservata. Un'importante conclusione è che la degradazione fotocatalitica di soluzioni acquose di acido formico pare consentire di usare il modello quadratico per attuare delle "misure attinometriche" dell'energia radiante assorbita nel reattore. L'unico vincolo, che però non è molto restrittivo, è che il sistema sia fotodifferenziale. Vi è da osservare che finora si pensava che una misura sperimentale dell'energia raggiante non fosse di fatto realizzabile. Il modello di tipo LH è risultato soddisfacente solo come modello fenomenologico e quindi può anch'esso essere usato per riprodurre l'andamento della velocità di reazione, ma solo una volta che i

parametri cinetici siano stati stimati e sempre all'interno del campo che è stato investigato sperimentalmente. In altre parole, non è affidabile per estrapolazioni al di fuori di questo campo e non sembra utilizzabile per validare i meccanismi cinetici che portano ad una formulazione del tipo LH.

È stato infine studiato l'effetto della temperatura sulla velocità di degradazione fotocatalitica dell'acido formico. A tale scopo, il TiO_2 è stato disperso nella soluzione di acido formico fatta circolare nel reattore fotocatalitico anulare. Il reattore anulare è stato scelto perché la velocità di reazione osservata è più alta rispetto al reattore fotocatalitico piano, in quanto l'energia radiante è meglio distribuita all'interno del reattore e l'intensità della radiazione entrante è maggiore. L'impianto è provvisto del reattore fotocatalitico anulare, di una pompa peristaltica per il ricircolo continuo della soluzione, di una lampada fluorescente black light come sorgente luminosa e di un bagno termostatico per mantenere costante la temperatura ai diversi valori desiderati. I valori di concentrazione misurati in funzione del tempo hanno evidenziato che la velocità di degradazione fotocatalitica dipende poco dalla temperatura. Quindi, come atteso per una reazione attivata dall'assorbimento di fotoni, l'attivazione termica della reazione fotocatalitica studiata, ma verosimilmente più in generale anche di altre reazioni fotocatalitiche, è sostanzialmente trascurabile. La temperatura ambiente, pertanto, rappresenta una condizione operativa adatta e conveniente.